



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool

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

RICARDO RODRIGUES DIAS

Orientador : Dr. Almir Oliveira Neto


São Paulo

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Dedico este trabalho

*Aos meus pais Antonio Dias Leite e Dionéia
Rodrigues Azuelos Leite*

*Aos meus irmãos Renato Rodrigues Dias,
Ronie Rodrigues Dias e Raphael Rodrigues
Dias*

*A minha avó Mercedes Rodrigues Azuelos
(in memoriam)*

A Deus todo-poderoso

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Dr. Almir Oliveira Neto pela amizade, apoio e ajuda na realização das medidas eletroquímicas, também agradeço pelo mesmo ser um grande professor em questões relevantes a vida.

Ao Dr. Estevam Spinacé que foi meu co-orientador, sendo um grande professor de catálise.

À Dra. Elisabete I. Santiago que sempre forneceu informações de grande valia no laboratório.

Às Dras. Martha L. Mora Bejarano e Luciana Farias que me auxiliaram nas medições em célula, além da amizade, apoio e conselhos.

Ao Dr. Marcelo Linardi que pelo empenho em sempre manter uma estrutura adequada de ensino, tanto física quanto ambiental, garantiu os meios necessários para a realização deste trabalho.

Aos Técnicos Cebola, Cebolinha e Cebolão que me ajudaram nas medidas de EDX e MET.

Ao MSc. Dionísio pelo auxílio nas análises de DRX, além de suas discussões científicas de grande valia.

Ao MSc. Ricardo Piasentin, Meites, que além de me auxiliar no laboratório em diversas atividades, sempre foi um grande amigo dando sempre conselhos.

Ao aluno Gaúcho que me auxiliou em diversas tarefas no laboratório, e em especial à aluna Michele pela contribuição nas medidas voltamétricas.

Aos demais alunos do Laboratório que sempre cooperaram nos experimentos e tornaram o convívio no laboratório mais agradável.

Ao meu irmão Ronie pelos ensinamentos de Informática.

A CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

Sumário

Conteúdo

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
3.1. Preparação dos eletrocatalisadores	14
3.1.1. Método da redução por álcool	14
3.2. Caracterização dos eletrocatalisadores	16
3.2.1. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	16
3.2.1.1. Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	16
3.2.1.2. Difração de Raios-X (DRX)	17
3.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	18
3.2.2. Caracterização Eletroquímica	19
3.2.2.1. Voltametria Cíclica	20
3.2.2.2. Cronoamperometria	21
3.2.3. Testes em Célula a Combustível	21
3.2.3.1. Tratamento da Membrana Nafion®	21
3.2.3.2. Preparação dos eletrodos	22
3.2.3.3. Curvas de Polarização	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5. CONCLUSÕES	54
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	56
7. TRABALHOS RESULTANTES DA DISSERTAÇÃO	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool

Ricardo Rodrigues Dias

RESUMO

Os eletrocatalisadores PtRh/C, PtRu/C, PtSn/C, PtRuRh/C e PtSnRh/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução por álcool usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. Os eletrocatalisadores foram caracterizados pelas técnicas de EDX, difração de raios X e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do metanol e do etanol foram estudadas através das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e curvas de polarização obtidas em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por metanol ou etanol. As análises por EDX mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução do álcool são bastante similares às composições nominais de partida. Em todos os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono e quatro outros picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina. PtSn/C e PtSnRh/C além da estrutura cúbica de face centrada apresentaram também fases de óxidos de estanho em $2\theta = 34^\circ$. PtSn/C e PtSnRh/C apresentaram os melhores resultados para o etanol a temperatura ambiente, enquanto que para a eletro-oxidação do metanol os sistemas PtRu/C, PtSn/C e PtRuRh/C apresentaram os melhores resultados. Os testes em células a combustível para o etanol mostraram que o sistema PtSnRh/C foi mais ativo em relação ao sistema PtSn/C. No caso do metanol PtRuRh/C apresenta um desempenho ligeiramente superior ao sistema PtRu/C e PtSn/C.

Preparation of PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtRuRh/C and PtSnRh/C electrocatalysts using an alcohol-reduction process for methanol and ethanol oxidation

Ricardo Rodrigues Dias

Abstract

In this work, Pt/C, PtRh (90:10), PtRh/C (50:50), PtSn/C (50:50), PtRu (50:50)/C, PtRuRh/C (50:40:10) and PtSnRh/C (50:40:10) were prepared by an alcohol-reduction process with metal loading of 20 wt.% using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), and $\text{RhCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Aldrich) as metals sources and Vulcan XC72 as support.

The electrocatalysts were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry (CV). The electro-oxidation of ethanol was studied by CV, chronoamperometry at room temperature in acid medium and tests at 100 °C on a single cell of a direct methanol or ethanol fuel cell. The EDX analysis showed that the metal atomic ratios of the obtained electrocatalysts were similar to the nominal atomic ratios used in the preparation.

The diffractograms of electrocatalysts prepared showed four peaks at approximately $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° and 82° , which are associated with the (111), (200), (220) and (311) planes, respectively, of a face cubic-centered (fcc) structure characteristic of platinum and platinum alloys. The average crystallite sizes using the Scherrer equation and the calculated values were in the range of 2–3 nm.

For PtSn/C and PtSnRh/C two additional peaks were observed at $2\theta = 34^\circ$ and 52° that were identified as a SnO_2 phase. PtSn/C (50:50) and PtSnRh/C (50:40:10) electrocatalyst showed the best performance for ethanol oxidation at room temperature. For methanol oxidation at room temperature PtRu/C, PtSn/C and PtRuRh/C electrocatalysts showed the best performance. Tests at 100 °C on a single cell of a direct ethanol fuel cell PtSnRh/C showed the best performance, for methanol oxidation PtRuRh/C showed the best performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [24].....	4
Figura 2:	Esquema dos eletrodos de difusão gasosa [28].....	5
Figura 3:	Esquema do método de redução por álcool (síntese dos eletrocatalisadores) [4, 42, 52].....	15
Figura 4:	Diagrama esquemático do eletrodo de camada fina porosa.....	20
Figura 5:	Bancada de teste de células a combustível do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).....	24
Figura 6:	Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.....	26
Figura 7:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh/C 50:50.....	30
Figura 8:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh/C 90:10.....	30
Figura 9:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRu/C 50:50.....	31
Figura 10:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRuRh/C 50:40:10	31
Figura 11:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador PtSn/C 50:50	32
Figura 12:	Micrografia eletrônica e Histograma do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador PtSnRh/C 50:40:10.....	32
Figura 13:	Voltamogramas Cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) [B], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [C] em solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	34
Figura 14:	Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo 1,0 mol L ⁻¹ de metanol com uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , corrigidas com relação ao eletrólito suporte.....	37
Figura 15:	Varreduras Anódicas para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo 1,0 mol L ⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ , considerando somente a varredura anódica corrigida com relação ao eletrólito suporte.....	40
Figura 16:	Curvas de corrente-tempo em 0,5 V em 1 mol.L ⁻¹ de solução de metanol em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ em 30 minutos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50),	

PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRu/C (50:40:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10)..... 43

Figura 17: Curvas de corrente-tempo em 0,5 V em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ em 30 minutos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10)..... 44

Figura 18: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [B], PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) [C] para a eletro-oxidação do Metanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL min⁻¹ do combustível e 500 mL min⁻¹ de O₂..... 46

Figura 19: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A] , PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [B], PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) [C] para a eletro-oxidação do Etanol em uma célula unitária a um fluxo de 1 mL min⁻¹ do combustível e 516 mL min⁻¹ de O₂..... 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pela metodologia da redução por álcool..... 25

Tabela 2: Diâmetro médio das nanopartículas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... 33

Tabela 3: Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por metanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para todos os catalisadores preparados... 52

Tabela 4: Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para todos os catalisadores preparados... 53

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CCCH – Centro de Células a Combustível e Hidrogênio

DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

MEA – Membrane Electrode Assemblies

DMFC – Direct Methanol Fuel Cell

DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell

AFC – Alkaline Fuel Cell

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell

FTIR – Espectrometria de Infravermelho in situ

DEMS – Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

DRX – Difração de Raios-X

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

GDL - Gas Diffusion Layer

PTFE – Politetrafluoroetileno

CFC – Cúbica de Face Centrada

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-X

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, as principais fontes de energia para diversas aplicações são provenientes dos combustíveis fósseis, os quais são utilizados em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veiculares e estacionários) e em caldeiras industriais¹.

Uma conversão mais eficiente de energia, partindo de fontes renováveis ou não, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente no mundo moderno. Existe grande interesse em se pesquisar sistemas de geração de energia mais eficientes, menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental²⁻³. Nos grandes centros urbanos, onde circulam diariamente grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes⁴⁻⁶.

A crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso destes combustíveis principalmente em veículos automotores despertaram as atenções da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia. Dentre as novas tecnologias alternativas podemos destacar: 1) micro-turbinas, 2) biomassa, 3) energia eólica, 4) células fotovoltaicas, e 5) células a combustível⁷.

Dentre estas, as células a combustível merecem destaque pela sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, de forma limpa, eficiente e silenciosa⁸⁻¹¹.

As células a combustível possuem valores de eficiência de conversão energética química/elétrica de até 65%, podendo chegar a mais de 80% com o reaproveitamento do calor gerado¹². Os motores a combustão, em oposição,

estão limitados ao Ciclo de Carnot, não apresentando potencial para eficiências maiores que 52%, já os motores de combustão interna, utilizados em automóveis, geralmente aproveitam em torno de 38% do potencial energético do combustível¹³⁻¹⁴.

O fato de um processo ser mais eficiente que outro significa que para uma mesma quantidade de energia elétrica gerada o consumo de combustível é menor. Com isso, a quantidade de poluentes que são lançados para o meio ambiente, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida, podem ser reduzidos¹⁵⁻¹⁶.

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração¹⁷⁻¹⁸.

As células a combustível são conversores eletroquímicos de energia que à medida que forem fornecidos os reagentes, convertem diretamente energia química em energia elétrica e calor, porém, não ficam limitadas à eficiência das máquinas térmicas¹⁹.

Elas podem ser classificadas pelo eletrólito utilizado e, conseqüentemente, pela temperatura de operação, em cinco tipos: 1) células de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) e 2) carbonatos fundidos (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell), conhecidas como células a combustível de alta temperatura de operação (de 200°C até 1000°C). Já para as células de baixa temperatura de operação (temperatura ambiente até 200°C), nós podemos destacar: 1) células a combustível que utilizam membrana de

intercâmbio de prótons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell), 2) célula a combustível alcalina (AFC, Alkaline Fuel Cell) e 3) célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)²⁰.

A vantagem das células a combustível de alta temperatura de operação, é que não há a necessidade da utilização de metais nobres como eletrocatalisadores, já que nesta faixa de temperatura, o próprio metal do eletrodo (geralmente não nobre) torna-se suficientemente ativo²¹⁻²².

Atualmente a mais promissora para uso em veículos urbanos, aplicações portáteis e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) que opera na faixa de temperatura de 60 a 80°C utilizando o hidrogênio puro diretamente como combustível. Estas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, conhecida comercialmente como Nafion[®] em contato com dois eletrodos de difusão gasosa²³.

Na figura 1 é apresentado o desenho de uma célula a combustível do tipo PEM com as respectivas reações anódicas e catódicas.

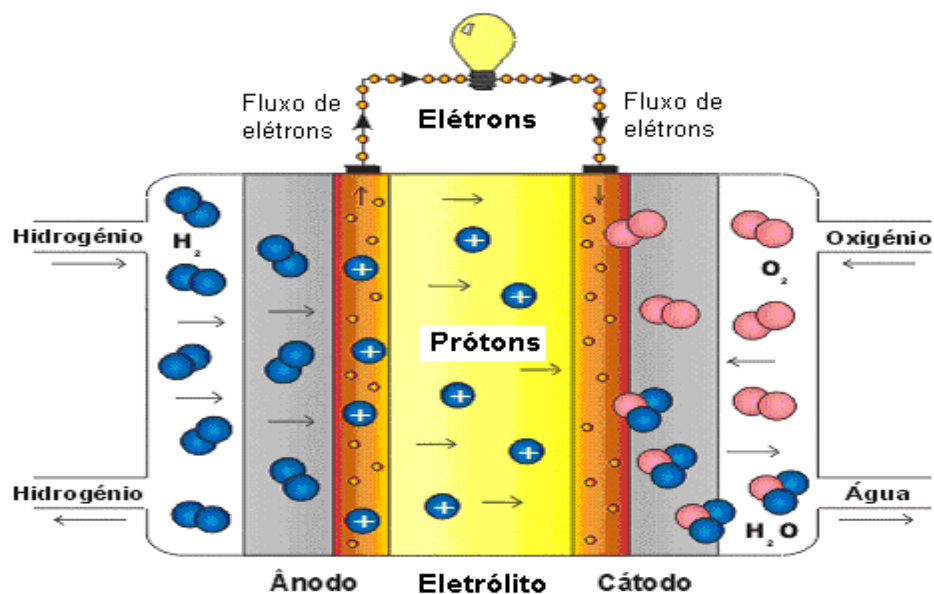


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)²⁴.

Em sua configuração básica, a célula a combustível do tipo PEM é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo negativo (de onde saem os elétrons), o ânodo, ocorre a oxidação do combustível utilizado (hidrogênio, metanol, etanol ou outros combustíveis) e a formação de prótons, que são transportados através do eletrólito; no eletrodo positivo (onde chegam os elétrons), o cátodo, acontece a reação de redução do oxigênio do ar, com a formação de água. Para completar o circuito, há circulação dos elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos de difusão gasosa, utilizando-se platina como catalisador^{12,25}.

Os eletrodos de difusão gasosa também têm como função a maximização da interface trifásica (gás/líquido/sólido), aumentando

consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos²⁶. Os eletrodos de difusão gasosa devem satisfazer no mínimo duas exigências importantes: (1) alta atividade catalítica a fim de se obter altas densidades de corrente e; (2) manter em equilíbrio a pressão nos macroporos para evitar a inundação do eletrodo e também evitar que o eletrólito seja expulso dos macroporos²⁷.

Na figura 2 é apresentada a estrutura dos eletrodos de difusão gasosa.

