



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo da reação de redução de oxigênio sobre catalisadores a base de Pt preparados por decomposição de precursores poliméricos

Fernando Carmona Simões

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências, área: **Química.**

Ribeirão Preto - SP
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudo da reação de redução de oxigênio sobre
catalisadores a base de Pt preparados por
decomposição de precursores poliméricos**

Fernando Carmona Simões

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

Ribeirão Preto - SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Simões, Fernando Carmona
Estudo da reação de redução de oxigênio sobre catalisadores a base de Pt preparados por decomposição de precursores poliméricos. Ribeirão Preto, 2010.
120 p.: il.; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Eletrocatalisadores. 2. Reação de redução do oxigênio. 3. Óxidos metálicos. 4. Pechini

Dedicatória

Esse trabalho é dedicado...

Dedicatória

...primeiramente a Deus, pois sem ele nada é possível...

Dedicatória

... Aos meus pais, **Alberto e Fatma** por me oferecerem com amor, carinho e dedicação a melhor educação possível, que me permitiu ter uma formação acadêmica privilegiada. Ao meu irmão mais novo, **Filipe**, que é o melhor programador de Java do mundo!

Dedicatória

A minha namorada, **Elaine**, pelo carinho, atenção, dedicação e principalmente pelo seu amor e cumplicidade de todos os momentos decisivos. É muito importante saber que você está comigo para dividir essa vitória.

Agradecimentos

Agradecimentos...

...ao prof. Dr. Paulo Olivi, pela orientação, amizade, contribuição na minha formação e principalmente pela paciência;

...à prof^a. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade, pelas importantes contribuições nesse trabalho;

...aos professores do departamento de Química, prof. Dr. Herenilton Oliveira, prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin, pelas conversas, contribuições e amizade;

... aos prof. Dr. Kokoh Boniface Kokoh, Dr. Christophe Coutanceau da Equipe Electrocatalyse, Université de Poitiers por ter realizado as medidas de MET e principalmente pelas as importantes discussões e contribuições nesse trabalho, assim como suas amizades.

...ao Lorivaldo, pelos experimentos de Raios X;

...aos funcionários do Departamento de Química e da Secretária de Pós- Graduação;

...a **CNPq** pela bolsa de estudos concedida;

...aos amigos do laboratório, Carô, Sidney, Fabiana, Luiza, Franciane, Elen, Juliane, Gabriela, Paulo, Lívia, Stopa, Perê, Tiagão, Thiago e Tiaguinho;

...ao Valdir pelas análises de espectrometria de chama;

...ao Josimar, Carla e Helder pelas conversas, brincadeiras, café e principalmente a nossa bela amizade;

... ao meu amigo Cristiano Ricardo pela nossa amizade nesse período que morei em Ribeirão Preto;

...aos meus amigos da Jokey-feira, Vila Dionísio, Tira Gosto e do almoço da Cantina do Seu Valter: Bruno, Fabiana, Carô, Jamanta, Marina, Ana Paula, Fabio, Fritz, Tânia, Andrea, Silvio e Angelo.

... a minha tia Conceição pela companhia nessa cidade, pelos almoços e pelas viagens a Barretos.

... a todas as pessoas que de forma direta e/ou indireta contribuíram para esse trabalho, mesmo não sabendo o que acontece dentro de uma universidade pública.

Conteúdo

Conteúdo

Agradecimentos.....	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas.....	iv
Resumo.....	1
Abstract.....	2
Capítulo I.....	1
1. Introdução.....	1
1.1. Aspectos Gerais	1
1.2. Reação de redução do oxigênio (RRO).....	5
1.3. Materiais eletrocatalíticos.....	9
1.4 Estabilidades das PEMFCs.....	14
1.5 Método dos precursores poliméricos (MPP).....	19
1.6 Objetivos.....	21
Capítulo II.....	22
2- Parte Experimental	22
2 Preparação e padronização das soluções precursoras.....	22
2.1 Preparação e padronização da resina precursora de Platina.	22
2.2 Preparação e padronização da resina precursora de Níquel.	22
2.3 Preparação e padronização da resina precursora de Cobalto.....	23
2.4 Síntese do Citrato de Estanho.....	23
2.5 Preparação e padronização da resina de Estanho	24
2.6 Tratamento térmico do carbono.....	24
2.5 Preparação de pós-ultrafinos Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C	24
2.6 Preparação de pós-ultrafinos Pt-SnO ₂ /C.....	25
2.7 Equipamentos e eletrólito de suporte.....	25
2.8 Difração de Raios X (DRX)	26
2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios x (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	26
2.10 Preparação dos eletrodos de Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C e Pt-SnO ₂ /C.....	27
2.11 Estudo da atividade eletrocatalítica	27
2.12 Estudo da durabilidade dos eletrodos Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C e Pt-SnO ₂ /C	28
2.13 Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S _{EAS}).....	28
2.14 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	29
Capítulo III	31
3- Resultados e Discussão	31

