

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESEMPENHO DE ELETRODOS Pt/C, Pt₃Cr/C E PtCr/C PARA
APLICAÇÕES EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
METANOL DIRETO**

Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

**São Luís
2006**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESEMPENHO E ELETRODOS Pt/C, Pt₃Cr/C E PtCr/C PARA
APLICAÇÕES EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
METANOL DIRETO**

Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

São Luís

2006

Varela Júnior, Jaldyr de Jesus Gomes

Desempenho de eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para aplicações em cátodos de células a combustível de metanol direto / Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior. - São Luís, 2006.

104f.

Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2006.

1. Redução de oxigênio. 2. eletrocatalisadores. 3. oxidação de metanol. 4. Curvas de polarização.

2. I. Título

CDU – 544. 261

**DESEMPENHO DE ELETRODOS Pt/C, Pt₃Cr/C E PtCr/C PARA
APLICAÇÕES EM CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
METANOL DIRETO**

Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

Aprovada em: 14 / 07 / 2006

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI – CCET - UFMA

Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli
DFQ - IQSC – USP

Prof. Dr. Carlos William Paschoal
DEFIS - CCET - UFMA

Veja

*Não diga que a canção está perdida
Tenha fé em Deus, tenha fé na vida
Tente outra vez*

Beba

*Pois a água viva ainda está na fonte
Você tem dois pés para cruzar a ponte
Nada acabou, não, não, não...*

Tente

*Levante sua mão sedenta e recomece a andar
Não pense que a cabeça agüenta se você parar...
Há uma voz que canta, uma voz que dança, uma
voz que gira...
Bailando no ar*

Queira

*Basta ser sincero e desejar profundo
Você será capaz de sacudir o mundo, vai
Tente outra vez*

Tente

*E não diga que a vitória está perdida
Se é de batalhas que se vive a vida
Tente outra vez*

(Raul Seixas/Paulo Coelho/Marcelo Motta)

Dedico este trabalho

Às minhas mães Maria da Paz F. Costa e Ildener Sousa Costa pela extrema dedicação, exemplo de vida e por terem sempre acreditado e confiado em mim.

À Joelma S. de Almeida pelo Amor, carinho e pelos bons momentos que já passamos juntos, bem como aqueles de dificuldades que conseguimos superar.

Aos meus tios Boaventura, Benedito, Mário, Santos, Balbina Cristina, M^a do Socorro e Roseli pelo incentivo e ajuda quando solicitados.

Aos meus Irmãos Ennos e Débora e ao Gabriel pelo carinho.

*Ao Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, meu especial
agradecimento, por sua valiosa orientação e acima
de tudo, pela paciência, amizade e incentivos no
decorrer destes anos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a oportunidade de estar aqui neste momento, crescendo e aprendendo.

Ao Prof. Dr. Edson Antônio Ticianelli pelo apoio e confiança creditados em meu período de trabalho no Laboratório de Eletroquímica do IQSC/USP

Ao Dr Valdecir A. Paganin pela colaboração, paciência e atenção dispensadas.

Aos Prof^s. Dr^s. Francisco Carlos Nart e Germano Tremiliosi-Filho pelo apoio e atenção.

Aos amigos Adilson Luís Pereira Silva e Manuel de Jesus Santiago Farias pelas valiosas discussões, sugestões e pela convivência agradável durante esses anos.

Ao Msc. José Alberto Pestana Chaves pelo apoio e valiosas discussões quando iniciei minhas pesquisas no Laboratório de Eletroquímica.

A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica da UFMG: Akemi, Alielson, Alaécio, Aline, Anderson Barata, Ângela, Cláudia, Cindy, Cristiane, Flávio, Francivaldo, Ilanna, Ianny, Wilney, Quésia, Jota, Paulo Batalha, Hawbertt, Henrique, Iranaldo, Jaira, Joacilene, Jefferson, Luíza, Marcelo, Natanael e Wilton por me aturarem durante esses anos.

Aos colegas do Curso de Pós Graduação e Graduação em Química da UFMG

Ao Povo Brasileiro que por intermédio da CAPES, do CNPQ e da FINEP possibilitaram minha participação neste projeto de pesquisa.

Obrigado a todos!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE Abreviações.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
 CAPITULO 1	 8
 1. INTRODUÇÃO	 9
1.1 Considerações gerais sobre as células a combustível.....	9
1.2 A Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC).....	17
1.2.1 A Reação de Oxidação de Metanol.....	19
1.2.2 A Reação de Redução de Oxigênio.....	21
1.2.3 O efeito “Methanol Crossover”	27
 CAPITULO 2	 32
 2. OBJETIVOS	
 CAPITULO 3	 34
 3. PARTE EXPERIMENTAL	 35
3.1 Caracterização física dos catalisadores	35
3.1.1 Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX):.	35

3.1.2 Caracterização por Difração de Raios-X (XRD):.....	35
3.2 Experimetos em Meia - Célula.....	37
3.2.1 Meia - Célula Utilizada.....	37
3.2.2 Preparação do Eletrodo de trabalho.....	38
3.2.3 Equipamentos.....	40
3.2.4 Soluções e Reagentes.....	41
3.2.5 Limpeza de Vidrarias.....	42
3.3 Experimetos com Células de Metanol Direto.....	42
3.3.1 Preparação dos Materiais e dos Eletrodos de Difusão de Gás (EDG).....	42
3.3.1.1 Tratamento do tecido de carbono.....	42
3.3.1.2 Preparação da camada difusora dos eletrodos.....	42
3.3.1.3 Preparação da camada catalítica dos EDG's.....	43
3.3.1.4 Tratamento das membranas de Nafion [®]	43
3.3.2 Montagem da célula unitária.....	44
3.3.3 Construção e teste do eletrodo de referência.....	45
3.3.4 Metodologia de medidas.....	47
CAPITULO 4	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Caracterização Física dos Catalisadores.....	51

4.2 Experimentos em Meia – Célula.....	53
4.2.1 – Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C.....	53
4.2.2 – A Reação de Redução de Oxigênio sobre Eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C.....	55
4.2.2.1 Medidas de eletrodo de disco rotatório na ausência de metanol.....	55
4.2.2.2 Medidas de eletrodo de disco rotatório na Presença de metanol.....	63
4.3 Experimentos em células a combustível de metanol direto.....	70
CAPÍTULO 5	78
5. CONCLUSÕES	79
CAPÍTULO 6	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1:	Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo H_2/O_2	10
FIGURA 1.2:	Estrutura da membrana de Nafion [®]	12
FIGURA 1.3:	Regiões de perdas por: a) ativação, b) resistência ôhmica e c) transporte de massa.....	15
FIGURA 1.4:	Modelos de adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo).....	23
FIGURA 1.5:	Possíveis rotas reacionais para a RRO em soluções ácidas.....	24
FIGURA 3.1:	Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas de meia-célula em soluções $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	38
FIGURA 3.2:	Diagrama de Preparação dos Eletrodos Pt/C Pt ₃ Cr/C e PtCr/C sobre o eletrodo CV	39
FIGURA 3.3	Voltamograma de oxidação de CO sobre Pt ₃ Cr/C em solução $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente.....	40
FIGURA 3.4	Diagrama esquemático da montagem da célula a combustível H_2/O_2 ou CH_3OH/O_2	45
FIGURA 3.5	Representação do eletrodo de referência utilizado nas medidas de célula a combustível unitária.....	46
FIGURA 3.6:	Curvas de polarização do cátodo, ddp da célula e do ânodo medidos contra ERH. Célula operando com H_2/O_2 umidificados a 85 e 75 °C, respectivamente usando ânodo e cátodo Pt/C (E-TEK) 1 mgPt cm^{-2}	47
FIGURA 3.7:	Representação do sistema para estudos em célula a combustível unitária.....	49
FIGURA 4.1:	Difratogramas de raios-X dos catalisadores Pt/C, Pt ₃ Cr/C e PtCr/C.....	52
FIGURA 4.2:	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C, Pt ₃ Cr/C e	

	PtCr/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturados com N_2 , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	55
FIGURA 4.3	Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Ω $= 1600 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	57
FIGURA 4.4	Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (Ω) em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	58
FIGURA 4.5	Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre o eletrodo Pt/C em diferentes potenciais, dados extraídos da Figura 3.4.....	59
FIGURA 4.6	Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C no potencial $0,65 \text{ V vs}$ ERH.....	60
FIGURA 4.7	Diagramas de Tafel para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dados extraídos das curvas de polarização a $\Omega = 1600$ rpm	63
FIGURA 4.8	Curvas de polarização do eletrodo Pt/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 , na presença e ausência de metanol, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$	64
FIGURA 4.9	Curvas de polarização para a RRO do eletrodo Pt/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes concentrações de metanol e saturados com O_2 , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$	67
FIGURA 4.10	Diagramas de Tafel para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Dados extraídos Figura 3.9.....	68
FIGURA 4.11	Curvas de polarização dos eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mol}$ L^{-1} saturadas com O_2 , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$	69
FIGURA 4.12	Curvas de polarização dos eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol}$ L^{-1} saturadas com N_2 , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$	70

- FIGURA 4.13** Curvas de polarização anódica da DMFC alimentada com 71
solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco com
eletrocatalisador Pt/C registradas a diferentes
temperaturas de operação.....
- FIGURA 4.14** Curvas de polarização catódica da DMFC alimentada 72
com solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco, com
eletrocatalisador Pt/C. (b) dependência do potencial de
circuito aberto com a temperatura de operação da
célula.....
- FIGURA 4.15** Correntes extraídas de Espectros de DEMS acoplado *on-* 73
line no cátodo da DMFC para $m/z=44$ u.m.a em função
da densidade de corrente a diferentes temperaturas de
operação da célula.....
- FIGURA 4.16** Curvas de polarização da DMFC alimentada com solução 74
 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco, com eletrocatalisador
Pt/C registradas a diferentes temperaturas de
operação.....
- FIGURA 4.17** Densidade de Potência da DMFC alimentada com 75
solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de methanol e O_2 seco, com
eletrocatalisadores Pt/C registradas a diferentes
temperaturas de operação.....
- FIGURA 4.18** Curvas de polarização catódica da DMFC alimentada 2,0 76
 mol L^{-1} de metanol e O_2 seco e curvas de polarização de
uma célula do tipo H_2/O_2 , com cátodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e
 PtCr/C , $T=70^\circ\text{C}$
- FIGURA 4.19** Curvas de polarização da DMFC alimentada $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ 76
de metanol e O_2 seco e curvas de polarização de uma
célula do tipo H_2/O_2 , com cátodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C
e $T = 70^\circ\text{C}$
- FIGURA 4.20** Densidade de potencia da DMFC alimentada $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ 77
de metanol e O_2 seco contendo cátodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e
 PtCr/C . $T=70^\circ\text{C}$

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Tipos de Células a Combustível.....	11
Tabela 4.1	Composição dos catalisadores comerciais E-TEK obtidos a partir dos espectros de EDX.....	51
Tabela 4.2	Características estruturais dos catalisadores Pt/C, Pt ₃ Cr/C e PtCr/C obtidos a partir dos difratogramas de raios-X.....	53
Tabela 4.3	Características eletroquímicas dos catalisadores Pt/C, Pt ₃ Cr/C e PtCr/C obtidos à partir dos voltamogramas de oxidação de CO.....	55
Tabela 4.4	Inclinações de Tafel para a RRO sobre Pt/C, Pt ₃ Cr/C e PtCr/C. Dados extraídos da Figura 3.7.....	63

Lista de Abreviaturas

AFC: Alkaline Fuel Cell – Célula a Combustível Alcalina

DEMS: Differential Electrochemical Mass Spectrometry

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

E (V vs ERH): Potencial em Volt (*versus* Eletrodo Reversível de Hidrogênio)

E_{cat} (V vs ERH): Potencial do Cátodo

E_{an} (V vs ERH): Potencial do Ânodo

EDX: Energia dispersiva de raios – X

EDGs: Eletrodos de Difusão Gasosa

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

j (mA cm⁻²): Densidade de corrente

kW: Kilowatts

MEAs: Membrane Electro Assemblies

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

mgPt cm⁻²: Carga de Platina nos eletrodos

OCV (V vs ERH): Open Circuit Voltage

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC: Proton Exchange Membran Fuel Cell

PTFE: Politetrafluoretileno (Teflon[®], T-30 da DuPont, suspensão com 60% em peso de PTFE)

RRDE: Rotating Ring-Disk Electrode

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

ROM: Reação de Oxidação de Metanol

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

Wh/Kg: Densidade de energia (watt-hora por kilograma = 3600 Joule/kg)

XRD: X – Ray Diffraction

Resumo

Este trabalho apresenta estudos da reação de redução de oxigênio (RRO) realizados sobre eletrodos de platina dispersa sobre carbono de alta área superficial (Pt/C) e ligas platina-cromo contendo 50% (PtCr/C) ou 70% em cromo (Pt₃Cr/C), em soluções aquosas ácidas na ausência e presença de metanol, com as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e eletrodo de disco-rotatório. Medidas eletroquímicas também foram realizadas em uma célula a combustível unitária de metanol direto. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por meio de análises de energia dispersiva de raios X (EDX) e de difração de raios (XRD). Os estudos da RRO na ausência de metanol em solução mostraram que a adição de cromo não altera o mecanismo da reação sobre Pt e a atividade eletrocatalítica aumenta na ordem PtCr/C < Pt/C < Pt₃Cr/C. Este aumento na atividade eletrocatalítica foi atribuída a uma distância interatômica favorável para adsorção dissociativa de O₂ molecular. As ligas mostraram maior tolerância à presença de metanol em solução que Pt, principalmente o eletrodo PtCr devido à menor quantidade de sítios ativos para adsorver metanol em relação ao Pt. Em soluções contendo baixas concentrações de metanol, o mecanismo da RRO não foi afetado pela presença de metanol em solução. As curvas de polarizações registradas com a célula unitária mostraram que um aumento na temperatura produz um aumento na atividade eletrocatalítica do ânodo, bem como um aumento na difusão de metanol através da membrana de Nafion[®], com consequente despolarização do cátodo. Além disso, o sistema contendo Pt₃Cr/C como catalisador catódico foi o que apresentou melhor desempenho eletroquímico, com densidades de potência da ordem de 55 mW cm⁻² contra ~40 mW cm⁻² para uma célula com cátodo Pt/C e ~20 mW cm⁻² com PtCr/C.

Palavras-Chave: Redução de oxigênio, oxidação de metanol, platina-cromo.

Abstract

This work presents oxygen reduction reaction (ORR) studies on platinum (Pt/C) and platinum-chromium alloys containing 50% (PtCr/C) or 70% in chromium (Pt₃Cr) dispersed on high surface area, in acid aqueous solutions with and without methanol, with cyclic voltammetry, chronoamperometry and rotating disk electrode techniques. Electrochemical measurements have been also performed in a direct methanol unit fuel cell. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) analyses. The ORR studies in absence of methanol in solution showed that chromium addition does not change the reaction mechanism observed on the Pt/C and the electrocatalytic activity increases in the order PtCr/C < Pt/C < Pt₃Cr/C. Such increase was attributed to a favourable interatomic distance for O₂ dissociative adsorption. The alloys showed higher tolerance to methanol presence in solution than Pt, mainly the PtCr electrode due to smaller amount of active sites to methanol adsorption with respect to Pt. In solutions containing low concentration of methanol, the ORR mechanism was not affected by methanol presence. The polarization curves recorded with the unit cell showed that an increase in temperature results in an increase in the electrocatalytic activity of the anode, as well as an increase in methanol diffusion through the Nafion[®] membrane with consequent cathode depolarization. Furthermore, the system containing Pt₃Cr/C as cathodic electrode material presented the best electrochemical performance, with power densities of ~ 55 mW cm⁻², in contrast to ~ 40 mW cm⁻² for the unit cell with Pt/C cathode and ~ 20 mW cm⁻² with PtCr/C.

Keywords: Oxygen reduction, methanol oxidation, platinum-chromium.

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações gerais sobre as células a combustível

Atualmente as principais fontes de energia são os combustíveis fósseis, utilizados em máquinas térmicas, motores de combustão interna (veiculares e estacionários), caldeiras industriais etc. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes, tais como o CO_2 , CO, NO_x , SO_x e hidrocarbonetos, que além de serem extremamente nocivos para a saúde, são responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida [1]. Assim, existe um grande interesse em no desenvolvimento de sistemas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes, tendo em vista o controle da poluição ambiental.

As células a combustível têm se mostrado uma alternativa interessante e promissora, por serem sistemas eletroquímicos capazes de converter diretamente a energia química em elétrica, oferecendo um aproveitamento mais eficiente da energia primária de combustíveis e funcionando de forma limpa e silenciosa [2]. Esta conversão direta e contínua de energia, sem a etapa intermediária de calor, contorna as limitações termodinâmicas impostas pelo ciclo de Carnot às máquinas térmicas [2-4].

Pode ser observado no esquema simplificado mostrado na Figura 1 que, a princípio, as células a combustível são baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio. Assim, o hidrogênio é oxidado a prótons no anodo,

liberando elétrons, enquanto que o oxigênio puro ou sob mistura (ar atmosférico) é reduzido à água no cátodo.

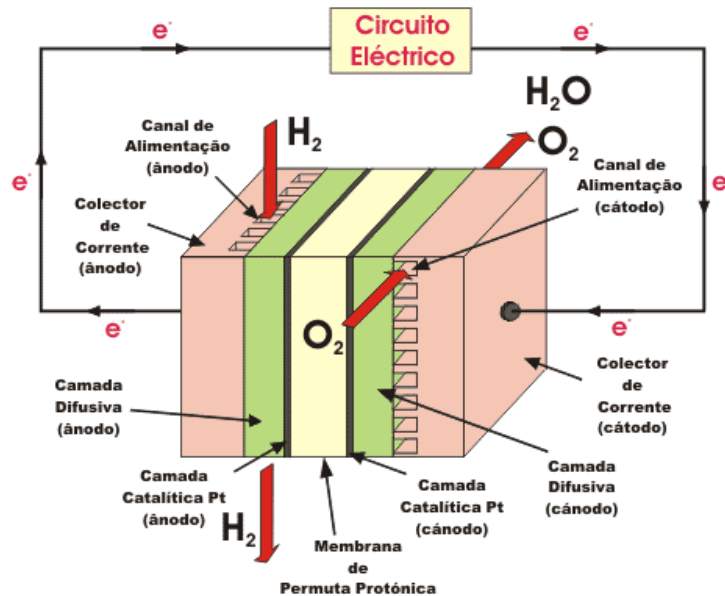


Figura 1.1: Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo H_2/O_2 .

As células a combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado ou a temperatura de operação. Na Tabela 1.1 são apresentados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características. As células do tipo alcalinas AFC (Alkaline Fuel Cell) inicialmente tiveram um papel importante nas viagens espaciais [5], mas com aplicação terrestre desfavorecida, devido ao fato de utilizarem hidrogênio e oxigênio ultra-puros. Nas AFC's, os gases reagentes devem possuir elevada pureza, pois o eletrólito (KOH concentrado) pode reagir com gases ácidos como CO_2 , CO e SO_2 , formando produtos insolúveis que acabam provocando danos irreversíveis ao sistema. Além disso, estas células necessitam de um sistema relativamente complexo para a remoção de água do eletrólito. Estas razões contribuíram para o desenvolvimento de células com eletrólitos ácidos de baixa temperatura e sistemas que operam em altas

temperaturas, como as células de carbonatos fundidos (MCFC) e as células de zircônia dopado (cerâmicas), que têm sido testadas para aplicações militares, industriais e veiculares [6,7].

Tabela 1.1: Tipos de Células a Combustível²⁻⁷

Tipo (eletrólito)	Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
AFC* KOH (OH ⁻)	60-80	-Cinética de redução de oxigênio favorável;	-Sensível a CO ₂ ; -Gases ultrapuros;	-Espaçonaves; -Aplicações militares;
PEMFC* Nafion® (H ₃ O ⁺)	70-100	-Alta densidade de potência; -Operação flexível;	-Custo da membrana; -Contaminação do catalisador com CO;	-Veículos; -Espaçonaves; -Unidades estacionárias;
PAFC* (H ₃ PO ₄)	150-220	-Maior desenvolvimento tecnológico; -Tolerância a CO (até 1%);	-Vida útil limitada pela corrosão; -Sensibilidade a CO;	-Unidades estacionárias;
MCFC* Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	550-700	-Tolerância a CO/CO ₂ ; -Eletrodos base de Ni; -Reforma interna.	-Corrosão do cátodo; -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias; -Co-geração de eletricidade/calor
SOFC* ZrO ₂ (zircônia dopado)	850-1000	-Alta eficiência (cinética favorável); -Reforma interna.	-Problemas materiais; -Expansão térmica;	-Unidades estacionárias; -Co-geração de eletricidade/calor -Veículos;

* Abreviações comumente utilizadas em textos sobre células a combustível.

