



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TESE DE DOUTORADO**

**CATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE Pt,  
Sn E Mo PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**HENRIQUE AUGUSTO RODRIGUES FERREIRA**

João Pessoa – PB

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TESE DE DOUTORADO**

**CATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE Pt,  
Sn E Mo PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**HENRIQUE AUGUSTO RODRIGUES FERREIRA**

Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba.

*Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka*

*Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza*

João Pessoa – PB

2010

F383c Ferreira, Henrique Augusto Rodrigues.  
Catalisadores Binários e Ternários à Base de PT, Sn e Mo  
para Aplicações em Células a Combustível/Henrique Augusto  
Rodrigues Ferreira. – João Pessoa, 2010.  
106.f. :il.  
Orientadores: Auro Atsushi Tanaka e Antônio Gouveia de  
Souza  
Tese(Doutorado) – UFPb - CCEN  
1.Catalisador. 2. Célula a Combustível. 3. Metanol.

UFPb/BC

CDU: 542.973(043)

# Catalisadores Binários e Ternários à Base de Pt, Sn e Mo Para Aplicações em Células a Combustível.

Aprovada pela banca examinadora:



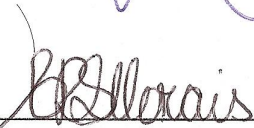
---

Prof. Dr. Auro Atshusi Tanaka  
Orientador/Presidente



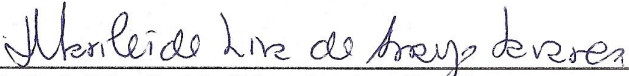
---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
2º. Orientador



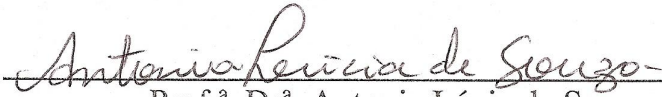
---

Prof.ª Dr.ª Crislene Rodrigues da Silva Morais  
Examinadora



---

Prof.ª Dr.ª Marileide Lira de Araújo Tavares  
Examinadora



---

Prof.ª Dr.ª Antonia Lúcia de Souza  
Examinadora



---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Examinador

*À minha mãe **Maria José Rodrigues Ferreira**,  
que me tem impulsionado na estrada da vida,  
pelo imenso amor e estímulo.*

*Ao meu pai, **Raimundo Nonato Serejo  
Ferreira**, por ter me ensinado a ser honesto e  
viver com dignidade.*

*À minha esposa, **Maria Áurea** e às minhas filhas  
**Juliana e Júlia Cristina**, pelo grande amor,  
carinho e compreensão, fundamentais para que  
eu continuasse essa jornada.*

## **Agradecimentos:**

Agradeço ao **Grandioso Deus**, Ser Supremo e responsável por toda minha dedicação, compreensão e sabedoria.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** vinculado ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba-UFPB, pelo apoio e oportunidade dada para a realização deste trabalho.

**Ao Professor** Dr. Antônio Gouveia de Souza, **pela iniciativa em tornar possível o convênio UFPB-UFMA**, ampliando novas temáticas na pós-graduação em Química em nível de Doutorado e pela valorosa orientação na realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Natalino Salgado**, Reitor da Universidade Federal do Maranhão pelo apoio demonstrado ao ensino, pesquisa e extensão da UFMA.

Ao Prof. Dr. **Auro Atsushi Tanaka**, professor do Curso de Química da UFMA por quem cultivo uma profunda admiração e respeito, o qual dedicou grande parte do seu tempo orientando-me de maneira atenciosa, competente, paciente e determinada em todas as etapas da realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, **Adilson Pereira, Paulo Batalha, Jaldyr Varela, Quésia Guedes** e **Claudia Guerra** pela oportunidade de convivência que tivemos, fortalecendo os laços da amizade, a compreensão e o respeito mútuo, nesta jornada que compartilhamos juntos.

Aos secretários do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB **Marcos Pequeno e Glória**, pela atenção e presteza demonstrada durante todo o tempo de nossa convivência.

À **FAPEMA**, pelo apoio financeiro em forma de bolsa de estudo.

A todas as pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para a conquista deste objetivo, minha eterna gratidão.

*“Nos caminhos da vida, se quisermos ter as bênçãos divinas e Sua graça, que nos protegerão sempre, **Deus** é o nosso guardião e amigo. Por Ele todos os espinhos da profissão, todas as tensões da vida em sociedade e todas as alegrias e tristezas serão compreendidas, resultando paz, saúde e beleza na doação ao próximo.*

**Ramiro Azevedo**

**SUMÁRIO**

<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	p.
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>2</b>
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 <b>Objetivo geral</b>	3
1.1.2 <b>Objetivos específicos</b>	3
1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
1.2.1 <b>Células a combustível</b>	4
1.2.2 <b>Catalisadores</b>	8
1.2.3 <b>Oxidação do metanol</b>	10
1.2.4 <b>Catalisadores de platina e estanho e molibdênio à base de platina</b>	13
1.2.4.1 Platina	13
1.2.4.2 Platina-Estanho	15
1.2.4.3 Platina-Molibdênio	20
1.2.4.4 Ligas ternárias de Platina contendo Estanho Molibdênio	25
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>28</b>
<b>2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>29</b>
2.1 SOLUÇÕES E REAGENTES	29



2.2 TRATAMENTO DO VULCAN XC-72R	30
2.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	30
2.3.1 <b>Método de redução por álcool.</b>	31
2.4 ELETRODOS	31
2.5 EQUIPAMENTOS	33
2.5.1 <b>Potenciostato</b>	33
2.5.2 <b>Bipotenciostato e registrador</b>	34
2.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA	34
2.7 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO	36
2.8 ADSORÇÃO DE CO	38
2.9 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	39
2.9.1 <b>Microscopia eletrônica de transmissão</b>	39
2.9.2 <b>Difração de raios-X</b>	40
2.9.3 <b>Energia dispersiva de raios-X</b>	41
2.9.4 <b>Voltametria cíclica</b>	41
2.9.5 <b>Cronoamperometria</b>	42
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>43</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>44</b>
3.1 TRATAMENTO DO VULCAN XC-72R	44
3.1.1 <b>Caracterização eletroquímica do vulcan XC-72R</b>	44
3.2 CATALISADORES DE PtMo/C.	46
3.2.1 <b>Caracterização físico-química</b>	46
3.2.1.1 Difração de raios-X	46
3.2.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão	49

<b>3.2.2 Caracterização eletroquímica</b>	50
3.2.2.1 Varredura linear do CO	51
3.2.2.2 Voltametria cíclica	52
3.2.2.3 Varredura anódica	53
3.2.2.4 Curvas de polarização	55
<b>3.3 CATALISADORES DE PtSn/C</b>	56
<b>3.3.1 Caracterização físico-química</b>	56
3.3.1.1 Difração de raios X	56
3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão	57
<b>3.3.2 Caracterização eletroquímica</b>	61
3.3.2.1 Varredura linear do CO	61
3.3.2.2 Voltametria cíclica	62
3.3.2.3 Varreduras anódicas	64
3.3.2.4 Cronoamperometria	65
3.3.2.5 Curvas de polarização	66
<b>3.4 CATALISADORES DE PtSnMo/C</b>	67
<b>3.4.1 Caracterização físico-química</b>	67
3.4.1.1 Energia dispersiva de raios X	68
3.4.1.2 Difração de raios-X	68
3.4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão	71
<b>3.4.2 Caracterização eletroquímica</b>	72
3.4.2.1 Varredura linear do CO	72
3.4.2.2 Voltametria cíclica	75
3.4.2.3 Varreduras anódicas	76

3.4.2.4 Cronoamperometria	77
3.4.2.5 Curvas de polarização	78
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>80</b>
<b>4 CONCLUSÕES</b>	<b>81</b>
4.1 PERSPECTIVAS FUTURAS	82
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>83</b>
<b>5.REFERÊNCIAS</b>	<b>84</b>

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

A	Ampere
CO <sub>ads</sub>	Monóxido de Carbono Adsorvido
CFC	Cúbica de Face Centrada
CV	Carbono Vítreo
DAFC	Células a Combustível de Álcool Direto
DEMS	Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto
DRX	Difração de raios X
EDX	Energia Dispersiva de raios X
EG	Etileno Glicol
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
METAR	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
Pt/C	Platina suportada
PEMFC	Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons
VC	Voltametria Cíclica
V	Volts
VLV	Varreduras Lineares Voltamétricas
XPS	Espectroscopia Foto Eletrônica de Raios-X,

## LISTA DE FIGURAS

	p.
<b>Figura 1.1</b> Configuração básica de uma célula a combustível. Fonte: pesquisa direta (2010).....	5
<b>Figura 1.2</b> Esquema da célula a combustível de metanol direto.....	7
<b>Figura 2.1</b> Esquema da haste do eletrodo de Carbono vítreo. Fonte: pesquisa direta (2010).....	32
<b>Figura 2.2</b> Potenciostato PAR modelo 263A acoplado a um Microcomputador pesquisa. Fonte: pesquisa direta (2010).....	33
<b>Figura 2.3</b> Bipotenciostato AFRDE5 e registrador 720M-30-XY. Fonte: pesquisa direta (2010) .....	34
<b>Figura 2.4</b> Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas em soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Onde: (Pt); a) capilar de Luggin; b) placa porosa de vidro sinterizado; c) tampas de Teflon; d) Eletrodo de trabalho; e) Eletrodo de referência (ERH); f) Eletrodo Auxiliar. Fonte: pesquisa direta (2010).....	35
<b>Figura 2.5</b> Diagrama esquemático da célula Eletroquímica para oxidação do metanol. Fonte: pesquisa direta (2010).....	36
<b>Figura 2.6</b> Diagrama de adsorção dos catalisadores. Fonte: pesquisa direta (2010).....	37
<b>Figura 3.1</b> Voltamograma do eletrodo de carbono: a) sem trata- mento b) com tratamento, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).....	45
<b>Figura 3.2</b> Difractogramas de raios-X (DRX) dos eletrodos Pt/C e da série PtMo/C.....	47
<b>Figura 3.3</b> Micrografia dos catalisadores Pt/C, e PtMo/C, com seus histogramas.....	50
<b>Figura 3.4</b> Varredura linear para os eletrodos Pt/C, e da série	

PtMo/C em solução aquosa de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , após saturação com CO a $T = 27^\circ\text{C}$ em $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	51
<b>Figura 3.5</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ , $\text{Pt}_2\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Mo}_1/\text{C}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $T = 27^\circ\text{C}$ em de $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	53
<b>Figura 3.6</b> Varredura anódica dos eletrodos de Pt/C e da série $\text{PtMo}/\text{C}$ , em solução de ME em $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	54
<b>Figura 3.7</b> Curvas de polarização provenientes das cronoamperometrias.....	55
<b>Figura 3.8</b> Difratomogramas de raios-X (DRX) dos eletrodos Pt/C e da série PtSn/C.....	57
<b>Figura 3.9</b> Micrografia dos catalisadores Pt/C, e da série $\text{PtSn}/\text{C}$ , com seus histogramas.....	59
<b>Figura 3.10</b> Varredura linear para os eletrodos Pt/C, e da série $\text{PtSn}/\text{C}$ , em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , após saturação com CO a $T = 27^\circ\text{C}$ em $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	62
<b>Figura 3.11</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ , $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ , em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $T = 27^\circ\text{C}$ em $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	64
<b>Figura 3.12</b> Varredura anódica da eletrooxidação do ME $0,5 \text{ mol}$ $\text{L}^{-1}$ , sobre os eletrodos de Pt/C, $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ , $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ , a $T = 27^\circ\text{C}$ , em $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	65
<b>Figura 3.13</b> Cronoamperogramas sobre eletrodos de Pt/C, $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ , $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ , em 3600seg, $T=27^\circ\text{C}$ com potencial fixo de $0.6\text{V}$ .....	66
<b>Figura 3.14</b> Curvas de polarização provenientes das cronoamperometrias.....	67
<b>Figura 3.15</b> Espectro de EDX de catalisador PtSnMo/C, disperso em carbono de alta área superficial.....	68
<b>Figura 3.16</b> Difratomogramas de raios-X (DRX) dos eletrodos à base de Pt.....	70
<b>Figura 3.17</b> Micrografias dos catalisadores $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ , e	

Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C e seus histogramas.....	72
<b>Figura 3.18</b> Varredura linear para os eletrodos Pt/C, e da série PtSn/C em solução aquosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , após saturação com CO a T = 27°C em 20 mV s <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 3.19</b> Potenciais de pico de oxidação de CO sobre as superfícies dos catalisadores Pt/C, Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C e Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C.....	75
<b>Figura 3.20</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C e Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C, em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> a T = 27°C em 20 mV s <sup>-1</sup> .....	76
<b>Figura 3.21</b> Varredura anódica da eletrooxidação do ME 0,5 mol L <sup>-1</sup> sobre os eletrodos de Pt/C, Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C e Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C, a T = 27°C, em 20 mV s <sup>-1</sup> .....	77
<b>Figura 3.22</b> Cronoamperogramas sobre eletrodos de Pt/C, Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C e Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C, em 3600seg, T = 27°C, com potencial fixo de 0.6V.....	78
<b>Figura 3.23</b> Curvas de polarização provenientes das cronoamperometria.....	79

**LISTA DE TABELAS**

	p.
Tabela 3.1 Parâmetro de rede, tamanho do cristalito, área catalítica, potencial inicial e potencial de pico.....	49
Tabela 3.2 Parâmetro de rede, tamanho do cristalino, diâmetro médio das partículas, potencial inicial.....	60
Tabela 3.3. Parâmetro de rede, tamanho dos cristalitos, diâmetro das partículas, área catalítica, potencial inicial e potencial de pico.....	71



**Título:** CATALISADORES BINÁRIOS E TERNÁRIOS À BASE DE Pt, Sn E Mo, PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

**Autor:** Henrique Augusto Rodrigues Ferreira

**Orientadores:** Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka  
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

**Palavras-chave:** Célula a combustível, Metanol, Catalisador.

## RESUMO

Os catalisadores suportados das séries PtMo/C, PtSn/C e PtSnMo/C foram preparados pelo método de redução de álcool e caracterizados com técnicas de Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Difração de raios-X (DRX), Energia Dispersiva de raios-X (EDX), Varredura linear do CO, Voltametria Cíclica (VC), Varredura anódica e Cronoamperometria. Os resultados mostraram que na região de baixos potenciais com interesse para aplicação em célula a combustível, os eletrocatalisadores bimetálicos e tri-metálicos apresentaram um desempenho superior ao eletrocatalisador Pt/C; entretanto, foi o catalisador ternário o que se destacou como mais efetivo em baixos potenciais, na oxidação direta de metanol. Por fim, conclui-se que o catalisador PtSnMo/C, na proporção utilizada neste estudo, apresentou uma atividade catalítica satisfatória na oxidação do metanol, demonstrando ser apropriado para o uso em células a combustível.

**Title:** BINARY AND TERNARY CATALYTIC BASED Pt, Sn AND Mo, FOR FUEL CELLS APPLICATIONS.

**Author:** Henrique Augusto Rodrigues Ferreira

**Advisors:** Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka  
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

**KEY-WORDS:** Fuel cell, Methanol, Catalysts.

### **ABSTRACT**

The supported catalysts from series PtMo/C PtSn/C and PtSnMo/C were prepared by the reduction of alcohol and characterized with the techniques of transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX), scanning linear deposition of CO, cyclic voltammetry, chronoamperometry and anodic scans, respectively. The results showed that in the region of low potential with interest for application in fuel cell, the electrocatalysts containing second and third metal, had a higher catalytic activity than the electrocatalyst Pt/C; but were the ternary catalyst which presented higher activity at low potentials in the direct oxidation of methanol. Finally, the conclusion is that the catalyst PtSnMo/C at the rate used in this study, had a satisfactory catalytic activity in methanol oxidation, thus demonstrating to be appropriate for use in fuel cells.

# *CAPÍTULO 1*

## **1 INTRODUÇÃO**

O estudo de catalisadores binários e ternários tem evoluído constantemente, o que é motivado pela ampla utilidade dos mesmos nas mais diferentes áreas de aplicação tecnológica, o que lhes outorga uma importância considerável. Todavia, apesar dos avanços técnicos e científicos, a confecção de catalisadores cada vez mais eficazes e econômicos, através do emprego de diferentes metais para composição de novas ligas, ainda torna-se necessário trabalhos que se proponham a pesquisar novas combinações entre metais com o propósito de substituir a geração de energia proveniente de combustíveis fósseis que são os grandes causadores de poluição ambiental SPINACÉ, et al. (2004).

Neste contexto, as avaliações de catalisadores binários e ternários à base de Estanho e Molibdênio para aplicações em células a combustível ganham uma importância peculiar por representar um importante campo a ser investigado em trabalhos envolvendo geração de energia, porém, é necessário que as técnicas de análises químicas desses catalisadores sejam aperfeiçoadas ou, até mesmo, que novas técnicas sejam testadas para uma melhor caracterização de seus componentes juntamente com a função de cada metal constituinte da liga.

Nesta pesquisa, algumas técnicas eletroquímicas foram aplicadas como a Voltametria Cíclica e a Cronoamperometria, além de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de raios X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX) na caracterização dos catalisadores à base de Platina contendo Molibdênio e Estanho.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Foi propósito desta pesquisa, avaliar as atividades eletrocatalíticas de catalisadores binários e ternários à base de Pt suportados por carbono, Pt/C, PtSn/C, PtMo/C e PtSnMo/C, frente às reações de eletrooxidação de metanol e redução de monóxido de carbono (CO), em meio ácido.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os catalisadores Pt/C, PtSn/C, PtMo/C e PtSnMo/C, suportados por carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, pelo método de redução de álcool;
- Caracterizar os catalisadores Pt/C, PtSn/C, PtMo/C e PtSnMo/C, através dos métodos de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Investigar as propriedades eletrocatalíticas dos catalisadores Pt/C, PtSn/C, PtMo/C e PtSnMo/C, na presença e ausência de metanol, com as técnicas eletroquímicas de Varredura linear da deposição de CO, Voltametria Cíclica (VC), Varreduras anódicas e Cronoamperometrias, em soluções aquosas ácidas.

## 1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.2.1 Células a combustível

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química de diversos combustíveis diretamente em energia elétrica. Apresentam-se como uma alternativa viável e promissora aos combustíveis fósseis na conversão de energia química em elétrica, de forma limpa e eficiente, através da utilização de componentes abundantes na natureza, como oxigênio e o hidrogênio GÖTZ e WENDT et al. (1998) e SPINACÉ, et al. (2004), transformando-os em água. Por esta razão, estes tipos de células têm sido considerados viáveis para uso em veículos elétricos e plataformas estáticas. Os grandes fabricantes de automóveis estão interessados no desenvolvimento de veículos elétricos movidos a células a combustível, nos grandes centros urbanos, com o intuito de reduzir a poluição atmosférica a qual já atingiu níveis altíssimos, tornando-se nociva para a saúde, sendo ainda responsável por fenômenos atmosféricos indesejáveis, tais como o efeito estufa e as chuvas ácidas GONZALEZ, E. (2000) e WENDT, H. et al. (2000). As células a combustível funcionam como baterias, mas, diferente destas, elas não precisam ser recarregadas, e além de durar mais, os subprodutos da reação é somente a água e uma pequena quantidade de dióxido de carbono LAMY, C. et al. (2002).

Entre as células a combustível de baixa temperatura, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo, Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC), alimentadas com hidrogênio HOGARTH, M. e RALPH, R. (2002) e SALGADO J. e GONZALEZ, E. (2003), iniciando suas operações à temperatura ambiente com elevada densidade de potência.

Conforme ilustrado no esquema da Figura 1.1, na sua configuração básica, uma célula a combustível contém uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio, produz apenas água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada, produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador GONZALEZ, E. (2000).

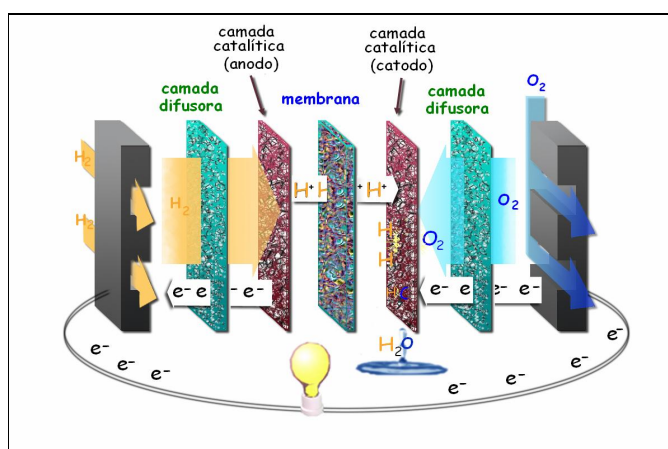
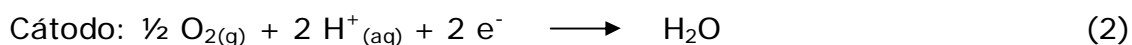
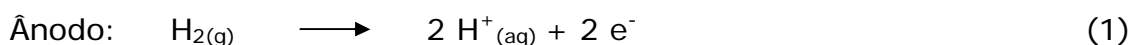


Figura 1.1. Configuração básica de uma célula a combustível. Fonte: Pesquisa direta (2010).