Conteúdo

3.1 Caracterização por Difração de Raios X e Energia Dispersiva de Raios X	31
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	35
3.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C e PtSnO ₂ /C	40
3.4 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) sobre eletrodos de Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C e PtSnO ₂ /C.....	43
3.5 Reação de Redução de Oxigênio na presença de etanol.....	55
3.6 Determinação da área eletroquimicamente ativa por adsorção de CO	66
3.7 Estudo da reação de redução do oxigênio na presença de etanol com correntes normalizadas pela área eletroquimicamente ativa	71
3.8 Investigação da estabilidade eletrocatalítica dos catalisadores Pt-CoO _x /C, Pt-NiO _x /C e Pt-SnO ₂ C.....	76
Capítulo IV	90
4- Conclusões	90
Capítulo V	92
5- Futuros Estudos	92
Capítulo VI	94
6- Referências	94

Lista de Figuras

Índice de Figuras

Figura 1: Modelos de adsorção de O ₂ em sítios metálicos.....	7
Figura 2: Difratoogramas dos eletrocatalisadores Pt-CoO _x /C com 40% de metal / 60% carbono.	33
Figura 3: Difratoogramas dos eletrocatalisadores Pt-NiO _x /C com 40% de metal/60% carbono.	33
Figura 4: Difratoogramas dos eletrocatalisadores Pt-SnO ₂ /C com 40% de metal / 60% carbono.	34
Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x /C (A), Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x /C (B), Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x /C (C) e Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x /C (D) com 40% de metal / 60% carbono.	36
Figura 6: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x /C (A), Pt _{0,6} Ni _{0,4} O _x /C (B), Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x /C (C) e Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x /C (D) com 40% de metal / 60% carbono.	37
Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt _{0,9} Sn _{0,1} O _x /C (A), Pt _{0,5} Sn _{0,5} O _x /C (B), Pt _{0,7} Sn _{0,3} O _x /C (C) e Pt _{0,7} Sn _{0,3} O _x /C (D) com 40% de metal / 60% carbono.	38
Figura 8: Voltamogramas cíclicos obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x /C, Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x /C, Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x /C, Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x /C e Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x /C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	41
Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x /C, Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x /C, Pt _{0,7} Ni _{0,3} O _x /C, Pt _{0,6} Ni _{0,4} O _x /C e Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x /C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	42
Figura 10: Voltamogramas cíclico obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂ /C, Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂ /C, Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ /C, Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂ /C e Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂ /C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	42
Figura 11: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s ⁻¹ a 1200 rpm, para a RRO nos catalisadores Pt-CoO _x /C com 40% metal em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	44
Fgura 12: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s ⁻¹ a 1200 rpm, para a RRO nos catalisadores Pt-NiO _x /C com 40% metal em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	44

Lista de Figuras

Figura 13: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s^{-1} a 1200 rpm, para a RRO nos catalisadores Pt-SnO ₂ /C com 40% metal em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	45
Figura 14: Curvas de polarização obtidas em diferentes velocidades de rotações, para a redução do oxigênio no catalisador Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x /C com 40% metal em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 15: Curvas de polarização obtidas em diferentes velocidades de rotações, para a redução do oxigênio no catalisador Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x /C com 40% metal em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 16: Gráfico de Koutecky-Levich para RRO para os catalisadores Pt-CoO _x /C estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V vs ERH}$	48
Figura 17: Gráfico de Koutecky-Levich para RRO para os catalisadores Pt-NiO _x /C estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V vs ERH}$	49
Figura 18: Gráfico de Koutecky-Levich para RRO para os catalisadores Pt-SnO ₂ /C estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V vs ERH}$	49
Figura 19: Diagrama de Tafel para RRO para os eletrocatalisadores Pt-NiO _x /C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C	52
Figura 20: Diagrama de Tafel para RRO para os eletrocatalisadores Pt-CoO _x /C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C	52
Figura 21: Diagrama de Tafel para RRO para os eletrocatalisadores Pt-SnO ₂ /C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C	53
Tabela 5: Parâmetros cinéticos para os eletrocatalisadores de Pt-Co/C em diferentes razões atômicas, obtidos a partir das curvas Tafel corrigidas por massa	54
Figura 22: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na presença de varas concentrações de etanol.	56
Figura 23: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de, PtNiO _x /C e Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.	57
Figura 24: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de PtCoO _x /C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.....	57
Figura 25: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de, PtSnO ₂ /C e Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.	58