A célula de ácido fosfórico, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), que utiliza ácido fosfórico concentrado (95% - 98%), é tecnologicamente menos complexa e tem recebido considerável atenção, principalmente para tração automotiva (veículos elétricos, utilitários e de passeio), computadores portáteis (Laptop) etc [7]. Além disso, não são sensíveis ao CO₂ do ar atmosférico e pouco sensível ao monóxido de carbono, que envenena o catalisador, permitindo um teor de até 1% de CO no gás de alimentação anódico a 200 °C. Estas células estão sendo comercializadas nos Estados Unidos e no Japão, e existem plantas de até 11MW, para geração de eletricidade e calor. Todavia, esta tecnologia enfrenta uma fase difícil de demonstração de confiabilidade para operações prolongadas, acima de 30.000 horas. Dezenas de unidades têm apresentado problemas operacionais intermitentes [5,8].

As células a combustível de baixa temperatura de operação, do tipo PEMFC (Próton Exchange Membran Fuel Cell), que utilizam membrana polimérica como eletrólito, são as mais promissoras como alternativa para motores de combustão interna. Somente com a introdução da membrana de Nafion[®], mais resistente quimicamente, obteve-se o sucesso em relação ao desempenho em longo prazo. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para eletrolisadores cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolietileno, onde um éter faz ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico). A estrutura pode ser representada por:

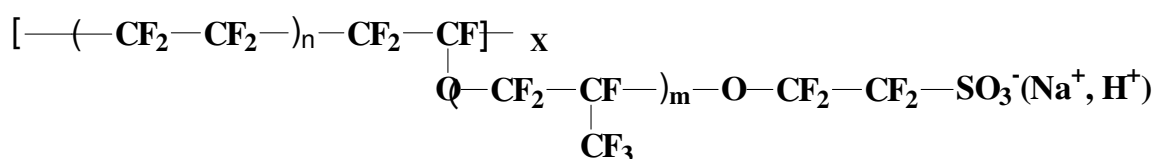


Figura 1.2: Estrutura da membrana de Nafion[®]

onde, $n=5$ a 13 ; $x \approx 1000$ e $m = 1$. Estes polímeros absorvem uma considerável quantidade de água dentro da sua estrutura molecular, o que permite serem bons condutores sobre um grande intervalo de temperatura e pressão. Propriedades como conteúdo de água, solubilidade de oxigênio, condutividade e estabilidade térmica estão intimamente ligados à massa equivalente (razão do peso do polímero e número de grupos de ácido sulfônico) e essa interdependência ainda está sendo investigada [9]. As pesquisas com estes tipos de células estão sendo desenvolvidas em diversas fases, as quais envolvem [5,8,10,11]: (i) estudos básicos de desenvolvimento e aprimoramento dos eletrodos de difusão gasosa; (ii) estudo do balanço de água na membrana polimérica; (iii) desenhos dos distribuidores de gases (*"flow field"*) que são importante para operação em altas densidades de corrente; (d) o desempenho dos módulos operacionais com potência da ordem de 1-200 kW.

As células de alta temperatura de operação são classificadas em dois tipos: MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). As células MCFC permitem que a reforma do combustível seja feita dentro da célula (reforma interna), além de dispensar o uso de metais nobres como catalisadores [6,10,11]. Sua desvantagem principal está na pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos para operar em elevadas temperaturas. As células SOFC são adequadas para aplicações estacionárias, pois utilizam como eletrólito óxidos refratários que exibem considerável condutividade iônica em temperaturas acima de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A vantagem principal destas células é que os próprios eletrodos podem atuar como reformadores de outros combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação [10,11].

A curva do desempenho característico de uma célula a combustível é mostrada esquematicamente na Figura 1.3. Quando a exigência de densidade de corrente da célula a combustível aumenta o seu potencial diminui. Idealmente, para as células operando com hidrogênio e oxigênio puros, em baixas densidades de correntes o potencial deveria estar próximo do potencial termodinâmico reversível 1,23V ($T = 298,15\text{K}$). Na prática este valor não é atingido porque diversos fatores contribuem para limitar a eficiência. Por exemplo, no catalisador a reação tem uma velocidade finita produzindo perdas por ativação (região a), principalmente no cátodo, pois a cinética de eletro-redução de oxigênio é muito mais lenta que a reação de oxidação de hidrogênio [12]. Em densidades de correntes intermediárias (região b), a queda ôhmica devido à resistência finita do eletrólito contribui para uma queda adicional no potencial da célula. Em densidades de correntes elevadas (região c), os gases reagentes não abastecem os sítios catalíticos com velocidade suficiente para promover a reação e o potencial cai rapidamente a zero. Estas quedas de potencial correspondem também, a quedas no desempenho da célula.

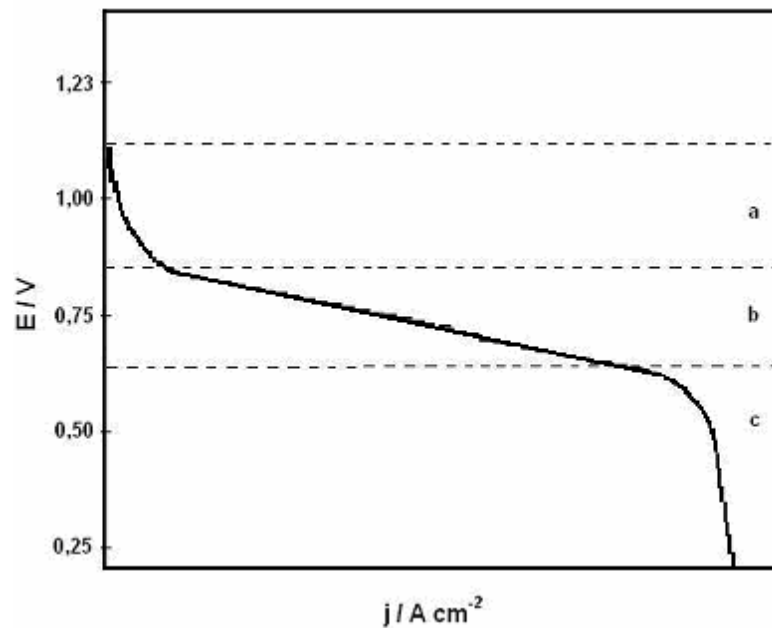


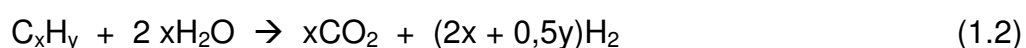
Figura 1.3: Regiões de perdas por: a) ativação, b) resistência ôhmica e c) transporte de massa.

No estágio atual de desenvolvimento, vários combustíveis podem ser usados nas células a combustível, desde que passem por um processo de reforma para se obter um gás rico em hidrogênio, que ainda é o gás que apresenta a mais efetiva reatividade eletroquímica [2,12]. Entretanto, o processo de reforma produz uma mistura gasosa, que contém além do hidrogênio um pouco de vapor d'água, CO₂ e CO. O processo de reforma pode ser realizado por meio da transformação catalítica heterogênea do gás natural; hidrocarbonetos ou do metanol com vapor d'água, conforme as reações totais:

Reforma do gás natural (metano):



Reforma de hidrocarbonetos:



Reforma do metanol ou do etanol:

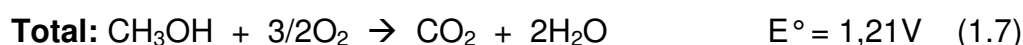
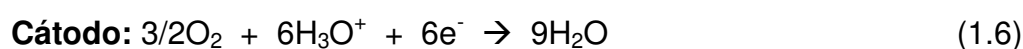
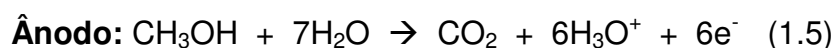
A reforma destes combustíveis pode ocorrer no próprio corpo das células de alta temperatura de operação, principalmente nas SOFC e MCFC, onde se pode aproveitar o calor produzido nestas células. Nas células de baixa temperatura, não é possível este aproveitamento, sendo necessário um reator químico separado para a reação de reforma [8]. Estas reações requerem uma enorme quantidade de energia térmica e além das impurezas contidas no combustível de partida, a reação (reforma) produz uma quantidade razoável de CO (6-7%). Este CO não é tolerado nas células a combustível de baixa temperatura já que envenena o eletrocatalisador de platina. Assim, é necessário incluir uma segunda etapa para a oxidação do CO que reduz a concentração a 0,5-1% . Isto é aceitável para as células de ácido fosfórico que operam a 200°C, mas em células de eletrólito polimérico, que operam a 80°C, posteriores etapas de purificação devem reduzir o conteúdo de CO a menos de 10 ppm. Este problema está sendo resolvido com o desenvolvimento de catalisadores tolerantes a CO, que consistem em ligas de platina com metais (Ru, Mo, Os e outros) que facilitam a oxidação de CO a CO₂ [14,15]. Uma solução para estes problemas seria a utilização de hidrogênio produzido pela eletrólise da água, o qual é essencialmente puro. Entretanto, o custo do hidrogênio eletrolítico é bem maior que o do hidrogênio obtido por reforma a vapor.

Com a tecnologia atual, o hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição

do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Devido a esta situação, surgem esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Assim, a eletrooxidação de álcoois, como o metanol, etanol e mesmo de outras moléculas orgânicas pequenas (ácido fórmico, formaldeído, etilenoglicol etc.), vem revolucionando o interesse dos grandes centros de pesquisa por serem sistemas capazes de gerar energia com mais eficiência e menos poluição [16,17].

1.2 - A Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)

O metanol, ao contrário do hidrogênio, é um combustível líquido, de baixo custo e alta eficiência, o que pode ser facilmente manuseado, estocado, transportado e distribuído, podendo-se utilizar a infra-estrutura existente para a gasolina. Assim, torna-se interessante o desenvolvimento de uma PEMFC que utilizasse metanol como combustível, dispensando todas as etapas intermediárias de reforma e purificação, podendo operar à temperatura ambiente com as seguintes etapas envolvidas:



Outra vantagem da DMFC é que ela não requer complexos sistemas de aquecimento e humidificação como nas células PEMFC, porque a própria solução de metanol provoca humidificação e regulação térmica necessárias. Estas vantagens tem sido consideráveis, pois permitem a utilização de DMFC's em sistemas veiculares e portáteis. Além disso, Ren *et al* [18] mostraram que não há uma diferença significativa entre as células H_2 /ar e CH_3OH /ar quando operam à temperatura ambiente. Dessa forma, diversos grupos de pesquisa têm se empenhado no desenvolvimento de DMFC's de baixa potência para aplicações em telefones celulares, computadores portáteis, câmeras portáteis e jogos eletrônicos [18,19]. O objetivo inicial é desenvolver células capazes de substituir baterias recarregáveis de alto desempenho, num mercado de dispositivos eletrônicos portáteis de aproximadamente US\$ 6 bilhões. Teoricamente, o metanol possui uma densidade específica de energia (6000 Wh/Kg) superior à melhor bateria recarregável, à base de lítio (600 Wh/Kg) [20]. Com relação à conveniência do consumidor, uma outra vantagem significativa da DMFC sobre as baterias recarregáveis é o seu reabastecimento instantâneo. Ao contrário das baterias que requerem horas carregando, uma DMFC pode ter seu combustível substituído em minutos.

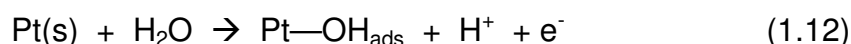
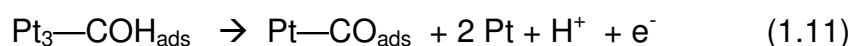
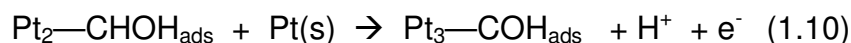
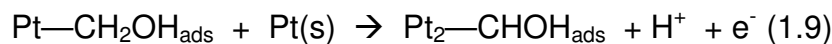
Entretanto, a célula de metanol direto apresenta como desvantagens: i) a toxicidade do metanol; ii) a cinética lenta de oxidação do metanol [21]; iii) a permeabilidade da membrana que permite a passagem do metanol para o cátodo onde ocorre a oxidação de metanol e redução de oxigênio simultaneamente (*methanol crossover effect*) provocando perdas no desempenho da célula [20,21]; iv) o envenenamento dos catalisadores com intermediários reacionais, principalmente o CO [22-24].

Outra opção é a utilização de etanol como combustível, pois apresenta menor toxicidade que o metanol e pode ser obtido diretamente da biomassa. Além disso, apresenta maior densidade de energia que o metanol e é pouco permeável à membrana de Nafion[®]. Por outro lado, as reações que ocorrem nas DEFCs são bem mais complexas se comparadas com as que ocorrem nas DMFCs, e envolve a clivagem da ligação C—C da molécula do etanol a qual é um problema central no estudo da eletrocatalise dessa molécula, o que é de relevância para o estudo do acetaldeído que também apresenta o grupamento C—C na molécula [16,17].

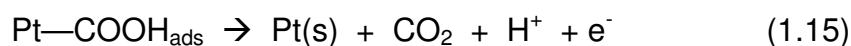
1.2.1. - A Reação de Oxidação de Metanol

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Em soluções ácidas só platina e ligas de platina apresentam atividade sensível à oxidação do metanol e estabilidade em condições operacionais [17,22,23], razão pela qual quase todos os estudos do mecanismo da reação de oxidação de metanol estejam concentrados sobre estes materiais. A oxidação de metanol envolve diversas etapas, nas quais há formação de produtos intermediários, alguns destes compostos são estáveis, como por exemplo: formaldeído, ácido fórmico e, principalmente, monóxido de carbono os quais dificultam a reação completa a CO₂ e H₂O.

A existência de vários intermediários na oxidação do metanol é de consenso entre diversos pesquisadores. Entretanto, ainda não está completamente esclarecido o mecanismo pelo qual esta oxidação ocorre. A seguir são apresentadas as possíveis etapas aceitas para a oxidação de metanol sobre platina [23-26]:



ou



Observa-se que as etapas 1.8 – 1.10 são processos de eletrossorção, enquanto as reações seguintes envolvem transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície. Devido a seu envenenamento, a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada comercialmente na oxidação do metanol. Pode-se usar a platina combinada com óxidos metálicos como o WO_3 [27] ou catalisadores bifuncionais onde, o segundo metal, tais como Ru [16, 17, 22-25], Mo [23], Sn [26], promove a ativação de H_2O (com a formação de OH_{ads}) em baixos potenciais para a oxidação de CO a CO_2 . Até o momento, o melhor catalisador encontrado para oxidar CO consiste de um material bimetálico de Pt-Ru [22-26].

Por outro lado, sabe-se que um aumento da temperatura de operação da célula de 80 °C (hoje) para aproximadamente 200 °C diminuiria consideravelmente os problemas cinéticos nos eletrodos presentes na oxidação direta do metanol. A razão disso é o enfraquecimento da ligação de adsorção de CO na platina a alta temperatura e a aceleração considerável de todas as etapas químicas da oxidação

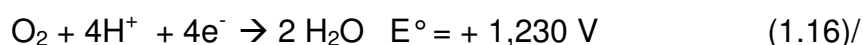
do metanol [5]. Por outro lado, a 200 °C não se pode mais utilizar a membrana Nafion[®] como eletrólito, pois ela secaria e perderia sua condutividade iônica. Assim, a chave para a conversão direta do metanol está, não somente no desenvolvimento de novos catalisadores, mas também na introdução de novas membranas de troca iônica ou a modificação das membranas existentes.

1.2.2- A Reação de Redução de Oxigênio

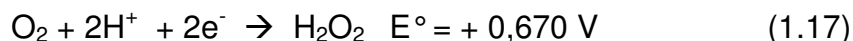
As reações eletroquímicas envolvendo o oxigênio, em particular a reação de redução de oxigênio (RRO), continuam a despertar o interesse dos eletroquímicos por envolverem complexidades cinéticas, pela necessidade de melhores eletrocatalisadores e pela importância destas reações em sistemas de conversão de energia eletroquímica, como as células a combustível, baterias metal-ar e eletrolisadores, além de sínteses químicas, processos biológicos e de corrosão. Assim, nas últimas décadas, particularmente motivados pelo desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo da reação de redução de oxigênio (RRO) em soluções aquosas ácidas e alcalinas sobre diferentes materiais eletródicos [28-34]. Entre as principais metas permanecem o aumento da atividade eletrocatalítica dos materiais de eletrodos existentes e o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores.

A RRO é uma reação multieletrônica que inclui várias etapas elementares (cinética completa) no mecanismo reacional. Tanto em eletrólitos ácidos como em alcalinos, a RRO ocorre segundo dois mecanismos globais já conhecidos [35,36]:

i) Mecanismo de redução direta ou mecanismo 4 elétrons:



ii) Mecanismo com formação de peróxido ou mecanismo 2 elétrons:



sendo que o peróxido de hidrogênio pode sofrer decomposição química:



ou o peróxido de hidrogênio pode ser reduzido numa etapa posterior:



A distinção entre os dois mecanismos é dificultada, pois a redução direta também pode envolver a formação de peróxido de hidrogênio, sendo que este não sofre dessorção ou decomposição, e sua redução ocorrendo posteriormente. Em potenciais mais catódicos, juntamente com a redução direta ocorre paralelamente à formação de peróxido [35,36]. A técnica de eletrodo de disco-anel rotatório (RRDE – Rotating ring-disk electrode) é a mais utilizada para verificar e diferenciar os dois mecanismos, sendo que o eletrodo anel é utilizado somente como um sensor para monitoramento de produção de peróxido produzido no eletrodo de disco [32,34-36].

Em eletrólitos ácidos, platina e ligas de platina são considerados os melhores catalisadores para a redução de oxigênio, tanto em termos de menores sobrepotenciais desejados quanto em relação à estabilidade requerida em condições operacionais de uma célula a combustível.

Existem três modelos pelas quais as moléculas de oxigênio podem se adsorver na superfície do eletrodo, sendo então conhecidas como modelos de Griffith, Pauling e ponte [37,38]:

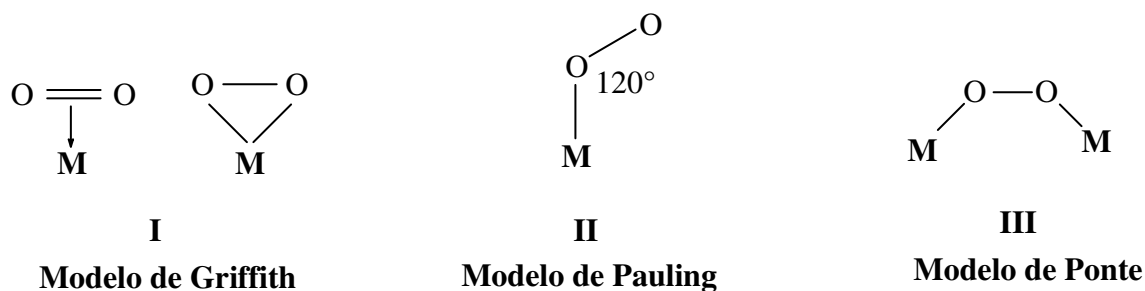


Figura 1.4: Modelos de adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo.

Os modelos de Griffith e ponte favorecem a redução diretamente à água (mecanismo 4 e⁻), enquanto que o modelo de Pauling favorece o mecanismo 2 e⁻, formando peróxido de hidrogênio (ver Figura 1.5). Estas formas de adsorção poderão estar ocorrendo simultaneamente e a preponderância de um sobre o outro dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos do material e das condições experimentais empregadas [37,38]. Sobre a platina, em meio ácido, a reação ocorre em várias etapas, e a primeira, onde ocorre a adsorção do O₂ na superfície:



e a segunda, uma etapa eletroquímica dada por:



que corresponde à etapa determinante da velocidade. Do ponto de vista cinético, as demais etapas são poucos importantes, pois ocorrem após a etapa determinante da velocidade da reação [38].