Nesta célula, o gás hidrogênio ( $H_2$ ) sob pressão entra em contato com material catalisador e se divide em 2 íons  $H^+$  e libera 2 elétrons conforme pode ser observado na Equação (1). Os elétrons são levados através do ânodo, percorrem seu caminho através do circuito externo, realizando trabalho, e retornam para o outro lado da célula, o cátodo. Por sua vez, os prótons produzidos na reação anódica são transportados do ânodo para o cátodo através do eletrólito no centro da célula. Enquanto

isso, no lado do catodo da célula, o gás oxigênio (O<sub>2</sub>) está sendo forçado através do catalisador e acaba formando dois átomos de oxigênio. Cada um desses átomos tem uma forte carga negativa que atrai dois íons de H<sup>+</sup>, Equação (2), os quais se combinam com um átomo de oxigênio e com dois dos elétrons do circuito externo, para então formar uma molécula de água (H<sub>2</sub>O).



O uso de hidrogênio como combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, tais como a compressão, o armazenamento, a distribuição, a elevada pureza do hidrogênio para não contaminar o catalisador e, finalmente, os problemas e os custos associados ao transporte e distribuição. Todos esses cuidados requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis. Para LAMY, C. et al.(2002), o metanol apresenta muitas vantagens em relação ao hidrogênio, pela alta solubilidade em eletrólitos aquosos, por ser um combustível líquido de baixo custo, com facilidade de produção, transporte e armazenamento e também ainda possuir uma alta densidade de energia (6kWh/kg) comparado à gasolina (10-11 kWh/kg).

A partir desta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos, dentre eles se destaca o metanol, que já é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C bem ativos, IWASITA, T. (2002), OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003). Assim, os geradores que utilizam álcoois diretamente como combustíveis, as Células a Combustível



de Álcool Direto, (DAFC), vem despertando bastante interesse, pois apresentam vantagens como, por exemplo, a baixa emissão de poluentes e a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos, LAMY, C. et al.(2002) e DILLON, R. et al. (2004). O sistema operando somente com metanol é chamado de Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC), SUNDMACHER, et al. (2001) e SCHULTZ, T., cujo princípio de funcionamento é mostrado na Fig.1.2. Quando é inserida uma solução de metanol, líquida ou na forma de vapor, na superfície do catalisador, no pólo negativo (anodo), os elétrons são liberados das moléculas para que sejam usados no circuito externo. Enquanto isso, no pólo positivo (catodo), é inserido o oxigênio na superfície do catalisador que recebe os elétrons do circuito externo transformando os íons provenientes da membrana trocadora de prótons, os quais se combinam com o oxigênio para formar água e uma pequena quantidade de dióxido de carbono LAMY, C. et al.(2002).

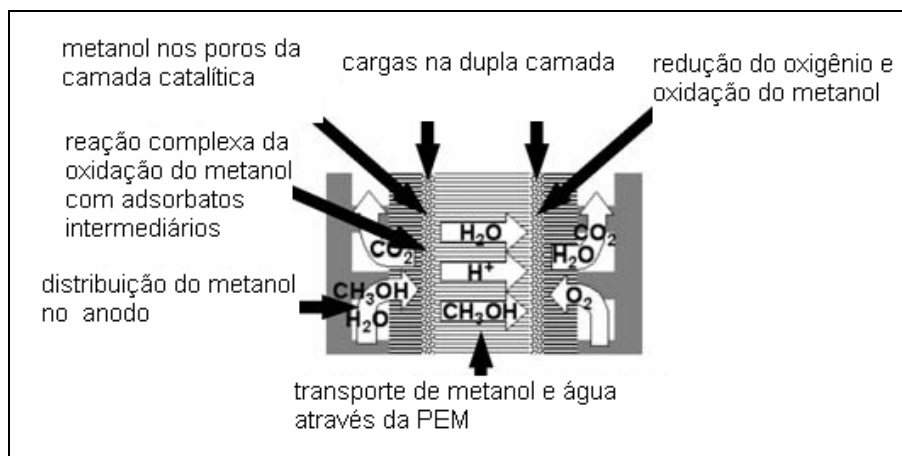


Figura 1.2. Esquema da célula a combustível de metanol direto. Fonte: SCHULTZ, T. et al. (2007).

Na prática, estas baterias são formadas por diversas unidades eletricamente conectadas para construir módulos com capacidade

operacional, mostrando assim, algumas vantagens como a elevada densidade de potência de saída, convertendo mais do que 90% da energia contida no combustível em energia elétrica e calor, em comparação com os motores de combustão interna, SHARON, C. et al. (2002). Outra vantagem que também merece bastante atenção são as emissões de poluentes das células a combustível, principalmente o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que é dez vezes menor do que os limites citados nas normas ambientais mais rígidas. Este nível de desenvolvimento de células a combustível é devido, em parte, ao advento do uso dos eletrodos do tipo difusão a gás que permite a utilização de uma quantidade muito reduzida de platina ou ligas de platina, na forma de nanopartículas, suportadas em carbono poroso SPINACÉ, E. et al. (2004), tornando possível que a máxima área superficial catalítica seja exposta ao combustível.

### 1.2.2 Catalisadores

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve, dentre os quais se destaca a platina (Pt), que por ser eficiente, é o mais pesquisado atualmente nas reações de oxidação e redução envolvendo células a combustíveis dos tipos PEMFC. Por outro lado, preocupações com o alto custo da platina e o comprometimento das reservas para produção em alta escala, limitam sua utilização. Além disso, no processo de oxidação de álcoois ocorre a formação de intermediários como o monóxido de carbono (CO), que é fortemente adsorvido na superfície da platina e reduz, consideravelmente, o desempenho eletrocatalítico. Assim, tem sido intensa a busca de catalisadores alternativos à platina tolerantes à presença de CO e com capacidade de promover a eletrooxidação completa do álcool a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), OLIVEIRA NETO A. et al. (2003),

SANTIAGO, E. et al. (2003), ORDONEZ, L. et al. (2007) e RUSSEL, A. et al. (2007).

Para células DMFC, os eletrodos são confeccionados a partir de catalisadores dispersos sobre suportes condutores de alta área superficial. Assim, a preparação de catalisadores tem sido um dos principais objetos das pesquisas na área, tanto no sentido de melhorar as suas propriedades eletrocatalíticas quanto de manter estabilidades aceitáveis por longos períodos de operação.

Tem sido reportado na literatura que a oxidação de álcoois na platina (Pt) dispersa sobre Vulcan XC-72R é fortemente inibida pela adsorção de monóxido de carbono (CO)<sub>ad</sub>, um intermediário reacional formado nas etapas iniciais do processo e considerado um “veneno catalítico” WANG, K. et al. (1996). Para contornar este problema e promover a oxidação completa do álcool a CO<sub>2</sub>, a adição de um segundo metal tem sido proposta. Desse modo, desde o início dos anos 70, ligas metálicas à base de Pt, como PtRu, PtSn, PtCo, PtCr, PtRh, PtMo, PtIr, etc. têm sido sugeridas como catalisadores mais tolerantes ao CO e mais eficientes para a eletrooxidação completa em soluções aquosas ácidas CLEGHORN, S. et al. (1997). Interesse particular tem sido focado no desenvolvimento de novos materiais para produção de anodos de células a combustível para veículos elétricos.

O efeito benéfico de um segundo metal associado à Pt para promover a oxidação completa do metanol em soluções aquosas é bem conhecido e tem sido muito considerado no desenvolvimento de novos catalisadores para células a combustível. Todavia, muitos aspectos relativos ao aumento desta atividade catalítica, especialmente os relacionados com o mecanismo em escala atômica, ainda não são bem entendidos. Mais recentemente, destaca-se o desenvolvimento de nanocatalisadores multicomponentes, suportados em carbono de alta área superficial com resistência a envenenamentos GURAU, B. et al. (1998).

Um mecanismo bifuncional tem sido considerado para explicar este efeito benéfico MARKOVIC, N. et al. (1995).

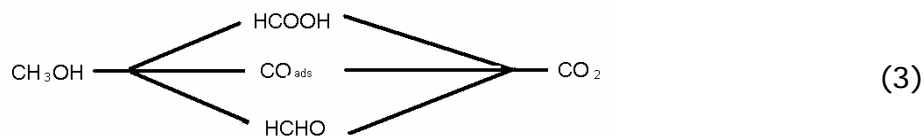
Progressos obtidos na compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações de oxidação de metanol, bem como na proposição de novos catalisadores, enfatizam a utilização de ligas plurimetálicas para a oxidação do álcool ZHOU, W. et al. (2004), ZHAOLIN L., et al. (2006), PLANES, G. et al. (2007) e COUTANCEAU, C. et al. (2008). Assim, diferentes métodos de preparação de catalisadores suportados, têm sido divulgados, GÖTZ, M. e WENDT, H. (1998), LI, W. et al. (2002), SALGADO, J. e GONZALEZ, E. (2003), OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003) e SPINACÉ, E. et al. (2004), dentre os quais pode ser citado o da redução por álcool que foi desenvolvido por TOSHIMA, N. e YONEZAWA, T. (1998), para preparar dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho de distribuição bem uniforme. O referido método apresenta ainda as seguintes vantagens: i) o procedimento é muito simples e reprodutível; ii) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas; iii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos; iv) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e são bastante estáveis, SPINACÉ, E. et al. (2004).

### 1.2.3 Oxidação do metanol

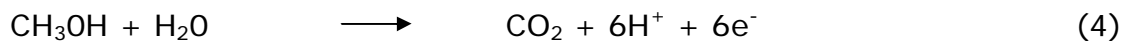
A reação de oxidação do metanol desperta interesse em relação à sua aplicação tecnológica, e tem sido objeto de estudo de diversos autores, LAMY, C. et al. (2002), IWASITA, T. (2002), BATISTA, E. et al. (2004) e ORDONEZ, L. et al. (2005). Apesar do entendimento do

mecanismo da reação e da certeza da presença de diversos intermediários no resultado da oxidação do metanol ser um consenso entre os pesquisadores, o mecanismo pelo qual a oxidação ocorre ainda é um fato não totalmente esclarecido, OLIVEIRA NETO, A. et al (2003). Com isso, uma classe muito restrita de compostos em meio ácido são sensíveis e estáveis à oxidação do metanol, dentre os quais se destacam a Pt e ligas à base de Pt, que permitem além da eletrosorção de moléculas de metanol, o ataque do oxigênio aos intermediários transformando-os em  $\text{CO}_2$ , (Eq. 3).

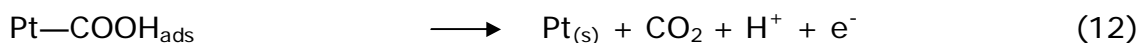
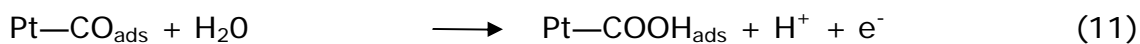
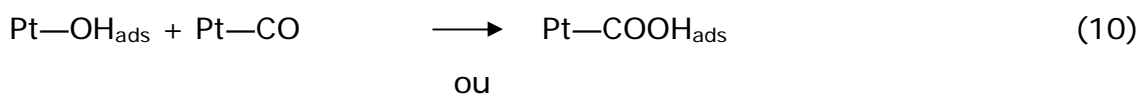
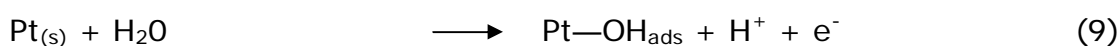
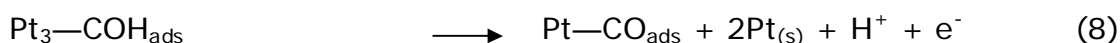
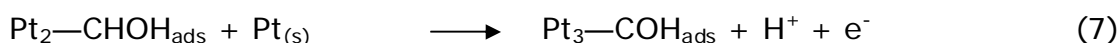
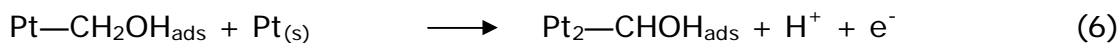
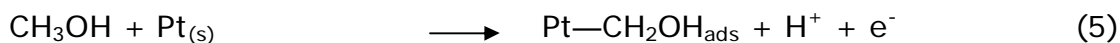
À temperatura ambiente, o metanol pode ser adsorvido ou dissociado pela Pt. Sua oxidação, por sua vez, se apresenta como um mecanismo bem conhecido e sujeito a caminhos paralelos IWASITA, T., (2002), BATISTA, E. et al. (2004) e PLANES, G. et al. (2007).



Nestes caminhos, os intermediários dependem de catalisadores capazes de dissociar a ligação C-H e facilitar a eliminação dos resíduos com o oxigênio contaminante, para formação de  $\text{CO}_2$ , HAMNETT, A. (1997) e IWASITA, T. (2002). Assim, a oxidação do metanol a  $\text{CO}_2$ , ocorre através da equação global (Eq. 4), HAMNETT, A. (1997) e ORDONEZ, L. et al. (2005).



A oxidação do metanol ocorre segundo alguns autores em várias etapas, provavelmente, formando diferentes espécies, HAMNETT, A. (1997) e OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003).



Nas Equações (5-7) o metanol e a água encontram-se nos estados de eletrosorção, processo este semelhante ao da desidrogenação, HAMNETT, A. (1997) e HOGARTH, B. e RALPH, T. (2002), enquanto que nas outras reações ocorre transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície, HAMNETT, A. (1997). Além disso, alguns aspectos segundo OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003) são relevantes na oxidação do metanol, a saber: a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios de Pt favorecidos energeticamente na superfície do eletrodo; o ataque da água sobre a molécula de CO; e por fim, a perda seqüencial dos prótons que dá origem a uma variedade de intermediários.

A presença de intermediários fortemente adsorvidos sobre o catalisador faz com que haja uma diminuição de sítios ativos para a

oxidação de novas moléculas do álcool, diminuindo a eficiência do processo em potenciais de interesse prático. Portanto, para aplicação comercial é importante que os catalisadores sejam tolerantes às espécies intermediárias. Bons rendimentos têm sido obtidos combinando a Pt com outros metais como rutênio (Ru), estanho (Sn) e molibdênio (Mo), GÖTZ, M. e WENDT, H. (1998). No caso específico do Molibdênio, a eletrodissociação da água para produzir grupos superficiais de OH<sup>-</sup> ocorre em potenciais menores do que apenas com a Pt. Estes grupos de OH<sup>-</sup> contribuem para a oxidação de espécies orgânicas adsorvidas em sítios adjacentes de platina para CO<sub>2</sub>, cujo mecanismo é denominado de efeito catalítico duplo. Tem ainda sido sugerido que a presença do segundo metal pode quebrar a ligação Pt-CO, resultando em uma maior tolerância do catalisador à contaminação do CO, ORDONEZ, L. et al. (2007).

#### 1.2.4 Catalisadores de Platina e Estanho e Molibdênio à base de platina.

Citações das atividades catalíticas de catalisadores em soluções contendo compostos orgânicos.

##### 1.2.4.1 Platina

GOJKOVIC, S. e VIDAKOVIC, T. (2001) investigaram a oxidação do metanol usando os seguintes eletrodos de Pt: platina lisa, platina coberta com um filme de Nafion e platina suportada em carbono de alta área. Os eletrocatalisadores dispersos que foram utilizados neste estudo foram de platina suportada em carbono de alta área, preparados pela E-

Tek, com diferentes cargas de platina: (5.12, 11.1, 19.7, e 38.6% de massa de Pt sobre Black Pearls (BP), 9.97% de massa de Pt sobre o XC-72 e 9.10% de massa de Pt sobre Shawinigan Acetylene Black (SAB)). A reação foi conduzida usando varredura de potencial linear lento. Os resultados mostraram que nenhuma corrente no potencial encontrou um valor de estado estacionário dentro de 5 minutos. Os autores verificaram que a taxa da reação foi reduzida pela presença do filme de Nafion no eletrodo e que a densidade de corrente na interface Pt/Nafion é de aproximadamente 60% da densidade de corrente na Platina sem cobertura, cujo fato é atribuído ao bloqueio dos sítios ativos pelo Nafion. Destacaram ainda que a atividade específica da Platina suportada é ligeiramente dependente da carga de platina do catalisador com um plano máximo em cerca de 20% de Pt. Finalizando, eles acrescentaram que foi observado uma influência do tipo de carbono do suporte, e que a oxidação do metanol é duas ou três vezes mais rápida no catalisador de Pt/SAB do que na Pt/BP e Pt/XC-72.

SALGADO, J. e GONZALEZ, E. (2003) relacionaram a eletroatividade dos eletrocatalisadores de Pt/C, suportada em carbono de alta área superficial, preparados pelos métodos de: Ácido Fórmico (MAF), Watanabe e col. (MW), Borohidreto (MB), Shukla e col. (MS), tendo como padrão o catalisador Pt/C comercial (E-TEK), para Reações de Redução de Oxigênio (RRO) em célula a combustível alimentada com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Os eletrodos foram caracterizados por Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de transmissão (MET), Voltametria Cíclica (VC) e Curvas de CP, preparados por diferentes métodos. Os resultados mostraram que a atividade catalítica está correlacionada com a morfologia e o diâmetro médio das partículas de Pt/C. Os autores concluíram que o tamanho médio das partículas e a dispersão no suporte de carbono afetam a atividade catalítica para RRO em PEMFC alimentadas com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e que os melhores desempenhos foram encontrados para os materiais preparados pelo MAF, MW e MB, comparados ao material padrão E-TEK.



#### 1.2.4.2 Platina-Estanho

WANG, K. et al. (1996) avaliaram a eletrooxidação do metanol e monóxido de carbono em ligas de Pt-Sn em comparação à Pt-Ru. Segundo os autores a superfície do Pt<sub>3</sub>Sn é efetiva para a eletrooxidação do CO, mas não para a oxidação do metanol. Foi observado um pequeno ganho na oxidação do metanol na superfície da Pt<sub>3</sub>Sn ao longo da varredura do potencial, mas este ganho ainda se apresentou menor do que o observado para a liga de Pt-Ru. Todavia, a liga de Pt<sub>3</sub>Sn mostrou-se muito ativa para a oxidação do monóxido de carbono (CO) dissolvido, com um potencial inicial de aproximadamente 300 mV mais baixo comparada à superfície mais ativa da liga de Pt-Ru, e mais de 500 mV menor do que a platina policristalina. Concluíram que os resultados aparentemente controversos podem ser explicados em termos de um único estado de CO<sub>ads</sub> na superfície, o qual é formado apenas em altas coberturas pela adsorção direta do CO<sub>ads</sub> e não pela desidrogenação do metanol, uma vez que múltiplos sítios de Pt necessários para desidrogenar o metanol são bloqueados pelo CO<sub>ad</sub> em baixa cobertura.

Posteriormente, MORIMOTO Y. e YEAGER, E. (1998) investigaram a oxidação do CO sobre os eletrodos de Pt lisa, Pt-Ru, Pt-Sn e Pt-Ru-Sn, obtidos com o método de eletrodeposição, caracterizados através de espectroscopia no infravermelho e voltametria cíclica, com uma variação de potencial de 0,0 a 1,5 V. Utilizando-se a voltametria cíclica, observaram que o eletrodo de Pt-Ru apresentou somente um pico, equivalente a uma única posição de adsorção de CO, enquanto que os demais eletrodos apresentaram, além da oxidação da adsorção linear característica da Pt, uma segunda adsorção do CO, em ponte, que foi confirmada com a espectroscopia no infravermelho. Segundo os autores, a adição do estanho afeta muito mais a espécie adsorvida em ponte do que a linear, cujo comportamento é mostrado com a presença de um pequeno pré-pico para o catalisador PtSn com relação à platina lisa, cujo efeito,

conforme concluíram os autores, é dependente da morfologia superficial e da eficácia da acomodação do estanho sobre o carbono.

ZHOU, W. et al. (2004) realizaram comparações dos desempenhos de células a combustível de baixa temperatura de álcool direto com diferentes catalisadores anódicos. Células a combustível de polímero de membrana eletrólito alimentadas por metanol ou etanol foram avaliadas empregando catalisadores anodo de Pt, PtSn e PtRu suportados em carbono, respectivamente. Os resultados mostraram que todos os catalisadores apresentaram tamanhos similares de partículas nanométricas e nenhum sinal de reflexão para o Ru e Sn ou seus óxidos foi observado nos padrões de espectroscopia de Raios-X. O catalisador à base de Pt/C não se mostrou efetivo para ambas as células a combustível, tanto a de metanol quanto a de etanol direto, mesmo na presença de uma alta camada de platina no anodo. Em contrapartida, a adição dos metais Sn e Ru ao catalisador melhorou, consideravelmente, o desempenho da célula unitária no processo de eletrooxidação do metanol e etanol. Concluíram que a célula unitária adotando o PtSn como anodo catalisador exibe uma alta densidade de energia do pico, sempre que for alimentada diretamente por metanol ou etanol.