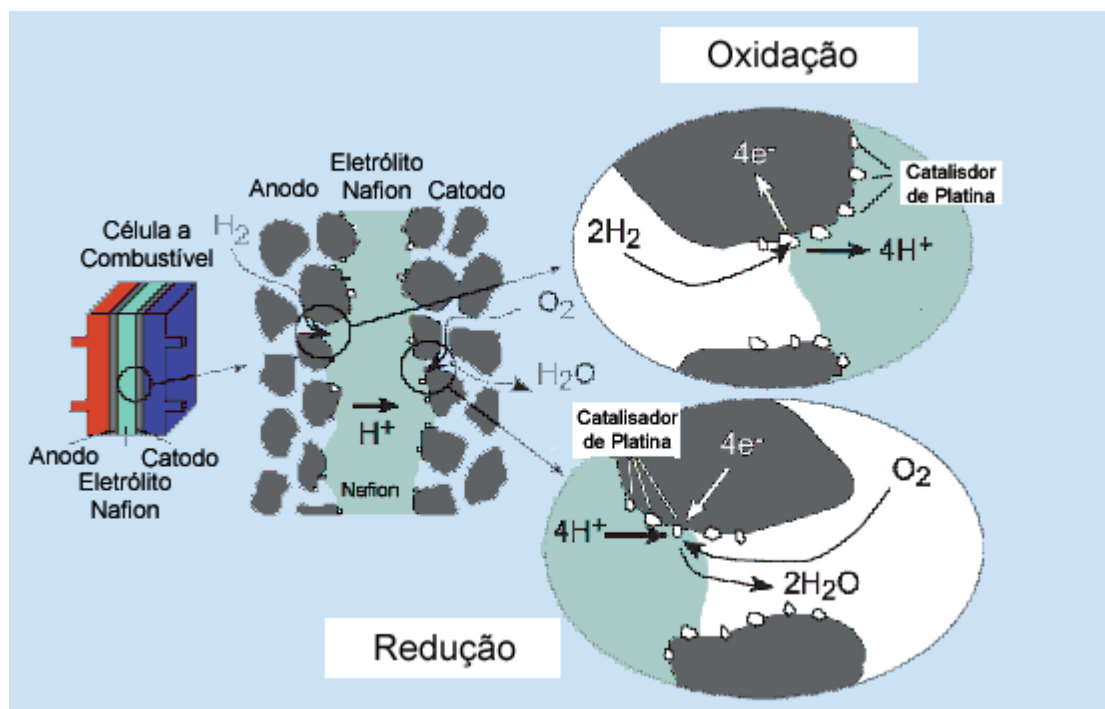
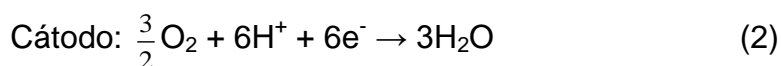


Figura 2: Esquema dos eletrodos de difusão gasosa²⁸

O uso de hidrogênio como combustível nas células a combustível do tipo PEM apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso^{1-3,29-30}. Assim, nos últimos anos, as células que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vêm despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos³¹.

O metanol tem sido o combustível mais estudado nos últimos anos e o que também apresenta os melhores resultados³².

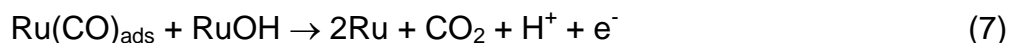
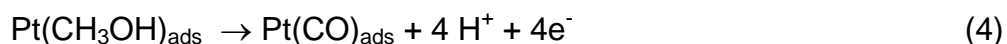
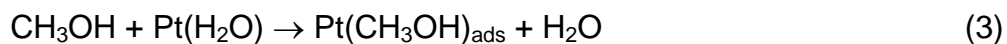
As reações que ocorrem em células a metanol direto³³ são:



A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão teórico da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (1,23 V) alimentada por hidrogênio. Entretanto, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais menores aos esperados³⁴. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a participação de espécies que contenham oxigênio (OH^- , H_2O), que devem também estar sendo formadas em sítios ativos do eletrocatalisador³⁵.

A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 , pois para a platina estas espécies são formadas em potenciais próximos a 0,7V³⁶. Uma alternativa para a oxidação do CO a CO_2 é adição de um segundo metal à platina, como as ligas de platina-rutênio³⁷. Nestes eletrocatalisadores, o metal ligado à platina forma espécies oxigenadas superficiais em potenciais inferiores a 0,4 V facilitando a oxidação dos intermediários da reação; este mecanismo é conhecido como mecanismo bifuncional³⁸.

De um modo geral, inúmeras espécies adsorvidas podem ser formadas no processo de oxidação do metanol no catalisador de PtRu/C e as possíveis reações são apresentadas a seguir³⁹⁻⁴⁰:



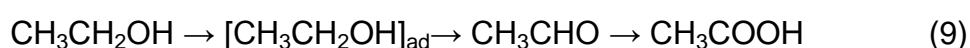
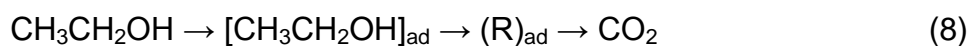
Embora o mecanismo bifuncional seja o mais aceito, uma interpretação alternativa baseada no efeito eletrônico é atualmente também sustentada na literatura. O efeito eletrônico assume que os componentes da liga formada mudam as propriedades eletrônicas dos átomos de Pt em sua vizinhança⁴¹. Estas informações permitem postular que a função do segundo elemento é o aumento da adsorção oxi-hidróxido na superfície do catalisador em baixos potenciais e a diminuição da força de adsorção do CO sobre a platina.

Nos últimos anos o etanol vem sendo considerado como uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, pois ele é menos tóxico que o metanol e pode ser obtido a partir de fontes renováveis.

No Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é mais interessante do que o uso do metanol, pois este é produzido em larga escala; também possui uma alta densidade de energia que corresponde a 12 e⁻ por molécula na sua eletro-oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a

CO₂ é o principal problema deste álcool devido à complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono⁴².

A completa oxidação do etanol acarreta na quebra da ligação C-C e na formação de duas ligações C-O do fragmento metil do etanol, além da oxidação do CO_{ads} formado do fragmento alcoólico. A eficiência na quebra da ligação C-C na oxidação de etanol é a chave para tornar o etanol um combustível viável para ser aplicado diretamente em células a combustível. Até o presente momento esta eficiência é relativamente baixa, e os principais produtos da oxidação direta são: acetaldeído, dióxido de carbono e ácido acético⁴³. Desta maneira, a eletro-oxidação de etanol é uma reação complexa onde reações seqüenciais e paralelas tomam lugar. Os possíveis passos para a eletro-oxidação de etanol em solução ácida podem ser resumidos no seguinte esquema de reações paralelas⁴⁴:



Onde (R)_{ad} representa os intermediários adsorvidos na superfície do catalisador. A fragmentação de etanol na superfície do catalisador gera adsorbatos estáveis que têm sido o tema de muitos estudos previstos usando as técnicas de espectrometria de infravermelho in situ (FTIR) e espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS)⁴⁵. Os adsorbatos formados na adsorção oxidativa de etanol têm sido identificados como sendo -OCH₂CH₃, (=COHCH₃), -COCH₃, além de CO nas superfícies do eletrodo. Nos estudos

com FTIR e DEMS para a eletro-oxidação do etanol foi observado que somente CO_2 foi detectado como produto da oxidação dos adsorbatos de etanol; isto sugere que o CO_2 é formado por intermediários adsorvidos fortemente no eletrodo, enquanto os produtos, como o acetaldeído e o ácido acético são formados de intermediários adsorvidos fracamente⁴⁶.

Estudos recentes para a eletro-oxidação do etanol têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos para a reação do que eletrocatalisadores PtRu/C. No entanto, a eletro-oxidação do etanol também permanece incompleta, ou seja, também é observado a formação de acetaldeído e ácido acético como os principais produtos formados⁴⁷⁻⁵⁰. Estas informações nos mostram a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários e ternários para a eletro-oxidação do etanol.

Nart e colaboradores⁴⁵ estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Pt, Rh e PtRh preparados por eletro-deposição utilizando a técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os produtos detectados na eletro-oxidação do etanol foram CO_2 , acetaldeído e ácido acético. Dentre os eletrocatalisadores estudados, o de ródio foi o menos ativo. Os eletrocatalisadores de Pt e PtRh (com uma razão atômica de Pt:Rh de 90:10) apresentaram valores de corrente similares, porém, o rendimento em CO_2 para o eletrodo $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ foi maior que o de platina pura. O aumento na quantidade de ródio presente no eletrodo levou a um aumento na razão CO_2 /acetaldeído, no entanto, os valores de corrente diminuíram. Apesar da presença de ródio nos eletrodos não ser suficiente para produzir um eletrocatalisador com boa atividade, sua presença parece ser importante para a quebra da ligação C-C do

etanol. Assim, o aumento da seletividade para a formação de CO_2 sobre acetaldeído mostrou que os eletrocatalisadores PtRh são promissores candidatos para a eletro-oxidação do etanol se um terceiro elemento for adicionado para aumentar a atividade catalítica deste sistema.

Colmati e colaboradores⁵¹ prepararam eletrocatalisadores PtSnRh/C pelo método da redução via ácido fórmico para o estudo da eletro-oxidação do etanol. Os seus resultados para a região de interesse de aplicações tecnológicas (potenciais entre 0,2 a 0,5 V) mostraram que os eletrocatalisadores binários tomando como base o sistema PtSn/C são mais ativos para a reação do que os eletrocatalisadores ternários. Uma explicação para o fato seria que a temperatura ambiente e em baixos potenciais a presença de óxidos de estanho poderiam favorecer a formação de espécies oxigenadas em menores potenciais do que a platina, enquanto que a adsorção do etanol ocorreria nos sítios catalíticos de platina. O efeito do ródio foi observado em maiores valores de potenciais os quais não são de interesse para aplicações tecnológicas. Neste trabalho o ródio poderia estar atuando por um mecanismo diferente ao do estanho, ou por um semelhante à platina. No trabalho de Colmati e colaboradores⁵¹ não foram realizados estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, ou seja, neste trabalho não foi levado em consideração o efeito do ródio em condições reais de operação e seu efeito na estabilização dos catalisadores ternários preparados.

Nos estudos presentes para as células a combustível de metanol e etanol têm sido empregadas várias metodologias de preparação de eletrocatalisadores, o que dificulta uma comparação direta destes resultados. Nestes estudos são vistas diferenças na morfologia do catalisador, no tamanho

médio de partícula e nos desempenhos eletroquímicos frente às reações para um mesmo tipo de eletrocatalisador⁵². Os fatos descritos acima atestam que a metodologia de preparação empregada é de extrema importância, para o desempenho do catalisador.

Dentre as diferentes metodologias estudadas na literatura tem sido observado que os métodos de impregnação e o da redução química do metal precursor por borohidreto de sódio não possibilitam um controle satisfatório do tamanho e da distribuição das nanopartículas metálicas formadas, já o método coloidal têm a vantagem de produzir nanopartículas metálicas pequenas, uniformes e bem distribuídas, no entanto, essa metodologia de preparação é bastante complexa e apresenta um alto custo, o qual poderia não ser economicamente viável para aplicações em grandes processos industriais⁴. Uma alternativa a estas metodologias empregadas tem sido o emprego do método da redução por álcool desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Nesta metodologia o procedimento de preparação é simples e reprodutível, i) as nanopartículas obtidas são da ordem de 2 a 4 nm e apresentam-se bem distribuídas, ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos e iii) as dispersões obtidas são bastante estáveis⁴².

Os estudos iniciais com eletrocatalisadores binários PtRu/C e PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool mostraram uma boa atividade para a eletro-oxidação de metanol e etanol. Em estudos mais recentes para a eletro-oxidação do etanol PtSnNi/C apresentou um aumento da atividade

catalítica⁴⁷ em relação ao sistema PtSn/C. Estes resultados mostraram que a metodologia da redução por álcool é viável para a preparação de eletrocatalisadores ternários, conseqüentemente esta poderia ser bastante promissora para o estudo do efeito da adição de ródio aos sistemas binário do tipo PtRu/C e PtSn/C.

2. OBJETIVOS

Um dos objetivos principais do presente trabalho é a preparação de eletrocatalisadores do tipo PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh pelo método da redução por álcool para o estudo das reações de eletro-oxidação do metanol e etanol utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Os eletrocatalisadores binários PtRu, PtRh e PtSn serão preparados nas composições atômicas de 50:50, enquanto que os ternários PtRuRh e PtSnRh serão preparados na composição atômica de 50:40:10.

Um segundo objetivo consiste na caracterização físico-química dos diferentes eletrocatalisadores, onde a composição química dos eletrocatalisadores será determinada por EDX. O tamanho médio de cristalito e a estrutura dos diferentes eletrocatalisadores preparados serão obtidos a partir dos difratogramas de raios X, já a técnica de microscopia eletrônica de transmissão será utilizada para verificar a morfologia e a distribuição do tamanho de partícula.

Um terceiro objetivo tem a finalidade de avaliar o desempenho dos diferentes eletrocatalisadores preparados, sendo que esta avaliação será feita através de perfis voltamétricos e pela técnica de cronoamperometria. Os eletrocatalisadores também serão avaliados em condições reais de uso, ou seja, estes serão empregados na confecção de eletrodos de difusão gasosa anódicos para os estudos em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por metanol e etanol.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais descritos a seguir compreendem as seguintes etapas:

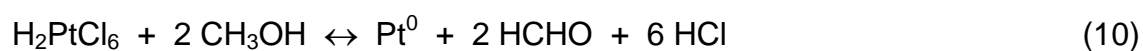
- I. A preparação dos eletrocatalisadores;
- II. Caracterização físico-química e eletroquímica dos eletrocatalisadores;
- III. Teste de desempenho frente a eletro-oxidação de metanol e etanol diretamente em célula a combustível unitária.

3.1. Preparação dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh suportados em carbono Vulcan XC-72, foram preparados pelo método de redução por álcool⁴², com 20% em massa de metal em lotes de 200 mg.

3.1.1. Método da redução por álcool

O método da redução por álcool foi desenvolvido inicialmente para preparar dispersões coloidais de nanopartículas que apresentassem tamanhos e distribuição bem uniformes. 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 correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (Eq. 10).



O esquema da síntese de eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN está representado na Figura 3.