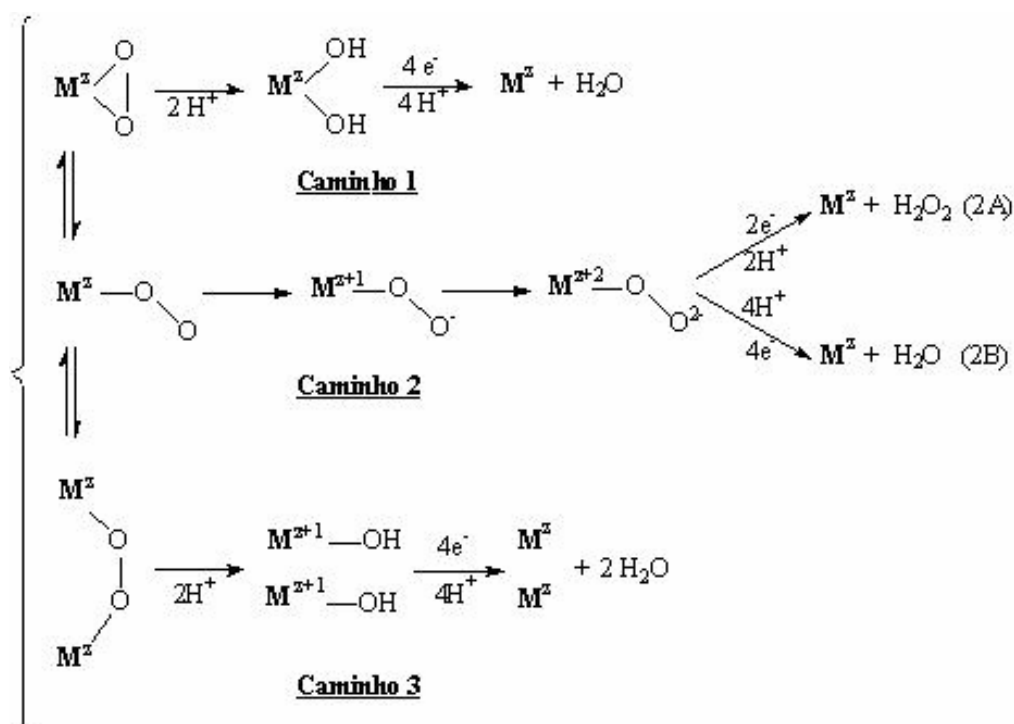


Figura 1.5: Possíveis rotas reacionais para a RRO em soluções ácidas [38]

Sobre platina e metais da família da platina ocorre o mecanismo paralelo, mas a predominância é do mecanismo de redução direta a água (4 elétrons). Existem duas propostas para a primeira etapa reacional sobre estes metais. A primeira foi feita por Damjanovic *et al* [39], que propõe uma transferência de prótons ocorrendo simultaneamente com uma transferência de carga. A segunda proposta é de Adzic [37], onde a redução direta à água envolve primeiramente adsorção dissociativa da molécula de oxigênio sobre a superfície de platina que, provavelmente ocorre simultaneamente com a transferência de carga.

Nas últimas décadas, estudos voltados para melhorar a atividade catalítica e a estabilidade de catalisadores para a RRO têm demonstrado a possibilidade de aplicação de ligas de platina (Pt-Cr, Pt-V, Pt-Fe, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Co-Cr, Pt-Ti, Pt-Al, etc.) em células a combustível [40-47]. Jalan e Taylor [40] estudaram diversas ligas

de platina suportadas em carbono em células de ácido fosfórico (PAFC) e propuseram que a melhora na atividade catalítica resulta no encurtamento da distância interatômica Pt—Pt nas ligas em comparação com a platina pura. A mesma interpretação foi apresentada por Apleby [41] e por Mukerjee e Srinivasan [42]. Entretanto, Glass *et al* [43] propuseram que a melhora é específica para ligas altamente dispersas, porque esse efeito não foi encontrado para aglomerados de ligas Pt-Cr. Paffet *et al* [44] realizou um estudo da RRO sobre Pt-Cr em PAFC e mostrou um aumento na área superficial depois de um prolongado tempo de operação, devido à dissolução do metal não nobre. Beard e Ross [45] atribuem o aumento na atividade catalítica à presença das bordas de partículas com planos vicinais sobre a superfície dos catalisadores dispersos. Toda *et al* [46] propuseram um mecanismo novo para a reação ORR sobre ligas Pt-M, baseado num aumento de vacâncias na banda 5-d da Pt causada pela ligação metálica. Baseado nesse modelo, o aumento das vacâncias facilita a doação dos elétrons 2π do oxigênio aos átomos de platina da superfície, facilitando a adsorção de O_2 além de enfraquecer a ligação de O-O, aumentando a atividade eletrocatalítica. Recentemente, utilizando técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) Mukerjee *et al* [47] mostraram que a melhora na atividade eletrocatalítica da platina deve-se a efeitos eletrônicos (vacâncias na banda 5d da Pt), geométricos (distância Pt—Pt favorável e o número de coordenação da Pt) e seu efeito sobre a quimissorção de espécies OH do eletrólito. Aricó *et al* [48] realizaram estudos de difração de raios-X para Pt, Pt-Co e Pt-Co-Cr e os resultados mostraram que a Pt suportada em carbono tem estrutura cúbica de face centrada, porém, Pt-Co e Pt-Co-Cr suportados em carbono têm estrutura de face centrada tetragonal, o que está de acordo com a proposta de Glauss [43]. Stamenkovic *et al* [49] realizaram

um estudo sobre a atividade de ligas Pt_3Ni e Pt_3Co com composições bem definidas e compararam com a Pt policristalina em soluções H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e HClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, num intervalo de temperatura entre 293 e 333 K e encontraram que a ordem da atividade eletrocatalítica depende da natureza dos ânions do eletrólito suporte. Em H_2SO_4 : a atividade decresce na ordem $\text{Pt}_3\text{Ni} > \text{Pt}_3\text{Co} > \text{Pt}$; e em HClO_4 : “Pt-skin” $> \text{Pt}_3\text{Co} > \text{Pt}_3\text{Ni} > \text{Pt}$. Utilizando a técnica de RRDE foi encontrado que parâmetros cinéticos da RRO e a produção de peróxido sobre as ligas é a mesma que Pt. O aumento na atividade catalítica para as ligas foi atribuído à inibição da formação de $\text{Pt}-\text{OH}_{\text{ads}}$ sobre sítios de Pt. Markovic *et al* [50, 51] mostraram que a ordem de atividade para RRO sobre monocristais de platina em solução H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ aumenta na seqüência dos planos $(111) < (100) < (110)$. Em todos os casos a reação se processa, majoritariamente, pelo mecanismo envolvendo 4 elétrons. A explicação para o maior sobrepotencial para redução de oxigênio sobre a face (111) é que sua atividade é reduzida pela adsorção relativamente forte de ânions sulfato e bisulfato do eletrólito ligados tetraedricamente aos sítios livres desta face. Este resultado foi confirmado por medidas de FTIR *in situ* e experimentos radiotraçadores. Estas diferenças de adsorção de ânions sulfato e/ou bisulfato em termos do recobrimento e ligação entre a face (111) e as outras duas faces de baixo índice estão aparentes no desvio significado do potencial para a formação de espécies oxigenadas. Em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a superfície mais ativa para redução de oxigênio também foi a (110). A diferença de atividades entre as faces (110) e (100) em ácido sulfúrico pode surgir das diferenças na adsorção do ânion bisulfato ou de outro processo superficial sensível à estrutura cristalina, tal como, a quebra da ligação $\text{O}-\text{O}$ a formação da ligação $\text{O}-\text{H}$. Perez *et al* [52] encontraram resultados similares

para a RRO sobre platina nos planos (111), (100) e (110), utilizando a técnica de eletrodo de disco rotatório com menisco pendente (HMRD - hanging meniscus rotating disk). O fato de que a atividade de todas as três faces cristalográficas de um monocristal de platina seja significativamente maior em HClO_4 , indica que as principais diferenças em solução de H_2SO_4 originam-se da susceptibilidade estrutural para a adsorção de ânions bisulfato. Embora a adsorção de bisulfato sobre monocristais de platina possa inibir a redução de oxigênio molecular, provavelmente pelo bloqueio de adsorção inicial de O_2 isto não afeta o caminho da reação, pois não foi detectada nenhuma formação de H_2O_2 no eletrodo anel na região de potencial de controle cinético [50].

1.2.3- O efeito “Methanol Crossover”

A difusão do metanol do compartimento anódico para o compartimento catódico através da membrana de Nafion[®] é um dos fatores importantes que diminuem o desempenho da célula, uma vez que a redução de oxigênio e a oxidação de metanol ocorrem simultaneamente resultando num potencial misto causando perdas por despolarização no cátodo da DMFC reduzindo o desempenho da célula [10,53-57]. Assim, o efeito do cruzamento do metanol tem sido estudado intensivamente [53-58].

Para evitar este problema, uma das estratégias é o desenvolvimento de membranas com baixa permeabilidade ao metanol ou modificação das membranas existentes. Jia *et al* [59] impregnaram a membrana de Nafion[®] com poli-1-metilpirrol por polimerização *in situ*. A impregnação reduz o cruzamento do metanol, mas diminui também a condutividade protônica. Membranas-compósito tais como

Nafion[®]/Sílica [60,61], Nafion[®]/fosfato de zircônio [62] e Nafion[®]/íons de cério [63] também tem sido estudadas. Para adquirir uma redução significativa na permeabilidade do metanol, o teor de óxido tem que ser elevado (por exemplo, 20% em peso de sílica no caso de Nafion[®]/sílica [60]). Isto afeta além da condutividade de prótons a estabilidade mecânica da membrana. Dopando a membrana de Nafion[®] com íons cério a permeabilidade do metanol foi reduzida juntamente com a condutividade protônica, aumentando assim a resistência do eletrólito [63]. A utilização de um filme fino de Pd prensado entre membranas de Nafion[®] (*sandwiched*) [64] e a deposição de nanopartículas através de troca iônica seguida de redução química [65] mostraram-se como alternativas para redução do cruzamento do metanol através da membrana. Entretanto, o filme de paládio aumenta a resistência total da célula a combustível e a troca iônica seguida de redução afeta a microestrutura da membrana, tendo como conseqüências perdas no desempenho e na estabilidade da célula.

Chu e Gilman [66] estudaram a formação do potencial misto sobre platina policristalina utilizando a técnica de eletrodo de disco rotatório e concluíram que as reações de redução de oxigênio e oxidação de metanol ocorrem simultaneamente na superfície de platina, o que também foi encontrado por Bittins-Cattaneo *et al* [67] utilizando espectrometria de massas eletroquímica *on-line*. Na região onde a superfície de platina é recoberta por óxidos (acima de 0,8 V), nenhuma das reações foi afetada devido à presença do outro reagente. Por outro lado, na região entre 0,4 e 0,8V (região onde a superfície da Pt encontra-se reduzida) a corrente parcial de oxidação de metanol não foi afetada pela presença de oxigênio, mas a corrente parcial de redução de oxigênio é diminuída pela presença de metanol o qual foi atribuído ao envenenamento da superfície de platina por produtos da

oxidação de metanol [66]. Em contraste com esses resultados, as curvas de polarização reportadas por Aricó *et al* [68] para eletrodos de difusão gasosa de Pt/C contendo Nafion[®] operando a 60 °C não mostraram correntes parciais de oxidação de metanol. Contudo, a corrente parcial de redução de oxigênio é diminuída pela presença de metanol.

Outra saída é o desenvolvimento de catalisadores tolerantes ao metanol (seletivos) para substituir a platina em cátodos de células a combustível. Na literatura é encontrada uma alta tolerância ao metanol para compostos baseados em rutênio [69,70] ou macrociclos de metais de transição [71,72]. Estes compostos não apresentam atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol. Assim, estes catalisadores têm mostrado a mesma atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio na presença e na ausência de metanol [69-72]. Entretanto, as atividades catalíticas desses materiais são menores comparados com catalisadores de platina e ligas de platina. Além disso, esses catalisadores não apresentam um longo tempo de estabilidade sob condições operacionais das células a combustível. Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em platina que sejam mais seletivos à reação de redução de oxigênio que a platina pura. Dessa forma, ligas de platina têm sido pesquisadas por apresentarem atividade catalítica superior e maior tolerância ao metanol que à platina pura [75-81]. A diluição da Pt (componente ativo) pelo aligamento com um metal cataliticamente inerte altera a distribuição de sítios ativos, possibilitando diferentes caminhos de reação [73], e podem explicar a tolerância ao metanol encontrada nas ligas baseadas em Pt, pois a queimissorção dissociativa do metanol requer a existência de diversos conjuntos de no mínimo três sítios adjacentes de platina [74,75]. Assim, a presença dos átomos do segundo

metal na liga pode obstruir a adsorção do metanol nestes sítios devido a um efeito da diluição. Conseqüentemente, a atividade catalítica para oxidação do metanol sobre um liga é reduzida. Enquanto isso, a adsorção de oxigênio, que geralmente pode ser considerada como uma quemiadsorção dissociativa, requer somente dois sítios ativos vizinhos.

A Reação de redução de oxigênio sobre nanopartículas de Pt-Cr suportadas em carbono foi estudada por Yang *et al* [76] usando a técnica de eletrodo do disco rotatório em soluções HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de metanol. Os catalisadores Pt-Cr/C com diferentes proporções atômicas foram preparados por uma rota envolvendo a formação de complexos carbonílicos de platina. Todas as ligas Pt-Cr/C estudadas apresentaram maior atividade catalítica frente a RRO que o catalisador Pt/C. Além disso, os catalisadores bimetálicos mostraram-se muito mais tolerantes à presença do metanol em solução durante o RRO que o catalisador de Pt/C, pois as atividades catalíticas para as ligas Pt-Cr frente à reação de oxidação de metanol foram muito inferiores do que para Pt/C. Antolini *et al* [77] estudaram a RRO na presença de metanol sobre ligas $\text{Pt}_9\text{Cr/C}$ preparados por redução com NaBH_4 e encontraram uma maior atividade catalítica pra redução de oxigênio em presença de metanol em comparação com catalisadores Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C comerciais. Koffi *et al* [78] sintetizaram catalisadores $\text{Pt}_x\text{Cr}_{(1-x)}/\text{C}$ utilizando o método Bönemann [79] e mostraram que não houve a formação de ligas em nenhuma das composições estudadas e que a adição de cromo à platina não alterou o mecanismo da RRO. Na presença de baixas concentrações de metanol a RRO também ocorre através do mecanismo envolvendo 4 elétrons o mesmo mecanismo na ausência de metanol. Analisando as de curvas de polarização de DMFC's Shukla *et al* [80] concluíram que Pt-Fe é um

eletrocatalisador tolerante ao metanol e possui elevada atividade para a redução do oxigênio. Salgado *et al* [81] verificaram que a atividade específica para a RRO é maior para ligas Pt-Co/C que para Pt/C e as ligas Pt-Co/C também apresentaram maior tolerância à presença do metanol em solução. O potencial inicial da reação de oxidação de metanol sobre as ligas foi deslocado para potenciais mais positivos, e conseqüentemente, melhorando o desempenho como cátodos de DMFC's.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS:

Objetivo geral do presente trabalho foi estudar o desempenho eletroquímico de catalisadores Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para aplicação em cátodos de células a combustível de metanol direto (DMFC). Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Caracterização física dos catalisadores através de análises de EDX e XRD;
- Caracterização eletroquímica dos catalisadores através de experimentos voltamétricos de oxidação de monóxido de carbono em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.
- Estudar a reação de redução de oxigênio sobre Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ na presença e na ausência de metanol, utilizando a técnica de eletrodo de disco rotatório;
- Montar uma célula a combustível de metanol direto com cátodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C e estudar a influência da temperatura de operação no desempenho eletroquímico dos eletrodos, analisando as curvas de polarização do cátodo das células contendo os diferentes catalisadores utilizando um eletrodo reversível de hidrogênio e monitorando os produtos das reações através da técnica de DEMS.

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES

3.1.1 – Caracterização por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX):

As composições atômicas das ligas comerciais Pt_3Cr/C e $PtCr/C$ adquiridos da empresa E-TEK (DEMEA), contendo 20% em massa liga/C, foram obtidas através de análises de EDX e comparados com as análises de Pt/C 20% metal/C. O material a ser analisado é colocado num suporte de alumínio com fita de carbono. No caso de materiais não condutores é necessário recobrir a amostra com uma camada de ouro. As relações atômicas entre platina e cromo foram obtidas através de um detector de silício com janela de berílio que oferece um campo intervalo de energia de 0,5 a 10 keV, para elementos químicos com número atômico superior a 11. O detector sem janela ou de janela ultra-fina permite que a análise seja estendida para elementos químicos com número atômico maior que 5. O aparelho utilizado foi o microscópio LEO, modelo 440, sistema SEM-EDX da Leica-Zeiss modelo DSM-960 acoplado na um analisador multicanal computadorizado.

3.1.2 – Caracterização por Difração de Raios-X (XRD):

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar os materiais Pt/C , Pt_3Cr/C e $PtCr/C$ adquiridos da E-TEK USA, com o intuito de se determinar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio das partículas de metal

sobre o carbono. As medidas foram realizadas num difratômetro de raios-X – URD6, Carl Zeiss (JENA), com radiação Cu K α ($\lambda = 0,15405$ nm), gerada a 40 KV e 20 mA, velocidade de varredura 3° min⁻¹ para valores de 2 θ entre 20 e 100°. Os difratogramas de raios –X das ligas Pt₃Cr/C e PtCr/C foram comparadas com o do Pt/C. Os difratogramas são apresentados na Figura 3.1 no capítulo que mostra os resultados e discussões.

O diâmetro médio dos cristais de metal ou da liga foi estimado a partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores suportados, utilizando a equação de Scherrer [82,83]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde, d é o diâmetro médio dos cristais na direção do plano de difração; K a constante de proporcionalidade; λ o comprimentos de onda da radiação Cu K α ; θ o ângulo de difração e β o parâmetro que depende da largura do pico de difração á meia altura medido em radianos (B).

A determinação do tamanho médio dos cristais, efetuada por difratometria de raios-X é geralmente usada para cristais de dimensões entre 2 e 50 nm, devido ao fato de que os cristais maiores que 50 nm apresentarem picos de difração muito estreitos e de difícil avaliação, enquanto dos cristais menores que 2 nm apresentam picos de difração muito achatados dificultando as suas respectivas identificações. A constante de proporcionalidade K depende da geometria das partículas. No caso de largura na meia altura do pico de difração B , a constante de proporcionalidade pode atingir valores entre 0,84 e 0,9 dependendo da geometria das partículas. No caso de não se conhecer tal geometria, usualmente se admite a

forma esférica que apresenta um valor próximo de 0,9. O parâmetro β da equação 3.1 é composto de dois fatores: o achatamento devido ao tamanho dos cristais (B) e o achatamento instrumental (b). O achatamento instrumental pode ser determinando por calibração com materiais que contenham cristais entre 100 e 1000 nm. Geralmente utiliza-se quartzo ou óxido de magnésio. No caso de admitir que os picos de difração podem ser representados na forma de curvas de Gauss, o parâmetro β pode ser calculado como sendo [82, 83]:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

ou no caso de se admitir que os picos de difração podem ser representados por curvas de Cauchy [83]:

$$\beta = B - b \quad (3.3)$$

Por ser o parâmetro b muito menor que B, neste trabalho para o cálculo do tamanho de partículas fizemos a seguinte aproximação:

$$\beta = B \quad (3.4)$$

3.2 – EXPERIMENTOS EM MEIA - CÉLULA

3.2.1 – Meia - Célula Utilizada:

As medidas de meia-célula foram realizadas numa célula eletroquímica convencional de três compartimentos, totalmente confeccionada em vidro Pyrex®, representada na Figura abaixo:

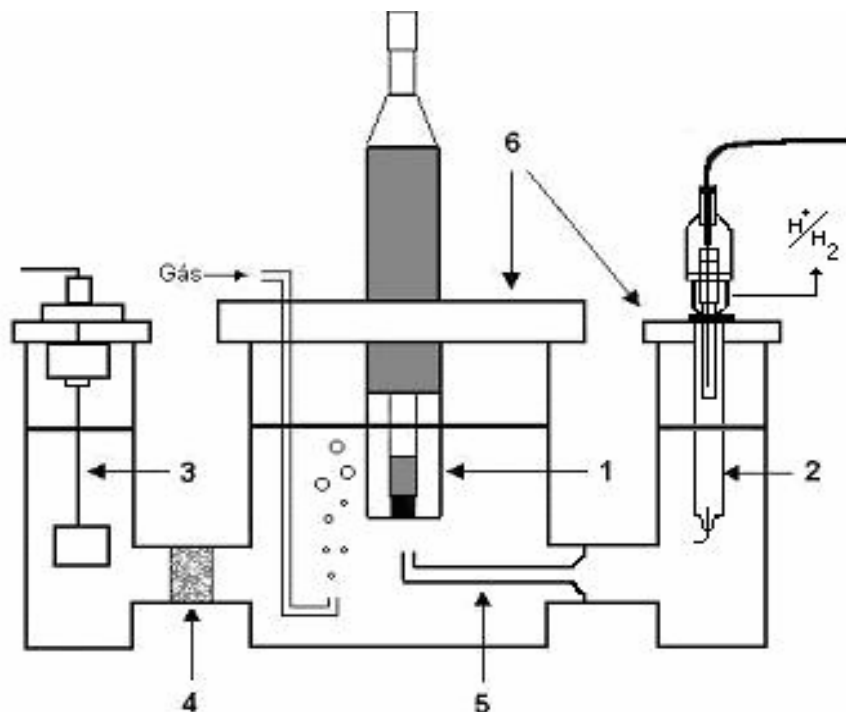


Figura 3.1: Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas de meia-célula em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência; 3) Eletrodo auxiliar; 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon[®].