OLMATI, F. et al. (2005) estudaram a eletrooxidação do metanol sobre o eletrodo de Pt-Sn obtido através da redução dos precursores Pt e Sn com ácido fórmico, comparando com o eletrocatalisador Pt/C e Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> E-TEK, avaliados através das técnicas de análise de EDX, difratogramas de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica. Na avaliação de raios-X encontraram valores proporcionais dos metais Pt<sub>77</sub>Sn<sub>23</sub> muito próximos dos nominais para o catalisador Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub>. A adição do Sn à liga provocou um aumento nos valores dos parâmetros de rede da ligação Pt-Sn, ou seja, o aumento na conversão do estanho para o estado ligado, apresentando um grau de ligação tão elevado quanto os catalisadores comerciais. Segundo os autores, a presença do Sn provocou nos catalisadores uma diminuição nas correntes de oxidação do CO, com

um alargamento do pico comportando-se ao contrário da Pt/C, que apresentou um pico com alta intensidade de corrente e uma variação estreita de potencial na corrente de resposta. Segundo os autores, isto ocorre devido o estanho adsorver o OH em potencias mais baixos que a Pt, favorecendo a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$  fracamente adsorvido sobre o sítio de Pt. Por outro lado, eles afirmaram ainda que a liga Pt-Sn não tem uma eficiência na desidrogenação do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , comparada com a Pt. Com o aumento do consumo de metanol com uma alta densidade de corrente, a adsorção/desidrogenação do metanol torna-se um fator determinante na velocidade de oxidação do metanol, sendo que este fato foi alcançado pelo catalisador  $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}$ , com baixos valores de potencial, tornando-se mais eficiente. Com relação à atividade de área, o valor máximo de densidade de corrente foi o da  $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}$ , obtido pelo método de ácido fórmico, o que segundo os pesquisadores, ocorreu devido a contribuição do estanho no aumento do grau de ligação e tamanho das partículas. Finalmente, concluíram seu estudo afirmando que dois fatores contribuem para o melhor desempenho das células de metanol direto, que é um grau moderado de ligação e a operação da célula em baixas densidades de corrente.

Posteriormente, JIANG, L. et al. (2005) estudaram a estrutura e composição química de eletrocatalisadores de Pt-Sn para a oxidação de etanol. Partículas da liga de PtSn e  $\text{PtSnO}_x$  suportadas em carbono na proporção de 3:1, foram preparadas pelo método de poliol modificado. Para caracterizar a composição, tamanho, distribuição e morfologia das partículas de PtSn foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) e difrações de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que ambos catalisadores apresentaram quatro picos de difração de Pt nas posições de difração correspondentes, enquanto que apareceram picos de difração do  $\text{SnO}_2$  em torno de  $34^\circ$  e  $52^\circ$  para o PtSn-1. O PtSn-1 teve uma média de tamanho de partícula em torno de 2.1 nm e o PtSn-2 apresentou um tamanho de partícula

ligeiramente maior em torno de 2.6 nm, calculados pela fórmula de Scherrer. Ainda de acordo com os resultados, as análises de difrações de raios X mostraram que o parâmetro de rede constante da Pt na liga de PtSn foi dilatado, proeminentemente, devido à penetração dos átomos de Sn na rede cristalina. Por outro lado, nas nanopartículas de PtSnO<sub>x</sub>, a rede constante de Pt apresentou apenas uma ligeira alteração. Os resultados da micrografia de METAR da liga de PtSn revelaram que o espaçamento do plano Pt (1,1,1) se estendeu para 0.234 nm partindo do original 0.226 nm e que todas as partículas estudadas dos dois catalisadores representaram composições uniformes de PtSn, muito próximas da nominal.

LIU, Z. et al. (2006) avaliaram a eletrooxidação do metanol sobre o eletrodo de Pt-Sn obtidos através do processo de aquecimento da solução de etileno glicol (EG) com sais de Pt e Sn, utilizando microondas, avaliados através das técnicas de análise de Difração de Raios-X, (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia Foto Eletrônica de Raios-X, (XPS) e Voltametria Cíclica (VC). Os catalisadores apresentaram partículas com diâmetros similares, entre as técnicas de MET e DRX. A adição do estanho à Pt provocou um aumento nos parâmetros de rede deslocando o pico de reflexão para uma posição inferior ao da platina policristalina com fase de Face Cúbica Centrada (FCC). Utilizando o XPS, os autores identificaram a presença das espécies Pt (IV), estanho elementar (Sn) e Sn(IV), na superfície do eletrodo. Afirmaram que a adição do estanho melhorou a remoção do Monóxido de Carbono Adsorvido (CO<sub>ads</sub>), sobre a superfície da Pt durante a eletrooxidação do metanol. Por outro lado, o excesso de SnO<sub>2</sub> na superfície do eletrodo pode provocar um decréscimo na condutividade eletrônica no anodo, devido à pobre condutividade eletrônica deste óxido. Os catalisadores bimetálicos foram também os mais resistentes à contaminação do CO em operações contínuas de oxidação de metanol. Concluíram que dados preliminares de uma célula de teste DMFC usando a

liga de PtSn, suportada em carbono Vulcan como catalisador anodo mostrou um alto poder de densidade.

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006) pesquisaram os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C que foram preparados pelo método da redução por álcool e caracterizados pelas técnicas de EDX, difração de raios X e voltametria cíclica. A eletrooxidação direta de etanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Na região de interesse para aplicações em células a combustível a etanol direto (0,3 a 0,4 V) os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C se mostraram mais ativos que os eletrocatalisadores PtRh/C, demonstrando, assim, uma efetividade no método aplicado. Em acréscimo, destaca-se que nos difratogramas de raios-X dos catalisadores estudados foi possível identificar a estrutura típica cúbica de face centrada da platina e ligas de platina, assim como a presença de uma fase SnO<sub>2</sub> para o catalisador contendo estanho. Os autores verificaram ainda que o eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 50:50 apresentou um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn (90:10), indicando que são necessários maiores teores de estanho no eletrocatalisador para que se observe melhores valores de corrente na faixa de potencial de interesse. Por outro lado, as atividades dos eletrocatalisadores PtSn/C em função da razão atômica Pt:Sn parece ser bastante dependente do método de preparação.

No ano seguinte, LIU, Z. et al. (2007) pesquisaram a preparação e caracterização de nanopartículas de Pt, PtSnO<sub>2</sub> e PtRu suportadas em carbono para as células a combustível de metanol direto. As nanopartículas foram preparadas através de um processo de poliol aquecido por microondas. Carbono Vulcan XC-72 foi selecionado como catalisador de suporte para as partículas de Pt, PtSnO<sub>2</sub> e PtRu, e os catalisadores foram caracterizados por MET, DXR e XPS. Os autores observaram em seus resultados através da análise de XPS que a maior parte dos átomos de Pt, Sn e Ru nas nanopartículas foram Pt (0), Sn (IV)

e Ru (0). Testes preliminares em célula a combustível unitária de metanol direto (DMFC) indicaram que o catalisador de  $\text{PtSnO}_2$  apresentou o melhor comportamento catalítico entre os três catalisadores. O desempenho da célula foi baseado nas características das medidas de corrente de voltagem e na impedância de espectroscopia em célula unitária de combustível.

#### 1.2.4.3 Platina-Molibdênio

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2000) estudaram a eletrooxidação do metanol sobre ligas Pt:Mo dispersas em carbono, preparadas por um método próprio e suas análises foram por EDX, as quais segundo os autores confirmaram que a redução simultânea dos sais precursores de Pt e Mo levam à presença destes metais nas composições nominais inicialmente calculadas. Ainda segundo os autores, a adição do Mo sobre a platina causa um aumento na corrente de oxidação, mas não produz efeito catalítico para oxidação do metanol. Concluíram que o primeiro estágio da análise de espectroscopia de massa diferencial aplicada para este tipo de catalisador mostrou a formação de  $\text{CO}_2$ , ácido fórmico e metil formados em potenciais que coincidem com o aumento da corrente de oxidação eletroquímica.

LI, H. et al. (2002) estudaram a oxidação catalítica do metanol em eletrodo de platina modificado com molibdato em solução de ácido sulfúrico, usando Varreduras Lineares Voltamétricas (VLV), voltametria cíclica (VC) e a cronoamperometria em solução ácida com concentração entre  $0.5$  e  $4.5 \text{ molL}^{-1}$ . Segundo os autores, o aumento na concentração de ácido sulfúrico aumentou a redução do sal molibdato, com formação de novos compostos de  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $0 < x < 2$ ), que conseqüentemente, melhorou a oxidação do metanol em uma concentração de  $3,7 \text{ molL}^{-1}$  de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Continuando suas observações, afirmaram que o H<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub> adsorvido é oxidado para o composto de molibdênio hexavalente o qual se dissolve na solução e retorna, finalmente, para molibdatos. Concluíram que novos pares de catalisadores limpam a Pt tornando a oxidação do metanol mais fácil, convertendo em CO<sub>2</sub> os intermediários resultantes da reação.

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003), realizaram um estudo, no ano de 2003, sobre a oxidação do metanol sobre os eletrodos de Pt-Ru/C e Pt-Mo/C sintetizados pelo método do ácido fórmico, sendo caracterizados por Voltametria Cíclica (VC), Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica (DEMS) e Cronoamperometria. Nos resultados de voltametria, considerando-se apenas a varredura anódica, o catalisador bimetálico contendo Ru foi o que respondeu com maior efetividade nas reações de eletrooxidação com potencial baixo, seguido pela platina dispersa e por último a liga de platina-molibdênio, em potenciais elevados acima de 0,6 V. A liga contendo Mo apresentou os melhores níveis de corrente, seguida pela liga platina rutênio e pela platina dispersa. Nas comparações da intensidade de massa 44 normalizada para os catalisadores investigados, segundo os autores, foi a liga de platina-rutênio (80:20) que começou a produzir massa 44 em menores potenciais em relação aos catalisadores de platina e platina-molibdênio (60:40). Mas acima do potencial de 0,65 V a produção de massa 44 sobre o catalisador de platina-molibdênio é muito maior com relação aos catalisadores de platina e platina-rutênio. O catalisador de platina-molibdênio não se mostrou muito eficiente para o início da formação da massa 44, mas em potenciais mais altos apresentou um excelente desempenho. Em acréscimo, os resultados das curvas corrente-potencial, construídas a partir da cronoamperometrias, mostraram que a eletro-oxidação do metanol ocorre em menores potenciais para o catalisador de platina-rutênio, mas em potenciais acima de 0,6 V o catalisador de platina-molibdênio apresenta maiores valores de corrente. Neste sentido, os

autores concluíram que o resultado para a platina dispersa, liga de platina-rutênio (80:20) e platina-molibdênio (60:40) frente à oxidação do metanol utilizando as técnicas de voltametria cíclica, DEMS e cronoamperometria, indicaram que catalisadores de platina-rutênio são efetivos para o início da oxidação do metanol e para o potencial de interesse das células a combustível. Os catalisadores de platina-molibdênio apresentaram valores de correntes apreciáveis, porém em altos potenciais, os quais não são de interesse para as aplicações em células a combustível.

SANTIAGO, E. et al. (2003) por sua vez, estudaram a tolerância ao CO em eletrocatalisadores de PtMo/C preparados pelo método do ácido fórmico. Os eletrocatalisadores foram avaliados quanto à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustível com eletrólito polimérico. Uma atividade eletrocatalítica muito alta foi observada para um anodo formado por PtMo/C (60:40) e alimentada com H<sub>2</sub> contendo 100 ppm de CO, o qual apresentou uma perda de potencial de 100 mV a 1 Acm<sup>-2</sup> comparado com o hidrogênio puro. Em todos os casos foi observado um ganho na atividade eletrocatalítica comparado ao eletrodo padrão de Pt/C. Os resultados mostraram que a tolerância ao CO é alcançada não apenas pelas reações eletroquímicas na superfície, mas também por uma reação química nos sítios Mo(IV), o qual reduz a concentração de CO nos canais do eletrodo de difusão a gás. Como conclusão os autores afirmaram que a ausência de grande processo de oxidação do CO nas curvas de varredura do CO em baixos potenciais para o PtMo/C, confirma que a alta tolerância ao CO observada nestes catalisadores é substancialmente alcançada pela redução da concentração de CO.

Da mesma maneira, URIAN, R. et al. (2003) estudaram o desempenho de uma série de catalisadores de PtMo suportados em carbono com a Pt como controle, e o PtRu (razão atômica de 1:1) em um típico reformador de alimentação de célula a combustível. O objetivo foi



promover um quadro qualitativo sistemático das perdas de sobrepotencial, como resultado da variação da quantidade de  $\text{CO}_2$  na reforma de alimentação do anodo. Para isso uma escala da relação de  $\text{CO}_2$  para  $\text{H}_2$  tem sido usada para examinar a natureza aditiva da superfície contaminada na PtRu/C e PtMo/C comparados com o controle. A finalidade foi traçar distinções entre o efeito da contaminação do CO e  $\text{CO}_2$  em função da composição dos eletrocatalisadores. Os resultados com CO em  $\text{H}_2$  evidenciaram que o PtMo /C exibiu uma tolerância ao CO pelo menos três vezes maior comparado com o PtRu e quatro vezes com relação ao Pt/C. A variação da composição atômica de PtMo apresentou um efeito insignificante sobre a tolerância ao CO. Interessantemente, as perdas de tensão na presença de  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  para o PtMo (1:1) e PtRu/C (1:1) foi muito próxima. À medida que o conteúdo de Pt na liga de PtMo/C foi aumentando, as perdas de sobrepotencial seguidas das observadas na Pt pura, demonstraram, claramente, uma relação entre essas perdas e a disponibilidade dos sítios de Pt. Continuando suas observações os autores destacaram que as distâncias baseadas na rede cristalina cúbica de face centrada foi calculada, ficando evidente que a ligação da Pt com o Ru e Mo resultou em uma diminuição dos parâmetros de rede. Adicionalmente, eles frisaram que os parâmetros de rede para o PtMo/C foi desprezível, enquanto que para o PtRu foi significativa.

Posteriormente, OLIVEIRA NETO, A. et al. (2005) investigaram a eletrooxidação do metanol sobre os eletrodos  $\text{PtM}_y\text{O}_x$  ( $M = \text{Sn}, \text{Mo}, \text{Os}$  ou  $\text{W}$ ) preparados pela decomposição dos precursores poliméricos. Os materiais  $\text{PtM}_y\text{O}_x$  foram expostos sobre a superfície de Ti e caracterizados por MEV, EDX, voltametria cíclica e cronoamperometria. Os autores encontraram uma alta atividade nos catalisadores que apresentaram estanho na sua composição. Por outro lado, o Os apresentou uma baixa atividade entre os catalisadores confeccionados. Os eletrodos contendo Sn, W e Mo promoveram uma oxidação em metanol em torno de 0.4 V. Segundo os autores, o eletrodo que apresentou maior atividade para o

metanol, tanto na voltametria quanto na Cronoamperometria, foi o contendo estanho.

ORDONEZ, L. et al. (2007) avaliaram o efeito do tamanho da partícula de platina na oxidação do CO em eletrocatalisadores de PtMo suportados em carbono. Os materiais foram sintetizados pelo método da termólise do metal carbonil. Os catalisadores foram avaliados por DRX, MET-AR e MEV-DEX. A área ativa da platina foi determinada por Voltametria do CO adsorvido. Os métodos eletroquímicos revelaram ganho no desempenho para os materiais de platina-molibdênio através da oxidação do CO, em comparação com os formulados apenas com platina. Os melhores resultados foram obtidos nos catalisadores com baixa quantidade de molibdênio. O potencial inicial mais baixo foi obtido com Pt<sub>4</sub>Mo<sub>1</sub>/C o que indica alta atividade para oxidação do CO. Os autores concluíram que a presença do molibdênio causou uma diminuição na área catalítica ativa dos materiais sintetizados com grandes partículas de platina, onde a adição do molibdênio resultou em áreas mais ativas do que o catalisador de platina.

Ao estudar a dependência do potencial com relação à contaminação por CO e CO<sub>2</sub> de catalisadores de Pt, PtRu e PtMo, em um modelo de células PEM (do inglês: proton exchange membrane), RUSSEL, A. et al. (2007) avaliaram os efeitos da exposição destes catalisadores ao CO e CO<sub>2</sub> puros e ainda com 25% de CO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>. Voltamogramas de remoção foram obtidos por varredura do potencial para o limite superior de 0.8 V para os catalisadores de Pt e PtRu, e 1.0 V para o de PtMo. Os resultados mostraram que a diferença entre os mecanismos de melhora de tolerância ao CO dos catalisadores de PtRu e PtMo, comparados ao de referência Pt/C explicam a baixa tolerância ao CO<sub>2</sub> do PtMo comparado ao PtRu. Continuando suas observações os autores destacam que as diferenças na tolerância ao CO no ambiente de PEMFCs (PtMo mais tolerante que o PtRu) são atribuídas à diferença no mecanismo pelo qual a tolerância ao CO é melhorada comparada com a Pt. O Ru possibilita a

ativação da água em potenciais mais baixos, o mecanismo intrínseco, e o Mo funciona como um promotor via a mudança do par redox Mo (IV/VI) das espécies de Mo na superfície de partículas bimetálicas, também em baixos potenciais, possibilitando assim, maior tolerância ao CO. A desativação do catalisador na presença do CO<sub>2</sub> ocorre via redução para formar espécies tipo CO, as quais contaminam a superfície do eletrodo. A extensão da contaminação quando o CO<sub>2</sub> puro foi usado foi geralmente menor do que a encontrada para uma exposição similar ao CO puro para todos os três catalisadores investigados, indicando que a taxa de redução do CO<sub>2</sub> não é rápida, possivelmente em consequência da necessidade de um sítio de adsorção inicial diferente. A exceção foi o catalisador de PtMo exposto ao CO ou CO<sub>2</sub> a 0.125 V, no qual a mesma cobertura foi obtida. Os autores concluíram que as origens da diminuída tolerância ao CO<sub>2</sub> do PtMo comparada com sua tolerância ao CO são atribuídas aos efeitos do H<sub>2</sub> na mudança do par redox Mo (IV/VI), o qual promove a tolerância ao CO deste catalisador, visto que na presença de H<sub>2</sub>, a mudança do par redox é mais difícil em baixos potenciais e espécies tipo CO são capazes de se acumular.

#### 1.2.4.4 Ligas ternárias de platina contendo Estanho ou Molibdênio

MORIMOTO, Y. e ERNEST, E. (1998), investigaram a oxidação do CO sobre os eletrodos de Pt lisa, Pt-Ru, Pt-Sn e Pt-Ru-Sn, obtidos com o método de eletrodeposição e caracterizados através de espectroscopia no infravermelho e voltametria cíclica. Segundo suas afirmações, pode ser observado de uma maneira muito clara que no catalisador de PtRuSn, a corrente oxidativa se inicia antecipadamente tal qual acontece na PtSn e ainda se finaliza também de uma maneira precoce como na PtRu. Em outras palavras, a PtRuSn, de uma certa maneira, herda as virtudes de

ambos catalisadores e facilita a adsorção dos CO. Desse modo, os autores concluíram sua pesquisa declarando que, seguramente, o sistema ternário de PtRuSn apresenta uma alta atividade catalítica para a oxidação do CO<sub>ads</sub>.

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003) e colaboradores estudaram a eletrooxidação do metanol e etanol sobre os eletrodos de Pt-Ru/C e Pt-Ru-Mo/C sintetizados pelo métodos de Bonnemann's onde encontraram através da técnica de MET, tamanho de partículas para os catalisadores ternários em torno de 2 nm com uma boa distribuição na superfície do carbono. Segundo os autores, esta variação de tamanho foi obtida principalmente pela adição do Mo como terceiro metal o que provocou ainda um aumento nas correntes de oxidação, tanto nos eletrodos com tratamento térmico, quanto nos não tratados. Além disso, o eletrodo ternário com tratamento térmico foi o que apresentou o melhor desempenho na oxidação tanto do metanol quanto do etanol, cujo benefício, segundo os autores se deu tanto pela adição do Mo quanto pelo tratamento térmico a 300°C em atmosfera de hidrogênio. Deste modo, concluíram que a adição do Mo não somente tem o efeito benéfico para promover a desorção oxidativa dos intermediários como o CO, mas também promove a quebra da ligação C-C.