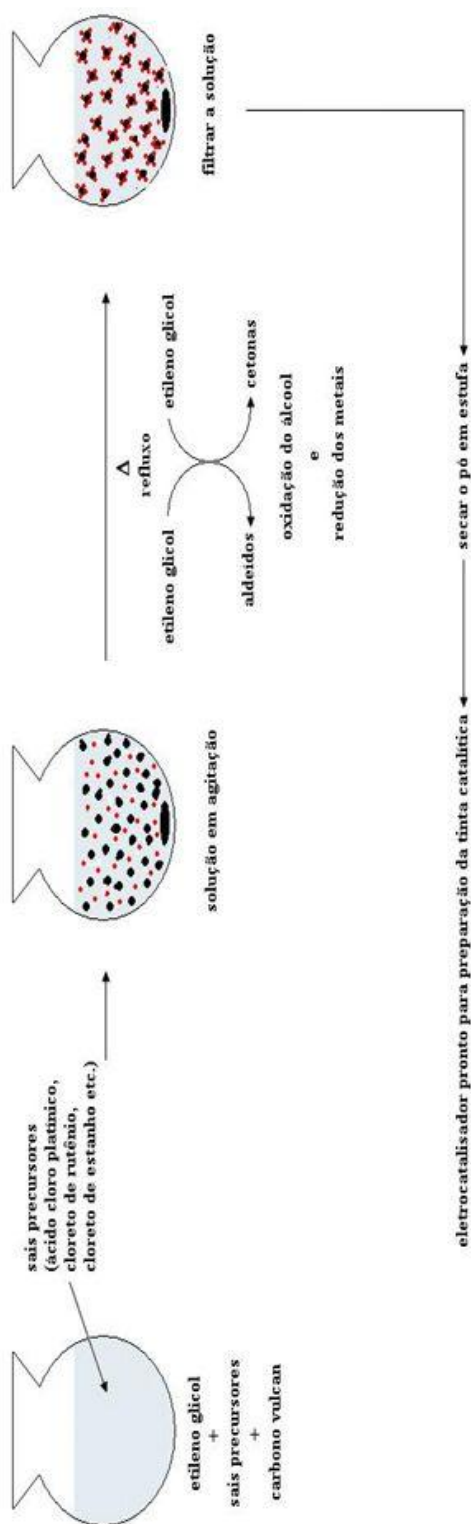


Figura 3: Esquema do método de redução por álcool para a síntese dos eletrocatalisadores^{4,42,52}.

Os eletrocatalisadores PtRh/C, PtRuRh/C, PtRu/C, PtSnRh/C e PtSn/C (20% em massa de metais) foram preparados utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. Os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução de etileno glicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas em uma temperatura de 130°C. Ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água em excesso para a retirada do cloreto proveniente do sal $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), e seco em estufa a 70°C por 2 horas.

3.2. Caracterização dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por métodos físico-químicos utilizando as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados eletroquímicos apresentados neste trabalho foram obtidos por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de camada fina porosa⁴³.

3.2.1. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

3.2.1.1. Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

A Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX) é uma técnica analítica semi-quantitativa usada para análise elementar ou caracterização

química de uma amostra. Neste trabalho a composição química dos eletrocatalisadores foi obtida através das análises de EDX utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30 com um feixe de elétrons de 20 keV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador era compactada e colada por fita dupla face sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico de varredura. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos.

3.2.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do catalisador através da equação de Scherrer⁵³.

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação de CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° à 90° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador, cerca de 5 mg, foi compactada em um suporte de vidro e depois este foi inserido no difratômetro.

Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador, foi utilizado o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC

da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não há contribuições de outros picos.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação de Scherrer (11)}$$

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

O parâmetro de rede (a_{cfc}) também pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular de θ_{max} na reflexão (220) dos difratogramas⁵³⁻⁵⁴:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen} \theta_{max}} \quad (12)$$

3.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise foi preparada uma suspensão de cada catalisador em álcool isopropílico, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultra-som. Posteriormente uma alíquota da amostra foi depositada sobre a grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Estas grades de cobre eram

colocadas nos porta amostras para serem visualizadas no microscópio eletrônico de transmissão. Em média, foram feitas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas digitalmente cerca de 300 nanopartículas em cada amostra para construção dos histogramas e cálculo do tamanho médio de partícula.

3.2.2. Caracterização Eletroquímica

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

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento e três eletrodos. Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido sulfúrico saturada com nitrogênio, como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e como contra eletrodo foi utilizada uma placa de platina, de área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina. Já o eletrodo de trabalho utilizado neste trabalho foi o eletrodo de camada fina porosa, o qual foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 minutos sobre agitação. Após este período a mistura foi filtrada e esta, ainda úmida, retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e $0,40 \text{ cm}^2$

de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível.

Um esquema deste eletrodo é mostrado na Figura 4.

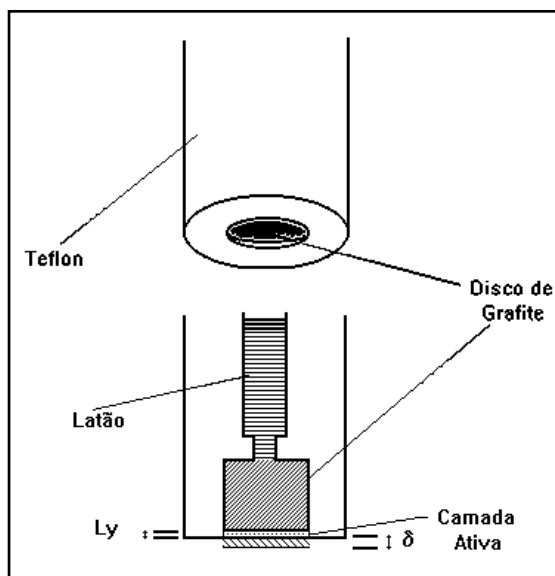


Figura 4 - Diagrama esquemático do eletrodo de camada fina porosa.

3.2.2.1. Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados na presença de eletrólito suporte ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) na ausência e presença do álcool (metanol ou etanol na concentração de 1 mol L^{-1}). Após os 40 ciclos de estabilização, os voltamogramas finais eram registrados de $0,05$ à $0,8 \text{ V}$ vs ERH com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As curvas apresentadas neste trabalho são resultados da média de três experimentos para cada eletrodo preparado.

3.2.2.2. Cronoamperometria

Os experimentos cronoamperométricos foram realizados na presença do eletrólito de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 mais 1 mol L^{-1} do álcool (metanol ou etanol). Para a análise dos dados o potencial foi fixado em 500 mV vs ERH durante 1800 s . As curvas apresentadas são resultados da média de três experimentos para cada eletrocatalisador.

3.2.3. Testes em Célula a Combustível

Para os testes em célula unitária são necessários eletrólitos comerciais (membranas de Nafion[®]), eletrocatalisadores preparados e comerciais utilizados na confecção dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a montagem dos conjuntos eletrodos membrana MEA (do inglês *Membrane Electrode Assemblies*).

3.2.3.1. Tratamento da Membrana Nafion[®]

Para os estudos em célula a combustível foi utilizada a membrana Nafion[®] 117 (DuPont[™]) como eletrólito. Antes de cada experimento realizado as membranas foram cortadas nas dimensões de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ e pré-tratadas quimicamente com H_2O_2 (3%) e com H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) a 80 °C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais. Entre um tratamento e outro as membranas foram imersas em H_2O destilada a 80 °C . A duração de cada etapa

de tratamento foi de uma hora. Após os tratamentos químicos na presença de H_2O_2 e H_2SO_4 foram realizados os tratamentos na presença de água destilada e o procedimento foi repetido por mais 3 vezes.

3.2.3.2. Preparação dos eletrodos

A camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*) empregada na confecção de todos os *MEAs* foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) fornecido pela *ElectroChem Inc.*

A camada catalítica do catodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621) com $1 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$ e 30% de Nafion[®]. Para a preparação da camada catalítica do ânodo foi utilizado $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ dos eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C, PtRu/C, PtRuRh/C, PtSnRh/C e 30% de Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPont[™]).

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura dos eletrodos estes foram colocados na estufa a 75 °C por 2 horas para secagem. Em seguida, para a formação do *MEA*, os dois eletrodos preparados foram prensados junto com a membrana de Nafion, a 125 °C por 2 minutos, a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf cm^{-2}) [⁵⁴].

3.2.3.3. Curvas de Polarização

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

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária da empresa *ElectroChem* com placas de grafite para distribuição de combustível do tipo serpentina (5 cm^2 de área geométrica ativa), com o oxigênio umidificado externamente usando uma garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizados experimentos com pressões no cátodo, de 1 bar e 2 bar, enquanto que o anodo foi mantido a pressão atmosférica.

A temperatura da célula também foi ajustada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ânodo foi alimentado com o álcool (metanol ou etanol) na concentração de 2 mol L^{-1} com um fluxo de aproximadamente 1 mL min^{-1} . Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado, com carga dinâmica e multímetros da empresa *Electrocell*, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s. A bancada de teste das células unitárias do CCCH do IPEN está presente na Figura 5.



Figura 5: Bancada de teste de células a combustível do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

As curvas apresentadas são resultados de médias de três ensaios. Os MEA's foram previamente ativados em testes de polarização com hidrogênio e oxigênio antes dos testes frente à eletro-oxidação direta dos alcoóis (metanol ou etanol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização físico-química e eletroquímica dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRh/C, PtSn/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C preparados pelo método de redução por álcool são apresentados e discutido neste capítulo.

As análises por EDX (Tabela 1) mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool são bastante similares às composições nominais de partida, comprovando que o método é bastante efetivo para produção de eletrocatalisadores binários e ternários.

Tabela 1: Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pela metodologia da redução por álcool.

Eletrocatalisadores	Razão Atômica Nominal	Razão Atômica EDX	Tamanho Médio do Cristalito (nm)
PtRh/C	50:50	56:44	< 2
PtRh/C	90:10	88:12	2
PtRuRh/C	50:40:10	54:38:8	2
PtRu/C	50:50	47:53	< 2
PtSnRh/C	50:40:10	51:38:11	< 2
PtSn/C	50:50	52:48	2,5

Para o cálculo do tamanho médio de cristalito foi utilizada a equação de Scherrer e estes valores estão presentes na Tabela 1. Para estes cálculos foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano

(220) dos diferentes eletrocatalisadores. Isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo. Os tamanhos médios de cristalito estão na faixa de 2 a 2,5 nm indicando que esta metodologia é bastante promissora para a preparação de catalisadores binários e ternários tomando como base os sistemas PtRu/C e PtSn/C. Os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C são apresentados na Figura 6.

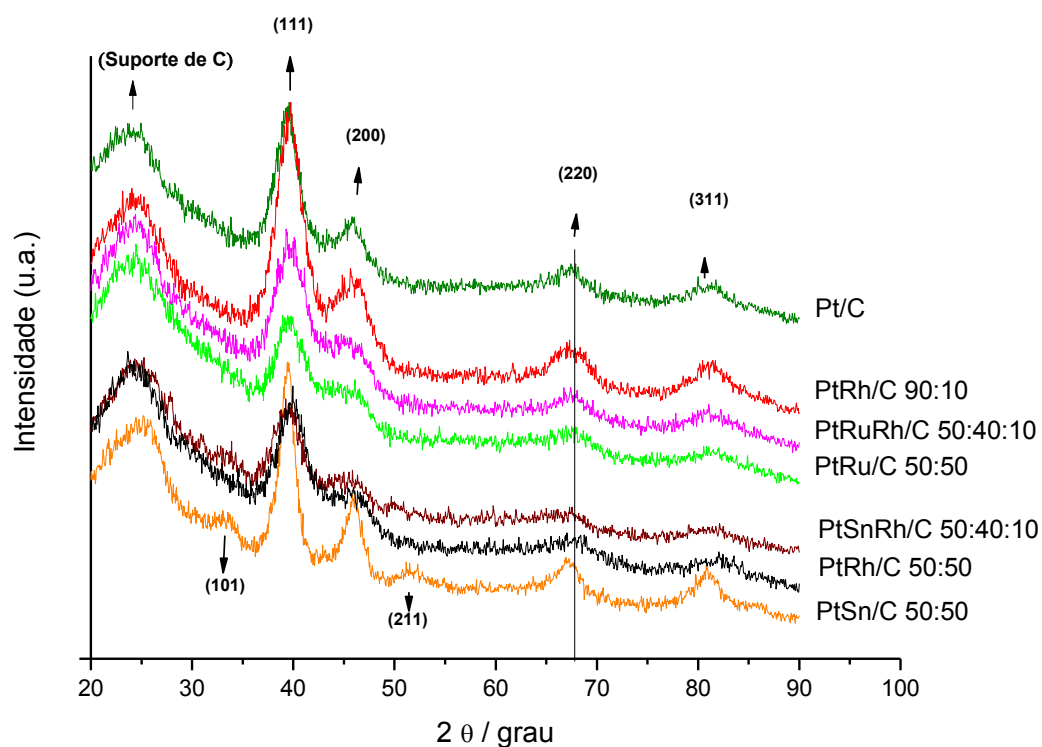


Figura 6: Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os difratogramas de raios X foi observado um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado ao suporte de carbono. Também foram observados os quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220)

e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina. Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C apresentaram os quatro picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina e, também, a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , os quais foram identificados como uma fase SnO_2 . As presenças de óxidos de estanho nos eletrocatalisadores binários e ternários são de extrema importância, pois estes poderiam facilitar a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos sobre a superfície de platina, resultando numa melhor atividade do catalisador para as reações estudadas, além do início da oxidação do combustível em menores potenciais quando comparado com platina pura.

Foi descrito anteriormente na literatura⁴³ que nanopartículas de SnO_2 com estrutura cristalina tetragonal podem ser preparadas pelo aquecimento de soluções de etileno glicol contendo SnCl_2 , sendo que estas condições são bastante similares às utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores pela metodologia da redução por álcool. A fase SnO_2 presente nestes eletrocatalisadores foi identificada como uma fase cassiterita a qual apresenta picos em $2\theta = 26,63^\circ; 33,92^\circ; 37,98^\circ; 51,82^\circ; 54,80^\circ; 61,93^\circ; 64,77^\circ$ e $65,99^\circ$, os quais correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente.