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 preparado com a mesma solução de eletrólito suporte (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.

3.2.2 –Preparação do Eletrodo de trabalho:

Os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C utilizados foram depositados sobre um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo comercial (CV, Pine Instruments

Company), com área geométrica circular de aproximadamente $0,385 \text{ cm}^2$, seguindo o procedimento representado abaixo:

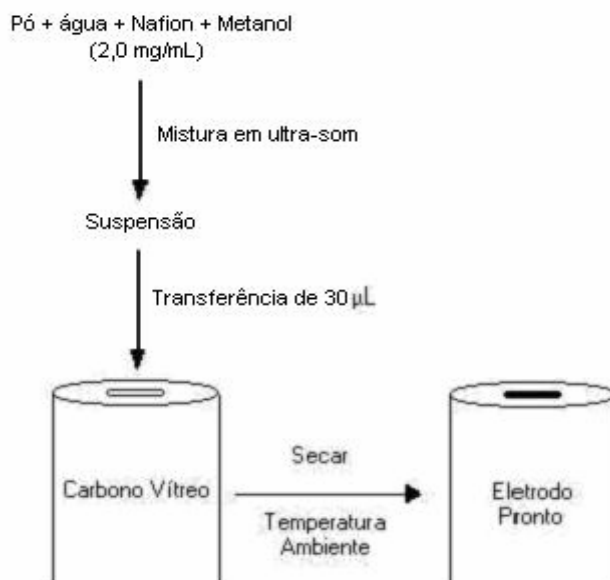


Figura 3.2: Diagrama de Preparação dos Eletrodos Pt/C Pt₃Cr/C e PtCr/C sobre o eletrodo CV.

Os eletrodos resultaram numa carga de aproximadamente $31,17 \mu\text{g}$ (Pt ou liga) cm^{-2} e para determinar a área eletroativa da platina nos catalisadores foram realizados experimentos de oxidação de CO (stripping). Nestes experimentos o eletrodo de trabalho era mantido polarizado em 50 mV vs. ERH durante 30 min , enquanto borbulhava-se primeiramente CO na solução durante um tempo de 10 min e posteriormente N_2 durante 20 min para total remoção do CO da solução antes de registrarmos o voltamograma. A Figura 3.3 apresenta um voltamograma típico da oxidação de CO sobre a liga Pt₃Cr/C em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

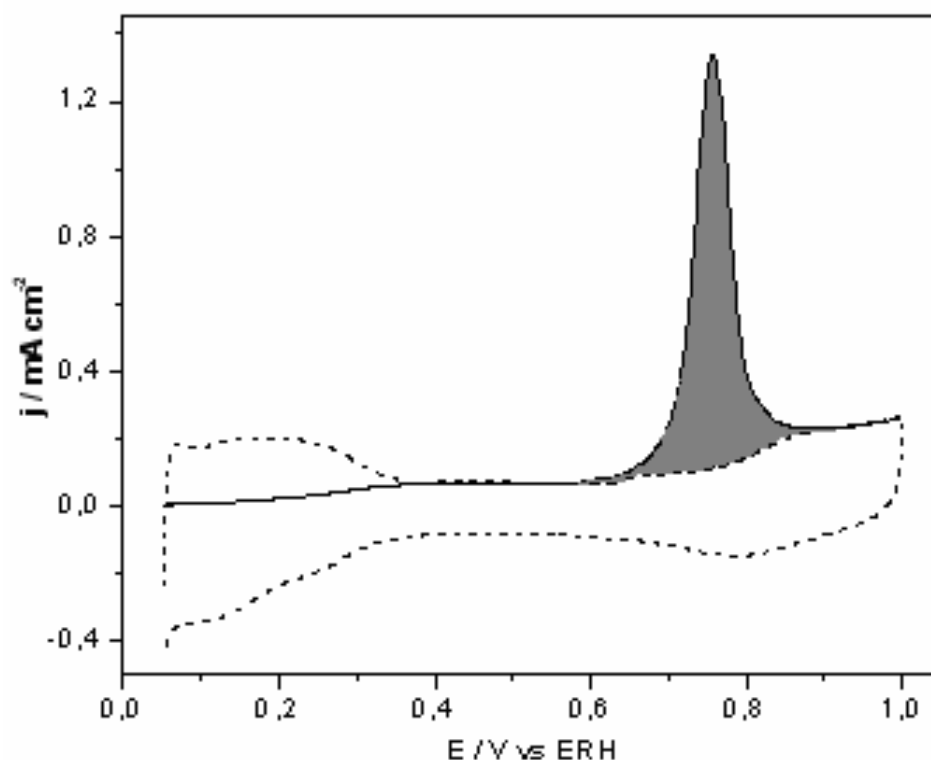


Figura 3.3: Voltamograma de oxidação de CO sobre $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente.

A partir da área representada nesta Figura foi calculada a área ativa de Pt no eletrodo $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$, supondo que o cromo não adsorve e nem afeta a adsorção de CO sobre a superfície de Pt e que a carga para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido sobre a superfície de Pt corresponde a $420 \mu\text{C cm}^{-2}$.

3.2.3 – Equipamentos:

As medidas de voltametria cíclica e voltametria e cronoamperometria foram realizadas com auxílio de um potenciostato modelo CV-50W (Bioanalytical System) acoplado a um microcomputador.

Para medidas com a técnica de eletrodo de disco rotatório (RDE), as velocidades de rotação dos eletrodos de trabalho foram controladas através de um sistema modelo AFASR (Pine Instruments Company).

3.2.4 – Soluções e Reagentes:

A água utilizada no preparo das soluções e lavagem dos materiais foi destilada em um destilador FANEM modelo 724 (São Paulo, SP) e purificada ($18.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q Academic (Millipore S.A. - São Paulo, SP), composto por um cartucho Q-Guard para purificação inicial, um cartucho Quantum para remoção de traços de íons e um filtro Millipark-40 para remoção de partículas maiores que $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e prevenção da recontaminação do sistema no ponto de coleta da água purificada.

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico, ácido perclórico (Merck), metanol (Merck) e Nafion[®] (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion[®] na forma H^+ em ácoois alifáticos e 10% de água).

Para os estudos das propriedades superficiais dos eletrodos de trabalho e para a reação de oxidação de metanol sobre os eletrodos, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 Gases especiais da White Martins S.A. (São Luís, MA), para eliminação da interferência do oxigênio nas curvas corrente – potencial. Para as medidas de redução de oxigênio e oxidação de monóxido de carbono, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás O_2 4.0 (White Martins) e CO 4.0 (White Martins), respectivamente.

3.2.5 – Limpeza de Vidrarias:

Antes de cada experimento, os materiais de vidro eram mergulhados primeiramente numa solução concentrada de KMnO_4 e posteriormente mergulhada em solução piranha ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4:1 v/v) durante algumas horas. Finalmente os materiais eram lavados e guardados com água purificada (Milli-Q, Millipore).

3.3 – EXPERIMENTOS COM CÉLULAS DE METANOL DIRETO

3.3.1 – Preparação dos Materiais e dos Eletrodos de Difusão de Gás (EDG)

3.3.1.1 Tratamento do tecido de carbono:

Um tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), cortado nas dimensões apropriadas ($4,62 \text{ cm}^2$) foi previamente tratado termicamente a 450°C por 1h, posteriormente tratado numa solução de ácido nítrico 25% (v/v) a 80°C por 1h para eliminar a hidrofobicidade do tecido. Finalmente o tecido foi lavado várias vezes com água purificada num sistema Milli-Q, para eliminar o excesso de ácido.

3.3.1.2 - Preparação da camada difusora dos eletrodos:

Uma suspensão homogênea composta das quantidades desejadas (15% PTFE/C) de mistura de politetrafluoretileno (PTFE), suspensão (Teflon[®], T – 30 da Dupont, com 60% em peso de PTFE) e pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot), depois floculada com o ajuste do pH para próximo de 3.0, foi filtrada sob vácuo numa das faces do tecido de carbono e depois espalhada com uma espátula

(rolagem) para melhor homogeneidade para formar a camada difusora dos eletrodos. Esperou-se a estrutura composta secar à temperatura ambiente e posteriormente, foi colocada na estufa a 280 °C por 30 minutos para remoção do Triton X-100 (agente dispersante da emulsão de Teflon®) e, finalmente, sinterizada a 330 °C por 30 minutos. Assim foi construída a camada difusora dos eletrodos de difusão de gás [84].

3.3.1.3 - Preparação da camada catalítica dos EDG's

As camadas catalíticas foram preparadas com os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C (E-TEK, USA) de modo a terem 1,0 mg de Pt por cm² contendo 35,5% em peso de Nafion®. A preparação da camada catalítica foi feita como se segue: quantidades desejadas de pó catalisado foram pesadas e, posteriormente, foi adicionada a uma solução de Nafion® (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion® na forma H⁺ em ácoois alifáticos e 10% de água) e isopropanol (PA, Merck) como solvente. O solvente é evaporado e o material seco é novamente disperso com isopropanol para formar uma tinta que é depositada sobre a face da camada difusora, por um procedimento de pincelagem. Finalmente os eletrodos são curados a 80 °C durante 1 h.

3.3.1.4 – Tratamento das membranas de Nafion®

As membranas de Nafion® 117 (DuPont™, com espessura de 175 µm) usadas na forma protônica foram pré-tratadas com aquecimento em água pura contendo 3% em peso de H₂O₂ por 1 h a 80 °C, para remover impurezas orgânicas. Depois esse processo foi repetido várias vezes com água pura para remover os

traços de H_2O_2 . Posteriormente, a membrana de Nafion[®] 117 foi aquecida a 80 °C em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} durante 1 h para eliminar impurezas metálicas e depois levadas várias vezes com água pura. Estas membranas foram armazenadas em água pura para serem usadas na preparação dos conjuntos membrana/eletrodos (MEA's).

3.3.2 – Montagem da célula unitária

Os conjuntos membrana/eletrodos foram preparados com eletrodos Pt/C contendo 1,0mgPt cm^{-2} e 35,5% de Nafion[®], colocados com a camada catalítica do lado da membrana de Nafion[®] para o ânodo e, do outro lado eletrodos compostos com $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C contendo 1,0mgPt cm^{-2} e 35,5% de Nafion[®] para o cátodo. O conjunto membrana/eletrodos (MEA's) foram prensados a 5 MPa, a uma temperatura de 125 °C durante 2 minutos. Na figura 3.4 é mostrado um esquema de uma célula unitária para operar com H_2/O_2 ou $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. O MEA é colocado entre separadores de fibra de vidro recoberta com PTFE para agirem como espaçadores e juntas de vedação dos gases e placas de grafite que são usados como condutores térmicos e elétricos. As placas de grafite contêm sulcos (na forma de serpentina) para distribuição homogênea do combustível através do eletrodo. A placa também contém um orifício para o eletrodo de referência, termopar para monitoramento da temperatura da célula e os terminais elétricos utilizados nas medidas de diferença de potencial. Finalmente este conjunto é preso entre placas de alumínio onde é feito o contato elétrico e onde também ficam conectados os aquecedores da célula para manter a temperatura da mesma

constante. A célula com um MEA que possui a área geométrica de $4,62\text{cm}^2$ é então comprimida aplicando-se um torque de 30 libra força x polegada.

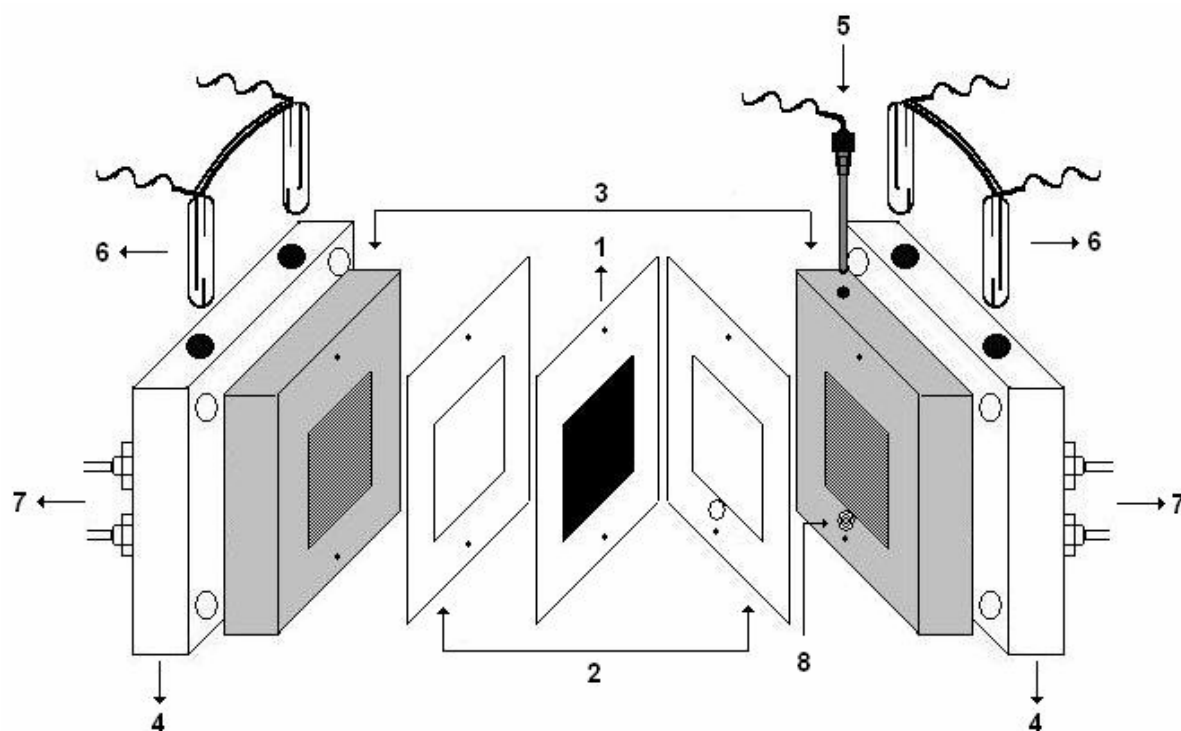


Figura 3.4: Diagrama esquemático da montagem da célula a combustível H_2/O_2 ou $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. 1) Conjunto membrana/eletrodos; 2) Espaçadores; 3) Placas de grafite; 4) Placas de alumínio; 5) Termopar; 6) Aquecedores; 7) Alimentação da célula; 8) Contato do eletrodo de referência.

3.3.3 – Construção e teste do eletrodo de referência

Na Figura 3.5 é mostrada uma representação do eletrodo de referência construído para medir o potencial das meias-células foi construído a partir de um orifício feito na placa de grafite e na placa de alumínio. Este orifício foi vedado com um anel de Teflon[®] onde foi inserido um capilar conectado a um reservatório de maior volume. O reservatório foi posteriormente foi preenchido com

solução aquosa H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de modo a entrar m contato com a membrana de Nafion[®] e logo em seguida foi colocado um eletrodo de hidrogênio convencional.

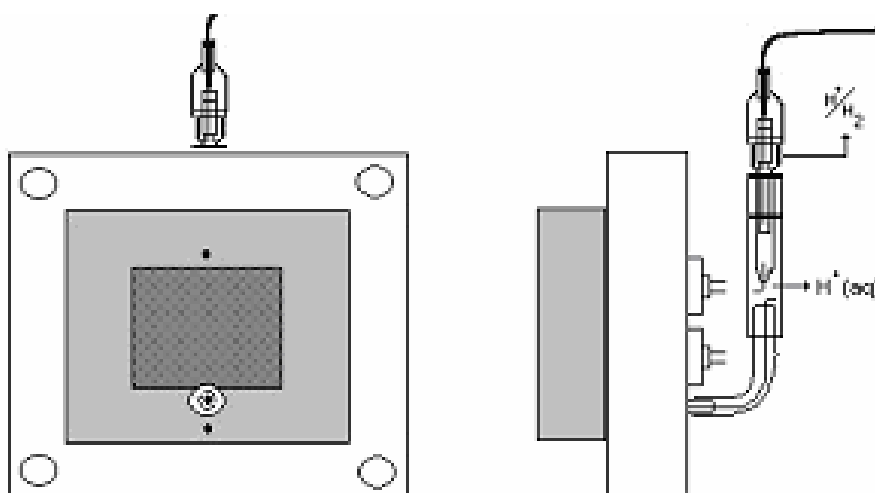


Figura 3.5: Representação do eletrodo de referência utilizado nas medidas de célula a combustível unitária.

A curva de polarização obtida para uma célula deve ser igual à diferença entre as curvas individuais de polarização do cátodo contra o eletrodo de referência e do ânodo contra o eletrodo da referência. Assim, para testar o eletrodo de referência, as curvas de polarização do cátodo, da célula e do ânodo contra o eletrodo de referência foram medidos simultaneamente e são apresentadas na Figura 3.6, bem como uma diferença entre as curvas de polarização catódica e anódica. Como mostrado nesta figura, as curvas de polarização da célula medido contra o eletrodo de referência é praticamente igual à subtração das curvas individuais de cada eletrodo. Pode-se concluir que o potencial do eletrodo da referência é estável durante as medidas individuais de polarização do eletrodo.

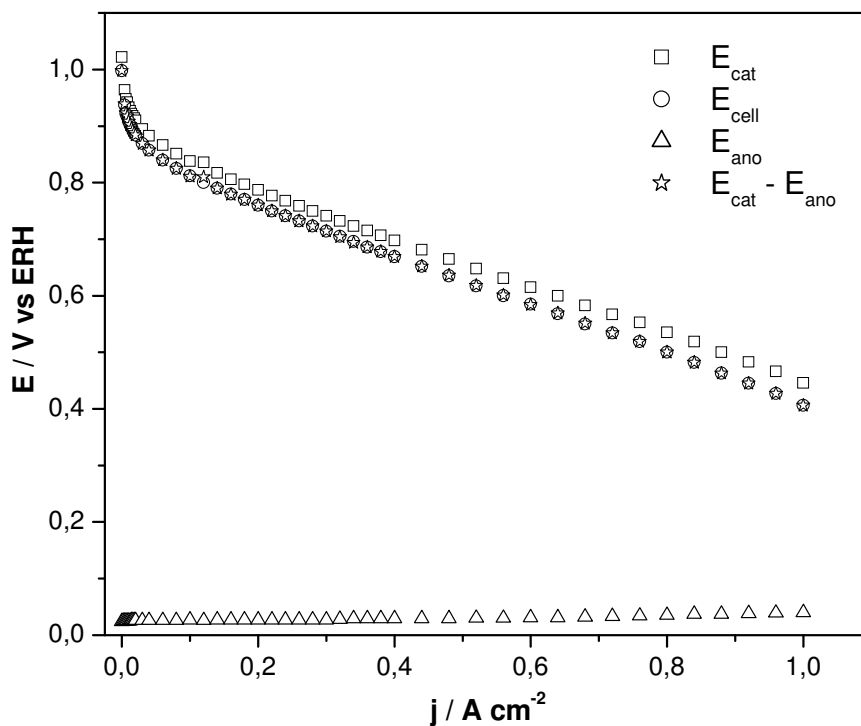


Figura 3.6: Curvas de polarização do cátodo, ddp da célula e do ânodo medidos contra ERH. Célula operando com H_2/O_2 umidificados a 85 e 75 °C, respectivamente usando ânodo e cátodo Pt/C (E-TEK) 1 mgPt cm⁻².