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006) pesquisando ainda os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C, perceberam que adição de uma pequena quantidade de ródio (razão atômica Pt:Sn:Rh 50:40:10) ao eletrocatalisador contendo somente Pt e Sn, ocasionou uma pequena queda no desempenho comparado ao eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica 50:50. A diferença de rendimento pode ser observada quando o eletrocatalisador PtSnRh/C, apresentou valores de corrente inferior ao do eletrocatalisador PtSn/C e superior ao eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK, em toda a faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de etanol em células a combustível, com esse desempenho, os autores concluíram acreditando que o método da redução por álcool é efetivo para

a obtenção de eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C para a eletrooxidação de etanol.

BAUER, A. et al. (2007) utilizaram a eletrodeposição para obtenção dos eletrodos de PtRu e PtRuMo suportados em feltro de grafite para serem investigados como anodo para células a combustível de metanol direto. Os autores observaram que a célula a combustível obteve um rendimento com o catalisador ternário bem mais elevado do que o binário a uma temperatura de 333 K. Neste mesmo sentido, a densidade de potência para o ternário também foi maior, cerca de  $2200 \text{ W m}^{-2}$  contra  $1925 \text{ W m}^{-2}$ . O catalisador PtRuMo mostrou uma interação positiva e forte com o efeito da temperatura, sendo maior do que o PtRu em altas temperaturas, tais como 343 e 353 K, respectivamente. Entretanto, uma alta taxa de degradação no catalisador anodo foi observado para o catalisador impregnado com Mo. Desse modo, os autores afirmaram que a referida pesquisa revelou que os catalisadores anodo baseados em Mo poderiam ser práticos nas DMFCs apenas se um adequado método de regeneração pudesse ser planejado ou se uma formulação de liga mais estável pudesse ser identificada.

OLIVEIRA NETO, A. et al. (2007) realizaram uma pesquisa em que prepararam eletrodos de PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C utilizando o método de redução de álcool. Os autores deram ênfase ao fato de que o referido método provou ser efetivo para a produção de eletrocatalisadores ativos de PtSn/C, PtRu/C e PtSnRu/C para a oxidação de metanol e etanol. Observaram ainda que o eletrocatalisador de PtSnRu/C apresentou-se mais ativo do que o eletrocatalisador de PtRu/C na oxidação do etanol, entretanto, foi observado o contrário para oxidação do metanol. O catalisador PtSnRu/C, apresentou ainda um bom desempenho em uma célula unitária a combustível a  $90^\circ\text{C}$ , tendo sido, contudo, inferior ao desempenho apresentado pelo PtSn/C.

## *CAPÍTULO 2*

## 2 POCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Essa pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em parceria com o Laboratório de Eletroquímica da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), com a colaboração do Professor Dr. Pedro de Lima Neto, da Universidade Federal do Ceará (FUC), do Professor Dr. Francisco Nart, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) e do Professor Dr. Paulo Olivi da Universidade de São Paulo – FFCL, Ribeirão Preto (SP).

### 2.1 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  $0,22\ \mu\text{m}$  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 sulfúrico (Merck), metanol (Merck), etileno glicol (Merck) e Nafion<sup>®</sup> (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion<sup>®</sup> na forma  $\text{H}^+$  em álcoois 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 grau 5.0 gases especiais da White Martins S.A. (São Luís, MA), para eliminação da

interferência do oxigênio nas curvas corrente – potencial e corrente – tempo. Para as medidas de oxidação de monóxido de carbono, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás CO 2.5 (White Martins).

## 2.2 TRATAMENTO DO VULCAN XC-72R

Com o objetivo de melhorar a atividade catalítica do carbono, foi realizado um tratamento com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  5mol L<sup>-1</sup>) em um sistema de refluxo com a temperatura controlada entre 70° C e 80° C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até o pH neutro, em seguida, o sólido foi levado à estufa a 60° C por cerca de 24 horas, e armazenado em frascos adequados.

O teste de ativação do vulcan-XC-72R, foi realizado aplicando uma variação de potencial entre 0,05 V e 1,0 V sobre eletrodos, antes e após o tratamento.

## 2.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores Pt/C, PtSn/C, PtMo/C e PtSnMo/C, com uma carga de platina de 20%, suportados em carbono vulcan-XC-72R, foram preparados pelo método de redução por álcool, SPINACÉ, E. et al. (2004), RUSSEL, A. et al. (2007) e OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006).



### 2.3.1 Método de redução por álcool

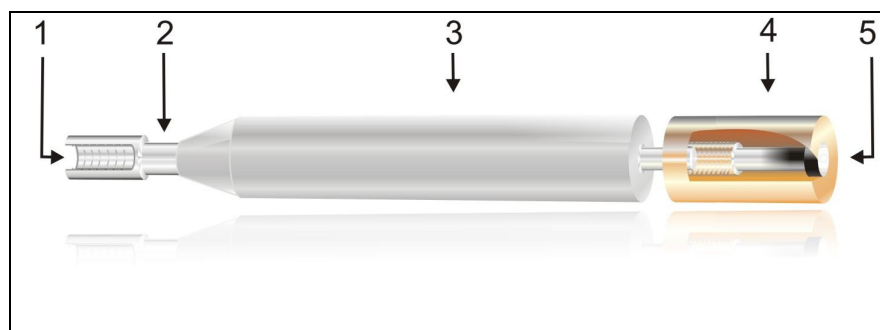
Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondente. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas, TOSHIMA, N. (1998),

Os catalisadores foram preparados pelo método de redução por álcool, utilizando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $\text{NaMoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Isofar) e  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) como fonte de metais e o vulcan XC-72R, tratado com  $\text{HNO}_3$ , como suporte. Os sais foram nas proporções desejadas, adicionados juntamente com o carbono tratado a uma solução de Etilenoglicol (Merck) / água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a um refluxo por 3 h a uma temperatura controlada entre  $70^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ . Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado, filtrado e seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 2 h, triturado e armazenado. A utilização do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em etileno glicol, facilitou a formação de partículas pequenas e sua dispersão sobre o suporte carbono vulcan, porém é aceito que o tamanho das partículas são determinadas pela taxa de redução do metal precursor, GUHA, A. et al. (2007) e OLIVEIRA NETO, A. et al. (2007).

### 2.4 ELETRODOS

Para o eletrodo de trabalho, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo (CV) moldado com Resina Epóxi com exposição de uma área geométrica circular de aproximadamente  $0,23\text{ cm}^2$  como mostra a Figura 2.1. Como suporte do eletrodo foi usado uma haste de aço inox 304, sendo que em uma de suas extremidades foi acoplada a peça moldada em

resina epóxi e na outra, foi adaptado um conector para ligação direta com o potenciostato. Além disso, para evitar um contato com a solução eletrolítica na célula eletroquímica, parte da haste do suporte foi recoberta com Teflon<sup>®</sup>, adquirido da Mercantil Aflon Ltda.



- (1) Rosca para encaixe ao sistema rotatório
- (2) Corpo de aço inoxidável
- (3) Revestimento de teflon
- (4) Revestimento do eletrodo em resina epóxi
- (5) Face do eletrodo de trabalho

Figura 2.1. Esquema da haste do eletrodo de Carbono Vítreo (CV). Fonte: Pesquisa direta (2010).

Como eletrodo auxiliar, foi utilizado uma folha de platina (Degussa S.A.), com uma área geométrica de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup>, soldada a um fio do mesmo metal. Foi ainda utilizado como eletrodo de referência um tubo de vidro fino unido a um fio de Pt, cheio da solução do eletrólito suporte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0,5 mol L<sup>-1</sup>), ligado a uma fonte de corrente contínua, para a produção do H<sub>2</sub>.

## 2.5 EQUIPAMENTOS

### 2.5.1 Potenciostato

As medidas de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria foram realizadas com auxílio de um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 263A acoplado a um microcomputador, Figura 2.2. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  saturada com nitrogênio e com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os estudos de eletro-oxidação de metanol foram realizados em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

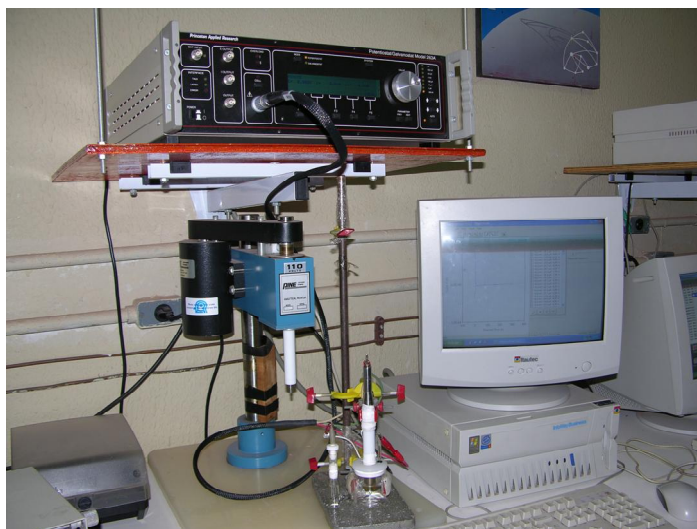


Figura 2.2. Potenciostato PAR modelo 263A acoplado a um microcomputador. Fonte: Pesquisa direta (2010).

### 2.5.2 Bipotenciostato e registrador

As voltametrias de varredura linear de oxidação de CO foram obtidas utilizando um bipotenciostato modelo AFRDE 5 da Pine Instruments Company (Grove City, Pensilvânia – Estados Unidos) acoplado a um registrador modelo 720M-30-XY da Allen Datagraph (Salem, New Hampshire – Estados Unidos), conforme a Figura 2.3, sendo estas medidas consideradas primordiais para a identificação de sobrepotencias de oxidação de CO nos diferentes catalisadores em estudo, e também para determinação da área ativa dos materiais.



Figura 2.3. Bipotenciostato AFRDE 5 e registrador 720M-30-XY. Fonte: Pesquisa direta (2010).

### 2.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA

As medidas voltamétricas em soluções de  $H_2SO_4$  e oxidação da monocamada de  $CO_{ads}$  pelo borbulhamento do gás puro, foram obtidas em uma célula eletroquímica de três compartimentos, confeccionada em vidro

Pyrex, conforme esquematizado na Figura 2.4, com o intuito de evitar a contaminação por álcoois ou seus subprodutos. O compartimento principal (compartimento 1) foi destinado ao eletrodo de trabalho e separado do compartimento do eletrodo auxiliar (compartimento 2) por uma placa porosa de vidro sinterizado. O compartimento 3 foi destinado ao eletrodo de referência e conectado ao compartimento principal por um capilar do tipo Luggin.

A passagem do gás através da solução eletrolítica contida no compartimento 1 da célula, foi feita por meio de um tubo de Teflon<sup>®</sup>, com diâmetro de 1mm, introduzido através da tampa de Teflon<sup>®</sup>.

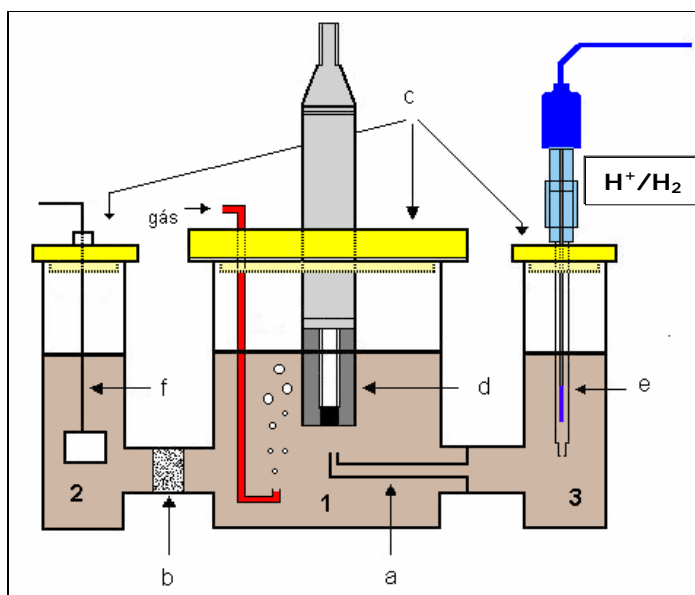


Figura 2.4. Diagrama esquemático da célula eletroquímica para medidas em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Onde: (Pt); a) capilar de Luggin; b) placa porosa de vidro sinterizado; c) tampas de Teflon; d) Eletrodo de trabalho; e) Eletrodo de referência (ERH); f) Eletrodo auxiliar. Fonte: Pesquisa direta (2010).

Nos estudos da reação de oxidação de metanol, foi utilizada a célula eletrolítica apresentada na Figura 2.5, que por ser menor, necessita

de um volume reduzido de solução contendo álcool. Esta célula foi confeccionada também com vidro Pyrex<sup>®</sup>, com dois compartimentos e um capilar de Luggin, sendo o menor suportando o eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e o maior suportando o eletrodo de trabalho de CV, além de um contra eletrodo de platina.

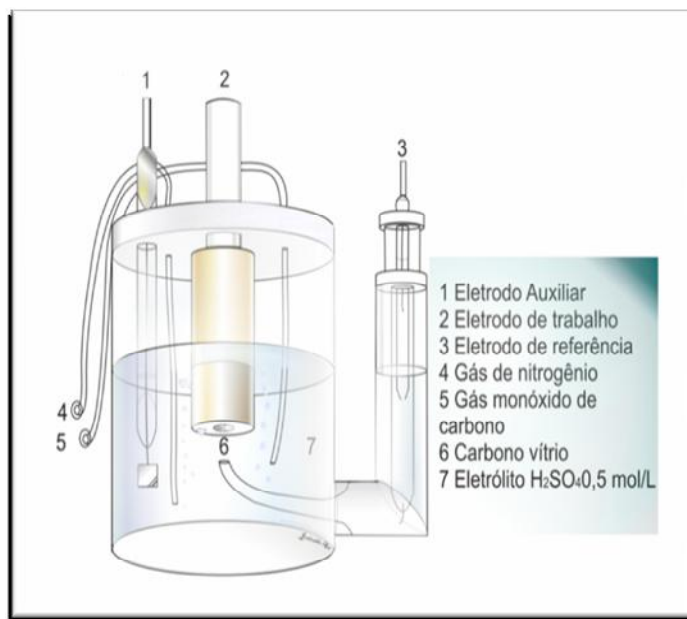


Figura 2.5. Diagrama esquemático da célula eletroquímica para oxidação de metanol. Fonte: Pesquisa direta (2010).

## 2.7 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO

Para os testes eletroquímicos, os catalisadores foram convenientemente homogeneizados em ultra-som por aproximadamente 20 min. E em seguida, foi depositado 20,0  $\mu\text{L}$  sobre o disco de Carbono Vítreo (CV) na superfície do eletrodo, na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta. Em seguida, o eletrodo já com a solução, foi colocado

no dessecador por 20 min. para completar a evaporação do solvente, conforme pode ser observado na Figura 2.6.

A suspensão catalítica gotejada na superfície do Carbono Vítreo (CV), foi preparada pesando-se 5,0 mg de pó do catalisador em um Becker, adicionando-se 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL metanol e 100  $\mu$ L de Náfion (solução em isopropanol a 5,0%) e mantendo-se a mistura sob ultra-som por 15 min até a total homogeneização da suspensão, LUÍS, A. (2007).

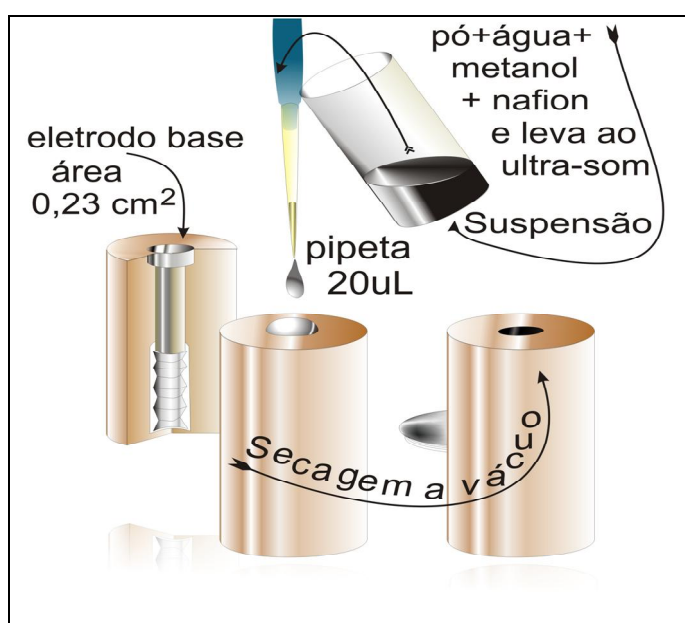


Figura 2.6. Diagrama de adsorção dos catalisadores. Fonte: Pesquisa direta (2010).

Os eletrodos foram preparados usando sempre a mesma massa de catalisador e não a massa de platina por área, como correntemente descrito na literatura, SPINACÉ, E. et al. (2004). Isso porque para se manter a mesma massa de platina nos eletrodos de diferentes composições (catalisadores bi e tri-metálico), seria necessária uma massa

bem maior de platina para a composição de catalisadores pobres. Uma quantidade muito grande de catalisador pode provocar uma resistência do filme do catalisador provocando um baixo rendimento na resposta da corrente. Por outro lado, uma massa muito pequena de catalisador provocaria também uma resposta corrente baixa comprometendo a eficiência do mesmo. Sendo assim, foi determinada uma massa de 5,0 mg de catalisador ideal para evitar esses fenômenos indesejáveis que interferem no desempenho dos catalisadores sintetizados. Neste trabalho, as cargas dos catalisadores a serem depositadas sobre o eletrodo de grafite foram obtidas utilizando 20,0  $\mu\text{L}$  da solução contendo Pt/C-20%, numa relação de massa/área, PAGANIN, V. (1996).

## 2.8 ADSORÇÃO DE CO

Para verificar a atividade catalítica dos eletrodos Pt/C, PtMo/C PtSn/ e PtSnMo/, utilizou-se um método baseado na adsorção de CO (monóxido de carbono), saturando os sítios ativos com CO, seguindo o princípio básico do uso da molécula CO como molécula teste. O CO adsorvido ocupa, em princípio, todos os sítios disponíveis para uma reação eletrocatalítica. No caso de reações de eletro-oxidação de compostos orgânicos, o CO adsorvido é muito conveniente, pois ele é um dos intermediários mais importantes na maioria das reações, visto que foi mostrado que a adsorção de CO é controlada por difusão e que existe pelo menos dois tipos ligados à superfície sobre eletrodos de platina: CO linear e em ponte, e ainda que a quantidade relativa dos diferentes tipos de ligação pode depender da natureza da superfície metálica e da densidade de defeitos, TOKARZ, W. et al. (2007). A adsorção de CO sobre eletrodo com formação de uma monocamada de monóxido de carbono foi obtida com o borbulhamento deste gás em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  durante



10 min, estando o eletrodo polarizado a 50 mV vs ERH, e por mais 20 min de gás hidrogênio para retirada do excesso de CO da solução. Em seguida, foi aplicado potenciais variando entre 0,05 V e 1,0 V. A área ativa do catalisador correspondente à carga de Pt necessária para oxidar uma monocamada de CO foi obtida pela integração da diferença entre a área contendo a oxidação do CO<sub>ads</sub> e a área obtida somente na presença do eletrólito suporte.

## 2.9 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os catalisadores foram caracterizados fisicamente em relação ao tamanho e composição das partículas metálicas através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX). A caracterização do comportamento eletroquímico se deu através da voltametria cíclica, cronoamperometria e varredura linear de oxidação do CO (stripping de CO).

### 2.9.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Na técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET), foi utilizado o microscópio modelo CM-200 da Philips operando com 200 KV, para obtenção de informações a cerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas, além dos parâmetros de rede para comprovar a formação de ligas, SPINACÉ, E. et al. (2004) e SALGADO, J. e GONZALEZ, E. (2003). Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas na microscopia e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos. A média aritmética do diâmetro das

partículas,  $d$  foi calculada utilizando a Equação 13, PAGANIN, V. et al. (1996), onde  $n_i$  é a frequência das partículas e  $d_i$  o diâmetro.

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (13)$$

### 2.9.2 Difração de raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica de grande importância na análise estrutural das partículas, pois é possível estimar o tamanho das partículas, e ainda fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes da perfeição dos cristais. Os difratogramas padrão dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios-X (modelo D5005 Brucker AXS instrument) operando com a radiação Cu K (k = 1.5406 Å) gerado por 40 KV e 40 mA. Os parâmetros seguintes foram mantidos constantes durante a análise de raios-X: variando  $20 < 2\theta < 90^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$  e tempo de 3s, e a análise total de tempo igual a 1,94 h. A fase de composição do catalisador e a análise da posição relevante para a radiação monocromática K<sub>1</sub> foram obtidas através da montagem experimental angular da gama de interesses para o pico da função pseudo-Voigt cristalina com um programa informático de refinamento (Profile Plus Executable, Siemens AG). Neste trabalho a estimativa do tamanho de partícula foi feita tomando-se como base a Equação de Scherrer (14), SAMANT, P. et al. (2005), LIM, D. (2009) 2 WANG, J. et al.(2007).

$$L = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (14)$$

$L$  = tamanho médio dos cristais do plano de difração;

$K$  = constante de proporcionalidade;

= comprimento de onda da radiação;

= ângulo de difração;

= parâmetro que depende da largura da meia altura de difração.