Para maiores informações com respeito aos resultados de difração de raios X para os eletrocatalisadores binários e ternários, poderia ser considerada uma análise do parâmetro de rede de cada sistema preparado e uma avaliação quanto ao deslocamento do plano 220 para maiores ou menores

valores de Θ . Estas informações permitiriam concluir se estes materiais estariam na forma de ligas ou não.

Assim, foram obtidos os seguintes valores: para os eletrocatalisadores de Pt/C (3,916 Å), Pt₉₀Rh₁₀/C (3,909 Å) e Pt₅₀Rh₅₀/C (3,887 Å). Estes valores mostraram uma diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da quantidade de ródio presente nos eletrocatalisadores indicando a formação de ligas PtRh, também foi observado o deslocamento do plano 220 para maiores valores de Θ para os sistemas Pt₉₀Rh₁₀/C e Pt₅₀Rh₅₀/C, sendo que este deslocamento foi mais acentuado com o aumento do teor de ródio no eletrocatalisador binário. Os parâmetros de rede para os eletrocatalisadores contendo estanho não foram obtidos nas condições de análise utilizadas, pois neste caso temos uma mistura de fases e assim uma análise mais detalhada seria necessária, ao contrário do observado para os eletrocatalisadores PtRh/C, onde somente a estrutura CFC foi identificada.

Em termos de PtSn/C, PtRu/C, PtRuRh/C e PtSnRh/C o deslocamento do plano 220 para maiores ou menores valores de Θ não está muito visível na Figura 6, o que dificulta uma interpretação em termos de formação de liga ou não para estes materiais. Informações complementares poderiam ser obtidas por outras técnicas de análise de superfície, por exemplo, por espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-X, as quais não fazem parte do escopo deste trabalho.

Outra informação que foi constatada a partir dos resultados de difração de raios X presentes na Figura 6 e Tabela 1 é que a adição de Rh ao sistema PtSn/C leva a uma diminuição do tamanho médio de cristalito em relação aos sistema PtSn/C, e numa provável maior área ativa disponível para as reações

de oxidação do álcool. Já para os sistemas PtRuRh/C e PtRu/C são observados tamanhos médios de cristalitos similares indicando que estes catalisadores poderiam ter áreas ativas semelhantes para as reações estudadas. As suposições acima poderiam ser confirmadas através dos estudos com as técnicas eletroquímicas e de MET.

A distribuição das nanopartículas no suporte de carbono foi observada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual permite a obtenção de imagens de diferentes regiões do catalisador preparado e, a partir das micrografias obtidas, é possível construir os histogramas de distribuição de diâmetros médios de partículas. Para estas análises geralmente há a necessidade de quantificar ao menos cerca de 150 nanopartículas. Os histogramas e as micrografias eletrônicas de transmissão construídos a partir destas para os eletrocatalisadores PtRh/C 90:10, PtRh/C 50:50, PtRu/C 50:50, PtSn/C 50:50, PtRuRh/C 50:40:10 e PtSnRh/C 50:40:10 estão presentes nas figuras 7-12.

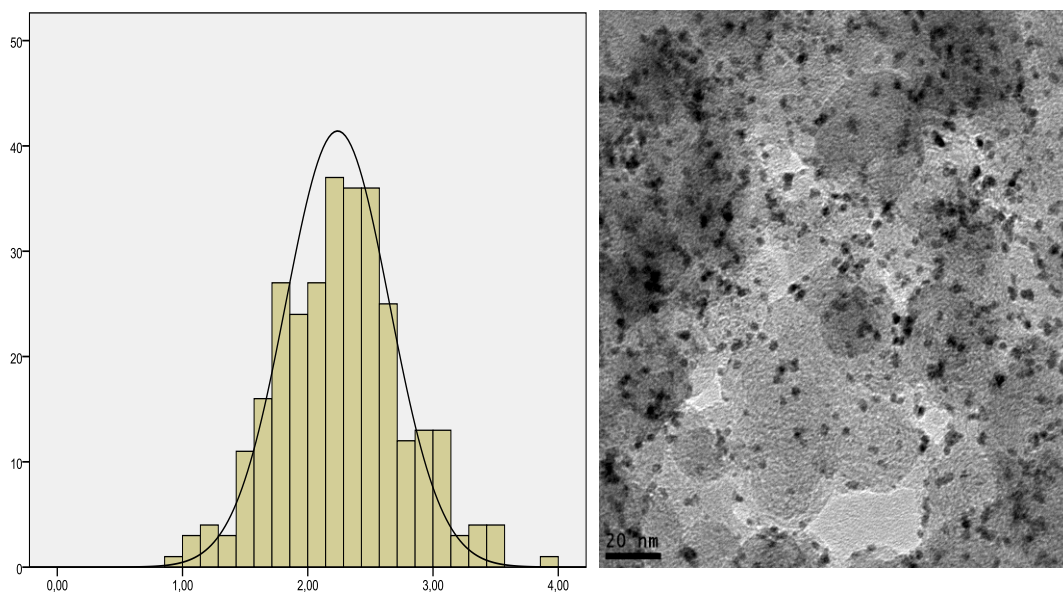


Figura 7: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh/C 50:50.

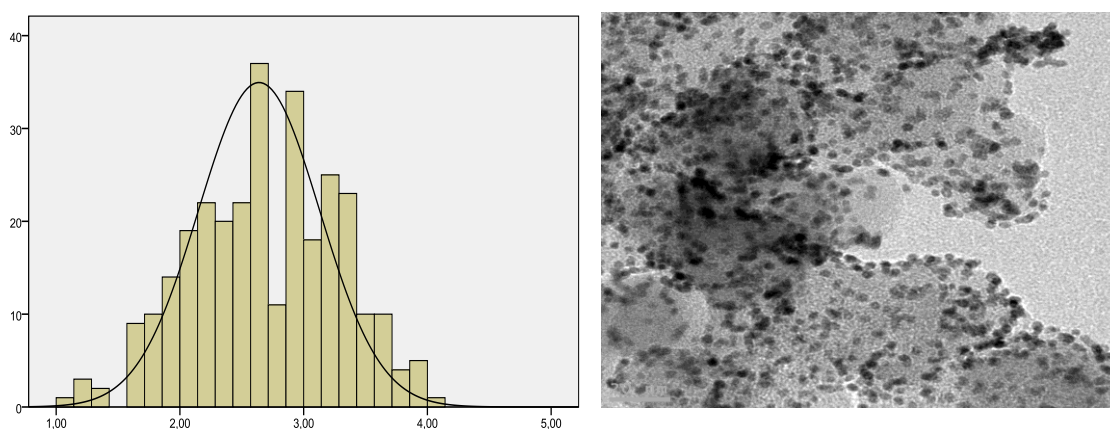


Figura 8: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh/C 90:10.

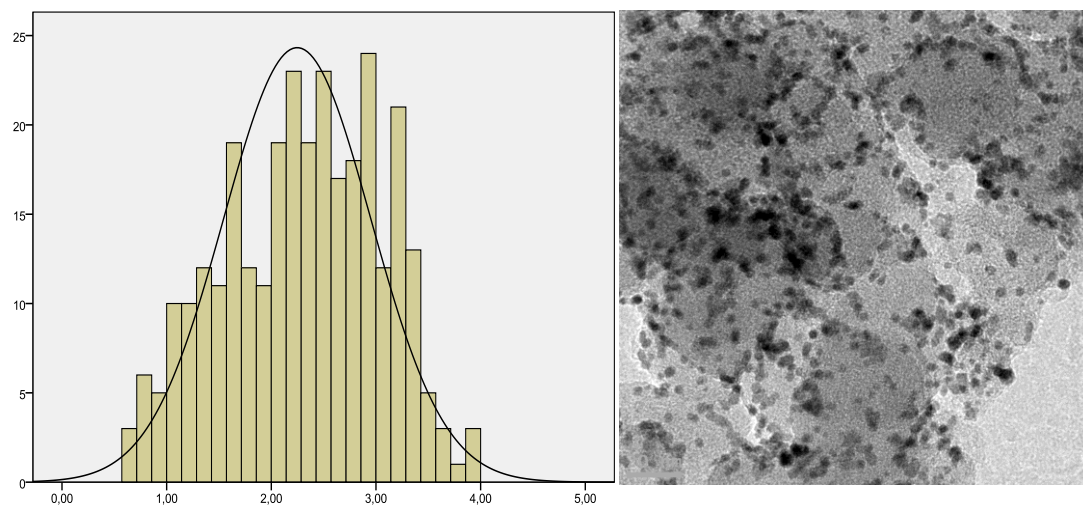


Figura 9: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRu/C 50:50.

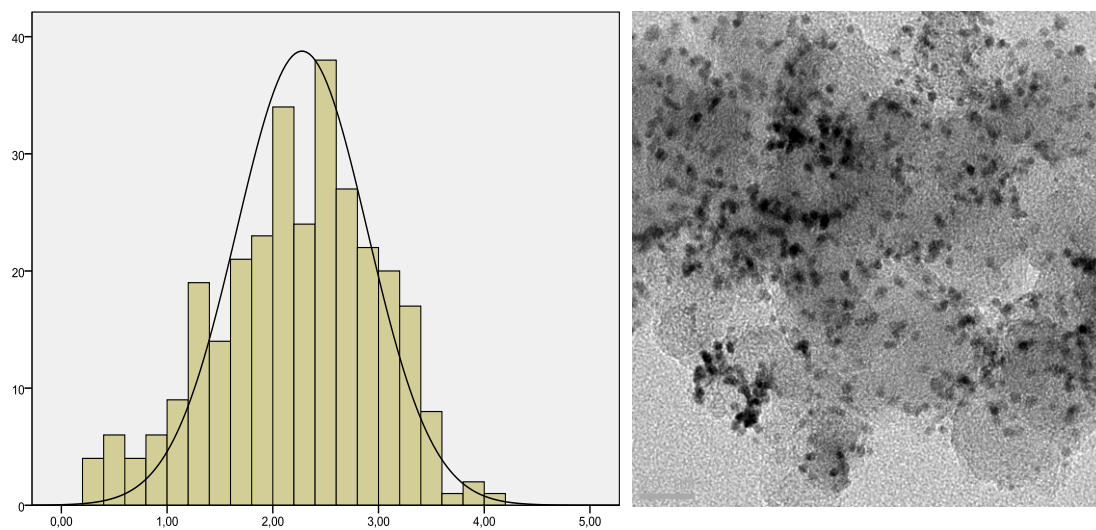


Figura 10: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtRuRh/C 50:40:10.

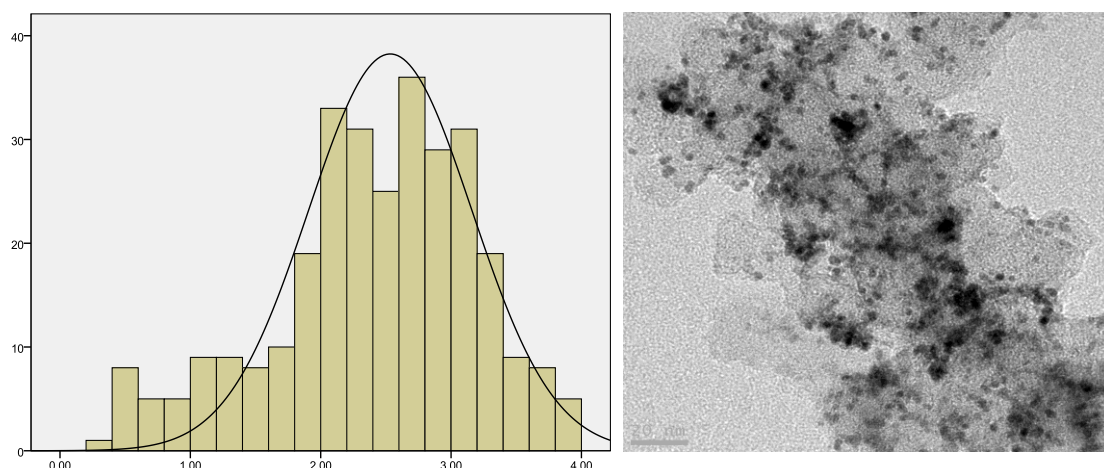


Figura 11: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtSn/C 50:50.

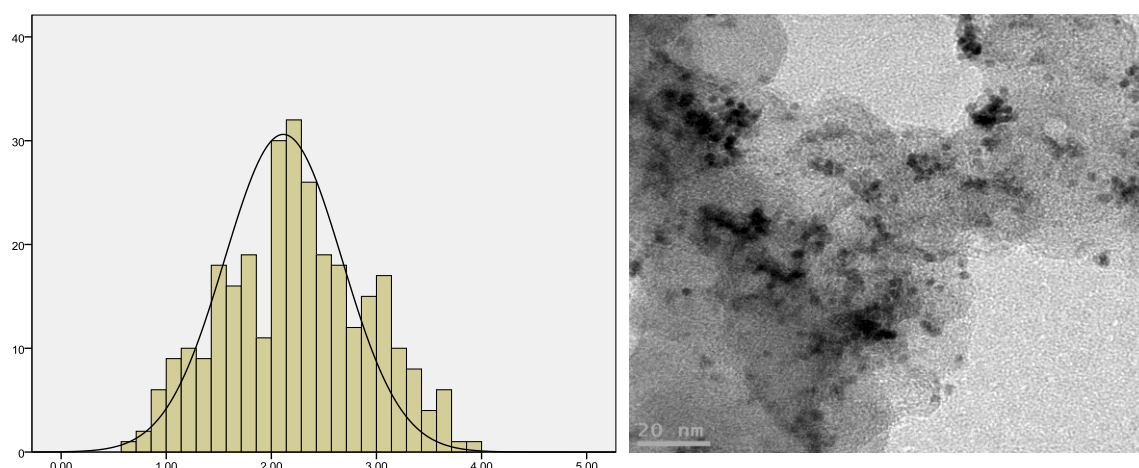


Figura 12: Histograma e micrografia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador de PtSnRh/C 50:40:10.

As micrografias (MET) dos eletrocatalisadores PtRh/C 50:50 e 90:10, PtRu/C 50:50, PtRuRh/C 50:40:10 e PtSn/C 50:50 presentes nas figuras 7 a 12 mostraram em geral que os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool têm uma boa distribuição das nanopartículas no suporte, sendo que a maioria das nanopartículas contabilizadas apresentou tamanhos

com diâmetro médio em torno de 2,5 nm. Estes resultados atestaram que o método de redução por álcool é bastante efetivo para a preparação dos eletrocatalisadores binários e ternários, pois os tamanhos de nanopartículas obtidos neste trabalho são considerados valores otimizados para os estudos da eletro-oxidação de metanol e etanol⁵⁵⁻⁵⁶.