3.3.4 – Metodologia de medidas

Para a realização das medidas na célula a combustível os canais com os reagentes (solução CH_3OH 2,0 mol L⁻¹ e oxigênio da White Martins) foram abertos para alimentar o sistema. Tempos de 1-2 horas foram utilizados para estabilizar o sistema em valores de densidades de corrente entre 40 mA cm⁻², usando fluxo da solução de metanol em aproximadamente 1 mL min⁻¹ e oxigênio seco à pressão de 1 atm. Inicialmente foram realizados experimentos à temperatura ambiente e posteriormente a célula foi aquecida a 50, 70 e 90 °C para realizarmos as medidas com a célula. Em alguns casos alimentou-se a célula com H_2 (pressão

de 1atm, umidificado a 85 °C) e O₂ (pressão de 1atm, umidificado a 75°C) para obtermos curvas de polarização na ausência de metanol. No caso dos experimentos realizados com o mesmo conjunto membrana/eletrodos durante vários dias, após as medidas realizadas em cada dia, os sistemas de aquecimento foram desligados e os fluxos dos reagentes foram mantidos até a temperatura atingir a ambiente. Todas as curvas de polarização foram obtidas galvanostaticamente usando uma fonte de corrente contínua. As medidas de densidade de corrente e potencial individual do cátodo, do ânodo e o potencial da célula foram feitos usando multímetros comerciais (comuns). A Figura 3.7 mostra o sistema de alimentação da célula de metanol direto. Com o N₂ pressurizado regula-se a pressão sobre a solução de metanol dentro do recipiente provocando o fluxo de metanol no sentido do ânodo da célula que foi controlado em aproximadamente 1 mL min⁻¹ controlado em, sendo o excesso de metanol e os produtos da reação coletados num recipiente. O oxigênio seco (e se for o caso umidificado ou pressurizado) entra na célula no compartimento catódico. O excesso de oxigênio e os produtos da reação no cátodo foram analisados em linha por um espectrômetro de massas eletroquímica diferencial – DEMS (Omnistar Pfeiffer Vacuum, Quadstar 32-BIT QMS 200) utilizado para monitorar a produção de CO₂ resultante da reação de oxidação de metanol no cátodo da célula.

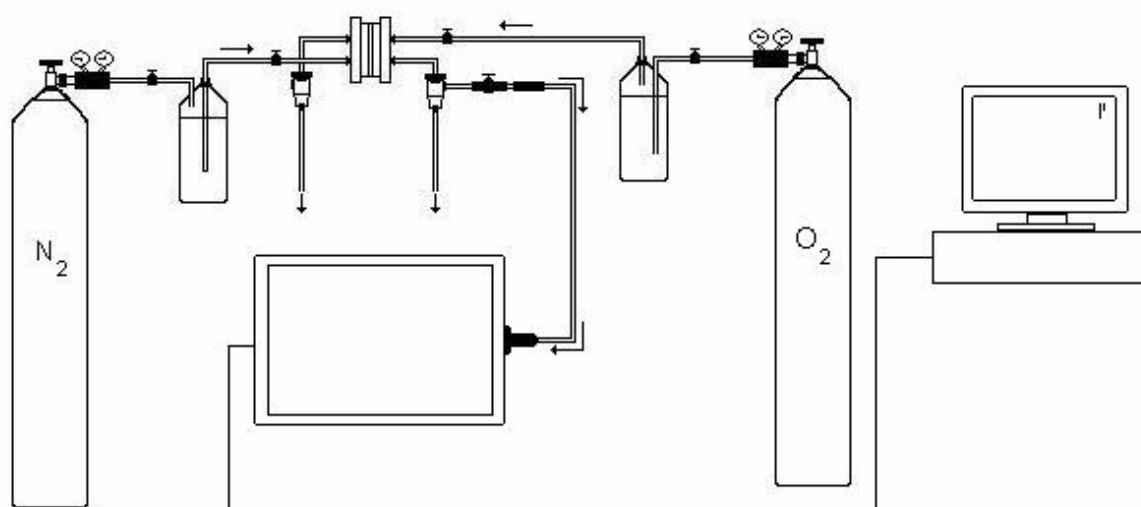


Figura 3.7: Representação do sistema para estudos em célula a combustível unitária.

Um espectrofotômetro de massas contém três partes fundamentais: uma fonte de íons, um analisador ou filtro de massas e um detector de íons. Assim, num processo de análise a amostra sofre ionização na fonte de íons. Os íons moleculares ou moléculas carregadas formados são, então, eletrostaticamente impulsionadas em direção ao analisador de massas, o qual os separa de acordo com sua razão carga/massa (m / z) [85].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização Física dos Catalisadores

A composição dos catalisadores comerciais $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C da E-TEK foram determinadas por análises de EDX. Na Tabela 4.1 são apresentadas as composições dos catalisadores e mostra que os valores encontrados estão em concordância com os seus valores nominais.

Tabela 4.1: Composição dos catalisadores comerciais E-TEK.

Catalisador (E-TEK)	Composição Nominal	Composição por EDX
Pt/C	(100)	(100)
$\text{Pt}_3\text{Cr/C}$	75:25	74:26
PtCr/C	50:50	52:48

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C . Observa-se que todos os difratogramas apresentam cinco picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt-policristalina em $2\theta = 40.1, 46.1, 67.8, 81.2$ e 87.2 , associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente. Esses cinco picos são levemente deslocados para valores maiores de 2θ com o aumento da quantidade de cromo para as ligas (detalhe na Figura 3.1 para $2\theta=67,5^\circ$) quando comparados com Pt/C, indicando a contração na rede cristalina e a formação de ligas. Mukerjee, *et al* [47] mostraram deslocamentos para valores maiores de 2θ dos picos de difração das ligas Pt-M/C (M = Cr, Mn, Co, Fe e Ni) em comparação com Pt/C. Como

conseqüência, os valores dos parâmetros de rede (a) e a distância interatômica (Pt—Pt) devem diminuir com o aumento da quantidade do segundo metal na liga. Nenhum pico relativo ao cromo metálico (hexagonal denso) ou óxidos de cromo foram encontrados, entretanto não podemos predizer que não existam porque podem estar em quantidades muito pequenas ou em formas amorfas.

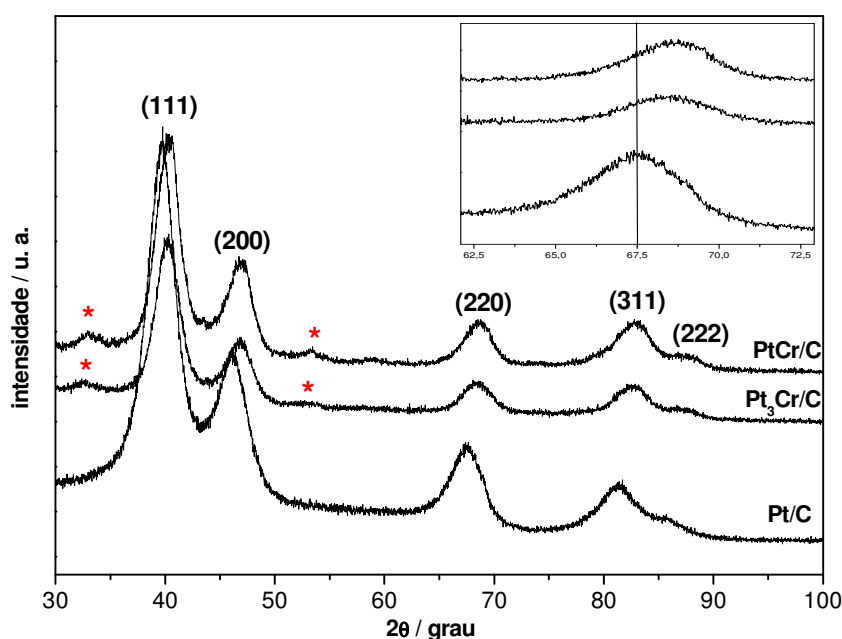


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X dos catalisadores Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C.

O tamanho de partícula pode ser determinado, aproximadamente, a partir dos difratogramas de raios-X usando-se a equação de Scherrer (equação 3.1) [82, 83] e assumindo que as partículas são esféricas. Neste caso, optou-se por usar o pico (220) da Pt, porque este pico aparece numa região onde a contribuição do substrato de carbono pode ser removida utilizando-se um ajuste gaussiano do pico. Além desses cinco picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt, dois outros picos localizados em $2\theta \approx 32,5^\circ$ e $53,5^\circ$ são observados para os

catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e PtCr/C e são associados aos planos de super-rede das faces (110) e (210) respectivamente, como indicado na Figura 3.1, mostrando a formação de ligas com estrutura altamente organizada.

Como pode ser observado na Tabela 4.2 o tamanho das partículas (d) e a área superficial metálica (S) aumentam com o aumento da quantidade de cromo na liga. O parâmetro de rede também foi determinado a partir do difratograma de raios-X e os valores encontrados, apresentados na Tabela 4.1, mostram uma diminuição dos parâmetros de rede com o aumento da quantidade de cromo na composição do catalisador, confirmando que átomos de Cr estão substituindo átomos de Pt na rede cristalina e que o material é uma solução sólida e com estrutura cristalina ordenada.

Tabela 4.2: Características estruturais dos catalisadores Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e PtCr/C obtidos à partir dos difratogramas de raios-X.

Catalisador	a (Å)	Pt—Pt (nm)	d (nm)	S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Pt/C	3,914	0,2768	2,81	100
$\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$	3,869	0,2734	3,12	103
PtCr/C	3,861	0,2730	3,74	105

4.2 – Experimentos em Meia – Célula

4.2.1 – Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e PtCr/C

A Figura 4.2 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ e PtCr/C em soluções HClO_4 0,1 mol L^{-1} saturadas com N_2 , registrados a

20 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,0 V vs ERH à temperatura ambiente. Os voltamogramas obtidos apresentam três regiões características, as quais correspondem respectivamente: i) região de adsorção/dessorção entre 0,05 e 0,35 V vs ERH; ii) na região entre 0,75 e 1,0 V vs ERH encontram-se picos de pré-oxidação/redução da superfície da patina; iii) entre 0,35 e 0,75 V vs ERH, corresponde a processos não faradaicos para eletrodos de platina. Entretanto, em aproximadamente 0,6 V vs ERH, os voltamogramas apresentam um pico redox associado a reações de transferência de carga ocorrendo sobre possíveis grupos funcionais presentes na superfície do carbono, que é o material utilizado como suporte dos catalisadores. Podemos observar também que o aumento da quantidade de cromo na liga leva a uma diminuição na área eletroativa (A) e, conseqüentemente na área superficial específica (S) dos catalisadores, sendo que os processos superficiais mencionados anteriormente não são bem definidos para as ligas em comparação com o eletrodo Pt/C. Isto pode ser explicado, por exemplo, pelo fato que a adsorção de hidrogênio ocorre em sítios específicos sobre a superfície de platina e, levando-se em consideração que o Cr não adsorve hidrogênio, o número de tais sítios disponíveis depende da quantidade de platina nos eletrocatalisadores, sendo reduzidos com a diluição da platina na composição da liga. Na tabela 4.3 são apresentadas as características eletroquímicas dos catalisadores.

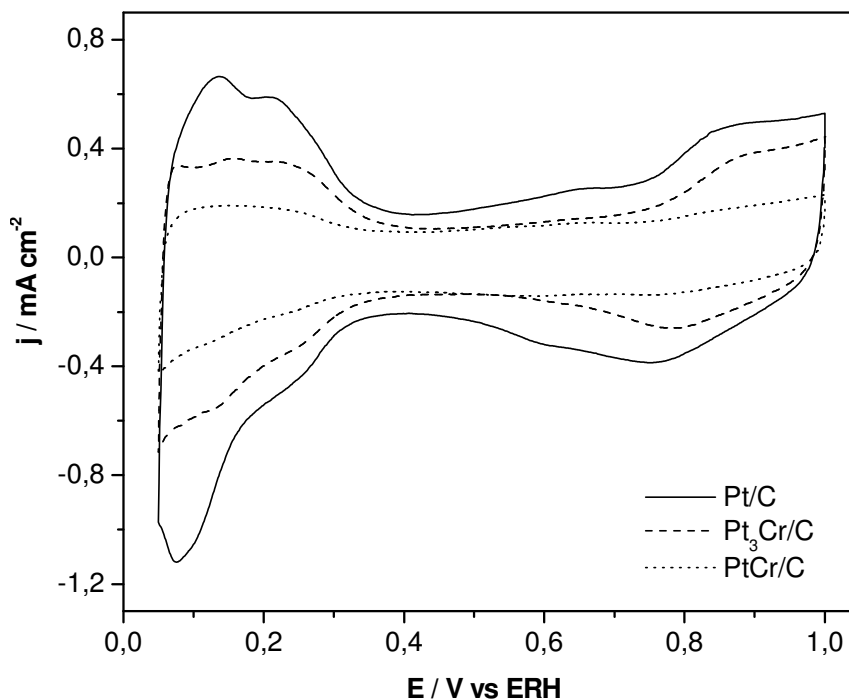


Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ saturados com N₂, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 4.3: Características eletroquímicas dos catalisadores Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C obtidos à partir dos voltamogramas de oxidação de CO.

Catalisador	A (cm ²)	S (m ² g ⁻¹)	Fator de Rugosidade
Pt/C	8,74	72,83	22,70
Pt ₃ Cr/C	7,69	64,10	19,98
PtCr/C	3,88	32,35	10,08

4.2.2 – A Reação de Redução de Oxigênio sobre Eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C

4.2.2.1 – Medidas de eletrodo de disco rotatório na ausência de metanol.

Na Figura 4.3 é apresentada uma comparação das curvas de polarização para a reação de redução de oxigênio sobre o eletrodo Pt/C

registradas a uma velocidade de rotação do eletrodo (Ω) de 1600 rpm e velocidade de varredura do potencial de 5 mV s^{-1} em soluções aquosas HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 . Esta Figura mostra que a RRO atinge controle difusional em potenciais abaixo de $0,6 \text{ V}$ vs ERH sobre todos os catalisadores, e a ordem na atividade eletrocatalítica decresce na seqüência $\text{Pt}_3\text{Cr/C} > \text{Pt/C} > \text{PtCr/C}$, para potenciais maiores que $0,70 \text{ V}$. Sobre o eletrodo $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ o potencial inicial da reação de redução de oxigênio é deslocada em aproximadamente 50 mV para potenciais mais positivo em relação ao Pt/C na mesma densidade de corrente (1 mA cm^{-2}). A atividade catalítica superior da liga $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ em relação a da Pt/C pode ser atribuída a uma ótima combinação entre efeitos geométricos (distância na ligação Pt—Pt) e efeitos eletrônicos (vacâncias na banda 5d da platina), indicando que a adsorção dissociativa de oxigênio sobre $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ é mais favorecida que sobre Pt/C e Pt-Cr/C . As densidades de correntes difusionais encontradas para todos os catalisadores possuem a mesma magnitude que sobre Pt/C que é de aproximadamente $7,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Dessa forma, tendo em vista que a densidade de corrente difusional é proporcional ao número de elétrons envolvidos na reação, este resultado pode ser um que a RRO sobre as ligas $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C envolve o mesmo número de elétrons que sobre o eletrodo Pt/C .

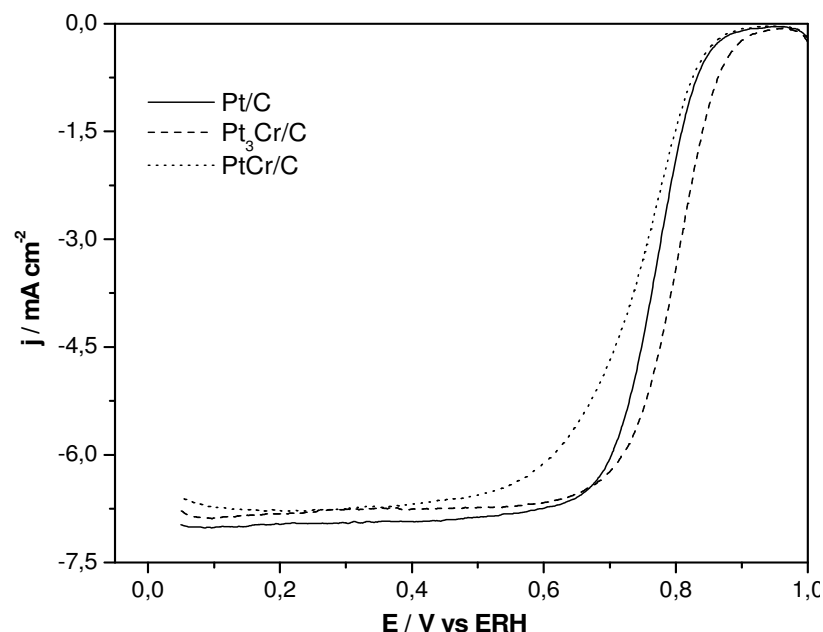


Figura 4.3: Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, $\Omega = 1600$ rpm, $v = 5$ mV s⁻¹.

Na Figura 3.4 são apresentadas curvas de polarização da reação RRO sobre o eletrodo Pt/C para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. A RRO sobre catalisadores suportados e ancorados sobre eletrodos de carbono vítreo com filmes de Nafion[®] foram analisados de acordo com uma cinética de primeira ordem com relação ao oxigênio dissolvido, onde a densidade de corrente (j) observada no disco, num dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo (Ω) segundo a equação de Koutecky-Levich [78,86,87]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_d^{filme}} + \frac{1}{j_d} \quad (4.1)$$

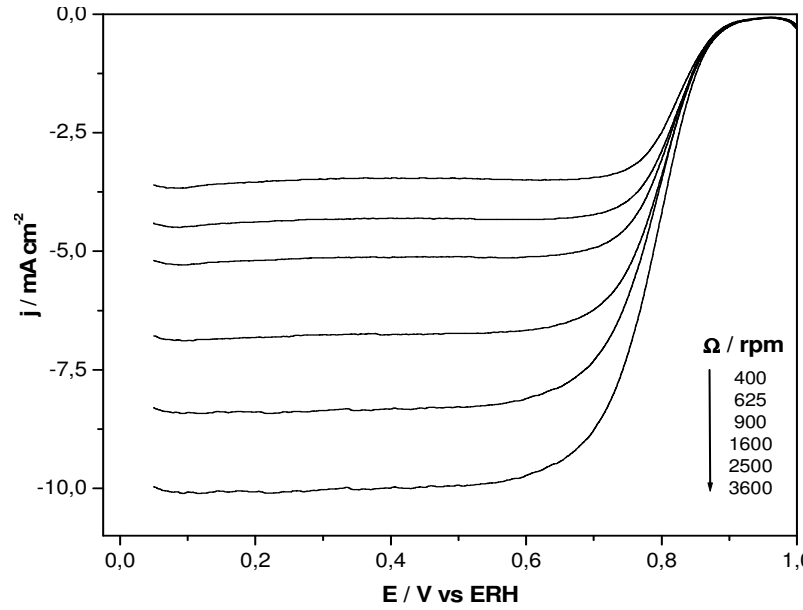


Figura 4.4: Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo Pt/C (Ω) em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

onde j é a densidade de corrente medida, j_K é a densidade de corrente cinética, j_d^{filme} a densidade de corrente limite de difusão no filme de Nafion[®] e j_d densidade de corrente limite de difusão na solução definido pela lei de Levich [88]:

$$j_d = 0,20 n F A D^{2/3} C_0 \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} = n B \Omega^{1/2} \quad (4.2)$$

nesta equação n é o número de elétrons envolvidos na reação por molécula reagente que está difundindo pela camada difusa de Nernst, F a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), A é a área geométrica do eletrodo ($0,385 \text{ cm}^2$), D , C_0 e ν são, respectivamente, o coeficiente de difusão ($1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), a solubilidade da espécie eletroativa no seio da solução ($1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$), e a viscosidade cinemática da solução ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) e finalmente Ω a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm [49].

A partir dos dados extraídos das curvas de polarização da RRO sobre o eletrodo Pt/C em solução HClO_4 0,1 mol L^{-1} (Figura 3.4), gráficos do inverso da densidade de corrente (j^{-1}) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($\Omega^{-1/2}$) foram construídos em diferentes potenciais, bem como uma comparação entre eles entre 0,8 e 0,65V são apresentados na Figura 4.5.