### 2.9.3 Energia dispersiva de raios-X

É um método usado para determinação de composições atômicas dos elementos de um determinado material. Esta técnica se baseia na observação da energia específica dos picos de raios-X característicos de cada elemento e conceito de família de picos de raios X. Para a determinação atômica dos materiais fez-se uso do espectrômetro microscópio Philips CM-200 operando com 200 KV, acoplado a um espectrômetro de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX).

### 2.9.4 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria tem sido muito usada para caracterização de catalisadores suportados em carbono, com o propósito de determinar a área ativa e suas atividades superficiais, PEREZ, J. et al. (1998). Os eletrodos foram submetidos a vários ciclos até se obter voltamogramas estáveis sem presença de interferentes indesejáveis como

óxidos e outras impurezas presentes na superfície do catalisador, o que poderia alterar as correntes de oxidação de CO e do álcool. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório, utilizando o eletrodo de camada fina porosa, permitindo, assim, a comparação do desempenho catalítico para os diferentes sistemas preparados. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em soluções de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturados com nitrogênio na presença e ausência de metanol. Durante o experimento, o fluxo de nitrogênio foi deslocado para a superfície da solução e as curvas voltamétricas foram obtidas a uma determinada velocidade de varredura do potencial ( $20 \text{ mV/s}$ ). A faixa de potencial para o estudo foi entre  $0,05 \text{ V}$  e  $1,0 \text{ V}$  com uma concentração de metanol de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 2.9.5 Cronoamperometria

A técnica cronoamperométrica mostra a estabilidade durante o processo reacional onde se fixa um valor de um potencial com o intuito de se observar o comportamento da corrente em função do tempo, a qual, neste trabalho, foi de 3600 segundos, tempo suficiente para que se pudesse observar o comportamento estável do eletrodo, JUSYS, Z. et al. (2003), as medidas de cronoamperometria foram obtidas em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## *CAPÍTULO 3*

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 TRATAMENTO DO VULCAN XC-72R

Os resultados voltamétricos do tratamento do carvão estão apresentados abaixo:

##### 3.1.1 Caracterização eletroquímica do vulcan XC-72R

O voltamograma cíclico do eletrodo com vulcan XC-72R sem tratamento, Figura 3.1a, é caracterizado por uma ampla faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes são puramente capacitivas NAHUZ, M. et al. (2000). Este comportamento ocorre por que o vulcan-72R possui uma estrutura altamente cristalina composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando transferência de cargas YE, J. et al. (2005). Após o tratamento com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), o voltamograma apresentou um pico característico próximo a 0,6 V, resultante da formação de óxidos na superfície devido o par redox Hidroquinona-Quinona (HQ-Q), Figura 3.1b. Com o ataque do ácido ocorreu uma quebra da ligação C-C dos planos dando um caráter ácido ao carvão, permitindo com isso o deslizamento das moléculas entre as camadas, apresentando características porosas WANG, J. et al. (2007). Estas características, aliadas aos agentes redutores amenos e às altas temperaturas, favorecem a deposição homogênea de metais sobre o carbono WANG, J. et al. (2007) e GUHA, et al. (2007).

A reação corresponde ao pico de corrente na região redox (HQ-Q), pode ser formulada como se segue WANG, J. et al. (2007):

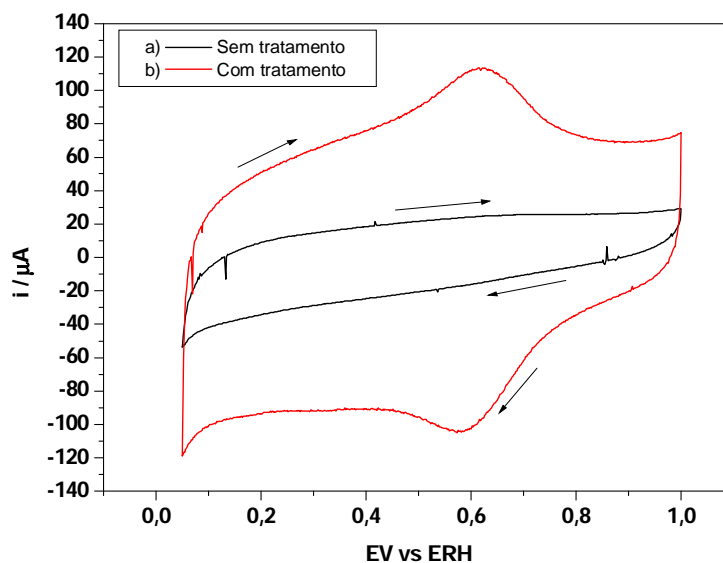
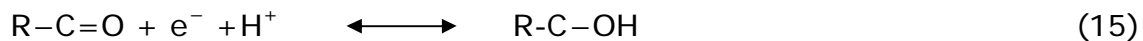


Figura 3.1. Voltamograma do eletrodo vulcan XC-72C: a) sem tratamento b) com tratamento, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

O vulcan XC-72R utilizado como suporte na confecção de todos os eletrodos foi o tratado com  $\text{HNO}_3$ .

### 3.2 CATALISADORES PtMo/C

Os resultados dos difratogramas, voltamogramas e cronoamperogramas dos catalisadores Pt/C e da série PtMo/C, suportados, são apresentados dentro das subdivisões: caracterização físico-química e eletroquímica descritas a seguir.

#### 3.2.1 Caracterização físico-química

As análises estruturais dos catalisadores Pt/C e da série PtMo/C são mostradas nos subitens abaixo.

##### 3.2.1.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para a série PtMo/C são apresentados na Figura 3.2a, comparados com o Pt/C. Em todas as difrações observou-se o pico em  $25^\circ$ , característico no plano (0 0 2) de reflexão da estrutura hexagonal do carbono vulcan XC-72R. A difração, da Pt/C apresentou mais quatro picos bem definidos, os quais estão associados aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina, cujos resultados se assemelham aos dos trabalhos de ORDONEZ, L. et al. (2005) e LIU Z. et al. (2006). A intensidade do sinal aumentou à medida que a quantidade de Pt aumentou no catalisador, apesar disso, os difratogramas da série PtMo/C não apresentaram outros picos de reflexões em sua extensão. Assim, podemos imaginar que os picos apresentados estão somente



associados à Pt, cuja observação também foi verificada por ORDONEZ, L. et al. (2005) e ORDONEZ, L. et al. (2007). Somente no difratograma do Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C em aproximadamente 46°, ou seja, no plano (2 0 0), ocorreu uma variação no pico que foi suprimido, mostrando que houve uma mudança significativa na formação deste plano devido a inserção do Mo. Em contrapartida, houve o aparecimento de um pico discreto muito próximo do pico do carbono em 26°, característico do MoO<sub>3</sub>, cujo detalhes se pode observar na Figura 3.2b, onde o espectro referente ao PtMo/C possui uma intensidade de pico superior ao Pt/C com um decaimento mais prolongado do seu pico, significando que neste plano ocorreu uma interferências provavelmente devido a presença do MoO<sub>3</sub>, que de maneira semelhante também foi observado nos estudos de ORDONEZ, L. et al. (2005) e ORDONEZ, L. et al. (2007).

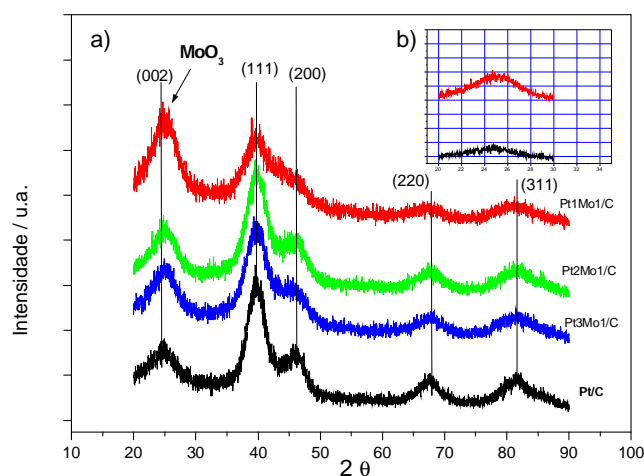


Figura 3.2. Difratogramas de raios-X dos eletrodos Pt/C e da série PtMo/C.

Os valores dos parâmetros de rede na Tabela 3.1, para a série PtMo/C, se apresentaram semelhantes ao da Pt/C, indicando que não houve alteração na estrutura do plano devido a adição do Mo, com exceção ao do Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C que apresentou um valor de parâmetro de rede ligeiramente superior ao da Pt/C, representando uma pequena mudança na estrutura CFC da Pt devido a inserção do Mo à liga. Estas mudanças

estão relacionadas com uma mudança no ângulo de Bragg; ou seja, dependendo da quantidade de Mo adicionada à Pt, ocorrem interações diferentes entre os átomos. Estes achados confirmaram a não formação da liga PtMo/C nestes planos, já observado no DRX. Confirmando estas informações, autores como SANTIAGO, E. et al. (2003), também verificaram uma pequena redução nos valores dos parâmetros de rede com a inserção do Mo, todavia, URIAN, R. et al. (2003), destacaram que esta influência é insignificante, pois, as variações dos parâmetros nos catalisadores foram muito pequena, daí a dificuldade em perceber a interação entre metais.

Comparando os resultados dos valores do tamanho médio dos cristalitos, verificados na Tabela 3.1, com os encontrados na literatura para a Pt/C que foi em torno de 2,5 nm, podemos verificar que o diâmetro tanto da Pt/C quanto dos outros catalisadores estão um pouco abaixo dos valores de 2,5 nm. Estes valores baixos e muito próximos entre si demonstraram que os cristalitos se apresentaram bem dispersos e suportados no carbono, e que o método de redução de álcool para obtenção de aglomerados nanométricos é bastante eficiente. Nossos dados diferiram dos observados por URIAN, R. et al. (2003), que encontraram valores mais elevados com a adição do Mo à Pt, cujas diferenças, podem, provavelmente, ser decorrentes dos métodos empregados, das condições de preparação do eletrocatalisador, além dos diferentes materiais e protocolos de pesquisas utilizados.

Tabela 3.1. Parâmetro de rede, tamanho do cristalito, área catalítica, potencial inicial e potencial de pico.

Catalisadores	Parâmetro de rede/Å	Tamanho do cristalito/nm DRX	Área catalítica cm <sup>2</sup> /g Pt	Potencial inicial ME (V)	Potencial de pico CO (V)
Pt/C	3,923	2,21	5,44	0,40	0,80
Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C	3,929	1,18	3,14	0,30	0,89
Pt <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> /C	3,923	1,97	4,76	0,35	0,80
Pt <sub>3</sub> Mo <sub>1</sub> /C	3,919	1,54	5,7	0,40	0,85

### 3.2.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 3.3 são mostradas micrografias dos padrões dos catalisadores Pt/C e Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, preparados pelo método de redução de álcool. Estas figuras apresentam imagens típicas de metais aparentemente esféricas, distribuídas sobre o carbono em ambos os sistemas de catalisador. As partículas do Pt/C apresentaram uma distribuição mais homogênea do que a do Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, isto provavelmente ocorreu devido ao diâmetro das partículas contendo Mo serem muito pequenas e possuírem uma maior facilidade de aglomeração. Estas diferenças são observar claramente nos histogramas onde o catalisador contendo Mo apresentou partículas com diâmetros bem inferiores comparado com o Pt/C, caracterizando assim uma forte influência daquele metal sobre as partículas.

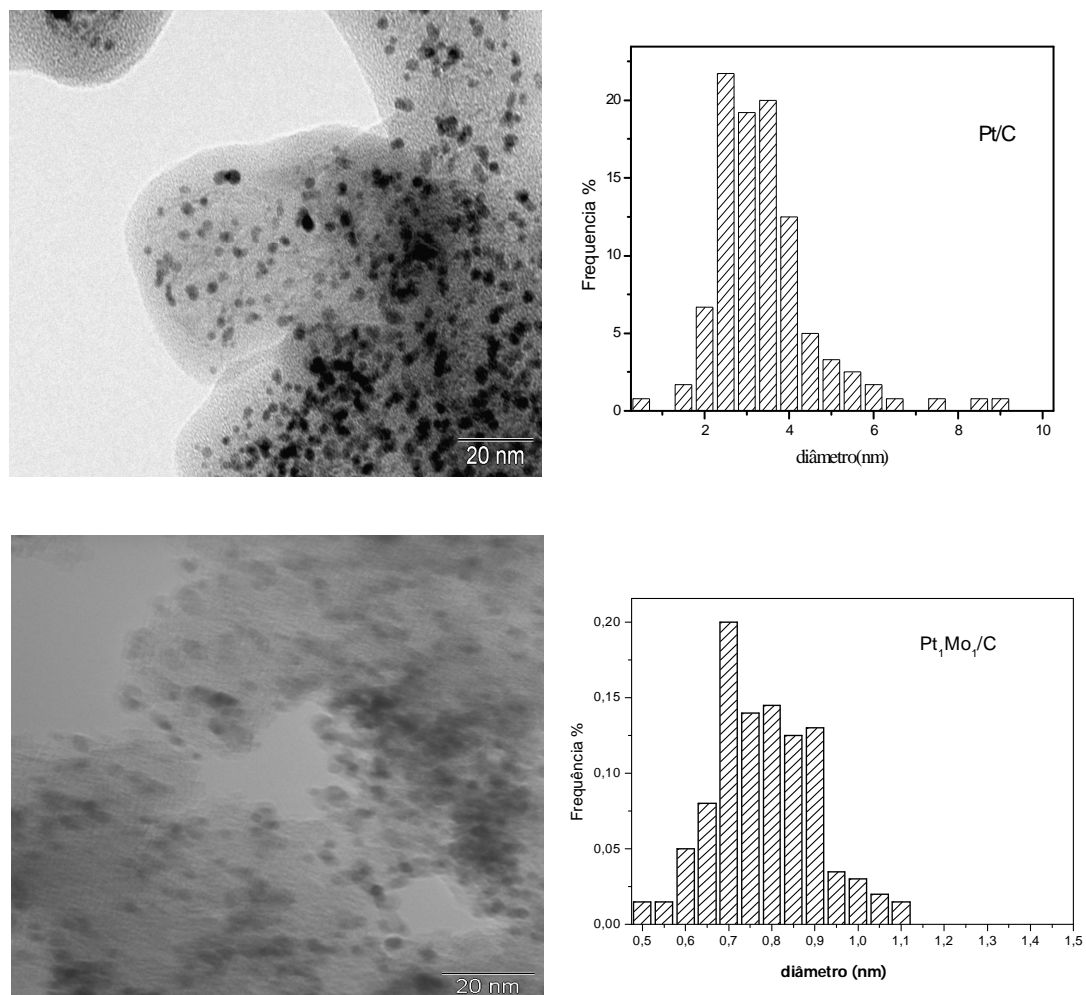


Figura 3.3. Micrografia dos catalisadores Pt/C, e Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, com seus histogramas.

### 3.2.2 Caracterização eletroquímica

As análises eletroquímica dos catalisadores Pt/C e da série PtMo/C são mostradas nos sub itens abaixo.

### 3.2.2.1 Varredura linear do CO

As medidas voltamétricas das varreduras lineares após a adsorção do CO sobre os eletrodos Pt/C e da série PtMo/C, estão reunidas na Figura 3.4. Comparando os resultados dos potenciais de pico de oxidação do CO da série PtMo/C, Tabela 3.1, o catalisador Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C foi o que apresentou o potencial de pico mais elevado. Este fato ocorreu devido a uma limitação na transferência do grupo OH<sup>-</sup> entre o Mo e a Pt, dificultando a oxidação do CO, quando as partículas possuem uma separação muito pequena ORDONEZ, L. et al. (2007).

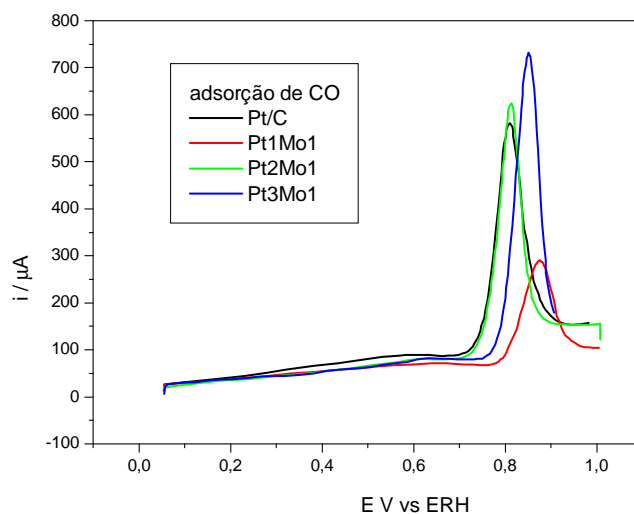


Figura 3.4. Varredura linear para os eletrodos Pt/C, e da série PtMo/C em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, após saturação com CO a T = 27°C em 20 mV s<sup>-1</sup>.

Adicionalmente, os valores das áreas ativas calculadas a partir da oxidação do CO para os catalisadores PtMo/C foram ligeiramente baixos quando comparados ao Pt/C, o que pode ser atribuído à presença de pequenas partículas de molibdênio agregadas sobre a platina, impedindo a adsorção do CO, diminuindo assim, a eficiência do sítio. Este

comportamento pode ser observado nos dados contidos na Tabela 3.1, onde a quantidade de Mo influenciou diretamente no tamanho da área catalítica, ou seja, quanto maior a quantidade de Mo na liga, menor foi a sua área. Esta tendência se assemelha aos resultados obtidos na literatura quando a quantidade de Mo é diferente da quantidade de Pt ORDONEZ, L. et al. (2007).

### 3.2.2.2 Voltametria cíclica

Na Figura 3.5, os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C e da série PtMo/C mostraram a região de adsorção/desorção de hidrogênio pouco definida (0,05 a 0,4 V) em relação à platina pura. Estes fenômenos estão relacionados aos efeitos das espécies provenientes da ação de agentes redutores do método usado e de óxidos formados em baixos potenciais OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003). Para a região de dupla camada elétrica o catalisador Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C da série do molibdênio apresentou um alargamento comparado com o Pt/C. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que, nestes materiais, há uma maior formação de espécies oxigenadas, as quais poderiam favorecer a eletro-oxidação do metanol. O voltamograma do catalisador Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C apresentou um pico bem acentuado, ou seja, processo redox bem definido próximo de 0,6 V, o que pode ser em decorrência da mudança do estado de oxidação do Mo de Mo<sup>4+</sup> para Mo<sup>6+</sup>. Este comportamento do Mo também foi observado por autores como Oliveira, A. et al. (2000) e LI, et al (2002), em seus trabalhos com Mo.

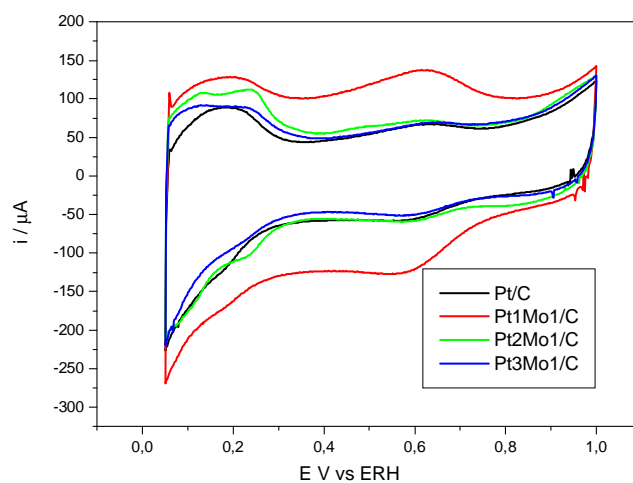


Figura 3.5. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, Pt<sub>2</sub>Mo<sub>1</sub>/C e Pt<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>/C em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a T = 27°C em de 20 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.2.2.3 Varreduras anódicas

Na Figura 3.6, observou-se que as varreduras anódicas da oxidação do metanol na série contendo Mo apresentaram os menores potenciais iniciais, demonstrando uma alta atividade catalítica destes catalisadores em relação ao Pt/C. Por outro lado, este aglomerado apresentou o pior desempenho na oxidação do metanol, tanto em baixos, quanto em altos potenciais. O catalisador que apresentou um melhor desempenho foi o Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, por ser mais ativo em baixos potenciais, apesar de não ter mostrado o maior valor de corrente de oxidação do metanol. Apresentou, entretanto, um desempenho catalítico satisfatório quando comparado com o Pt<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>/C que possui uma pequena quantidade de Mo. Esta tendência no aumento da ação catalítica de eletrodos contendo Mo é coerente com os resultados encontrados por autores como Oliveira, A. et al. (2000) e OLIVEIRA, A. et al. (2003), os quais destacaram que o aumento de corrente, neste caso, denota uma melhor

tolerância às espécies fortemente adsorvidas, como o CO, formadas nos processos de oxidação do metanol, indicando que o Pt-Mo apresenta uma alta atividade na eliminação destes compostos.