Os resultados obtidos pela técnica de MET estão de acordo com os resultados de difração de raios X e os tamanhos médios obtidos estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2: Diâmetro médio das nanopartículas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Eletrocatalisadores	Diâmetro Médio (nm)
PtRh/C 50:50	2
PtRh/C 90:10	2,5
PtRu/C 50:50	2
PtRuRh/C 50:40:10	2
PtSn/C 50:50	2,5
PtSnRh/C 50:40:10	2

Na Figura 13 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) [A], PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRu/C (50:50) [B], PtRuRh/C (50:40:10) [B], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [C] em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

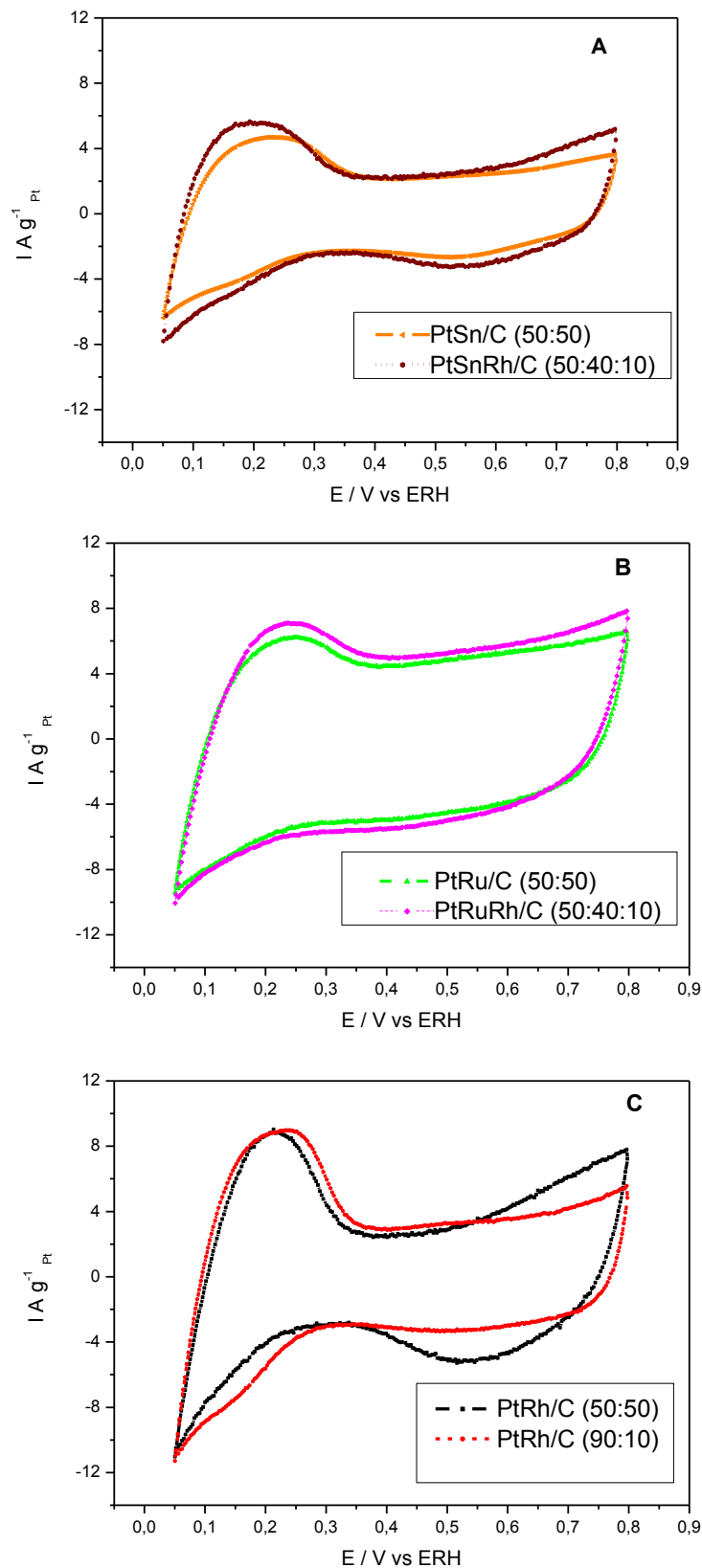


Figura 13: Voltamogramas Cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) [B], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [C] em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSnRh/C, PtRu/C, PtRuRh/C e PtRh/C, presentes na Figura 13, em comparação ao eletrocatalisador de Pt/C, apresentaram a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05-0,4 V) pouco definida, o que é característico de ligas de platina. Observou-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região de dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) para os eletrocatalisadores ternários PtRuRh/C e PtSnRh/C em relação aos eletrocatalisadores binários tomando como base os sistemas PtRu/C e PtSn/C. Este efeito pode ser atribuído a um aumento de espécies oxigenadas nestes eletrocatalisadores. Na varredura catódica para alguns destes eletrocatalisadores também foi observado um pico de redução relativo aos óxidos formados durante a varredura anódica. Estes óxidos formados poderiam ter um papel fundamental nos estudos frente à eletro-oxidação do metanol e etanol^{37,42}, visto que a eletro-oxidação do metanol e etanol sobre os catalisadores PtRu/C e PtSn/C ocorre via mecanismo bifuncional.

O voltamograma para o catalisador PtRh/C (50:50) presente na figura 13C, mostrou a redução de óxidos de ródio em torno de 0,5 V, a redução destes óxidos é decorrente das espécies oxigenadas formadas durante a varredura anódica. Este resultado mostrou que os processos de oxidação e redução que ocorrem na superfície deste eletrocatalisador não são totalmente reversíveis, pois para o catalisador PtRh (90:10) este comportamento não foi observado. Em termos da região de adsorção de hidrogênio os catalisadores apresentaram um comportamento semelhante indicando valores de áreas ativas semelhantes.

É importante salientar que diferentes atividades para estes catalisadores poderiam ser observadas para os estudos frente à eletro-oxidação do metanol e etanol, visto que a maior presença de óxidos no catalisador PtRh/C (50:50) poderia acarretar em melhor atividade deste catalisador em relação ao sistema PtRh/C (90:10) para as reações estudadas.

Na figura 13B, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio para PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) são semelhantes, ou seja, estes podem apresentar áreas reais ativas semelhantes, conseqüentemente uma melhor atividade do eletrocatalisador PtRuRh/C para eletro-oxidação do metanol e etanol poderia ser justificada pela presença de ródio na composição do eletrocatalisador.

Na figura 13A, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio para PtSnRh/C (50:40:10) foi visualmente maior em relação ao sistema PtSn/C indicando que o ródio poderia ter um efeito dispersante na síntese do eletrocatalisador ternário e contribuir para a não aglomeração das nanopartículas sintetizadas. Uma maior área ativa associado com um maior número de espécies oxigenadas para PtSnRh/C poderia acarretar numa melhor atividade deste eletrocatalisador para eletro-oxidação do metanol e etanol em relação ao sistema PtSn/C.

Os estudos voltamétricos para a eletro-oxidação do metanol para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C são apresentados na Figura 14.

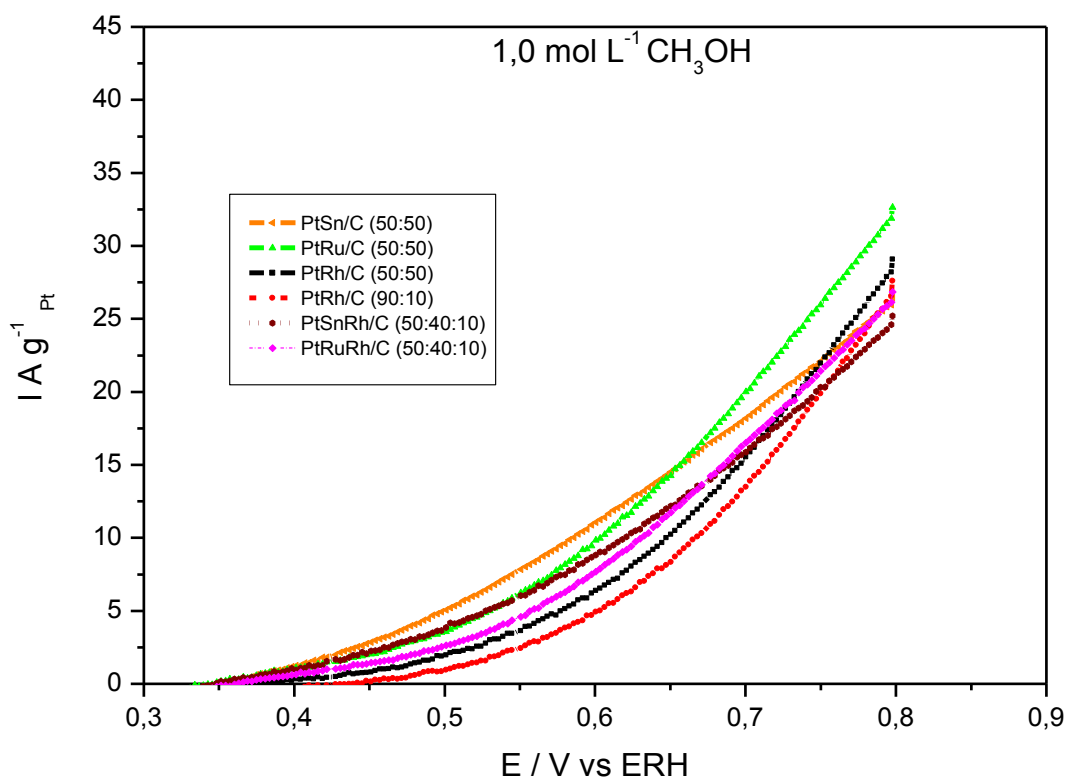


Figura 14: Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , corrigidas com relação ao eletrólito suporte.

Os eletrocatalisadores PtRh/C (50:50 e 90:10) foram os menos ativos para a eletro-oxidação do metanol. O eletrocatalisador PtRh/C, com razão atômica (90:10), apresentou atividade similar ao eletrocatalisador com razão atômica PtRh/C (50:50), mostrando que o aumento de ródio na composição dos eletrocatalisadores não leva a um aumento na atividade eletrocatalítica, estando estes resultados de acordo com os observados por Nart e colaboradores⁴⁶.

O eletrocatalisador de PtSn/C (50:50) apresentou-se mais ativo em toda a faixa de potencial de interesse estudada e para a região de interesse para aplicações em células a combustível de baixa temperatura de operação (PEMFC) (0,3 a 0,5V). A melhor atividade para este catalisador em relação aos demais eletrocatalisadores mostrou que a presença de espécies oxigenadas em sua composição são de extrema importância para a eletro-oxidação do metanol a temperatura ambiente e estas poderiam estar atuando na região de menores potenciais, os quais são interessantes para aplicação em células a combustível.

Os catalisadores PtRu/C (50:50), PtRuRh/C (50:40:10) e PtSnRh/C (50:40:10) apresentaram atividades similares, mas estas são inferiores à obtida para PtSn/C, considerando o potencial de interesse de célula de 0,3 a 0,5 V. Os resultados de voltametria cíclica frente a eletro-oxidação do metanol mostraram que o sistema PtSn/C poderia ser uma alternativa aos sistemas PtRu/C para os estudos em células a combustível alimentadas diretamente por metanol.

Sung e colaboradores⁵⁷ também mostraram em seu trabalho que eletrocatalisadores PtRu (50:50) e PtRuRh (50:40:10) têm atividades similares para os estudos eletroquímicos na faixa de potencial de interesse para células a combustível de baixa temperatura de operação (PEMFC). Considerando maiores valores de potencial, o eletrocatalisador de PtRuRh/C apresentou maiores valores de corrente. O melhor desempenho observado em maiores valores de potencial poderia estar relacionado ao efeito da adição de ródio ao eletrocatalisador e este poderia estar atuando através do efeito eletrônico,

enquanto que rutênio presente na composição atuaria em menores potenciais pelo mecanismo bifuncional.

Lima e colaboradores⁵⁸ mostraram em seus resultados com a técnica de absorção de raios X que a adição de ródio e rutênio à platina leva a uma pronunciada mudança eletrônica nos orbitais 5d da platina quando há a formação de ligas PtRuRh/C, mas os efeitos observados não acarretam em uma maior atividade quando comparado ao sistema PtRu/C. Estes resultados indicaram que o rutênio pode estar atuando nas regiões de baixo potencial formando espécies oxigenadas em menores potenciais com relação à platina, enquanto que o ródio atuaria em maiores valores de potencial, os quais não são de interesse para aplicações tecnológicas. Os resultados obtidos por Lima e colaboradores⁵⁸, a temperatura ambiente, estão de acordo com os resultados observados neste trabalho para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuRh/C preparados pela metodologia da redução por álcool. O ródio poderia ter um efeito mais acentuado na eletro-oxidação do álcool em maiores valores de temperatura; conseqüentemente, os estudos em células a combustível são de extrema importância para atestar a viabilidade quanto à adição de ródio aos sistemas binários.

Os estudos de voltametria cíclica para eletro-oxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C estão presentes na Figura 15.