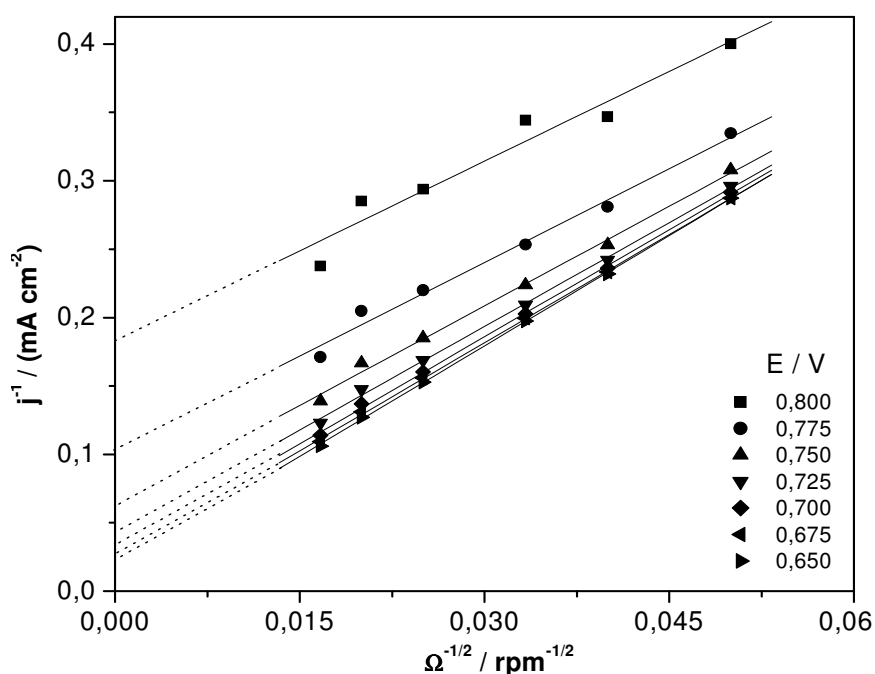


Figura 4.5: Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre o eletrodo Pt/C em diferentes potenciais.

A linearidade e o paralelismo observados entre as retas para os diferentes potenciais indicam que a equação 4.1 corresponde a uma boa aproximação e que o número de elétrons por molécula reagente é constante na faixa de potenciais estudada. Portanto, a reação processa-se de acordo com uma cinética de 1ª ordem em relação à concentração de O_2 dissolvido em solução. O valor de B (equação 4.2) encontrado através da inclinação do gráfico de Levich

para a RRO sobre Pt/C em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi de aproximadamente $0,0393 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ e estão próximos dos valores calculados a partir dos parâmetros da equação 3.2. Na Figura 3.6 é mostrada uma comparação entre os gráficos de Koutecky-Levich obtidos a partir das curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C no potencial de $0,65 \text{ V}$ vs ERH.

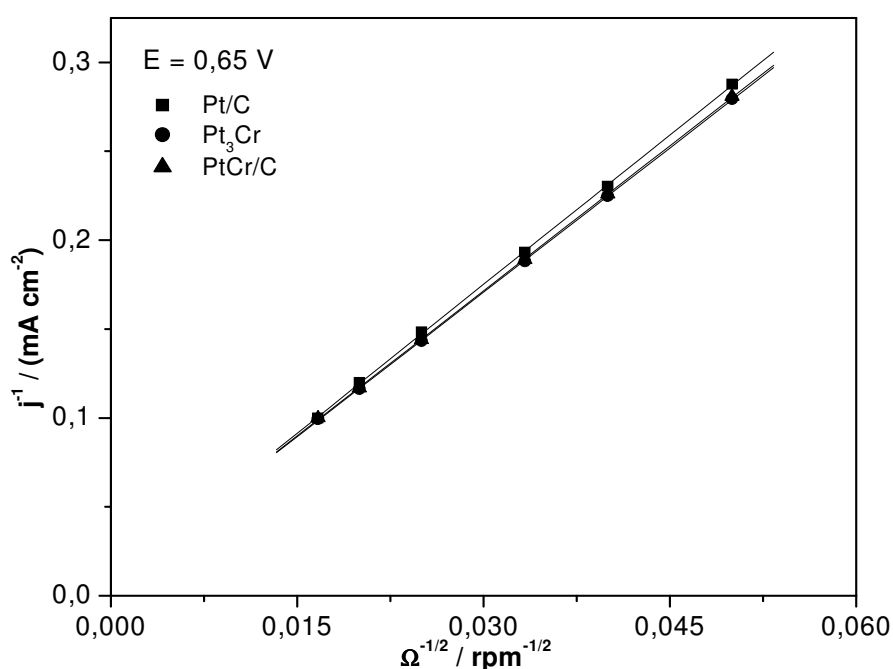


Figura 4.6: Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C no potencial $0,65 \text{ V}$ vs ERH.

Como a RRO sobre o eletrodo Pt/C processa-se majoritariamente através de um mecanismo envolvendo 4 elétrons por molécula reagente, o paralelismo entre as retas obtidas mostra que sobre as ligas $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C a reação de redução de oxigênio também ocorre envolvendo o mecanismo 4 elétrons, sendo o oxigênio molecular reduzido diretamente a água. Além disso,

através dos interceptos com o eixo Y (correspondente a j^{-1}) dos gráficos de Kouteck-Levich com $\Omega \rightarrow \infty$ podemos obter o valor de $(1/j_k + 1/j_d^{\text{filme}})$.

Dessa forma, em baixos sobrepotenciais, assumindo que o transporte de oxigênio no filme de Nafion[®] é muito mais rápido que a ativação e que a transferência de carga [78,89], e que a resistência do filme de Nafion[®] é suficientemente pequena, a sua contribuição para a densidade de corrente torna-se desprezível e a equação 4.1 pode ser simplificada para obtermos os diagramas de Tafel com uma ótima aproximação:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (4.3)$$

para altos sobrepotenciais ($\eta = E - E_{\text{eq}}$) a equação de Butler-Volmer torna-se [88]:

$$j_k = j_o e^{(-\alpha n F \eta / RT)} \quad (4.4)$$

ou

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_k \quad (4.5)$$

que associada com a equação 4.3 torna-se:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log j_o - \frac{2,303 RT}{\alpha n F} \log \left[\frac{j_d j}{j_d - j} \right] \quad (4.6)$$

sendo $\eta = |E - E_{\text{eq}}|$ o sobrepotencial catódico, j_o a densidade de corrente de troca e α o fator de simetria. Assim, Diagramas de Tafel corrigidos para o transporte de massa foram construídos à partir das curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C e são apresentados na Figura 4.7. Em concordância com resultados de Antolini *et al* [77] e Perez *et al* [91] para a RRO sobre catalisadores baseados em Pt, duas regiões lineares (a 1ª acima de 0,75 V e a 2ª abaixo de 0,75V) são observadas para todos os catalisadores estudados. A

mudança na inclinação de Tafel é explicada exclusivamente pela mudança na cinética e no mecanismo da redução de oxigênio sobre a superfície da platina [92]. Acima de 0,75 V o grau de recobrimento da superfície por oxigênio adsorvido é elevado e a reação ocorre sob as condições da isoterma de Temkin [92]. Assim, a equação 3.6 prevê um coeficiente de Tafel ($\partial E / \partial \log j_k$) a 25 °C igual a 60 mV dec⁻¹. Em potenciais abaixo de 0,75 V o grau de recobrimento da superfície da platina é baixo ($\theta \rightarrow 0$) e a reação ocorre sob condições da isoterma de Langmuir [91]. O tratamento teórico do sistema prevê um coeficiente de Tafel, a 25 °C e $\alpha = 0.5$, igual a 120 mV dec⁻¹, explicando, portanto, os valores experimentais encontrados. Na Tabela 4.4 é apresentada uma comparação entre os coeficientes de Tafel acima de 0,75 V e abaixo de 0,75 V. Dentro das aproximações realizadas, a inclinação de Tafel não apresentou nenhuma dependência com a composição ou parâmetros estruturais dos eletrocatalisadores. Assim, podemos concluir de fato que a adição do cromo não altera o mecanismo da reação de redução de oxigênio sobre a superfície de platina.

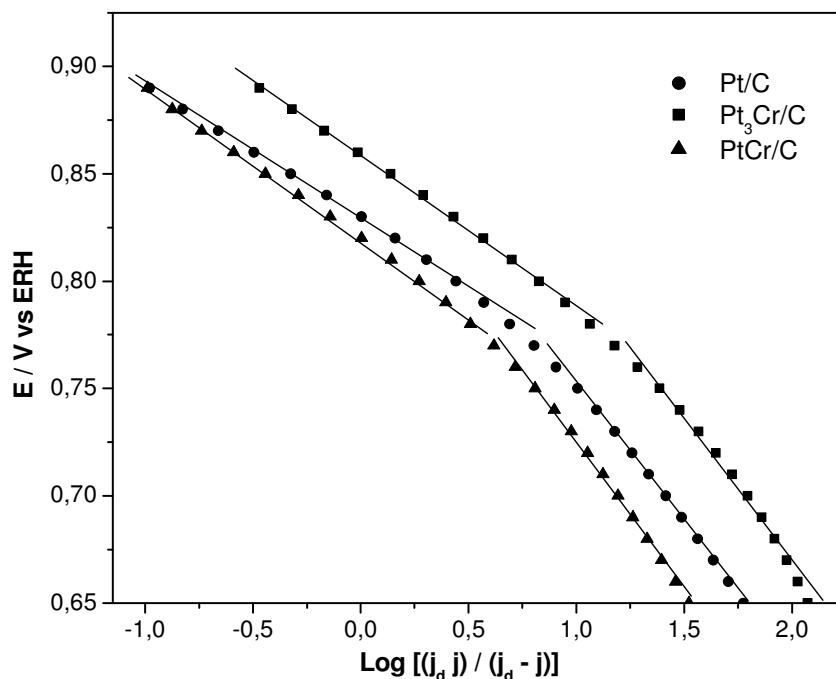


Figura 4.7: Diagramas de Tafel para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Dados extraídos das curvas de polarização a $\Omega = 1600$ rpm.

Tabela 4.4: Inclinações de Tafel para a RRO sobre Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C. Dados extraídos da Figura 3.7.

Catalisador	$\partial E / \partial \log j_K (E > 0.75 \text{ V})$	$\partial E / \partial \log j_K (E < 0.75 \text{ V})$
Pt/C	62.2	127.4
Pt ₃ Cr/C	67.7	130.5
PtCr/C	68.9	132.0

4.2.2.2 – Medidas de eletrodo de disco rotatório na Presença de metanol.

Na Figura 4.8 são mostradas as curvas de polarização registradas a 5 mV s⁻¹ com a velocidade de rotação do eletrodo de 1600 rpm para a redução de

oxigênio em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de metanol (curva A), para a oxidação de metanol (curva B), para a redução de oxigênio em solução contendo metanol (curva C) sobre o eletrodo Pt/C e uma soma entre as curvas A e B (curva D).

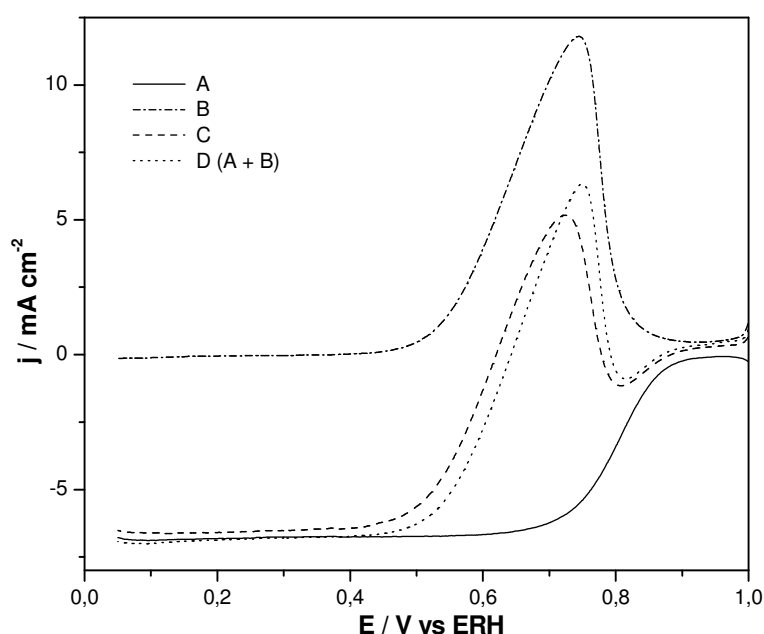


Figura 4.8: Curvas de polarização do eletrodo Pt/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 , na presença e ausência de metanol, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A curva de polarização registradas em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no sentido de potenciais menos positivos (curva B) mostra que sobre Pt/C a reação inicia-se em torno de $0,85 \text{ V vs ERH}$, atingindo um máximo de densidade de corrente em $0,75 \text{ V}$ e que em potenciais menores que $0,4 \text{ V}$ não ocorre nenhum processo sobre a superfície do eletrocatalisador. Na curva de polarização para a RRO em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva C) observamos que o início da reação de redução de oxigênio é deslocada cerca de 30 mV quando comparada com a curva registrada na ausência de

metanol. Além disso, um pico de corrente anódica foi encontrado em torno de 0,73 V confirmando que a redução de oxigênio ocorre juntamente com a reação de oxidação de metanol, atingindo densidades de corrente difusionais em potenciais abaixo de 0,4 V. Na mesma Figura é mostrada uma curva (curva D) correspondente à soma das curvas A e B (redução de oxigênio e oxidação de metanol ocorrendo independentemente). Em potenciais acima de 0,80 V a curva D apresentou densidades de corrente bem próximas das encontradas para a curva C, indicando que neste intervalo de potencial tanto a reação de redução de oxigênio como a oxidação de metanol não é afetada pela presença da segunda espécie eletroativa em solução. Nesta região de potenciais, a composição de camadas de óxidos adsorvidas sobre a superfície de platina é independente da presença de oxigênio ou de metanol em solução, do metanol adsorvido na superfície (desprezível) e da quantidade de oxigênio adsorvido. Este também é relativamente independente da concentração de metanol em solução. Este resultado está de acordo com o encontrado por Chu e Gilman [66] para a RRO sobre eletrodos Pt policristalina em solução de ácido sulfúrico contendo metanol. No intervalo de potenciais entre 0,8V e 0,70 V as densidades de corrente encontradas para a curva D são maiores que para a curva C, indicando que a adsorção e posterior redução de oxigênio é mais favorável que a oxidação de metanol nesta faixa de potencial. Além disso, em potenciais abaixo de 0,70 V a comparação entre as curvas mostra que a redução de oxigênio é afetada pela presença de intermediários da reação de oxidação de metanol que bloqueiam uma grande parte de sítios ativos do eletrocatalisador. Entretanto, o efeito do envenenamento catalítico não foi observado para potenciais abaixo de 0,4V, ou seja, quando a reação de redução de oxigênio em presença de metanol atinge controle difusional.

Na Figura 4.9 são mostradas as curvas de polarização para a RRO em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 contendo diferentes concentrações de metanol sobre Pt/C. Podemos observar o efeito do aumento da concentração de metanol em solução sobre a reação de redução de oxigênio, sendo este efeito muito mais pronunciado em elevadas concentrações de metanol. A redução de oxigênio é limitada por difusão em potenciais abaixo de $0,4 \text{ V vs. ERH}$ para todas as concentrações de metanol estudadas e as correntes limite de difusão independem da concentração de metanol em solução, mostrando que a reação de redução de oxigênio segue um mecanismo via 4-elétrons independentemente da reação de oxidação de metanol ocorrer paralelamente. Podemos observar um aumento do sobrepotencial de início da reação com o aumento da concentração de metanol, devido às reações de redução de oxigênio e de oxidação de metanol estarem ocorrendo simultaneamente, o que conduz à formação de um potencial misto.

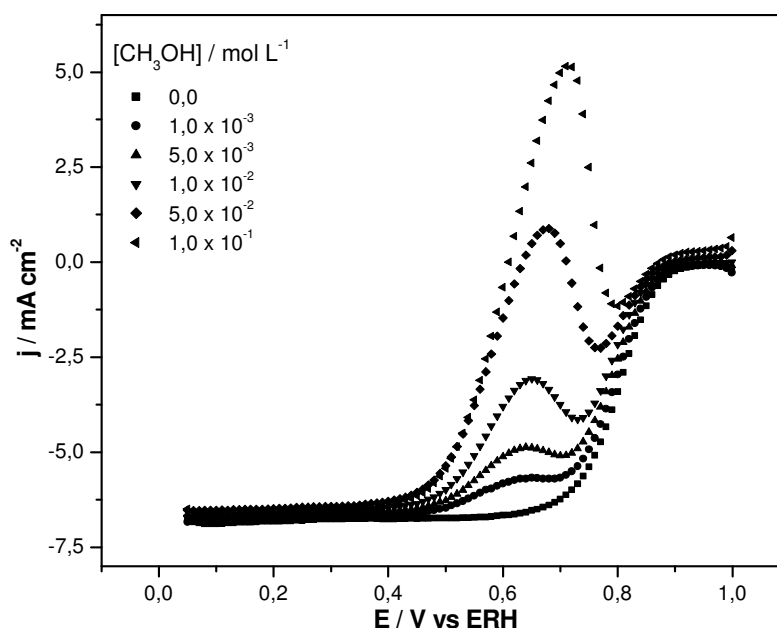


Figura 4.9: Curvas de polarização para a RRO do eletrodo Pt/C em soluções HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes concentrações de metanol e saturados com O_2 , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Para confirmar que o mecanismo da RRO independe da concentração de metanol em solução, diagramas de Tafel foram construídos para a RRO em soluções contendo baixas concentrações de metanol e são mostrados na Figura 4.10, bem como uma comparação para a RRO na ausência de metanol. Os diagramas foram construídos utilizando a equação 3.6, assumindo que a reação de oxidação de metanol é controlada somente pela ativação na faixa de potencial estudada, ou seja, não foi considerada nenhuma limitação cinética provocada pela difusão de metanol através da membrana de Nafion[®]. Assim, o paralelismo entre as retas para a primeira inclinação de Tafel demonstra que o mecanismo da reação de redução de oxigênio não é afetado pela presença de metanol em solução. Resultados similares foram encontrados para o estudo da RRO na presença de diferentes concentrações de metanol sobre as ligas $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C .

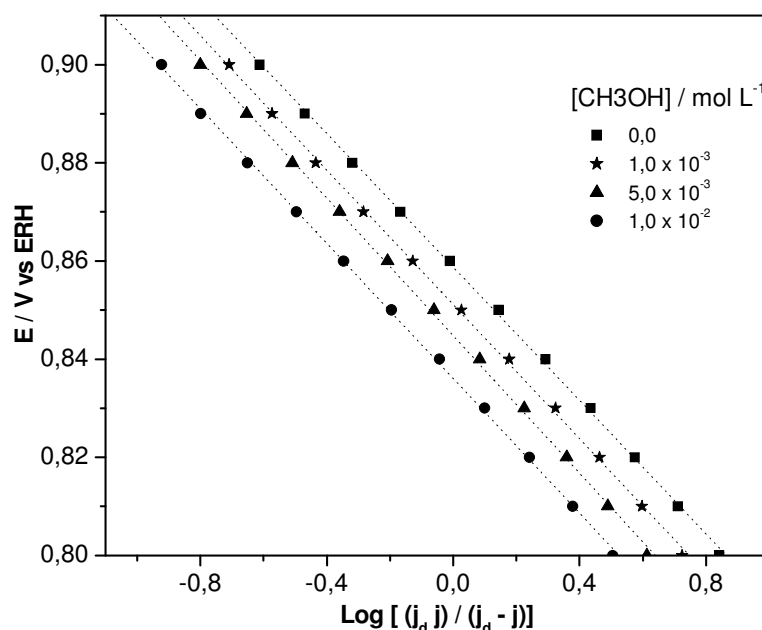


Figura 4.10: Diagramas de Tafel para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo 0,1 mol L⁻¹ de metanol. Dados extraídos Figura 3.9.

Na Figura 4.11 são mostradas as curvas de polarização para a RRO sobre Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo CH₃OH 1,0 mol L⁻¹ registradas a 5 mV s⁻¹ à temperatura ambiente. Podemos observar que o efeito da concentração de metanol sobre a RRO nas ligas é menor em comparação com o Pt/C e este efeito diminui com o aumento da quantidade de cromo na liga. A diluição da Pt (componente ativo) pela formação da liga com um metal cataliticamente inerte altera a distribuição de sítios ativos, possibilitando diferentes caminhos de reação [75] e podem explicar a tolerância ao metanol encontrada nas ligas baseadas em Pt, pois a adsorção dissociativa de metanol requer a existência de conjuntos de no mínimo três sítios adjacentes de platina [75,76].