Segundo ainda as afirmações de OLIVEIRA, A. et al. (2003), o catalisador mais aceitável tecnologicamente foi aquele que apresentou um início de potencial de oxidação o menor possível, embora não apresente o melhor desempenho na corrente de oxidação em potencias mais elevados. Todavia, os resultados mostrados neste trabalho evidenciaram que os aglomerados com as composições (1:1 e 2:1), ou seja, com a maiores quantidades de molibdênio, foram as que apresentaram menores valores nos potenciais iniciais de oxidação do metanol, Tabela 3.1, diferindo dos valores obtidos por este autor, onde os melhores misturas foram as que apresentaram uma menor quantidade de Mo.

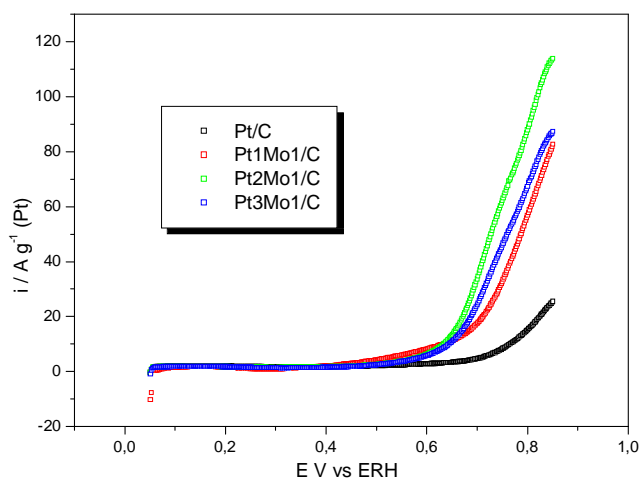


Figura 3.6. Varredura anódica dos eletrodos de Pt/C e da série PtMo/C, em solução de ME em  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



### 3.2.2.4 Curvas de polarização

Na Figura 3.7 estão representadas as curvas de polarização obtidas a partir das cronoamperometrias. Para a eletrooxidação do metanol em potencias baixos, todos os catalisadores aqui sintetizados, foram ativos, porém, em potencias acima de 0,5 V, foram os eletrodos contendo Mo que apresentaram maiores atividade com valores de corrente bem superiores ao da Pt/C.

Os resultados das varreduras anódicas, Figura 3.6, estão concordantes com os encontrados nas curvas de polarização, Figura 3.7, visto que apresentaram comportamentos semelhantes para os catalisadores. Estes resultados demonstraram o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina. Com isso, podemos acreditar que os catalisadores contendo molibdênio se mostraram promissores na redução dos potenciais iniciais com conseqüente aumento de atividade electrocatalítica.

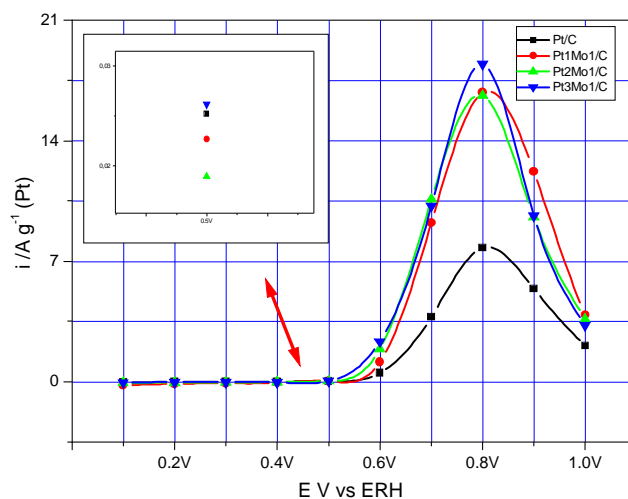


Figura 3.7. Curvas de polarização provenientes das cronoamperometrias.

### 3.3 CATALISADORES DE PtSn/C

Os resultados das Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET), com seus respectivos histogramas, voltamogramas e cronoamperogramas dos catalisadores Pt e da série PtSn, suportados em carbono, são apresentados abaixo.

#### 3.3.1 Caracterização físico-química

As análises morfológicas dos catalisadores Pt/C e da série PtSn/C são mostradas nos sub itens abaixo.

##### 3.3.1.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para a série PtSn/C são apresentados na Figura 3.8, comparados com o de Pt/C suportado em carbono. Nas difrações, observou-se além do pico relativo ao suporte em  $25^\circ$  (0 0 2), quatros picos associados à estrutura cristalina da Pt, proveniente da estrutura cúbica de face centrada (CFC). Foi também observado a existência de dois picos de  $\text{SnO}_2$  (1 0 1) e  $\text{SnO}_2$  (2 1 1) provenientes da adição do Sn ao catalisador, LI, H. et al. (2007) e CALMATI, F. et al. (2008) LIM, et al. (2009). Observou-se ainda que os picos de Pt (2 2 0) da série PtSn/C mudaram ligeiramente para uma posição inferior a 2 com o aumento da quantidade de estanho adicionado ao catalisador. Esses resultados, sugere a incorporação do Sn na estrutura CFC de Pt que causa a formação de ligas PtSn. Da mesma forma, este

comportamento foi também retratado por autores como LIM, D. et al. (2009).

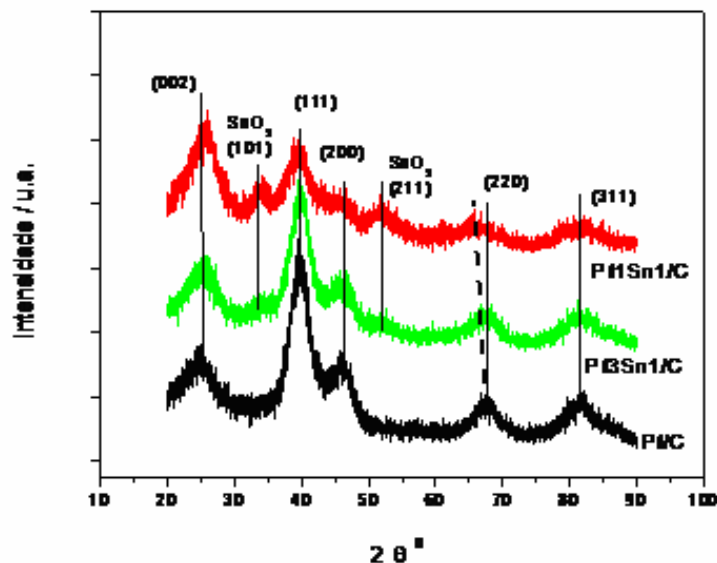


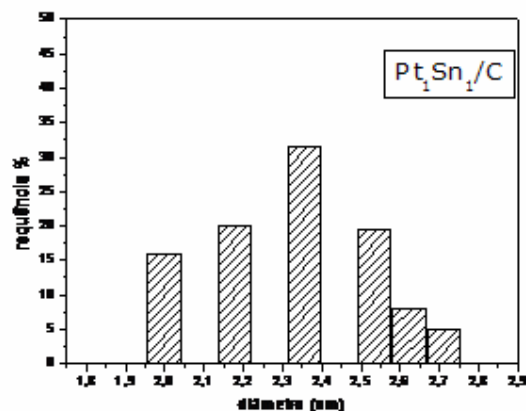
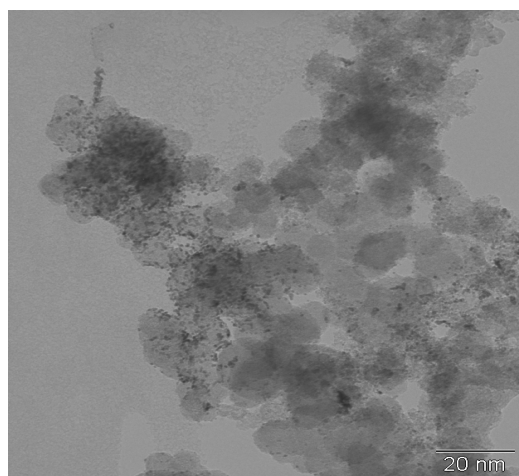
Figura 3.8. Difratoogramas de raios-X dos eletrodos Pt/C e da série PtSn/C.

### 3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 3.9 são mostradas imagens representativas do padrão dos catalisadores Pt/C e da série PtSn/C, preparados pelo método de redução de álcool. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões das amostras que apresentaram dispersões uniformes das partículas metálicas na superfície do carbono. Com a ajuda dos histogramas, pode-se observar que as partículas possuem um diâmetro médio inferior a 4 nm, que foram acompanhados por uma distribuição relativamente pequena, variando entre 1-9 nm. Isto ocorreu, provavelmente, devido à formação dos aglomerados óxidos decorrentes da concentração dos precursores combinados com a estabilidade da temperatura durante o processo de obtenção do catalisador. Dentre os catalisadores sintetizados neste

trabalho, o que apresentou uma melhor distribuição com uma estreita variação nos diâmetros das partículas entre 2-2,7 nm, foi o de  $Pt_1Sn_1/C$ , mostrando que os precursores  $H_2PtCl_6$  e  $SnCl_2/H_2O$  em etileno glicol, além de facilitar a formação de partículas de PtSn menores e mais uniformes, permitiu uma boa dispersão sobre o carbono suporte. Resultados similares foram também observados por LIU Z. et al. (2006) para eletrodos suportados, Pt/C e PtSn/C preparados por redução de Etileno Glicol (EG).

O diâmetro médio das partículas para os materiais de Pt/C e  $Pt_1Sn_1/C$ , são muito próximos variando entre 2,3-3,1 nm, porém ambos menores em até aproximadamente duas vezes aos valores relativos ao  $Pt_2Sn_1/C$ , cujos dados são mostrados na tabela 3.2. Diferentemente dos demais catalisadores, o  $Pt_3Sn_1/C$  apresentou valores de tamanho de cristalitos e diâmetro médio de partículas praticamente semelhantes, isto ocorreu provavelmente devido à dificuldade de concentrar pequenos aglomerados na temperatura de formação deste catalisador, neste método. Com isso, podemos acreditar que o aumento crescente tanto nos tamanhos quanto nos diâmetros dos catalisadores é tendência de formação de grande aglomerados à medida que quantidade de Sn diminui na solução.



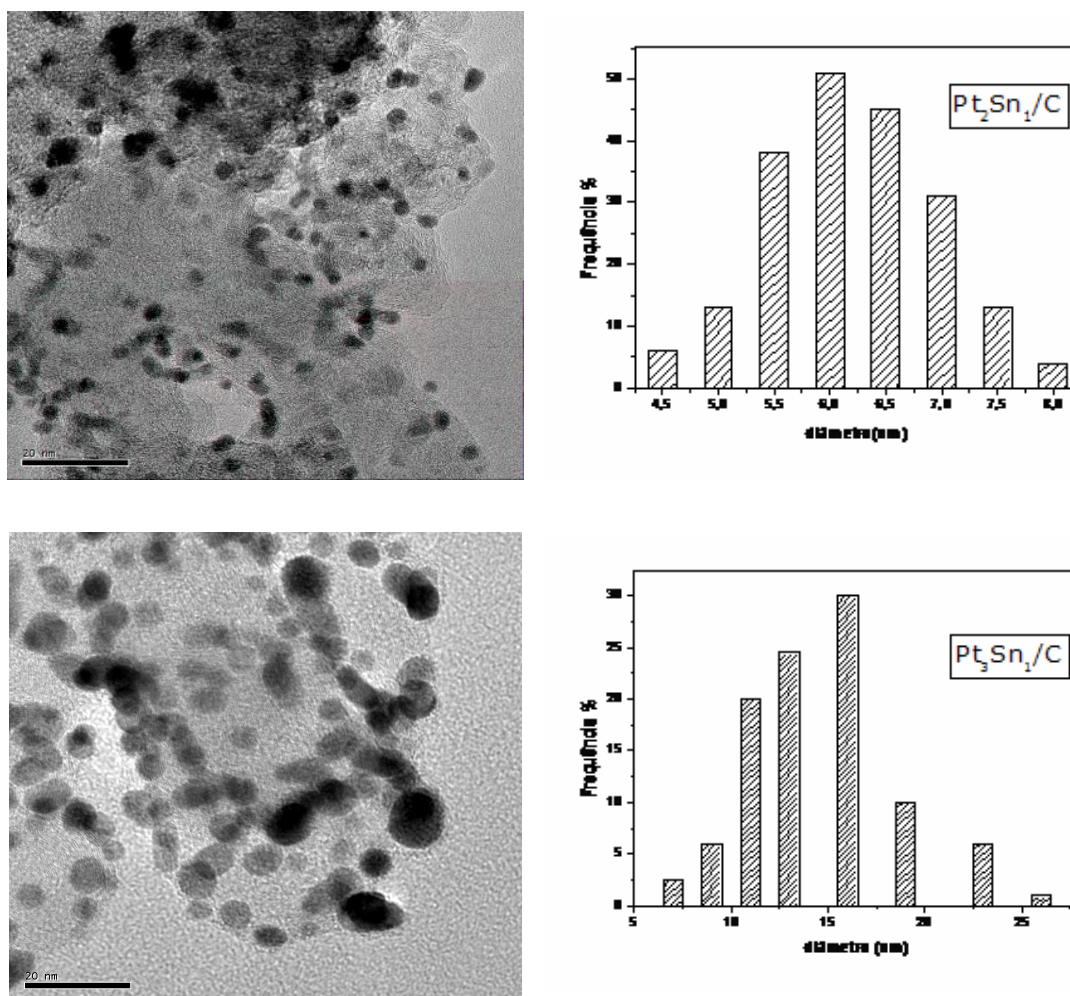


Figura 3.9. Micrografias dos catalisadores Pt/C, e da série PtSn/C, com seus histogramas.

Os cálculos dos parâmetros de rede para os catalisadores da série PtSn foram avaliados a partir do pico associado ao plano (2 2 0) exposto na Tabela 3.2. Foi observado um aumento progressivo nos valores dos parâmetros de rede dos catalisadores com o aumento da quantidade de Sn. Entretanto, o catalisador Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C apresentou o parâmetro de rede de 3,942 nm, que é superior aos demais catalisadores, mostrando assim, que a inserção do Sn é capaz de modificar o plano de

reflexão da Pt, indicando provável formação de ligas. Desse modo, o aumento no valor do parâmetro de rede do catalisador reflete na conversão efetiva do Sn para o estado de liga metálica que pode permitir a fácil adsorção e dissociação do metanol, aumentando, assim, a atividade da oxidação do metanol em baixos potenciais. Neste mesmo sentido, autores como COLMATI, F. et al. (2005) e LIM, et al. (2009), trabalhando com ligas contendo Sn, encontraram também variações crescentes nos parâmetros de rede com a adição deste metal.

Para os cálculos do tamanho médio dos cristalitos, foi utilizado a equação de Sherrer SAMANT, P. et al. (2005) e LIM, D. et al. (2009), cujos dados estão na Tabela 3.2. Os valores dos cristalitos estão muito próximos, praticamente semelhantes, para os diferentes catalisadores os quais não ultrapassaram a faixa de 2,5nm, com exceção do Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C que apresentou um valor em torno de 16,28 nm, o que ocorreu pela presença de picos finos e intensos com cristalitos grandes, o que é comprovado pelo tamanho médio das partículas visto na Tabela 3.2. Estes dados mostram uma semelhança com os achados de OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006) que, utilizando também o método por redução de álcool, encontrou cristalitos para diferentes catalisadores na faixa de 2,0-2,5 nm, muito próximos dos encontrados neste trabalho.

Tabela 3.2. Parâmetro de rede, tamanho do cristalito, diâmetro médio das partículas, potencial inicial.

Catalisadores	Parâmetro de rede/Å	Tamanho do cristalito/nm DRX	Diâmetro médio (nm) (MET)	Potencial inicial (V)
Pt/C	3,923	2,21	3,1	0,40
Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C	3,942	1,19	2,3	0,28
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C	3,923	2,07	6,25	0,45
Pt <sub>3</sub> Sn <sub>1</sub> /C	3,919	16,28	16,5	0,40

### 3.3.2 Caracterização eletroquímica

As análises eletroquímicas dos catalisadores Pt/C e da série PtSn/C são mostradas nos sub itens abaixo.

#### 3.3.2.1 Varredura linear do CO

As varreduras lineares obtidas com os eletrodos Pt/C e PtSn/C em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com prévia saturação de CO, encontram-se dispostas na Figura 3.10. Dois comportamentos distintos foram observados nas varreduras, o primeiro foi relacionado ao eletrodo de Pt/C que apresentou apenas um pico bem definido característico da oxidação de apenas uma posição de adsorção de CO. Todavia, os catalisadores da série PtSn/C apresentaram além de um pico bem característico em aproximadamente 0,8 V, outros picos poucos definidos, sendo aproximadamente 100 mV, mais negativos do que o pico principal, mostrando uma provável existência de uma segunda posição de adsorção do CO. Estes pré-picos também foram evidenciados em outros estudos como os de MORIMOTO, Y. et. al. (1998), que também perceberam picos pouco definidos em 100 mV na direção negativa do pico principal. Estas observações sugerem que a adição do Sn modificou não só o comportamento da Pt em si, mas também que a metodologia empregada foi capaz de distinguir formas diferentes de adsorção de CO sobre as superfícies dos materiais.

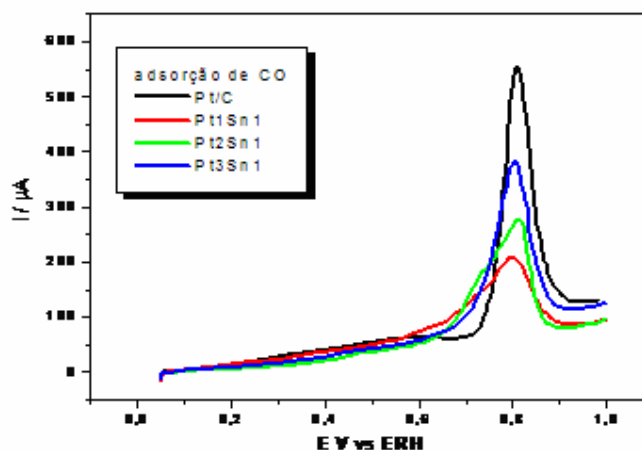


Figura 3.10. Varredura linear para os eletrodos Pt/C, e da série PtSn/C, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , após saturação com CO a  $T = 27^\circ\text{C}$  em  $20\text{mV s}^{-1}$ .

### 3.3.2.2 Voltametria cíclica

Testes Voltamétricos dos catalisadores suportados foram estudados em solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, com uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  em potenciais variando de 0,05 a 1,0 V (versus ERH) preparados pelo método de redução por álcool. Na Figura 3.11, são mostradas curvas voltamétricas típicas de catalisadores suportados, com razões atômicas 1:1, 2:1, 3:1, onde apresentaram picos poucos definidos de adsorção/desorção tanto do  $\text{H}_2$  na região entre 0,05 e 0,4 V, quanto do  $\text{O}_2$  acima de 0,7 V, os quais estão de acordo com os valores relatados por OLIVEIRA, A. et. al. (2006) que relataram este comportamento como decorrente, provavelmente, da variação dos tamanhos das partículas na superfície dos eletrodos recobertas por substâncias provenientes da redução de espécies na constituição do catalisador. Concordam ainda com LI, H. et al. (2007) que



citam em seu trabalho o aparecimento deste fenômeno como consequência da interação entre os metais Pt e Sn.

Por outro lado, autores como KIM, J. et al. (2008), em sua pesquisa, verificaram um comportamento distinto para o eletrodo de Pt/C o qual apresentou picos bem definidos na região de adsorção e dessorção do hidrogênio, diferindo do eletrodo de PtSn/C, apesar dos mesmos terem apresentado características similares. Os autores acrescentaram que este fato pode ser decorrente de modificações estruturais na platina causadas pela interação Pt-Sn.

Os voltamogramas apresentaram ainda comportamentos semelhantes ao longo na região da dupla camada (0,4 a 0,7 V) mostrando capacitâncias similares, com exceção do Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub> que apresentou picos discretos nesta região, decorrente, provavelmente, do aumento de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo, formadas em baixos potenciais OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003). Segundo autores como LI, H. et al. (2007), a presença destas ondulações pode ser atribuído à presença da espécie SnO<sub>2</sub>, conforme observado no DRX, Fig. 3.7.

Em relação à corrente, foi observado um acréscimo na intensidade da corrente provocado pelo aumento da quantidade de estanho à liga, na seguinte ordem decrescente: Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C > Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C > Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C, mostrando o efeito benéfico da adição de um segundo metal às ligas.