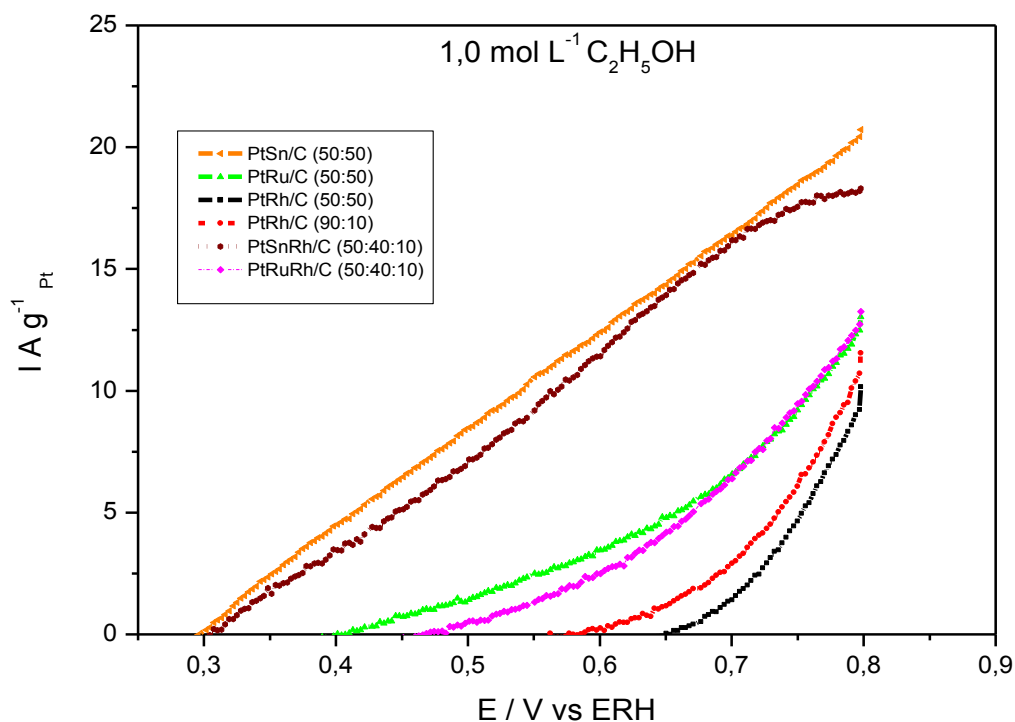


Figura 15: Varreduras Anódicas para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , considerando somente a varredura anódica corrigida com relação ao eletrólito suporte.

A eletro-oxidação do etanol ocorre em potenciais mais baixos para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) seguido pelo eletrocatalisador de PtSnRh/C (50:40:10). Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuRh/C apresentaram um início da oxidação do etanol em valores maiores de potenciais em relação aos sistemas PtSnRh/C e PtSn/C. Estes resultados mostraram que os eletrocatalisadores à base de PtRu/C são bem menos efetivos para a eletro-oxidação do etanol quando comparado com os sistemas PtSn/C nos estudos realizados a temperatura ambiente. Os catalisadores PtRu/C apresentaram o início da oxidação do metanol em $0,3 \text{ V}$, enquanto que para o etanol o início da

eletro-oxidação ocorreu em 0,4 V. Os resultados atestam diferenças no mecanismo de oxidação entre o metanol e etanol para estes catalisadores, além da complexidade quanto à ruptura da ligação carbono-carbono para a eletro-oxidação do etanol.

Os eletrocatalisadores PtRh/C foram os menos ativos, apresentando atividade catalítica somente em valores de potencial acima de 0,6 V, os quais não são de interesse para aplicações tecnológicas. Nesta faixa de potencial o eletrocatalisador PtRh/C, com razão atômica (90:10), apresentou atividade similar ao eletrocatalisador com razão atômica (50:50), mostrando que o aumento de ródio na composição dos eletrocatalisadores não leva a um aumento na atividade eletrocatalítica. Resultados similares também foram observados por Nart e colaboradores⁴⁶ para eletrodos PtRh preparados por deposição eletroquímica.

Lima e colaboradores⁵⁸ mostraram através de seus estudos com a técnica de infra-vermelho “in situ” que o eletrocatalisador PtRh/C a temperatura ambiente é bastante seletivo para o CO₂ em relação ao ácido acético, mostrando que este atua na dissociação da ligação carbono-carbono e em certa extensão facilita a quebra da ligação, mas o mesmo não apresenta um desempenho eletroquímico satisfatório com relação aos eletrocatalisadores de PtRu/C e PtRuRh/C. Os estudos de Lima e colaboradores⁵⁸ não avaliaram o efeito do ródio em condições reais de operação, ou seja, não realizaram testes em células a combustível alimentados diretamente por etanol, conseqüentemente não avaliaram o efeito do ródio em condições reais de operação de uma célula a combustível e seu efeito na estabilização do catalisador.

Colmati e colaboradores⁵¹ mostraram que os eletrocatalisadores de PtSn/C são mais efetivos que os sistemas PtSnRh/C em potenciais de interesse tecnológico, enquanto que em maiores valores de potencial o eletrocatalisador de PtSnRh/C apresentou maiores valores de corrente, este efeito poderia estar relacionado ao fato de que o ródio atua em altos valores de potenciais tendo características similares a platina, já os óxidos de estanho presentes no eletrocatalisador atuariam em menores valores de potencial e este efeito poderia ser mais pronunciado nos estudos realizados a temperatura ambiente.

Os resultados destes autores estão de acordo ao que foi observado neste trabalho para os catalisadores PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool.

Outra forma de verificar a atividade de diferentes catalisadores é pela técnica de cronoamperometria, onde o desempenho e a estabilidade do catalisador são avaliados em função do tempo de operação em um determinado potencial de interesse tecnológico. A importância desta técnica está no fato de que alguns catalisadores apresentam desempenhos satisfatórios nos estudos de voltametria cíclica, porém sofrem desativação quando submetidos a maiores tempos de operação.

O desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C em função do tempo para a eletro-oxidação do metanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria e os resultados estão presentes na Figura 16.

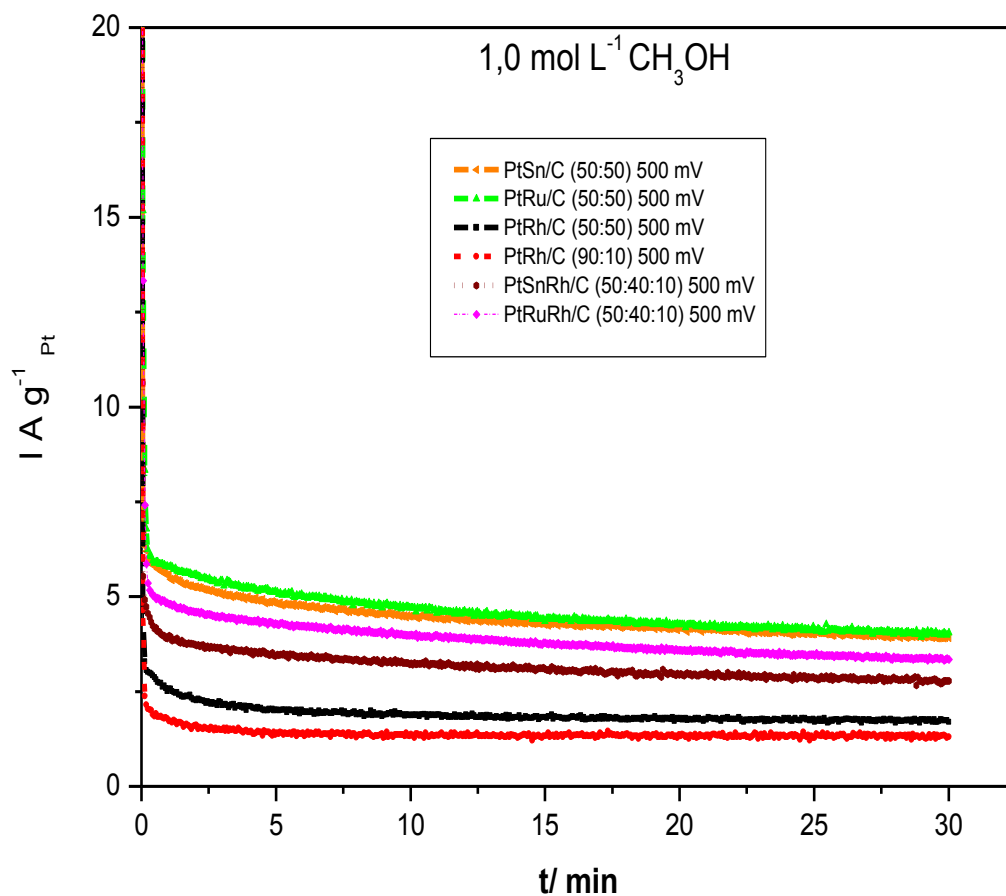


Figura 16: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de metanol com 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRu/C (50:40:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10).

Os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtSn/C (50:50) mostraram valores de corrente similares, enquanto que para os eletrocatalisadores PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) os valores de corrente foram sempre menores em comparação aos demais eletrocatalisadores. Estes estudos mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C são bastante promissores para os estudos de eletro-oxidação do metanol a temperatura ambiente, pois o mesmo não perde

atividade em relação ao eletrocatalisador de PtRu/C quando submetido a maiores tempo de operação. Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria confirmaram o que foi observado nos estudos com a técnica de voltametria cíclica.

O desempenho da eletro-oxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtRu/C, PtRh/C, PtSnRh/C e PtRuRh/C, considerando 30 minutos de operação no potencial de 500 mV, estão presentes na Figura 17.

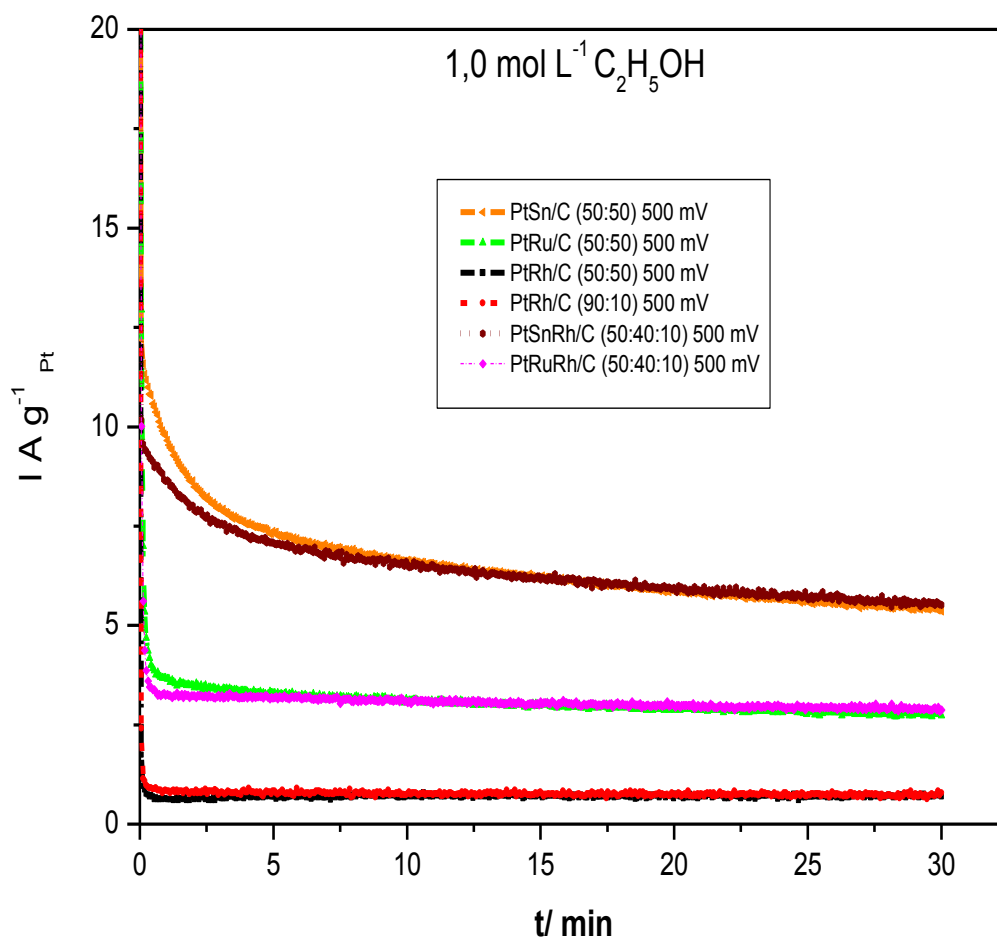


Figura 17: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ durante 30 minutos dos

eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10).

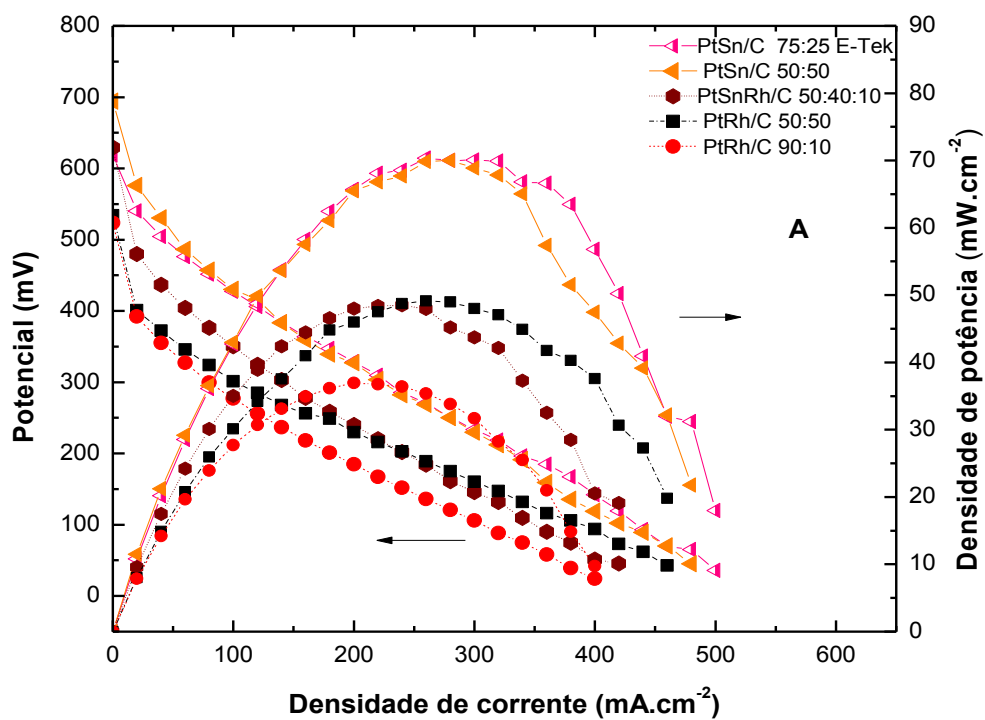
Os eletrocatalisadores PtSnRh/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50) tiveram valores de corrente similares a partir dos 5 minutos de operação e os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) também apresentaram valores de corrente similares no período de tempo de 5 a 30 minutos de operação. Os valores de corrente para os eletrocatalisadores PtRh/C (90:10) e PtRh/C (50:50) foram sempre menores em comparação aos demais eletrocatalisadores preparados.