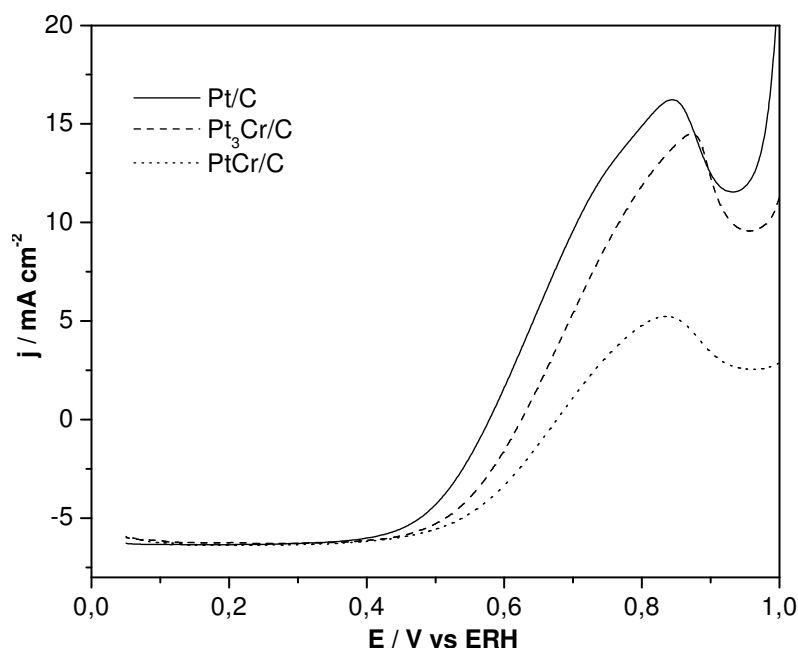


Figura 4.11: Curvas de polarização dos eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo 1,0 mol L⁻¹ saturadas com O₂, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

Assim, como a probabilidade de se encontrar três átomos vizinho de platina numa liga de platina é menor que em platina pura, o aumento da quantidade de cromo na composição do catalisador reduz a atividade eletrocatalítica frente a reação de oxidação de metanol (ver Figura 4.12), resultando numa maior tolerância ao metanol que Pt. Enquanto a adsorção de oxigênio requer no máximo dois sítios ativos vizinhos. Além disso, a velocidade da RRO sobre os sítios de platina nas ligas é maior que sobre os sítios de platina pura.

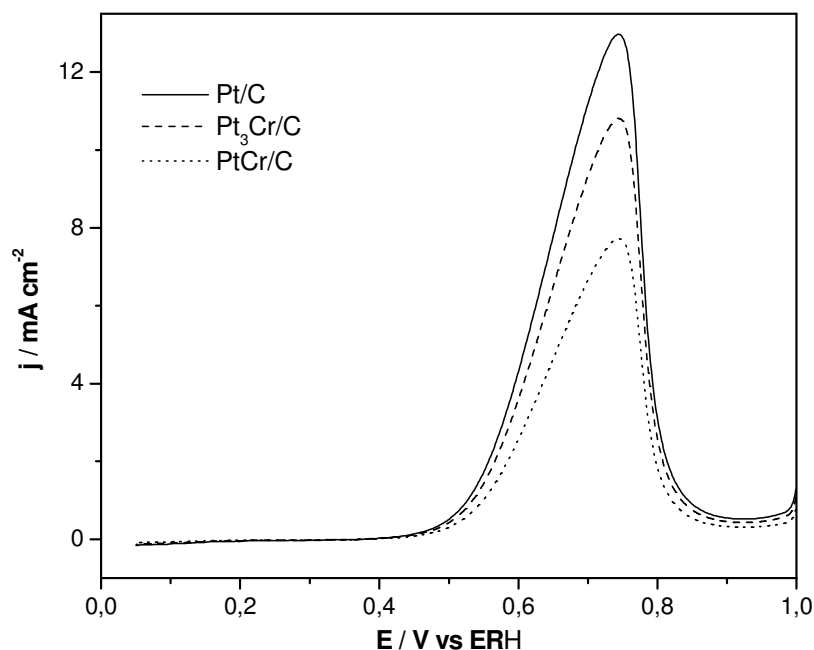


Figura 4.12: Curvas de polarização dos eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C em soluções HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo 0,1 mol L⁻¹ de metanol e saturadas com N₂, $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3 – Experimentos em células a combustível de metanol direto

As Figuras 4.13 e 4.14 ilustram resultados obtidos para o estudo do efeito da temperatura de operação sobre o desempenho do ânodo e do cátodo, respectivamente, medidos em relação a um eletrodo reversível de hidrogênio, de uma célula de metanol direto (DMFC) alimentada com solução 2,0 mol L⁻¹ de metanol ($f = 1 \text{ mL min}^{-1}$) e O₂ seco ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) com eletrocatalisador Pt/C (20% em massa, E-TEK) contendo 1mg de Pt/cm² prensados contra uma membrana de Nafion[®] 117. Como era esperado, observamos um aumento na atividade eletrocatalítica da Pt frente à oxidação de metanol (ânodo) com o aumento da

temperatura de operação da célula, pois a cinética da reação de oxidação de metanol depende exponencialmente da temperatura do sistema. Também, o potencial de circuito aberto do ânodo diminui com o aumento de temperatura. Na Figura 4.14 os experimentos indicam perdas de polarização do cátodo, em regiões de baixas densidades de corrente, com o aumento de temperatura de operação da célula. Este efeito está associado a um aumento no coeficiente de difusão do metanol através da membrana de Nafion[®] e devido a este efeito os potenciais encontrados para o cátodo de uma DMFC são menores que os encontrados para uma célula PEMFC operando com H₂/O₂. De acordo com Ren *et al* [93], o coeficiente de difusão do metanol através da membrana de Nafion[®] aumenta de 4.15×10^{-6} para $35.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando a temperatura de operação da DMFC aumenta de 30 para 130 °C e a energia de ativação para a difusão do metanol cerca de $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dessa forma, o aumento de temperatura de operação da

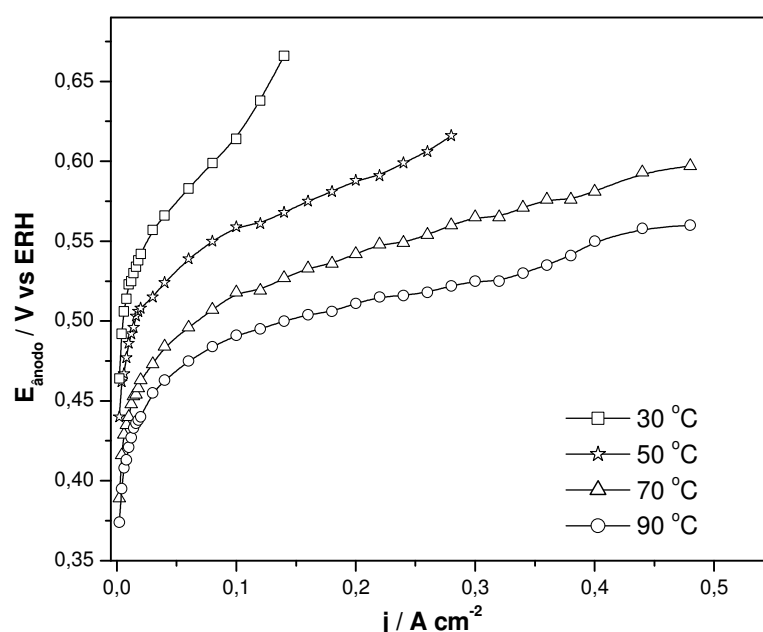


Figura 4.13: Curvas de polarização anódica da DMFC alimentada com solução 2,0 mol L⁻¹ de metanol e O₂ seco com eletrocatalisador Pt/C registradas a diferentes temperaturas de operação.

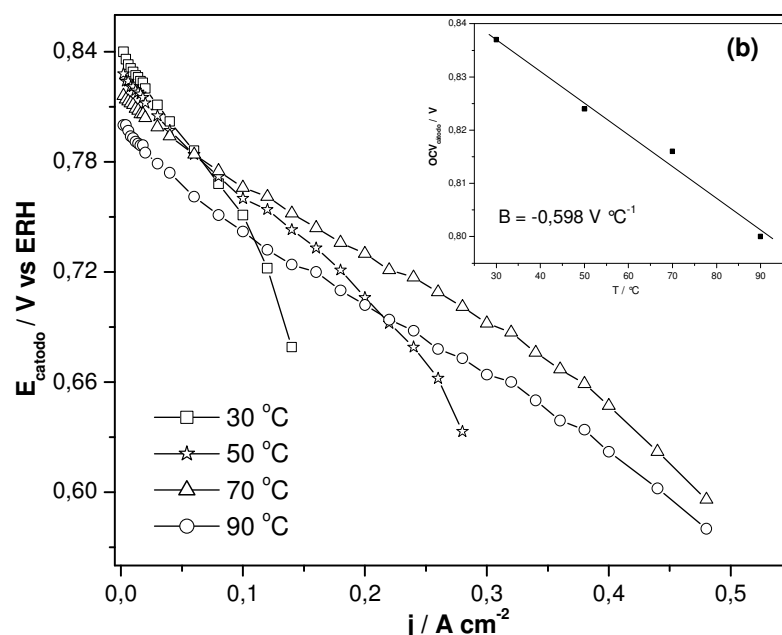


Figura 4.14: Curvas de polarização catódica da DMFC alimentada com solução 2,0 mol L⁻¹ de metanol e O₂ seco, com eletrocatalisador Pt/C. (b) dependência do potencial de circuito aberto com a temperatura de operação da célula.

célula aumenta a atividade catalítica da Pt frente à reação de oxidação do metanol e o coeficiente de difusão do metanol através da membrana provocam as perdas de polarização do cátodo da DMFC. Na Figura 4.14(b) são apresentadas uma dependência linear do potencial de circuito aberto do cátodo com a temperatura de aproximadamente - 0,6 mV grau⁻¹. Este efeito é maior em baixas densidades de corrente, pois a exigência de maiores densidades de corrente implica num consumo mais rápido de metanol no compartimento anódico, diminuindo assim a quantidade de metanol disponível para atravessar a membrana em direção ao compartimento catódico. Estes efeitos podem ser comprovados analisando, por exemplo, a formação de CO₂ na produzido no cátodo da DMFC.

Na Figura 4.15 mostramos a corrente do DEMS encontrados para a massa 44 ($m/z = 44 \text{ u.m.a}$), referente à produção de CO₂, em função da densidade

de corrente a várias temperaturas de operação da célula. Admitindo-se que todo o CO_2 produzido no compartimento catódico corresponde ao produto da oxidação de metanol no cátodo, resultante do cruzamento do metanol através da membrana, podemos observar e confirmar que, com o aumento de temperatura, as correntes encontradas para a massa 44 são maiores e mais intensas nas regiões de baixas densidades de corrente, comprovando o aumento na atividade catalítica frente à reação de oxidação de metanol no cátodo, diminuindo o seu desempenho para a reação de redução de oxigênio, provocando perdas por despolarização e reduzindo o desempenho da célula. Dessa forma, na Figura 4.16 são apresentadas as curvas de diferença de potencial da DMFC em função da densidade de corrente, registradas a diferentes temperaturas de operação.

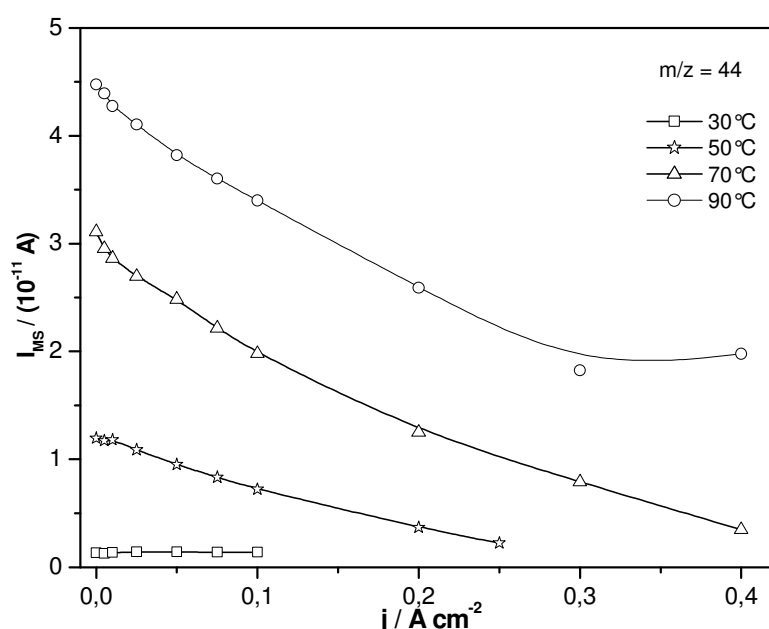


Figura 4.15: Correntes extraídas de Espectros de DEMS acoplado *on-line* ao cátodo da DMFC para $m/z=44$ u.m.a em função da densidade de corrente a diferentes temperaturas de operação da célula.

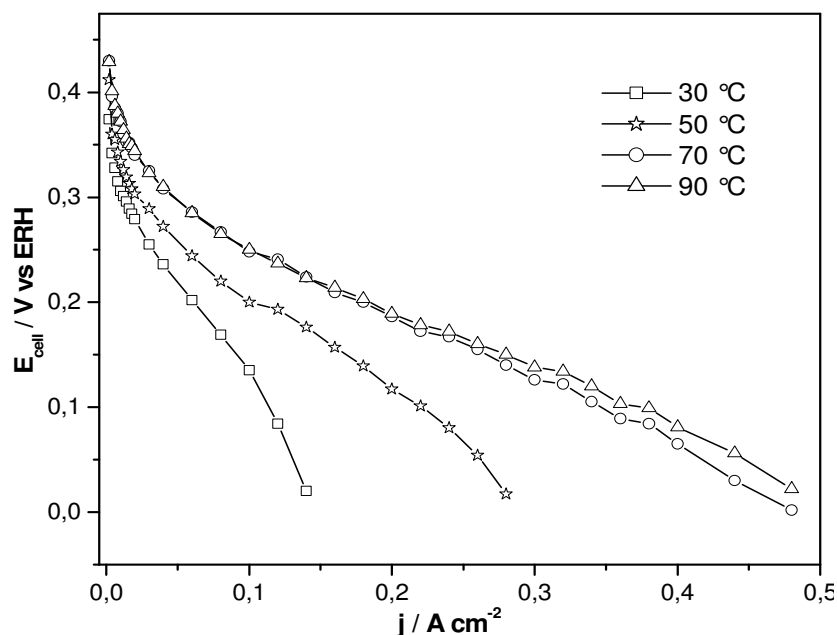


Figura 4.16: Curvas de polarização da DMFC alimentada com solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco, com eletrocatalisador Pt/C registradas a diferentes temperaturas de operação.

As perdas de voltagem do cátodo com o aumento de temperatura são compensadas pelo aumento na atividade catalítica frente à oxidação de metanol no ânodo, resultando assim, num maior desempenho da célula com a temperatura de operação. O aumento no desempenho da célula é significativo entre 30 e 70 °C. Acima de 70 °C, as perdas de voltagens do cátodo não são compensadas pelo aumento na atividade do ânodo, principalmente em regiões de baixas densidades de corrente. As curvas de densidade de potência em função da densidade de corrente (Figura 4.17) mostram que não há um aumento significativo no máximo desempenho da célula quando a temperatura de operação foi mudada de 70°C para 90°C, ambos próximos de 40 mW cm^{-2} . Na Figura 4.18 são apresentadas as curvas de polarização catódicas para uma DMFC montada com cátodos Pt/C,

Pt₃Cr/C e PtCr/C, contendo 1mgPt cm⁻² e operando a 70°C, bem como uma comparação com as curvas de polarização catódicas de uma célula do tipo H₂/O₂. Em ambas as células a atividade catalítica decresce na ordem Pt₃Cr/C > Pt/C > PtCr/C. Na DMFC o potencial de circuito aberto do cátodo Pt₃Cr/C foi cerca de 50 mV maior que do cátodo Pt/C. Portanto, uma comparação entre as curvas de polarização da DMFC contendo diferentes cátodos é apresentada na Figura 4.19 e mostra que o desempenho da célula diminui na ordem Pt₃Cr/C > Pt/C > PtCr/C. Assim, a Figura 4.20 as curvas de densidades de potência em função da densidade de corrente e a célula contendo Pt₃Cr/C apresentou densidade de potência máxima em torno de 55 mW cm⁻² contra aproximadamente 40 mW cm⁻² para célula com cátodo Pt/C e aproximadamente 20 mW cm⁻² para a célula com cátodo PtCr/C.

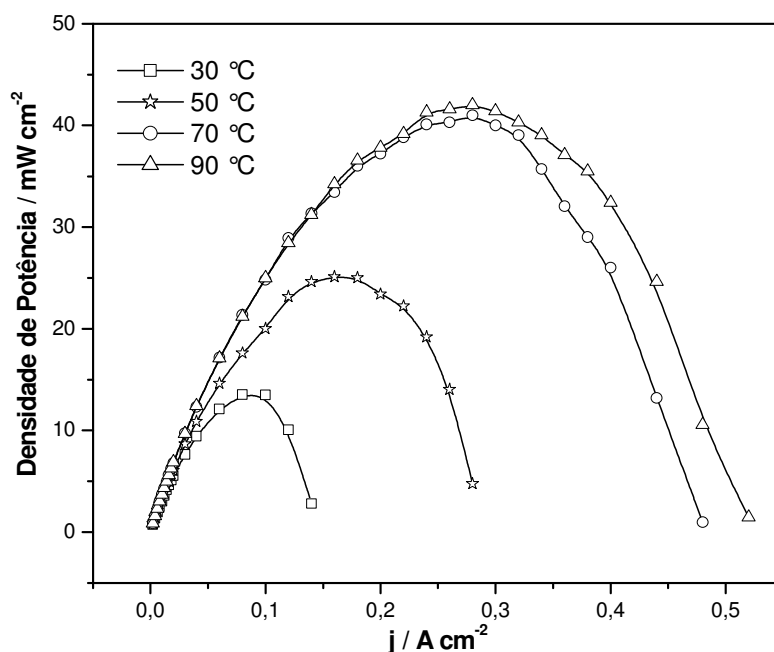


Figura 4.17: Densidade de Potência da DMFC alimentada com solução 2,0 mol L⁻¹ de metanol e O₂ seco, com eletrocatalisadores Pt/C registradas a diferentes temperaturas de operação.

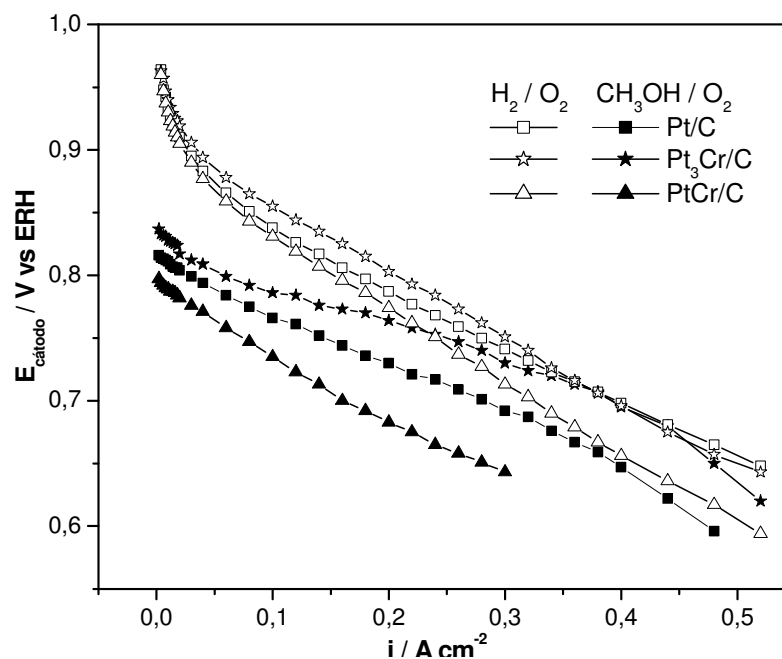


Figura 4.18: Curvas de polarização catódica da DMFC alimentada $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco e curvas de polarização de uma célula do tipo H_2/O_2 , com cátodos Pt/C, Pt_3Cr/C e PtCr/C, $T=70^\circ \text{C}$.