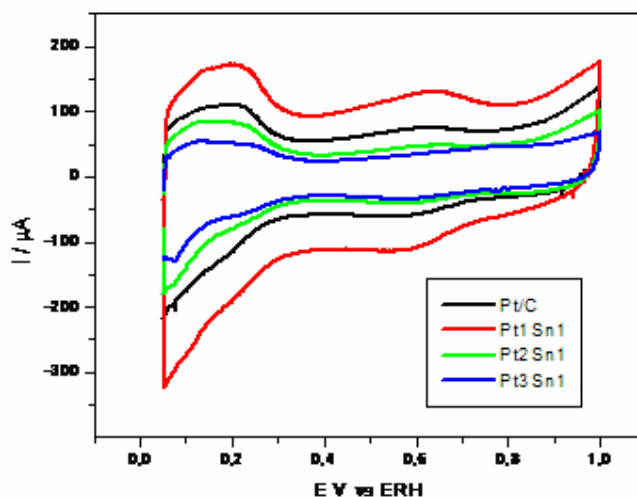


Figura 3.11. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C e Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a T = 27°C em 20 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.3.2.3 Varreduras anódicas

As ligas contendo estanho se mostraram bastantes ativas para oxidação do metanol, Figura 3.12, com valores de corrente bastante elevadas, provavelmente devido ao suprimento de oxigênio às espécies contendo oxigênio fortemente adsorvido sobre os sítios adjacentes de Pt. Pode-se observar ainda que a presença de estanho à liga favorece a formação de espécies oxigenadas modificadoras das etapas das reações, comparando com eletrodos contendo somente um metal, através do aumento da corrente de oxidação e redução do potencial inicial de oxidação do metanol, Tabela 3.2. Desse modo, o comportamento dos eletrodos desta pesquisa nos leva a acreditar que são promissores para reações de oxidação de metanol. Todavia, nossas observações diferiram das verificadas por COLMATI, F. et al. (2005), que verificaram uma

relação inversa, onde o aumento na carga de Sn provocou um aumento no potencial inicial, à temperatura ambiente.

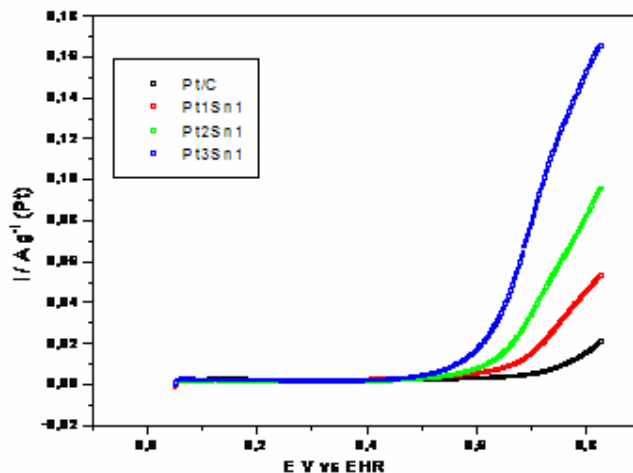


Figura 3.12. Varredura anódica da eletrooxidação do ME  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre os eletrodos de Pt/C e Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C, a T = 27°C, em  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 3.3.2.4 Cronoamperometria

As curvas cronoamperométricas obtidas com o intuito de verificar a atividade catalítica dos catalisadores Pt/C e da série PtSn/C em condições estacionárias foram obtidas em solução de metanol, e são mostradas na Figura 3.13. Os gráficos apresentaram um decaimento abrupto seguido de um decaimento lento mais contínuo produzido, provavelmente, pela eliminação de impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do metanol. Os eletrodos da série PtSn/C, mantiveram um decaimento contínuo durante todo o intervalo de 3600 segundos, mostrando-se ativos na eliminação dos contaminantes superficiais. Comparando as atividades entre os eletrodos da série PtSn/C e Pt/C, foi possível observar que aqueles apresentaram um rendimento

bem superior à este, de maneira semelhante aos resultados obtidos por autores como LIU, Z. et al. (2006) em que os catalisadores contendo estanho também apresentaram alta atividade na oxidação do metanol.

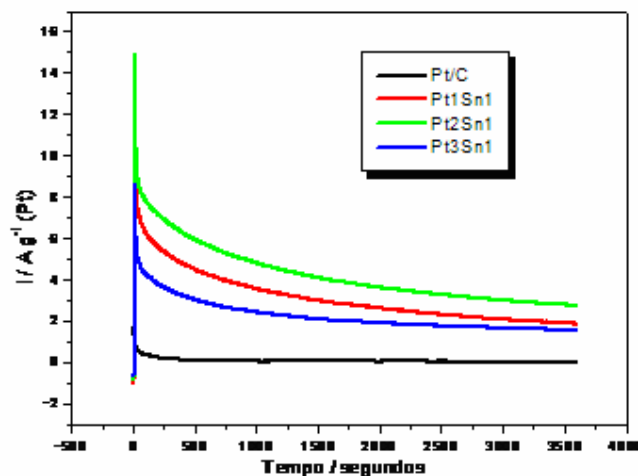


Figura 3.13. Cronoamperogramas sobre eletrodos de Pt/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C e Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C, em 3600 segundos., T = 27°C, com potencial fixo de 0.6V.

### 3.3.2.5 Curvas de polarização

Os resultados apresentados na Figura 3.14 mostraram que todos os catalisadores contendo estanho foram mais ativos do que a Pt/C, apresentando valores de corrente de oxidação do metanol mais elevado em todos os potenciais a partir de 0,5 V. Convém que se ressalte que estes dados são compatíveis com os encontrados na voltametria e cronopotenciometria, em que o mesmo comportamento é observado para os catalisadores em estudo.

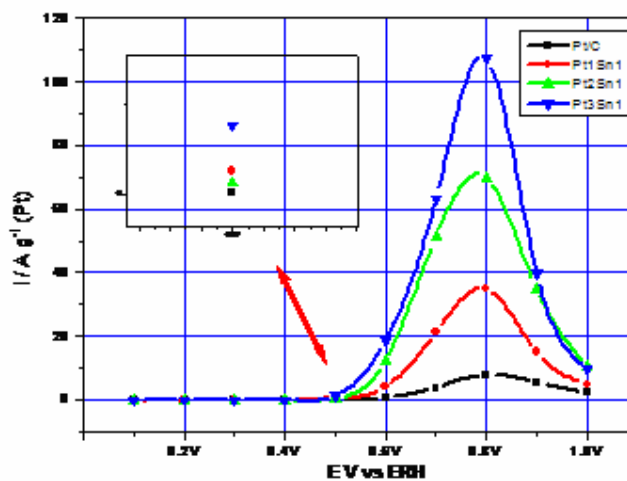


Figura 3.14. Curvas de polarização provenientes das cronoamperometrias.

### 3.4 CATALISADORES DE PtSnMo/C

Os resultados de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), voltamogramas e cronoamperogramas dos catalisadores contendo Sn e Mo à base de Pt suportados em carbono, são apresentados abaixo.

#### 3.4.1 Caracterização físico-química

As análises morfológicas dos catalisadores contendo Sn e Mo suportados, são mostradas nos subitens abaixo.

### 3.4.1.1 Energia dispersiva de raios-X

O espectro da Figura 3.15, revelou a além do suporte, a presença dos metais constitutivos do catalisador ternário sintetizado pelo método redução por álcool, evidenciando a formação de misturas metálicas à base de platina. Esta figura mostrou ainda a composição de formação do catalisador ternário que foi próximo à do calculado, confirmando assim a eficiência do método usado.

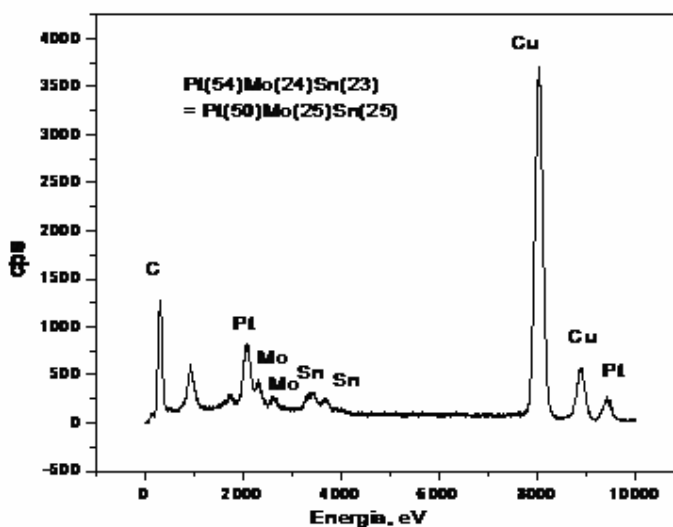


Figura 3.15. Espectro de EDX de catalisador PtSnMo/C, dispersos em carbono de alta área superficial.

### 3.4.1.2 Difração de raios-X

Para efeito comparativo, os difratogramas de raios-X dos catalisadores à base de Pt, são mostrados na Figura 3.16. Todos os catalisadores apresentaram comportamentos característicos de superfícies cúbicas de face centrada, com um pico largo em aproximadamente  $25^\circ$  no

plano (0 0 2) de reflexão da estrutura hexagonal do carbono vulcan XC-72R. No difratograma do catalisador Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C foi observado além da fase característica do Pt/C a presença do dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) com picos poucos definidos em torno de 34° e 52°, próximos dos picos da Pt/C; mostrando a ocorrência da mistura de fases. Esta mistura de fases no estanho foi também observada por diversos autores, JIANG, L. et al. (2005), OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006), LIM, D. et al. (2009), LI, H. et al. (2007) e COLMATE, F. et al. (2008), que de modo semelhante, identificaram a presença do SnO<sub>2</sub> em seus estudos. O catalisador Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C apresentou características da Pt/C com picos de difração bem definidos associados aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina SPINACÉ, E. et al. (2004), e também dois picos em aproximadamente 34° e 52°, os quais foram identificados como uma fase SnO<sub>2</sub> por JIANG, L. et al. (2005). Apresentou ainda, outro sinal com baixa intensidade característico da presença do molibdênio (Mo) em 26° na forma de MoO<sub>3</sub>, de maneira semelhante às observações de ORDONEZ, L. et al. (2007). A presença de outros picos ao longo do difratograma revela uma interação dos metais na formação do catalisador.

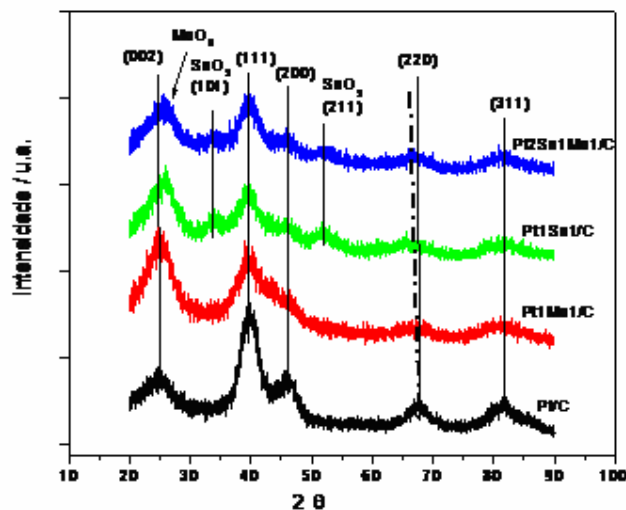


Figura 3.16 – Difractogramas de raios-X (DRX) dos eletrodos à base de Pt.

Os cálculos do parâmetro de rede WANG, K. et al. (2007) dos catalisadores à base de Pt mostrados na Tabela 3.3, foram avaliados a partir do pico associado ao plano (2 2 0), os quais refletem a formação de liga e sua variação em relação ao dados da Pt. Os catalisadores apresentaram um aumento progressivo nesses parâmetros indicando que parte do Sn e Mo foram incorporados à estrutura CFC da Platina formando ligas, este comportamento foi confirmado pela presença do desvio neste plano em relação à Pt/C mostrado na Figura 3.16.

O tamanho médio do cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer WANG, K. et al. (2007) e os picos de difração correspondente ao plano (2 2 0) dos diferentes electrocatalisadores. Isto foi realizado com o intuito de evitar interferências do suporte, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo ZOU, W. et al. (2004). Não houve diferença significativa entre os tamanhos médios dos cristalitos, para os diferentes electrocatalisadores, os quais se encontram na faixa de 1,09-2,21 nm, mostrando uma formação uniforme destes cristais sobre o carbono. O desempenho de um catalisador sólido é influenciado pela fração de



átomos expostos aos reagentes (dispersão), sendo que quanto menor o tamanho de cristalitos, maior a dispersão.

Tabela 3.3. Parâmetro de rede, tamanho do cristalito, diâmetro das partículas, área catalítica, potencial inicial e potencial de pico.

Catalisadores	Parâmetro de rede/Å raios-X	Tamanho do cristalito/nm raios-X	Diâmetro (nm) (MET)	Área catalítica cm <sup>2</sup>	Potencial Inicial (V)	Potencial pico (CO)
Pt/C	3,923	2,21	2,8	5,44	0,40	0,81
Pt <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C	3,929	1,18	0,8	3,14	0,30	0,89
Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C	3,942	1,19	2,3	3,34	0,28	0,80
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> /C	3,976	1,09	0,8	5,99	0,28	0,88

#### 3.4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 3.17 apresenta micrografia do catalisador Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C o qual mostra claramente partículas uma aparência esférica, espalhadas de forma homogênea sobre o carbono. Esta imagem reflete o efeito do Mo sobre o tamanho das partículas, o que se acredita exercer uma forte influência sobre as atividades catalíticas destes catalisadores. A típica micrografia do Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C mostra, na região mais clara da imagem, aglomerados de nanocristais sobre o carbono em preto e cinza, com tamanho de partículas variando entre 0,5 e 1,0 nm confirmados pelos histogramas. Foi observado ainda que o Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C na Tabela 3.3, apresentou diâmetro médio de 0,8 nm, onde, se pode perceber que o fator tamanho de partícula pouco influencia na diferenciação entre a atividade catalítica dos referidos catalisadores.

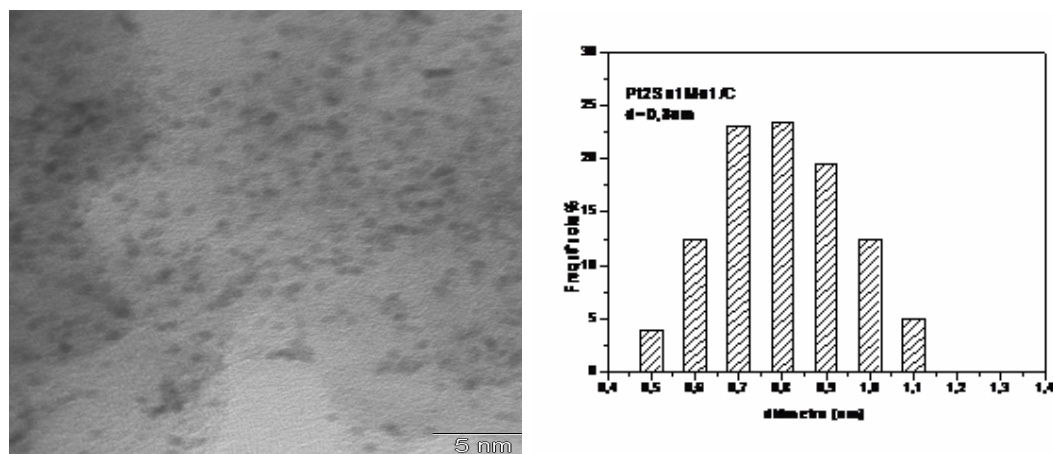


Figura 3.17. Micrografia do catalisador Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C e seu histograma.

### 3.4.2 Caracterização eletroquímica

As análises eletroquímicas dos catalisadores contendo Sn e Mo suportados, são mostradas nos subitens abaixo.

#### 3.4.2.1 Varredura linear do CO

Voltamogramas para oxidação do CO adsorvido a 100 mV sobre os catalisadores contendo Sn e Mo, são mostrados na Figura 3.18. Embora os metais Sn e Mo ajudem a oxidar o CO, seus mecanismos de funcionamentos e potenciais de oxidação parecem ser diferentes. Logo, se existem simultaneamente com a Pt, é esperado que não haja uma competição entre eles, mas complementem-se de uma maneira recíproca, rendendo uma maior atividade catalítica. Este comportamento pode ser observado quando o potencial de oxidação do eletrodo Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C é

comparado com os eletrodos  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$  e  $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ . O potencial inicial do  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  é igual ao potencial do eletrodo  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$  e o potencial de pico do  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  é praticamente igual ao do  $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ . Então, podemos dizer que tanto a adição do molibdênio quanto a de estanho promoveram a efetiva oxidação do  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , porém de maneiras diferentes. Estes comportamentos são mostrados claramente na Tabela 3.3.

Em outras palavras, o eletrodo trimetálico herda as características de ambos os bimetálicos, assim, com a expectativa de aumentar o rendimento do catalisador  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  foi que o Sn e o Mo foram incrementados à Pt sobre o carbono vulcan de alta área.

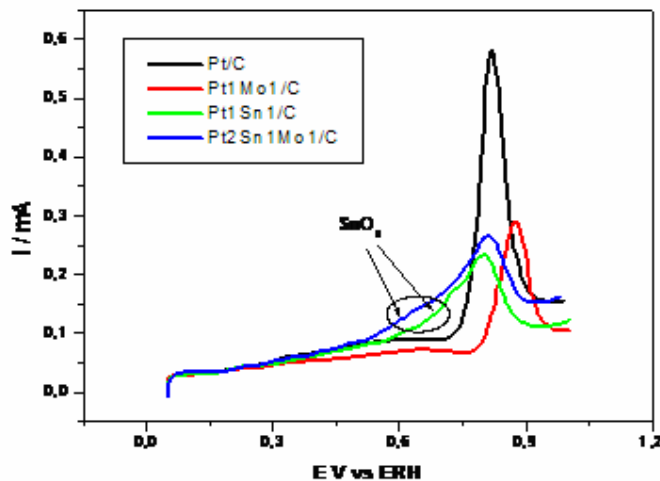


Figura 3.18. Varredura linear para os eletrodos  $\text{Pt}/\text{C}$ , e da série  $\text{PtSn}/\text{C}$  em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , após saturação com  $\text{CO}$  a  $T = 27^\circ\text{C}$  em  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

As medidas de potenciais dos picos voltamétricos das varreduras lineares estão reunidas na Figura 3.19. Observou-se que o  $\text{CO}$  adsorvido, quando em contato com os eletrodos de  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$  e  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  foi oxidado demonstrando um comportamento semelhante ao observado na reação que ocorre na superfície da platina pura, conforme os achados de JUSYS, Z. et al. (2002). Estes eletrodos apresentaram um potencial de pico de oxidação de  $\text{CO}$ , muito próximos, em torno de  $0,8 \text{ V}$ , concordando também com os achados de RUSSEL, A. et al. (2007), com relação aos

valores para a Pt suportada. Todavia, nossos resultados diferiram destes autores quanto às observações do catalisador de PtMo, considerando que neste, o potencial de oxidação foi em torno de 0,87 V, e não 1,0 V, conforme frisado no referido estudo. O pico de oxidação do CO adsorvido na Pt/C apresentou um perfil já discutido na literatura TOKARZ, W. et al. (2007), atestando assim, a pureza da solução eletrolítica e a eficiência destes catalisadores presentes na superfície do eletrodo utilizando potenciais entre 0,05 a 1,0 V.

Na pesquisa desenvolvida por MORIMOTO, Y. e YEAGER, E. (1998), foi observado que os valores de pico para o eletrodo de PtSn na oxidação do CO foi coincidente com o da Pt lisa que teve um potencial variando entre 0,6 V e 0,8 V, cujos dados se assemelham aos encontrados neste trabalho tanto para os catalisadores de Pt e PtSn quanto para o PtSnMo que apresentaram resultados muito próximos entre si; sugerindo que estes intermediários são menos suscetíveis ao processo de desativação superficial, comparado com o PtMo/C.

Não existe uma clara relação entre os potenciais aplicados para oxidação do CO adsorvido e os materiais em meio ácido, sugerindo assim, que a formação de espécies oxigenadas não é o fator determinante na facilitação da remoção de CO adsorvido na superfície eletródica. Desse modo, outros fatores como a densidade eletrônica dos sítios, os tamanhos das partículas e a disposição estrutural dos sítios podem contribuir significativamente na eliminação de contaminantes superficiais, em especial o CO.