É importante destacar que o sistema PtSnRh/C apresentou desempenho similar ao sistema PtSn/C até 30 minutos de operação, diferente do que foi observado por voltametria cíclica. Este comportamento poderia indicar que a adição de ródio ao sistema PtSn/C evitaria a desativação do catalisador em maiores tempos de operação, pois o mesmo poderia impedir a aglomeração das nanopartículas presentes no catalisador, além da presença do ródio estabilizar estas nanopartículas e assim impedir mudanças estruturais no sistema ternário. Para maiores informações seriam necessárias análises de XPS e TEM após os estudos de cronoamperometria.

Os melhores desempenhos observados para PtSnRh/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50) em relação aos demais eletrocatalisadores pela técnica de cronoamperometria para a eletro-oxidação do etanol estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica.

O desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) para a eletro-oxidação de metanol em condições reais de operação

foi avaliado em células a combustível unitárias de 5 cm², com uma pressurização de 2 bar na saída de oxigênio para o cátodo, minimizando-se assim o efeito de “crossover” (passagem do combustível pela membrana, diminuindo-se seu desempenho, com o aumento da corrente residual). Os resultados estão na Figura 18.



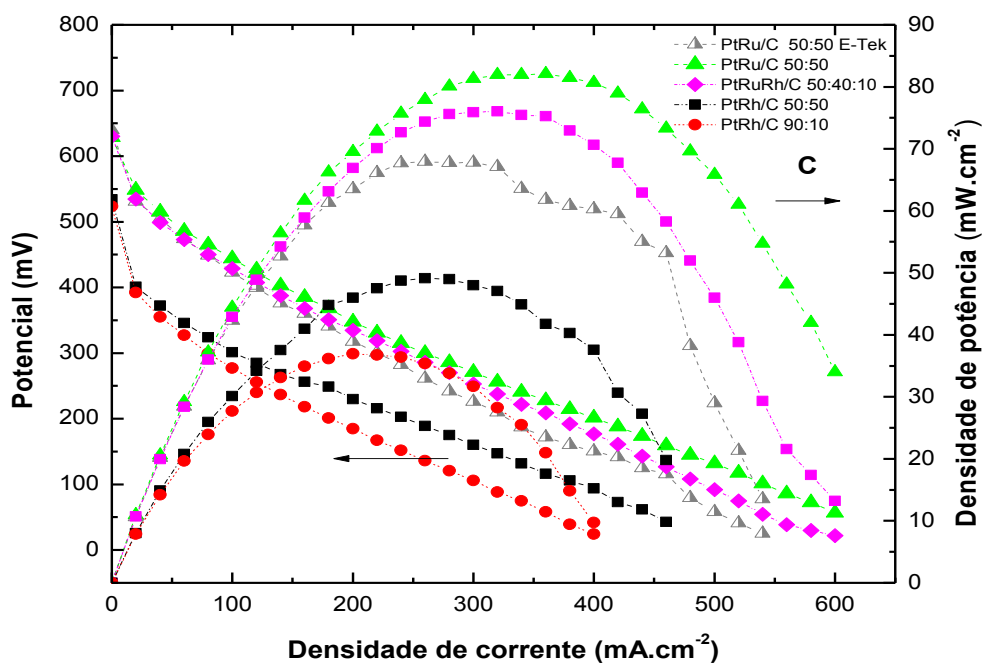
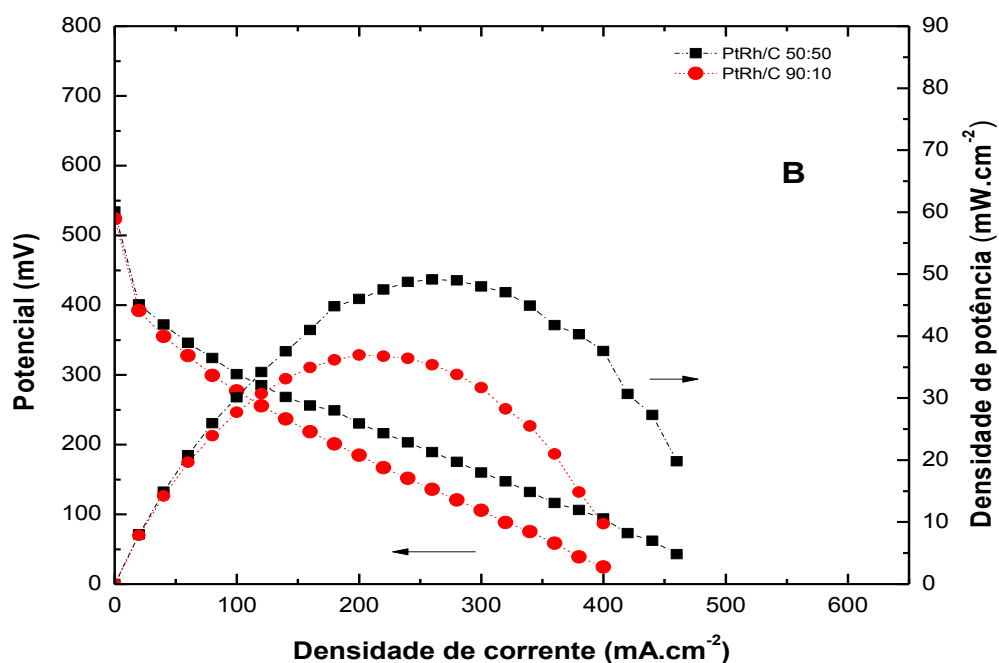


Figura 18: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10) [B], PtRu/C (50:50) e PtRuRh/C (50:40:10) [C] para a eletro-oxidação do Metanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL min^{-1} do combustível e 500 mL min^{-1} de O_2 .

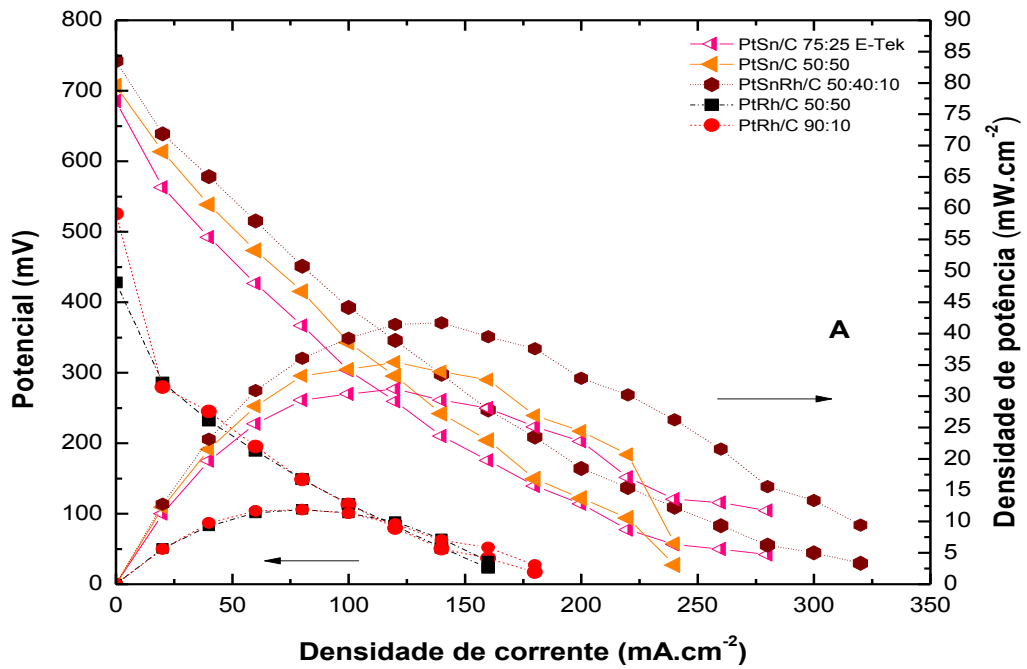
Para o potencial de 400 mV (Figura 18 C) os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuRh/C mostraram um desempenho superior em relação aos eletrocatalisadores PtRh/C. O potencial de circuito aberto para o eletrocatalisador PtRuRh/C é cerca de 633 mV, enquanto que para PtRu/C pode ser 630 mV. Estes valores indicaram que PtRuRh/C tem um desempenho similar ao sistema PtRu/C 50:50 quando submetidos aos testes em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por metanol, indicando um efeito benéfico da adição do ródio aos sistema binário em temperaturas mais altas de operação. Song e colaboradores⁴¹ também observaram um maior valor de potencial de circuito aberto para o sistema PtRuRh/C em relação ao sistema PtRu/C nos estudos em células a combustível. Estes autores concluíram que a adição de ródio ao sistema PtRu/C foi benéfica para a eletro-oxidação do metanol.

Uma comparação dos resultados da eletro-oxidação do metanol para PtSn/C, PtSnRh/C e PtRh/C (figura 18A) mostrou que o sistema PtSn/C teve um desempenho bem superior aos sistemas PtSnRh/C e PtRh/C.

O desempenho observado para os eletrocatalisadores PtRh/C em relação aos demais catalisadores está de acordo com os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria.

Os eletrocatalisadores de PtRu/C e PtRuRh/C preparados pelo método de redução por álcool apresentaram um desempenho ligeiramente superior aos eletrocatalisadores comerciais da E-TEK, os quais são utilizados como referência na literatura. Estes resultados mais uma vez confirmaram que a metodologia é bastante promissora para a preparação de eletrocatalisadores para o estudo em células a combustível alimentadas diretamente por metanol.

O desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50), PtRh/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRuRh/C (50:40:10) para a eletro-oxidação de etanol em condições reais de operação estão presentes na Figura 19.



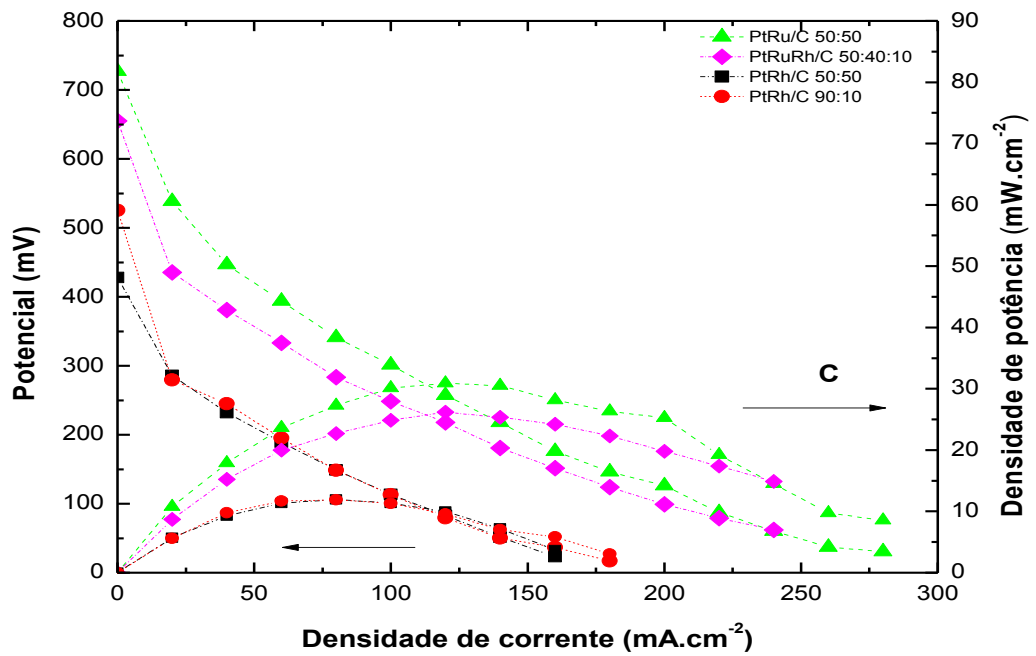
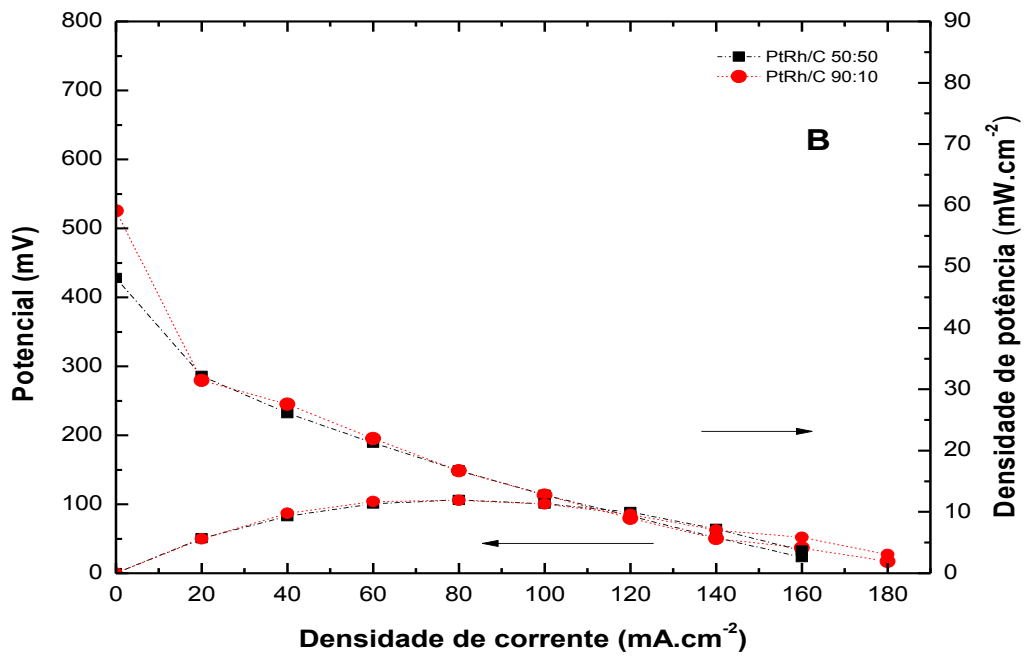


Figura 19: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnRh/C (50:40:10) [A], PtRh/C (50:50) e PtRh/C (90:10), [B], PtRu/C (50:50)

e PtRuRh/C (50:40:10) [C] para a eletro-oxidação do Etanol em uma célula unitária a um fluxo de 1 mL min^{-1} do combustível e 516 mL min^{-1} de O_2 .