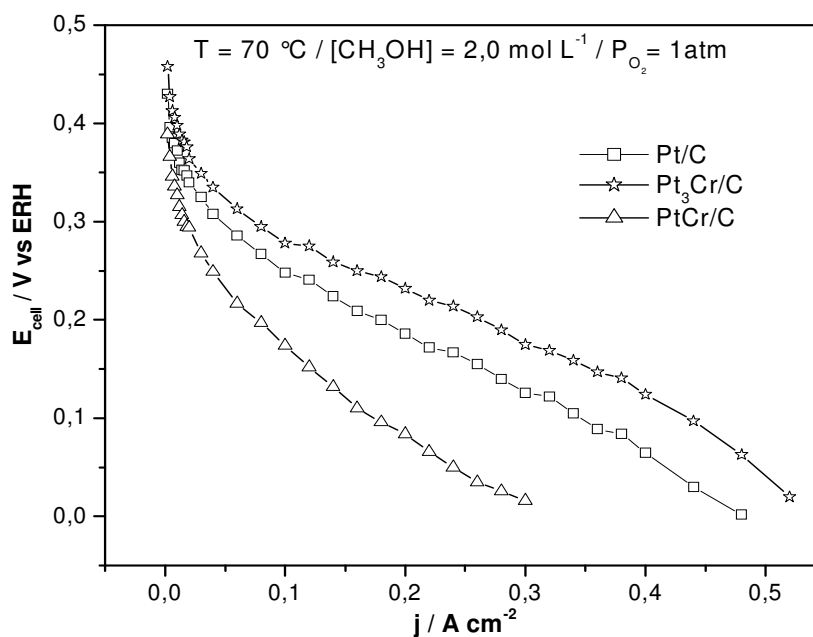


Figura 4.19: Curvas de polarização da DMFC alimentada $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol e O_2 seco e curvas de polarização de uma célula do tipo H_2/O_2 , com cátodos Pt/C, Pt_3Cr/C e PtCr/C e $T = 70^\circ \text{C}$.

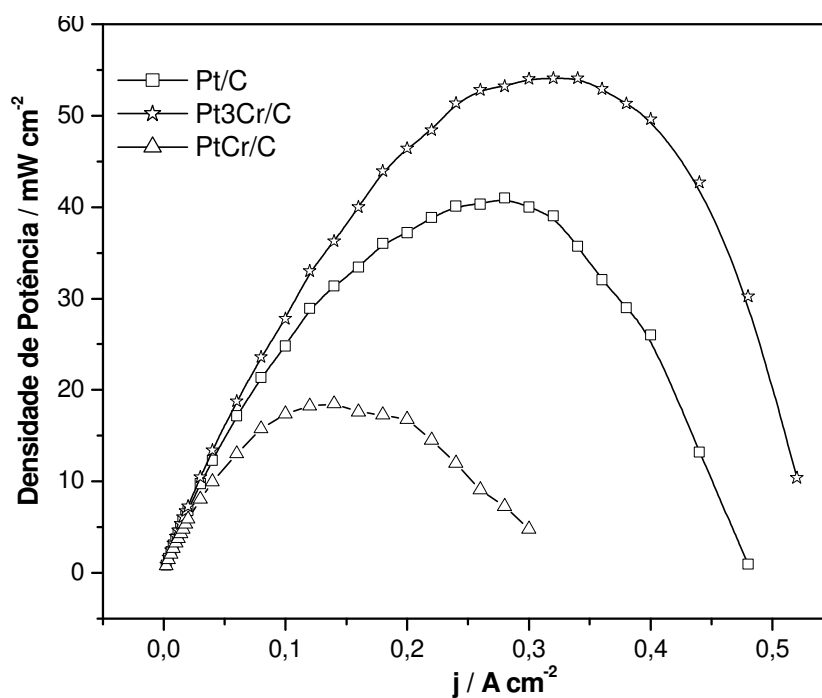


Figura 4.20: Densidade de potencia da DMFC alimentada 2,0 mol L⁻¹ de metanol e O₂ seco contendo cátodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C. T=70 °C.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5. - CONCLUSÕES

- As Análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) mostraram que os catalisadores comerciais Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C (E-TEK) apresentam composição bem próximas das composições nominais;
- As análises através de difração de raios-X (XRD) mostraram que os catalisadores Pt₃Cr/C e PtCr/C estão presentes na forma de ligas, pois houve mudanças nos parâmetros de rede e conseqüentemente na distância interatômica (Pt—Pt) em comparação com o eletrodo Pt/C. O tamanho das partículas aumentaram com a quantidade de cromo na liga. Além disso, não foram encontrados picos referentes a cromo metálico nem óxidos de cromo, podendo estar em quantidades muito pequenas ou em formas amorfas.
- As caracterizações eletroquímicas mostraram que a área ativa dos catalisadores diminui com o incremento de cromo na liga com platina.
- Experimentos de RRO em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ mostraram que a reação de redução de oxigênio ocorre majoritariamente via um mecanismo envolvendo 4 elétrons e a adição de cromo na liga não alterou o mecanismo da reação RRO sobre a superfície de Pt. A atividade eletrocatalítica aumenta na ordem PtCr/C < Pt/C < Pt₃Cr/C e foi associada a uma ótima combinação entre efeitos geométricos e eletrônicos aumentando a atividade eletrocatalítica frente a RRO sobre a liga Pt₃C/C em relação à Pt/C;

- Estudos de RRO em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de metanol mostraram que a RRO e ROM ocorrem paralelamente sobre a superfície de Pt e o mecanismo da RRO não é alterado devido à presença de metanol em solução. As ligas $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C possuem maior tolerância ao metanol em relação à Pt, pois o número de átomos vizinhos suficientes para adsorver dissociativamente o metanol é menor nas ligas quando comparado com Pt;
- Experimentos em DMFC realizados a diferentes temperaturas mostraram um aumento na atividade eletrocatalítica do ânodo e o aumento da difusão de metanol através da membrana de Nafion[®], provocando despolarização no cátodo, com o aumento de temperatura. O sistema contendo $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ como catalisador catódico foi o que apresentou maior desempenho eletroquímico, nas condições operacionais da célula a combustível, com densidades de potência da ordem de 55 mW cm^{-2} contra $\sim 40 \text{ mW cm}^{-2}$ para célula com cátodo Pt/C e $\sim 20 \text{ mW cm}^{-2}$ para a célula com PtCr/C.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. - REFERÊNCIAS:

1. KORDESCH, K.; The advancement of fuel-cell systems and spin-off battery technology, **Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94, p.902-912, 1990.
2. SENA, D. R., Desenvolvimento de modelos teóricos para células a combustível de eletrólito polimérico, **Tese de Doutorado**, IQSC/USP, São Carlos-SP, 2002.
3. APPLEBY, A J., Fuel-cell electrolytes - evolution, properties and future-prospects, **Journal of Power Sources**, v. 49, p. 15-34, 1994.
4. APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R.; **"Fuel Cell Handbook"**, Van Nostrand Reinhold, New. York, EUA, pg. 17, 1989.
5. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a combustível, **Química Nova**, v. 23, Nº 4, 538-546, 2000.
6. ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications, **Journal of Power Sources**, v.100, p.60-66, 2001.
7. KALHAMMER, F. R. Polymer electrolytes and the electric vehicle. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 315-23, 2000.
8. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, **Química Nova**, v. 25, Nº 3, p. 470-476, 2002.
9. BLOMEN, L. J. M.; MUGERWA M. N. "Fuel Cell Systems", **Plenum Press**, New York – London, p. 493, 1993.
10. KORDESCH, K.; SIMADER, G. Fuel Cells and Their Applications. Weinhein, **VHC**, 1996, p.375.

11. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a Combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v.12, p.268-272, 1989.
12. VIELSTICH, W. "Fuel Cells", **Wiley Interscience**, Bristol, 1970.
13. GONZALEZ, E. R., Eletrocatalise e poluição ambiental, **Química Nova**, v. 23, Nº 2, p. 262-266, 2000.
14. SCHIMIDT, T. J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R. J.; Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst, **Journal of The Electrochemical Society**, v.146, p.1296-1304, 1999.
15. CHUNZHI, H.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M., Eletro-oxidation of hydrogen with carbon monoxide on Pt/Ru – based ternary catalysts, **Journal of The Electrochemical Society**, v.150, p.1017-1024, 2003.
16. BEDEN, B., LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. **New York, Plenum**, v. 22, p. 97, 1992 (Modern Aspects of Electrochemistry).
17. GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.
18. 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.
19. ZELLEY, S. C.; DELUGA, W. H.; SMYRL, W. H., A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell, **Electrochemical and Solid State Letters**, v.3, p.407-409, 2000.

20. DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÓ, A. S.; International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications, **Journal of Power Sources**, v.127, p.112-126, 2004.
21. JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Simultaneous Oxygen reaction and methanol oxidation on carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-reversited, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3891-3900, 2004.
22. IWASITA, T.; HOSTER, H.; ANAKER, A. J.; LIN, W. F.; VESTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and PtRu atom distribution, **Langmuir**, v.14, p.1967-1970, 1998.
23. OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R., Oxidação eletroquímica de metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial, **Eclética Química**, v.28, nº2, p.55-62, 2003.
24. HAMNETT, A. Mechanism and Electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, **Catalysis Today**, v.38 445-457, 1997.
25. HAMNETT, A.; Kennedy, J. Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol air fuel-cell, **Electrochimica Acta**, v.33, p.1613-1618, 1988.
26. MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. Electrocatalysis of methanol oxidation on Pt, PtRu and PtSn electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.95-100, 1998.
27. SHUKLA, A. K.; RAVIKUMAR, R.; ARICO, A. S.; CANDIANO, G.; HAMNETT, A. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO₃-X electrodes in sulfuric-acid electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, p.528-532, 1995.
28. CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA JÚNIOR, J. de J. G.; TANAKA, A. A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite

modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro, **Eclética Química**, v.28, p.9-20, 2003.

29.SANTOS JR, J. R. Propriedades eletroquímicas de ftalocianinas de ferro e cobalto para a redução de oxigênio, **Dissertação de Mestrado**, IQSC/USP, São Carlos-SP, 1991.

30.MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A.; GONZALEZ, E. R., Underpotential deposition of lead on polycrystalline platinum and its influence on the oxygen reduction reaction, **Electrochimica Acta**, v.39, p.2591-2597. 1994.

31.PAFFET M. T., BEERY, J. G.; GOTTESFELD, S. Oxygen reduction at $Pt_{0.65}Cr_{0.35}$, $Pt_{0.2}Cr_{0.8}$ and roughened platinum, **Journal of the Electrochemical Society** v.135, p.1431-1436, 1988.

32.LIMA, F. H. B., GIZ, M. J., TICIANELLI, E. A. Electrochemical performance of disperse Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26 (3A), p.328-336, 2005.

33. TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co **Journal of The Electrochemical Society**, v.146, p.3750-3756, 1999.

34.LIMA, F. H. B., TICIANELLI, E. A. Oxygen Electrocatalysis on ultra-thin porous coating rotating ring/disk electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 49. p. 4091-4099, 2004.

35.YEAGER, E. B. Electrocatalysts for O_2 reduction, **Electrochimica Acta**, v. 29, p.1527-1537, 1984.

36.YEAGER, E. B. Dioxygen electrocatalysis – mechanisms in relation to catalyst structure, **Journal of Molecular Catalysis**, v. 38, p. 5-25, 1986.

37. ADZIC, R. in: J. Lipkouski, P. N. Ross (Eds.), **Electrocatalysis**, Wiley-VCH, New York, p.209, 1998.
38. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Eletroquímica: Princípios e Aplicações, EDUSP, São Paulo, 1998.
39. DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J. O. M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy, **Journal of Physical Chemistry**, v.71, p.2471-2472, 1967.
40. JALAN, V.; TAYLOR, J.; Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric-acid, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, p.2299-2301, 1983.
41. APLEBBY, A. J.; **Energy**, v.11, p.13, 1986.
42. MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton-exchange membrane fuel-cells, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, , v.357, 201-224, 1993.
43. GLASS, J. T.; CAHEN, G. L.; STONER, G. E. The effect of metallurgical variables on the electrocatalytic properties of PtCr alloys, **Journal of the Electrochemical Society**, v.134, p.58-65, 1987.
44. PAFFET, M. T.; BERRY G.J., GOTTESFELD, S.; Oxygen reduction at $\text{Pt}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}$, $\text{Pt}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}$ and roughened platinum, **Journal of the Electrochemical Society**, v.135, p.1431-1436, 1988.
45. BEARD, B.C., ROSS, P.N., The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts, **Journal of The Electrochemical Society**, v.137, p.3368-3374, 1990.

46. TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M., Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co, **Journal of the Electrochemical Society** , v.146, p. 3750-3756, 1996.
47. MUKERJEE, S; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M.P.; MCBREEN, J, Role of structural and electronic-properties of pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction - an in-situ XANES and EXAFS investigation, **Journal of the Electrochemical Society** , v.142, p. 1409-1422, 1995.
48. ARICÓ, A. S.; SHUKLA, A. K.; KIM, H.; PARK, S.; MIN, M. ANTONUCCI, V.; An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, **Applied Surface Science**, v.172, p.33-40, 2001.
49. STAMENKOVIC, V.; SCHMIDT T. J. , ROSS P. N., MARKOVIC N.M.; Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.11970-11979, 2002.
50. MARKOVIC, N.M; GASTEIGER, H. A.; ROSS Jr., P. N. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution - rotating ring-Pt(hkl) disk studies, **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.3411-3415, 1995.
51. MARKOVIC, N. M.; ADZIC, R. R.; CUHAN, B. D.; YEAGER, E. B.; Structural effects in electrocatalysis - oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in perchloric-acid solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1994, 377, 249.
52. PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R.; Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions **Journal of Electroanalytical Chemistry** , v.435, p.179-187, 1997.

53. GURAU, B.; SMOTKIN, E. S.; Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density, **Journal of Power Sources**, v.112, p.339-352, 2002.
54. WANG, J.T.; WASMUS, S.; SAVINELL, R.F.; Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell **Journal of the Electrochemical Society** , v.143, p. 1239, 1996.
55. HEINZEL, A.; BARRAGAN, 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.
56. CRUICKSHANK, J.; SCOTT, K.; The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell, **Journal of Power Sources**, v.70, p.42–46, 1998.
57. KUVER, A.; VIELSTICH, W. Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEM-DMFC operation - A study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system, **Journal of Power Sources**, v.74 p.216–217, 1998.
58. REN X., SPRINGER T.E., ZAWODZINSKI, T.A., GOTTESFELD, S. Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol cell performance, **Journal of the Electrochemical Society** v.147, p.469–472, 2000.
59. JIA, N.; LEFEBVRE, M.C, HALFYARD, J, QI, Z., PICKUP, P.G. Modification of Nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells, **Electrochemical Solid State Letters**, v.3, p.529–531, 2000.
60. MIYAKE N., WAINRIGHT, J.S, SAVINEL, R.F., Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content, **Journal of the Electrochemical Society**, v.148, p. A905–A909, 2001.

61. STAITI, P., ARICÓ A.S., BAGLIO V., LUFRANO F, PASSALACQUA E., ANTONUCCI V., Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells, **Solid State Ionics** 145 (2001) 101–107.
62. YANG, C.; SRINIVASAN, S.; ARICÓ, A. S.; CRETI, P.; BAGLIO, V.; ANTONUCCI, V. Composition Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, **Electrochemical Solid State Letters**, v.4, p.A.31-A.34, 2001.
63. TRICOLY, V. Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfate) membranes containing Cs^+ and H^+ cations, **Journal of the Electrochemical Society**, v.145, p.3798-3800, 1998.
64. PU, C.; HUANG, W.; LEY, K.L. SMOTKIN, Methanol impermeable proton conducting composite electrolyte system, **Journal of the Electrochemical Society**, v.142, pL119-L120, 1995.
65. KIM, Y. J.; CHOI, W. C.; WOO, S. I., HONG, W. H. Evaluation of a palladinized Nafion™ for direct methanol fuel cell application, **Electrochimica Acta**, v. 49, p.3227-3234, 2004.
66. CHU, D.; GILMAN, S.; The influence of methanol on O_2 electroreduction at a rotating Pt Disk Electrode in acid electrolyte, **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p. 1770-1773.
67. BITTINS-CATTANEO, B.; WASMUS, S.; LOPEZ-MISHIMA, B.; VIELSTICH, W.; Reduction of oxygen in an acidic methanol oxygen (air) fuel-cell - an *on line* ms study, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.23, p.625-630, 1993.
68. ARICÓ, A. S.; ANTONUCCI, ALDERUCCI, V.; MODICA, E.; A.C.-impedance spectroscopy study of oxygen reduction at Nafion® coated gas-diffusion electrodes in sulfuric-acid - Teflon loading and methanol cross-over effects, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.23, p.1107-1116, 1993.

69. SCHMIDT, T. J; PAULUS, U.A.; GASTEIGER, H.A. ALONSO VANTE, N.; BEHM, R.J; Oxygen reduction on $\text{Ru}_{1.92}\text{Mo}_{0.08}\text{SeO}_4$, Ru/carbon, and Pt/carbon in pure and methanol-containing electrolytes, **Journal of the Electrochemical Society** v.147, p.2620-2624, 2000.
70. BRON, M.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.; HILGENDORFF M.; Carbon supported catalysts for oxygen reduction in acidic media prepared by thermolysis of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, V. 517, p. 84-85, 2001.
71. JIANG, R.; CHU, D. Remarkably active catalysts for the electroreduction of O_2 to H_2O for use in acidic electrolyte containing concentrated methanol, **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, n.12, p.4605-4609, 2000.
72. CONVERT, P.; COUTANCEAU, C.; CLAGUEN, F. LAMY, C. Electrodes modified by electrodeposition of CoTAA complexes as selective oxygen cathodes in a direct methanol fuel cell, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 9, p. 945-952, 2005.
73. MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N., Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, **Surface Science Reports**, v.45, p.121-229, 2002.
74. LAMY, C., LIMA, A., LE RHUN V., COUTANCEAU C., LEGER J.-M, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), **Journal of Power Sources**, v.105, p. 283-296, 2002
75. GASTEIGER H.A., MARKOVIC N.M., ROSS P.N., CAIRNS E. J., Electrooxidation of small organic-molecules on well-characterized Pt-Ru alloys, **Electrochimica Acta**, v.39, p.1825-1832, 1994.
76. YANG H., ALONSO-VANTE N., LEGER J.-M., LAMY C., Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes, **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p.1938-1947, 2004.

77. ANTOLINI, E., SALGADO J. R. C., SANTOS L. G. R. A., GARCIA, G., TICIANELLI E. A., PASTOR, E., GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cell, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, 355-362, 2006.
78. KOFFI, R.C.; COUNTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LÉGER, J.M; LAMY, C., Synthesis, characterization and electrocatalytic behavior of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction, **Electrochimica Acta**, v.50, p. 4117-4127, 2005.
79. BONNEMANN H, BRIJOUX W, BRINKMANN R, FRETZEN R, JOUSSEN T, KOPPLER R, KORALL B, NEITELER P, RICHTER J, Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates, **Journal of Molecular Catalysis**, v.86, p.129-177, 1994.
80. SHUKLA A.K., RAMAN R.K., CHOUDHURY N.A., PRIOLKAR K.R., SARODE P.R., EMURA, SKUMASHIRO R., Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.563, p.181-190, 2004.
81. SALGADO, J.R.C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt-Co alloys as methanol-resistant oxygen reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cell, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.57, p.281-288, 2004.
82. WEST, A. R. WILEY, J. SONS – **Solid State Chemistry and its Applications** New York, Elsevier. 1984. 734p
83. B. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, **Addison-Wesley**, Reading, MA, 1956.
84. PAGANIN, V. A. Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion[®] como eletrólito, **Tese de Doutorado**, IQSC/USP, São Carlos-SP, 2002.

- 85.SOUSA, J. P. I.; LINHARES, S.; NART, F. C. O uso de espectrometrias de massas em eletroquímica. A técnica de DEMS. **Química Nova**, v. 23, p. 384-391, 2000.
- 86.SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J.; Rotating disk electrode measurements on the CO tolerance of a high-surface area Pt/Vulcan carbon fuel cell catalyst, **Journal of the Electrochemical Society**, v.146, p.1296-1304, 1999.
- 87.PAULUS, U. A.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J.; Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode electrode study, **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v.495, p.134-145, 2001.
- 88.BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.
89. PAULUS U.A.; WOKAUM, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; SATAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N; Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts, **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.4181-4191, 2002.
- 90.MAILLARD, F.; MARTIN, M.; GLOUAGUEN, F.; LEGER, J. M.; Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition, **Electrochimica Acta**, v.47, p. 3787-3440, 2002.
- 91.PEREZ, J.; TANAKA, A. A.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating-Disk Electrode, **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p. 431-436, 1994.
- 92.SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; VRACAR, L. J. M.; DAMJONOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum-electrodes, **Electrochimica Acta**, v.269, p.781-793, 1981.

93.REN, X. M; SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A., GOTTESFELD, S. Methanol transport through Nafion[®] membranes - Electro-osmotic drag effects on potential step measurements, **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, p.466-474, 2000.