Lista de Figuras

Figura 26: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-CoO _x /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm ⁻² em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s ⁻¹	59
Figura 27: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO _x /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm ⁻² em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s ⁻¹	61
Figura 28: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-SnO ₂ /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm ⁻² em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s ⁻¹	61
Figura 29: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-CoO _x /C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T = 25 °C, 1200 rpm e v = 5 mV s ⁻¹	62
Figura 30: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-NiO _x /C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T = 25 °C, 1200 rpm e v = 5 mV s ⁻¹	63
Figura 31: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-SnO ₂ /C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , T = 25 °C, 1200 rpm and v = 5 mV s ⁻¹	63
Figura 32: Voltametria linear obtida a 1200 rpm e 5 mVs ⁻¹ em 0,5 H ₂ SO ₄ na presença de 30,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de CH ₃ CH ₂ OH para os eletrodos Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C, Pt-SnO ₂ /C e Pt/C com 40% de metal.	64
Figura 33: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s ⁻¹ para o eletrodo, Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x /C com 40% de metal na composição em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ sem CO (—) e com CO (—) na solução.	69
Figura 34: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s ⁻¹ para o eletrodo, Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x /C com 40% de metal na composição em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ sem CO (—) e com CO (—) na solução.	70
Figura 35: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s ⁻¹ para o eletrodo, Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ /C com 40% de metal na composição em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ sem CO (—) e com CO (—) na solução.	70
Figura 36: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs ⁻¹ em 30,0x10 ⁻³ mol L ⁻¹ de etanol em solução de 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-NiO _x /C, com 40% de metal na composição.	72

Lista de Figuras

Figura 37: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs^{-1} em $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-CoO _x /C, com 40% de metal na composição.	72
Figura 38: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs^{-1} em $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-SnO ₂ /C, com 40% de metal na composição	73
Figura 39: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-CoO _x /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em $-0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, T= 25 °C, 1200 rpm e $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$	75
Figura 40: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO _x /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em $-0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, T= 25 °C, 1200 rpm e $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$	75
Figura 41: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO _x /C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em $-0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, T= 25 °C, 1200 rpm e $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$	76
Figura 42: Difractogramas dos eletrocatalisadores depositados nos disco de carbono recém preparados (—)Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x /C, (—) Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x /C and (—) Pt/C.	77
Figura 43: Difractograma dos eletrocatalisadores depositados nos disco de carbono depois dos 1500 ciclos eletroquímicos (—)Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x /C, (—) Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x /C and (—) Pt/C.	78
Tabela 7: Composição, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos dos catalisadores Pt-CoO _x /C, Pt-NiO _x /C e Pt-SnO ₂ C	79
Figura 44: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x /C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	80
Figura 45: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x /C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	81
Figura 46: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt _{0,5} Sn _{0,5} O _x /C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	81
Figura 47: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt/C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	82
Figura 48: Valores da área eletroquimicamente ativa antes e depois dos 1500 ciclos eletroquímicos entre 0,05V a 1,2V vs ERH a 50 mVs^{-1} em eletrólito de suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	85

Lista de Figuras

- Figura 49: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▼).88
- Figura 50: Curva de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▼).88
- Figura 51: Curva de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos eletroquímicos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos eletroquímicos na presença de etanol (▼).89

Lista de Tabelas

Índice de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros dos eletrocatalisadores de Pt-Ni/C, Pt-Co/C e Pt-SnO ₂ /C.....	32
com 40% metal/60% carbono.....	32
Tabela 2: Porcentagens atômicas nominais e experimentais dos eletrocatalisadores com 40% de metal obtido por EDX.....	35
Tabela 3: Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores com 40% de metal na composição	39
Tabela 4: Parâmetros cinéticos para os eletrocatalisadores de PtCo/C, PtNi/C e PtSn/C em diferentes razões atômicas, obtidos a partir das curvas de Koutecky-Levich	50
Tabela 5: Parâmetros cinéticos para os eletrocatalisadores de Pt-Co/C em diferentes razões atômicas, obtidos a partir das curvas Tafel corrigidas por massa	54
Tabela 6: Área eletroquimicamente ativa dos catalisadores binários e Pt/C determinados por voltametria cíclica na presença de CO	68
Tabela 7: Composição, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos dos catalisadores Pt-CoO _x /C, Pt-NiO _x /C e Pt-SnO ₂ C	79
Tabela 8: Quantidade de metal dissolvido na solução durante os 1500 ciclos eletroquímicos de 0,05 a 1,2 v vs ERH dos catalisadores Pt-NiO _x /C, Pt-CoO _x /C e Pt-SnO ₂ /C em 12 mL de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	83

Resumo

O crescente consumo de energia em nível mundial e o aumento da poluição do meio ambiente fazem com que as pesquisas sobre novas tecnologias não poluentes e de maior eficiência na utilização de fontes energéticas sejam uma necessidade atual.

Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores de Pt-MO_x/C (M=Co, Ni ou Sn) para estudar a reação de redução do oxigênio (RRO), na ausência e presença de etanol, assim como o desempenho desses eletrodos para a RRO depois da realização de testes de ciclagem eletroquímica. Este método utiliza a decomposição térmica de precursores poliméricos, conhecido como método Pechini, para a produção de pós com tamanho de partículas da ordem de nanômetros. Foram preparados diversos catalisadores variando-se a proporção entre os metais de interesse, mantendo a proporção metal/carbono constante.

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados mostram que o método utilizado produziu catalisadores com composição nominal próxima da composição real, que os tamanhos de cristalitos estão na ordem de 8 nm e os tamanhos de partículas apresentados estão na ordem de 7 nm. As atividades eletrocatalíticas foram investigadas utilizando-se técnicas eletroquímicas convencionais: voltametria cíclica e curvas de polarização.

Os parâmetros cinéticos para a RRO foram determinados através dos resultados obtidos pelas curvas de polarização, mostrando que a RRO segue o mecanismo via 4 elétrons e os dados de Tafel estão de acordo com os resultados apresentados na literatura para eletrocatalisadores contendo platina. Algumas composições apresentaram desempenho superior à platina pura suportada em carbono para a RRO e maior tolerância ao etanol. Os resultados da ciclagem voltamétrica mostraram que os eletrocatalisadores não apresentam modificações na sua estrutura após os experimentos, mas ocorre a dissolução dos metais no eletrólito de suporte. O desempenho para a RRO não apresentou queda acentuada de rendimento após os testes de estabilidade, sendo que a tolerância ao etanol após a ciclagem voltamétrica é maior que dos eletrocatalisadores novos.

Abstract

Abstract

The growing energy consumption worldwide and increasing environmental pollution make research on new clean technologies and more efficient use of energy sources is a current need. In this work were prepared electrocatalysts of Pt-MO_x/C (M = Co, Ni or Sn) to study the oxygen reduction reaction (ORR) in the absence and presence of ethanol, and the performance of these electrodes for the ORR after electrochemical cycling tests. This method uses the thermal decomposition of polymeric precursors, known as the Pechini method for the production of powders with particle size with nanometers orders. Various catalysts were prepared by varying the ratio between the metals, keeping the ratio meta /carbon constant.

The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The results show that the method produced catalysts with nominal composition close to the real composition, the crystallite sizes are the order of 8 nm and the particle sizes are presented in the order of 7 nm. The electrocatalytic activities were investigated using conventional electrochemical techniques: cyclic voltammetry and polarization curves.

The kinetic parameters for the ORR were determined by the results obtained by polarization curves, showing that the ORR follows the 4-electrons mechanism and Tafel data are consistent with results from literature for electrocatalysts containing platinum. Some compositions showed higher performance than pure platinum supported on carbon for the ORR and increased ethanol tolerance. The results of electrochemical cycling showed that the electrocatalysts have no changes in its structure after the experiments, but metals dissolution in the supporting electrolyte. The performance after the tests for the ORR is still good and the ethanol tolerance after the electrochemical cycling is greater than the new electrocatalyst.

Capítulo I

1. Introdução

1.1. Aspectos Gerais

A produção de energia elétrica vem se tornando um dos aspectos cruciais da sociedade moderna. O crescimento da produção de energia elétrica ao longo dos tempos tem auxiliado grandemente o progresso de desenvolvimento da humanidade, mas também tem criado uma séria preocupação, mais evidente em anos recentes: o prejuízo ao meio ambiente [1]. Células a combustível trocadoras de prótons (PEMFCs) têm o potencial de atenuar os principais problemas associados à produção e consumo de energia. Elas funcionam como dispositivos de conversão de energia, e quando alimentadas com hidrogênio, etanol ou metanol derivadas de fontes renováveis, têm o potencial de reduzir substancialmente e impactar positivamente muitas áreas, como ambiental, econômica e segurança energética [2].