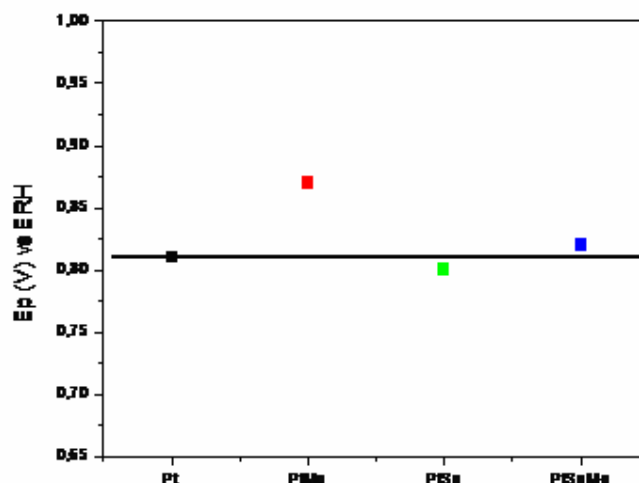


Figura 3.19. Potenciais de pico de oxidação de CO sobre as superfícies dos catalisadores Pt/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C e Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C.

#### 3.4.2.2 Voltametria Cíclica

Para efeito comparativo, Voltamogramas cíclicos estáveis dos eletrodos Pt/C, Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C e Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, são mostrados na Figura 3.20, onde se observa a ausência de picos bem definidos na região de desorção e adsorção de hidrogênio, em decorrência de se tratar de materiais policristalinos e suportados em carbono SALGADO J. e GONZALEZ, E. (2003). Observou-se uma ligeira semelhança no comportamento dos gráficos na região da dupla camada elétrica entre os catalisadores bi e tri-metálicos indicando que possuem capacitâncias similares, o que foi relatado também por COLMATI, F. et al. (2005), em seus estudos com eletrodos bimetálicos contendo Sn

Em potenciais mais altos, acima de 0,8 V, ocorre predominantemente, a interação da Pt com água e começam a surgir os estágios de formação/redução de óxidos superficiais destes metais SALGADO J. e GONZALEZ, E. (2003). e LI, W. et al. (2002).

Na região de adsorção-dessorção de hidrogênio é observada uma diminuição na intensidade de corrente para o eletrodo Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C em relação ao PtSn/C, que pode ser atribuída a uma maior área eletroquimicamente ativa, Tabela 3.3.

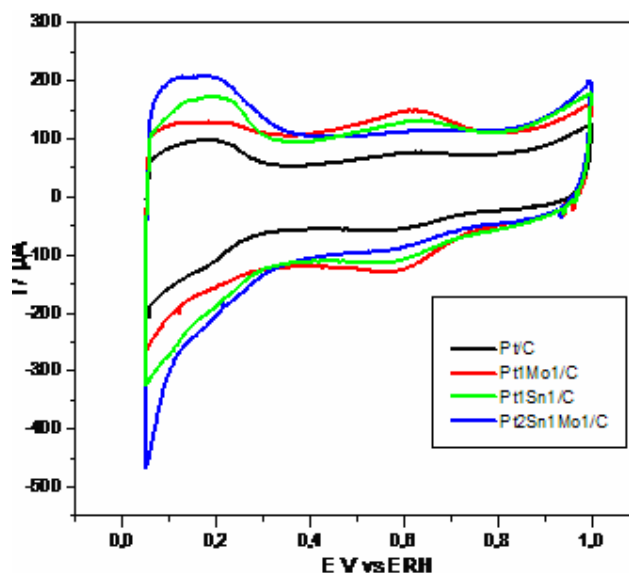


Figura 3.20 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C e Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a T = 27°C em 20 mV s<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2.3 Varreduras Anódicas

As varreduras anódicas da oxidação do metanol mostradas na Figura 3.21, representam uma comparação aos resultados de voltametria a 20 mVs<sup>-1</sup> para as ligas à base de Pt, contendo Sn e Mo. As ligas Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C e Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C apresentaram baixos potenciais iniciais combinados com as atividades catalíticas intermediárias satisfatórias em potencial de interesse tecnológico ZHOU, Z. et al. (2004). Com a adição dos metais Mo e Sn à Pt, não ocorreu variação no potencial inicial de oxidação, Tabela 3.3. Por outro lado, se verificou um aumento significativo nas correntes de oxidação, mostrando uma melhor tolerância às impurezas superficiais

decorrentes desta reação. Este fato indicou que a adição de um terceiro metal ao eletrodo produz um efeito benéfico, apresentando o eletrodo ternário como mais ativo do que os binários. Este comportamento é uma tendência já observada em outros trabalhos publicados na literatura OLIVEIRA NETO, A. et al. (2003), OLIVEIRA NETO, A. et al. (2006) e JUSYS, Z. et al. (2002).

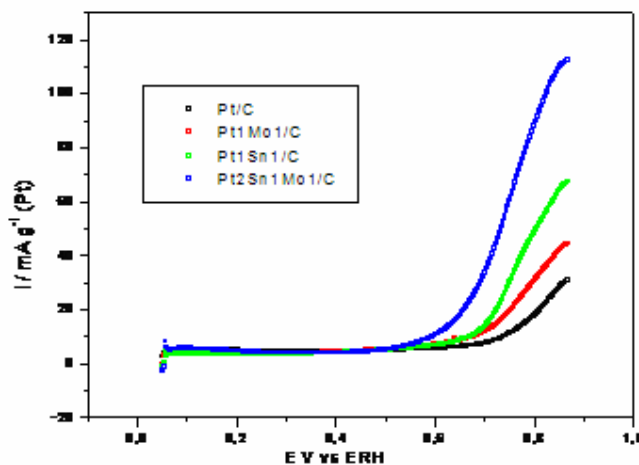


Figura 3.21 – Varredura anódica da eletrooxidação do ME 0,5 mol L<sup>-1</sup> sobre os eletrodos de Pt/C, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C e Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C, a T 27°C, em 20 mV s<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2.4 Cronoamperometria

As curvas de cronoamperometria apresentadas na Figura 3.22, demonstram um comportamento padrão com uma queda inicial da corrente nos primeiros 5 minutos, logo após o salto de potencial, seguido de um lento declínio. Estes decaimentos das correntes para valores próximos de zero são atribuídos ao acúmulo de espécies CO sobre a superfície catalítica LIMA, D. et al. (2001).

Dentre os catalisadores apresentados, foi o  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  que revelou uma maior resistência à contaminação com um menor decaimento e uma elevada corrente de resposta.

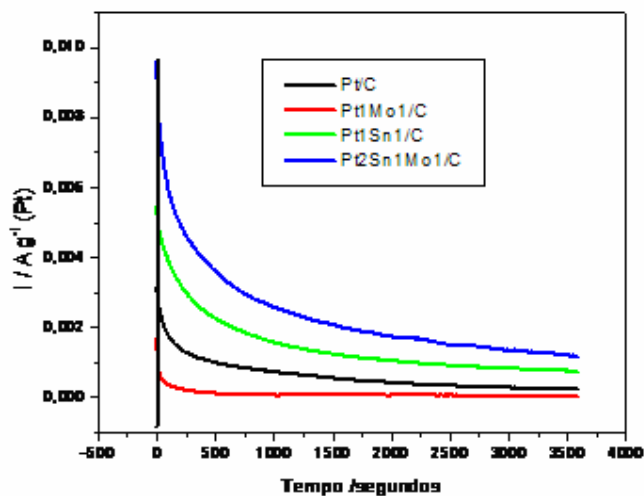


Figura 3.22. Cronoamperogramas sobre eletrodos de  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$  e  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ , em 3600seg.,  $T = 27^\circ \text{C}$ , com potencial fixo de 0.6V.

#### 3.4.2.5 Curvas de polarização

Curvas de polarização de estado estacionário para a reação de eletrooxidação do metanol foram construídas a partir de experimentos de cronoamperometria, são apresentadas na Figura 3.23.



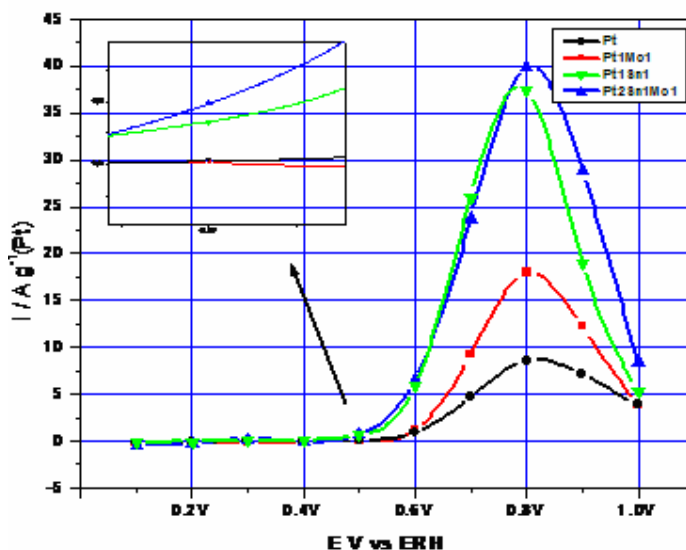


Figura 3.23. Curvas de polarização proveniente da cronoamperometria.

A adição do molibdênio e do estanho à Pt produziu uma antecipação considerável no início da reação e um aumento na intensidade de corrente, tornando mais eficiente à oxidação do metanol, demonstrando assim, o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina. Este efeito foi claramente observado entre as curvas de polarização dos catalisadores, onde a curva do PtSnMo/C foi superior às demais em, praticamente, todos os potenciais estudados. Com isso, podemos acreditar que os catalisadores contendo molibdênio e estanho, se mostraram promissores na redução dos potenciais iniciais com conseqüente aumento da atividade eletrocatalítica, e uma satisfatória intensidade de corrente, em potencias de interesse tecnológico, ou seja, para aplicação em célula a combustível.

## *CAPÍTULO 4*

## 4 CONCLUSÕES

De acordo com as técnicas de EDX, DRX e MET, houve a formação de ligas metálicas para os catalisadores PtSn/C e PtSnMo/C, mostrando uma eficácia do método de redução de álcool na obtenção de catalisadores ativos para a oxidação do metanol.

Por outro lado, o catalisador PtMo/C apresentou parâmetro de rede muito próximo ao da Pt/C, onde somente a estrutura CFC foi identificada, não sendo possível, nas condições de análise utilizadas, identificar a fase contendo Mo ou suas ligas devido à mistura de fases.

A existência de uma fase de SnO<sub>2</sub> observada nos catalisadores de PtSn dificultou a identificação do sinal característico da formação da liga, porém a adição do Sn à liga mostrou, na varredura linear, a presença de picos poucos definidos, sugerindo a oxidação completa de diferentes formas de CO adsorvido, e conseqüentemente, a eficácia eletrocatalítica desses catalisadores.

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para oxidação do metanol, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica. Todavia, convém destacar também que o catalisador PtSnMo/C apresentou maior atividade catalítica, com o valor de corrente acima dos demais em todos os potenciais estudados, evidenciando que não houve uma competição entre os metais formadores do catalisador ternário, pelo contrário, coexistiram juntos e somaram seus efeitos catalíticos, permitindo que o catalisador PtSnMo/C se sobressaísse, apresentando rendimento superior aos demais, podendo ser recomendado para aplicação prática em células unitárias.

#### 4.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

A título de trabalhos futuros, sugerimos, a seguir, novos trabalhos que venham somar-se aos nossos resultados.

- 1 Realizar o tratamento do catalisador com melhor rendimento com ácido sulfúrico;
- 2 Avaliar as propriedades de porosidade, Área específica;
- 3 Testar em célula eletrolítica a estabilidade do catalisador tratado;
- 4 Correlacionar os dados relativos aos resultados do teste de estabilidade do catalisador com melhor rendimento obtido antes e após o tratamento;
- 5 Fazer aplicações em células unitárias de metanol direto;
- 6 Realizar a regeneração dos catalisadores após a sua utilização.

## *CAPÍTULO 5*

## 5 REFERÊNCIAS

- BATISTA, E. A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T.; New mechanistic aspects of methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **571**: 273, 2004.
- BAUER, A.; GYENGE, E. L.; OLOMAN, C. W., Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt, *Journal of Power Sources*, **167**: 281, 2007.
- CLEGHORN, S. J. C. ; X. REN; SPRINGER, T. E.; WILSON, M. S.; ZAWODZINSKI, C.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S.; Pem fuel cells for transportation and stationary power generation applications, *Journal Hydrogen Energy*, **22**: 1137, 1997.
- COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R., Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid, *Electrochimica Acta*, **50**: 5496, 2005.
- COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E., R., Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> alloy catalyst, *Journal Solid State Electrochem*, **12**: 591, 2008.
- COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.;. LEGER, J.-M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F.; REVIEW OF DIFFERENT METHODS FOR DEVELOPING NANOELECTROCATALYSTS FOR the oxidation of organic compounds, *Electrochimica Acta*, **53**: 6865, 2008.
- DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÒ, A.S.; ANTONUCCI, V.; International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications, *Journal of Power Sources*, **127**: 112, 2004.
- GOJKOVIC, S. L. J., VIDA KOVIC, T.R., Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons, *Electrochimica Acta*, **47**: 633, 2001.
- GONZALEZ, E. R., Eletrocatalise e poluição ambiental, *Química Nova*, **23**: 262, 2000.
- GÖTZ, M.; WENDT, H., Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn, and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochimica Acta*, **43**: 3637, 1998.

*REFERÊNCIAS*

- GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI JR., T.; SCHIRALDI, D.; Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells, *Carbon*, **45: 1506, 2007.**
- GUHA, A.; ZAWODZINSKI JR, T.; SCHIRALDI, D.; Evaluation of electrochemical performance for surface-modified carbons as catalyst support in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, *Journal of Power Sources*, **172: 530, 2007.**
- GURAU, B.; Viswanathan, R.; Liu, R.; Lafrenz, T.; Ley, K.; Smotkin, E. S.; Erik Reddington, Anthony Sapienza, Benny C. Chan, and Mallouk, T.; Sarangapani, S.; Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation, *Journal of Physical Chemistry B*, **102: 9997, 1998.**
- HAMNETT, A., Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today*, **38: 445, 1997.**
- HOGARTH, M., P. ; RALPH, R., Catalysis for low temperature fuel cells, *Platinum Metals Reviews*, **46: 146, 2002.**
- HOGARTH, B., M., P. ; RALPH, T. R., Catalysts for low temperature full cells, parte II: Challenges for the direct methanol fuel cell, *Platinum Metals*, **46: 146, 2002.**
- IWASITA, T., Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, **47: 3663, 2002.**
- JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q.; Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Electrochimica Acta*, **50: 5384, 2005.**
- JUSYS, Z.; SCHMIDT, T.J.; DUBAU, L.; LASCH, K.; JORISSEN, L.; GARCHE, J.; BEHM, R.J.; Activity of PtRuMeO<sub>x</sub> (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization, *Journal of Power Sources*, **105: 297, 2002.**
- JUSYS, Z., Kaiser, J. e R. Behm, J., Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts: Dependence of Product Yields on Catalyst Loading, *Langmuir*, **19: 6759, 2003.**
- KIM, J. H.; CHOI, S.; NAM, S.; SEO, M.; CHOI, S.; KIM, W.; Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, **82: 89, 2008.**

*REFERÊNCIAS*

- LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, **105: 283, 2002.**
- LI, W.S.; TIAN L.P.; HUANG, Q.M.; LI, H.; CHEN, H.I.; LIAM X.P.; Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode sulfuric acid solution, *Journal of power sources*, **104: 281, 2002.**
- Li, H., Sun, G., Cao, L.; Jiang, L.; Xin, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, **52: 6622, 2007.**
- LIM, D., CHOI, D., LEE, W., LEE, H., A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability, *Applied Catalysis B: Environmental*, **89: 484, 2009.**
- LIMA, A., COUTANCEAU, C., LÉGER, J., LAMY, C. Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation, *Journal of applied. Electrochemistry*, **31: 379, 2001.**
- LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T. H.; Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, **8: 83, 2006.**
- LIU, Z.; HONG, L.; WEI, S. T., Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO<sub>2</sub> and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells, *Materials Chemistry and Physics* **105: 222, 2007.**
- LUÍS A., P., S. Eletrooxidação de etileno glicol sobre eletrodos Pt/C, PtRuO<sub>2</sub> /C e PtRu/C, São Luís, Programa de Pós Graduação em química, UFMA, 2007, CAPS, Dissertação de Mestrado, 72p.
- MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H.; Ross, P.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M.; Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces., *Electrochimica Acta*, **40: 91, 1995.**
- MORIMOTO, Y.; YEAGER, E., B., CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes, *journal of Eledtroanalytical Chemistry*, **441: 77, 1998.**
- NAHUZ, M. S. R.; REIS, A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; TANAKA, A. A., Influências das orientações basal e edge e do pré-tratamento superficial nas propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto, *Cadernos de Pesquisa – UFMA*, **11: 1, 2000.**



*REFERÊNCIAS*

- OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Electrocatalytic Oxidation of Methanol: Study with Pt:Mo Dispersed Catalysts, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**: 39, 2000.
- OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E. G.; ARICÓ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R., Electro-oxidação of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 2987, 2003.
- OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R., Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial, *Eclética*, **28**: 55, 2003.
- OLIVEIRA, B. M.; PAULA, L. R. P. ; OLIVI, P., Electrooxidation of methanol on PtMyOx (M=Sn, Mo, Os or W) electrodes, *Electrochemistry Communications*, **7**: 703, 2005.
- OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; Electro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool, *Eclética*, **31**: 81, 2006.
- OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; TUSI, M.; LINARDI, M.; SPINACE, E.; Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, **166**: 87, 2007.
- ORDONEZ, L. C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMIREZ, J.; Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, *Catalysis Today*, **107**: 46, 2005.
- ORDONEZ, L.C. , ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMÍREZ, J.; CO Oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 3147, 2007.
- PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R., Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of applied. Electrochemistry*, **26**: 297, 1996.
- PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A., Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **44**: 1329, 1998.
- PLANES, G. A.; GARCIA G.; PASTOR, E., High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study, *Electrochemistry Communications*, **9**: 839, 2007.

*REFERÊNCIAS*

RUSSELL, A. E.; RUSSELL, A.; BALL, S.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; Unravelling the complexities of CO<sub>2</sub> tolerance at PtRu/C and PtMo/C, *Journal of Power Sources*, **171: 72, 2007**.

SAMANT, P. V.; RANGEL, C.M.; ROMERO, M.H.; FERNANDES, J.B.; FIGUEIREDO, J.L.; Carbon supports for methanol oxidation catalyst, *Journal of Power Sources*, **151: 79, 2005**.

SALGADO, J. R. C. ; GONZALEZ, E. R., Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt / C preparados por diferentes métodos, *Eclética Química*, **28: 77, 2003**.

SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A., CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method, *Electrochimica Acta*, **48: 3527, 2003**.

SCHULTZ, T. ; KREWER, U.; VIDAKOVIC, T.; PFAFFERODT, M.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K.; Systematic analysis of the direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37:111, 2007**.

SHARON, C. ; REN, X.; GOTTESFELD, S.; ZELENAY, P.; Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research, *Electrochimica Acta*, **47: 3741, 2002**.

SPINACÉ, E., OLIVEIRA NETO, A., FRANCO, E. G., LINARDI, M., Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível, com membrana trocadora de prótons, *Química Nova*, **27: 648, 2004**.

SPINACÉ, E.; OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T.; LINARDI, M.; Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, **137: 17, 2004**.

SUNDMACHER, K.; SCHULTZ, T.; ZHOU, S.; SCOTT, K.; GINKEL, M.; GILLES, E.D., Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis, *Chemical Engineering Science*, **56: 333, 2001**.

TOKARZ, W.; SIWEK, H.; PIELA, P.; CZERWINSKI, A.; Eletro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys, *Electrochimica Acta*, **52: 5565, 2007**.

TOSHIMA, N. E ; YONEZAWA, T., Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical application, *New Journal. Chemistry*, **1179, 1998**.

*REFERÊNCIAS*

---

URIAN, R. C.; GULLA, A. F.; MUKERJEE, S., Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554-555: 324, 2003**.

XIN, Q. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Application in Electrocatalysts *Journal of physical Chemistry B*, **109: 8774, 2005**.

YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W.; SHEU, F.; LIM, T. ; Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, *Electrochemistry Communications*, **7: 249, 2005**.

ZHAOLIN, L., GUO, B.; HONG, L.; LIM, T.; Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communication*, **8: 83, 2006**.

ZHOU, W. J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P.; Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **131: 217, 2004**.

ZHOU, W. J.; Zhou, B.; Li, W.Z.; Zhou, Z.H.; Song, S.Q.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.; Goula, M.; Tsiakaras, P.; Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, *Journal of Power Sources*, **126: 16, 2004**.

WANG, K., GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M. ; ROSS, P. N.; On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus pt-ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta*, **41: 2587, 1996**.

WANG, J.; YIN ,G.; SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.; Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst, *Journal of Power Sources*, **171: 331, 2007**.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDE, M., Tecnologia de célula a combustível, *Química Nova*, **23: 538, 2000**.