As curvas de polarização presentes na Figura 19A para as células a combustível alimentadas diretamente por etanol, mostraram que o sistema PtSnRh/C 50:40:10 tem um desempenho superior ao sistema PtSn/C no potencial de 400 mV. O potencial de circuito aberto do sistema PtSnRh/C foi superior ao potencial de circuito aberto do sistema PtSn/C confirmando o efeito benéfico da adição de ródio ao sistema PtSn/C.

A literatura é deficiente de estudos com catalisadores PtSnRh/C para aplicações em células a combustível alimentadas diretamente por etanol. Esta informação mostra a relevância dos resultados obtidos neste trabalho e uma possível contribuição que este pode dar para a literatura. Uma maior contribuição futura poderia ser dada em relação aos estudos em células a combustível com maiores tempos de operação, visando um estudo da estabilidade e durabilidade do catalisador nas condições reais de operação. Um segundo aspecto importante seria a obtenção dos produtos de oxidação do etanol nestas condições de operação. Os estudos utilizando membranas que pudessem ser submetidas a maiores temperaturas, poderiam contribuir para um maior entendimento do efeito do ródio em sistemas ternários, além do efeito dos óxidos de estanho nestas temperaturas de operação.

Os eletrocatalisadores PtRh/C 50:50 e 90:10 apresentaram menores desempenhos em relação aos outros eletrocatalisadores preparados para a eletro-oxidação de etanol confirmando o que foi observado por voltametria cíclica e cronoamperometria.

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuRh/C mostraram um desempenho superior em relação aos eletrocatalisadores PtRh/C para a eletro-oxidação do etanol, sendo o sistema PtRu/C foi mais efetivo que o sistema PtRuRh/C nestas condições estudadas.

Os catalisadores binários e ternários tomando como base os sistemas PtSn/C apresentaram melhor desempenho em células a combustível alimentadas diretamente por etanol em relação aos catalisadores comerciais da E-TEK atestando que a metodologia é bastante promissora para a preparação de catalisadores para os estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por álcool, foram construídas as Tabelas 3 e 4 onde foi levado em consideração a utilização do metanol e etanol como combustíveis, o potencial de circuito aberto para todos os catalisadores preparados e sua densidade de corrente em 400 mV.

Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por metanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para todos os catalisadores preparados.

CH₃OH	Densidade de corrente (400 mV) mA.cm⁻²	Potencial de Circuito Aberto (mV)	Potência Máxima (mW)
PtRh/C 50:50	20	534	49
PtRh/C 90:10	20	523	37
PtSnRh/C 50:40:10	64	629	48
PtSn/C 50:50	128	694	70
PtSn/C E-TEK	128	618	70
PtRuRh/C 50:40:10	120	633	76
PtRu/C 50:50	142	630	82
PtRu/C E-TEK	120	640	68

Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para todos os catalisadores preparados.

CH₃CH₂OH	Densidade de corrente (400 mV) mA.cm⁻²	Potencial de Circuito Aberto (mV)	Potência (mW)
PtRh/C 50:50	4	428	12
PtRh/C 90:10	10	525	12
PtSnRh/C 50:40:10	100	742	42
PtSn/C 50:50	84	707	35
PtSn/C E-TEK	70	685	31
PtRuRh/C 50:40:10	33	655	26
PtRu/C 50:50	60	727	31

Uma análise da potência máxima obtida para os diferentes sistemas de eletrocatalisadores preparados para os estudos em células a combustível indicaram que o sistema PtRu/C e PtRuRh/C foram mais efetivos para a eletro-oxidação do metanol, enquanto que os sistemas PtSnRh/C e PtSn/C foram mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol.

Os resultados para os sistemas PtSn/C também mostraram que estes poderiam ser uma alternativa aos sistemas PtRu/C para o emprego em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por metanol, pois o mesmo apresentou um desempenho similar ao sistema PtRu/C, além do custo de preparação deste catalisador ter a vantagem de ser menor quando comparado ao custo de um sistema PtRu/C.

CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a síntese de eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C, PtRh/C, PtRuRh/C e PtSnRh/C empregados nos estudos para a eletro-oxidação do metanol e etanol.

Os difratogramas de raios-X de todos os eletrocatalisadores preparados mostraram a estrutura cúbica de face centrada típica de platina e ligas de platina. Para os catalisadores PtSn/C e PtSnRh/C, além da estrutura CFC da platina e suas ligas também foram observadas a presença de uma fase de SnO₂ (cassiterita).

Os estudos com a técnica de voltametria cíclica para a eletro-oxidação do metanol e etanol mostraram que os eletrocatalisadores PtRh/C têm valores de corrente apreciáveis somente em potenciais acima de 0,6V, os quais não são de interesse para aplicações em células a combustível de baixa temperatura de operação (PEMFC).

O eletrocatalisador PtSnRh/C com razão atômica Pt:Sn:Rh 50:40:10 apresentou valores de corrente próximos ao do eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 50:50 em toda a faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de etanol por voltametria cíclica. Em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, PtSnRh/C apresentou um potencial de circuito aberto superior ao sistema PtSn/C indicando o efeito benéfico da adição de ródio ao sistema PtSn/C.

O sistema PtRuRh/C apresentou valores de corrente próximos ao do eletrocatalisador PtRu/C em toda a faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de metanol nos estudos por voltametria cíclica. Em células a combustível alimentadas diretamente por metanol PtRuRh/C apresentou um

potencial de circuito aberto ligeiramente superior ao sistema PtRu/C indicando que a adição de ródio poderia ter um efeito benéfico em maiores temperaturas de operação.

Os estudos em células a combustível levando-se em consideração a potência máxima indicaram que os sistemas PtRu/C e PtRuRh/C são mais efetivos para a eletro-oxidação do metanol, enquanto que os sistemas PtSnRh/C e PtSn/C são mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol.

No entanto, vale ressaltar que o desempenho apresentado pelo sistema PtSn/C na eletro-oxidação do metanol mostrou que este é uma boa alternativa aos sistemas PtRu/C para os estudos em células a combustível alimentada diretamente por metanol, devido ao seu custo ser menor que o de PtRu/C.

5. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Realizar experimentos que possam identificar os produtos formados na célula a combustível, com a técnica de DEMS (Diferencial Electrochemical Mass Spectroscopy), ou com um cromatógrafo acoplado a saída da célula. Alguns testes preliminares já foram realizados empregando a técnica de cromatografia gasosa, mas por enquanto as metodologias práticas para coleta de alíquota e análise dos produtos da oxidação de metanol e etanol ainda estão sendo otimizadas.

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

- iii) A realização de experimentos de operação prolongada das células alimentadas diretamente com álcool para os melhores catalisadores com a finalidade de verificar a estabilidade e a perda de atividade em função do tempo.

6. TRABALHOS RESULTANTES DA DISSERTAÇÃO

- 1) DIAS, R. R. ; SILVA, RWRV ; SPINACE, ESTEVAM VITORIO ; LINARDI, M. ; OLIVEIRA NETO, A. Preparation of PtSn/C, PtRh/C and PtSnRh/C electrocatalysts using an alcohol-reduction process for ethanol oxidation. In: **VII Encontro SBPMAT, 2008, Guarujá**. 7th Brazilian MRS Meeting 2008 - Program, 2008. p. F519-F519.
- 2) OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R. ; TUSI, M.M ; LINARDI, MARCELO ; SPINACE, ESTEVAM VITORIO. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87-91, 2007.
- 3) SPINACÉ, ESTEVAM VITORIO ; OLIVEIRA NETO, A.; VALE, L. A. I. ; DIAS, R. R.; LINARDI, M. PtSn/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY DIFFERENT METHODS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELL. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 617-624, 2006.
- 4) OLIVEIRA NETO, A.; SPINACE, ESTEVAM VITORIO ; DIAS, R. R. ; RIBEIRO, V. A. ; LINARDI, MARCELO. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química (Araraquara)**, Brasil, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- 5) SPINACÉ, ESTEVAM VITORIO ; VALE, L. A. I. ; DIAS, R. R.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, MARCELO. PtSn/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY DIFFERENT METHODS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELL. In: **Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**, 2006, Louvain-la-Neuve (Belgium). 9th International Symposium September 10 14, 2006. Louvain-la-Neuve, 2006.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹British Petroleum (BP). *Statistical review of world energy*, 2006. Ver também <<http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=91&contentId=7017990>>.
- ²KRAPIVIN, V. F.; VILKOVA, L. P. Model estimation of excess CO₂ distribution in biosphere structure. *Ecological Modelling*, v. 50, p. 57-78, 1990.
- ³VIDIL, R.; MARVILLET, C. The innovation process in the energy field. *Energy*, v. 30, p. 1233-1246, 2005.
- ⁴SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- ⁵WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- ⁶SONG, C.; Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century. *Catalysis Today*, v. 77, p. 17-49, 2002.
- ⁷CHEN, F.; SHYI-MIN, LU.; YI-LIN, CHANG. Renewable energy in Taiwan: It's developing status and strategy. *Energy*, v.32, n. 9, p. 1634-1646, 2007.
- ⁸GONZALEZ, E.R.; Eletrocatalise e Poluição Ambiental. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- ⁹CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications, *Fuel Cells*, n.1, p. 5-39, 2001.
- ¹⁰AMADO, R.S.; MALTA, L.F.B, GARRIDO, FRANCISCO M.S.; MEDEIROS, MARTA E. Pilhas a Combustível de óxido sólido: Materiais, Componentes e Configurações. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- ¹¹SALGADO, 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*, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.
- ¹²KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- ¹³NASCIMENTO C. K.; BRAGA J. P.; FABRIS J. D. Reflexões sobre a contribuição da Carnot à Primeira Lei da Termodinâmica. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 513-515, 2004.
- ¹⁴TICIANELLI E. A.; GONZALEZ, E.R. Células a Combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.
- ¹⁵CAMPARIN, R. H.; MELEIRO L. A. C.; JORGE, R.M.M.; IMPINNISI CANTÃO, P.R. Avaliação da Eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1523-1528, 2007.
- ¹⁶*Global Warming - The Complete Briefing de John Houghton* – Third Edition- Cambridge University Press - 2004.
- ¹⁷*Fuel Cell Handbook* - Seventh Edition - EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy - 2004.

- ¹⁸CROPPER, J.; GEIGER, S.; JOLLIE, D. M. Fuel cells: a survey of current developments. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 57-61, 2004.
- ¹⁹SRINIVASAN, S.; MOSDALE, P.; STEVENS, C. YANG. Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century. *Annu. Rev. Energy Environ*, v. 24, p. 281-328, 1999.
- ²⁰HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
- ²¹LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. Células a Combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- ²²ALDABÓ, R. **Célula a combustível a hidrogênio**. São Paulo, Ed. Artliber, p. 184, 2004.
- ²³HEINZEL, A.; HEBLING, C.; MÜLLER, M.; ZEDDA, M.; MÜLLER, C. Fuel cells for low power applications. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 250-255, 2002.
- ²⁴< [http://www.epa.gov/-Fuel Cell](http://www.epa.gov/-FuelCell)> acesso em 28 jan. 2009.
- ²⁵VILLULLAS, E. A. TICIANELLI, GONZALEZ. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- ²⁶LINARDI, M. **Economia e Energia**, v. 66, p. 1-10, 2008.
- ²⁷S, LITSTER.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 61-76, 2004.
- ²⁸BRAULT, P.; ROUALD'ES, S.; CAILLARD, A.; THOMANN, A. L.; MATHIAS, J.; DURANT, J.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; CHARLES, C.; BOSWELL, R. Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 34, p. 151-156, 2006.
- ²⁹STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.
- ³⁰SHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v.414, p. 353-358, 2001.
- ³¹LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent Advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- ³²IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- ³³BARRAGÁN, V. M.; HEINZEL, A. Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 104, p. 66-72, 2002.
- ³⁴CHOI, J. H.; PARK, K. W.; PARK, I. S.; NAM, W. H.; SUNG, Y. E. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 787-790, 2004.
- ³⁵TOKARZ, W.; SIWEK, H.; PIELA, P.; CZERWIŃSKI, A. Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5565-5573, 2007.
- ³⁶ZHANG, L.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P.; WANG, H. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 171-182, 2006.

- ³⁷SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 121-126, 2004.
- ³⁸PEREIRA, L. G. S.; PEREIRA, M. E.; TICIANELLI, E. A. Influência de M/C (M = Mo, Cu, Fe e W) incorporado à camada difusora do eletrodo de difusão de gás frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1644-1648, 2007.
- ³⁹BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 571, pp. 273-282, 2004.
- ⁴⁰LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- ⁴¹ZHOU, W. J.; ZHOU, B.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SONG, S. Q.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 16-22, 2004.
- ⁴²NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87-91, 2007.
- ⁴³NETO, A. O.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- ⁴⁴CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315-321, 2005.
- ⁴⁵DE SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; DE MORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, p. 17-20, 1997.
- ⁴⁶DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Electro-oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **J. Phys. Chem B**, v.106, p. 9825-9830, 2002.
- ⁴⁷SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365-369, 2005.
- ⁴⁸ZHOU, 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**, v. 131, p. 217-223, 2004.
- ⁴⁹ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 797-803, 2004.
- ⁵⁰OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of ethanol on platinum and platinum alloys supported on high surface area carbon. **Journal Electrochemical Society**, v. 3, n. 149, p. A272-A279, 2002.
- ⁵¹COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary PtSnRh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, p. 264-270, 2008.

- ⁵²ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 1-12, 2007.
- ⁵³ANDRADE, A.B. **Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão à tela.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo.
- ⁵⁴RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 154, p. 98-106, 1995.
- ⁵⁵CHAN, KWONG-YU.; DING, JIE.; REN, JIAWEN.; CHENG, SHAOAN.; TSANG, KWOK YING. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 505-516, 2004.
- ⁵⁶KIM, JAE HONG.; CHOI, SUNG MOOK.; NAM, SANG HOON.; SEO, MIN HO.; CHOI, SUN HEE.; KIM, WON BAE. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁-C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p.89-102, 2008.
- ⁵⁷CHOI, JONG-HO.; PARK, KYUNG-WON.; PARK, IN-SU.; NAM, WOO-HYUN.; SUNG, YUNG-EUN. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 787-790, 2004.
- ⁵⁸LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 2963-2971, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)