O termo eletrocatalise começou a ser difundido a partir da década de 60, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da reação eletroquímica de desprendimento de hidrogênio [3]. Nos dias de hoje, o uso do termo tornou-se muito mais abrangente, referindo-se ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica. Na maioria dos casos, o eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como um receptor ou doador de elétrons e participando do processo através de etapas de adsorção de reagente e/ou intermediários [3].

A conversão de energia química em energia elétrica em células a combustíveis foi demonstrada pela primeira vez no século XIX por William Grove, que observou que quando hidrogênio e oxigênio eram supridos separadamente a dois eletrodos de platina imersos em solução de ácido sulfúrico, era gerada uma corrente elétrica em um circuito elétrico externo

Introdução

conectado aos eletrodos. Esta foi a primeira demonstração dos princípios de funcionamento das células a combustível [4].

Entretanto, sistemas atrativos, eficientes, benéficos ao meio ambiente e associado à tecnologia de células combustíveis, demonstraram até o momento ser difícil de tornarem comercialmente viáveis. Esses problemas foram quase sempre associados à falta de materiais apropriados ou rotas de produção dos materiais com alto custo de produção para competir com a tecnologia existente. A elevada carga de platina requerida para obter desempenho satisfatório foi o principal problema associado a estes fatores. Apenas no final dos anos 80 foi demonstrado que estas células poderiam operar com eletrodos contendo baixas cargas de catalisador [4-6].

As células a combustível a álcool direto (DAFC) são sistemas eletroquímicos promissores para conversão de energia, para uma grande variedade de aplicações devido a simplicidade do sistema, que é alimentado por combustíveis líquidos que não precisam de qualquer tipo de reforma e podem operar a temperatura ambiente [7]. Outras vantagens das DAFC é o fato de não precisar de humidificação complexa e módulos de aquecimento na membrana trocadora de prótons (PEM), por que o uso de misturas de álcool diluído dentro das células tem a umidade e o controle de temperatura necessários para esses sistemas. Essas vantagens permitem a customização para o uso de dispositivos eletrônicos portáteis [7].

Um dos grandes problemas das células a combustível é a passagem de metanol ou etanol através da membrana do compartimento anódico para o catódico [8]. A mistura de combustíveis no compartimento catódico resulta no surgimento de um potencial misto, que é o resultado da reação de redução de oxigênio (RRO) e da oxidação do metanol ou etanol que ocorrem simultaneamente no cátodo, reduzindo a voltagem da célula. A taxa de passagem do etanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) através de membranas de Nafion[®] 115 e 112 a 20°C, é da ordem de $0,9 \times 10^{-7}$ e $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectivamente [9]. Portanto o efeito do crossover deve ser

Introdução

levado em consideração, durante as análises de queda de desempenho das células a combustível. Para superar esse problema duas estratégias podem ser assumidas, ou seja, o desenvolvimento de membranas que não permitam a passagem do álcool ou o desenvolvimento de catalisadores que não sejam ativos para a adsorção e oxidação do álcool [10]. Sendo assim, são necessários que os eletrocatalisadores de platina sejam bons catalisadores para a reação de redução do oxigênio assim como tenham alta tolerância ao metanol ou etanol que migrou para o compartimento catódico.

Catalisadores contendo partículas de platina dispersas em carbono mostram bom desempenho para a RRO sendo também a platina um excelente catalisador para a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas. Por essa razão esses eficientes catalisadores para RRO podem ser facilmente contaminados devido à presença de alcoóis [11]. Uma alternativa para evitar esse problema é a modificação da platina pela adição de outro metal formando ligas metálicas. Quando uma liga é formada, é esperada uma mudança na estrutura e a alteração da distancia Pt-Pt modifica as propriedades de adsorção e provavelmente a inibição da oxidação do álcool[12]. Em ligas metálicas de platina a estrutura eletrônica também pode ser modificada para aumentar a tolerância da RRO à presença de moléculas orgânicas [9].

Diversos estudos para a RRO usando catalisadores binários, como PtNi/C, PtCo/C e PtSn/C na presença de metanol [12-14] mostraram que esses catalisadores apresentam maior tolerância ao metanol do que catalisadores de Pt/C. Para eletrodos de PtSn/C [12], os melhores resultados foram encontrados quando não foi detectada a presença de ligas metálicas, mas provavelmente uma mistura de Pt e SnO₂. Os autores afirmam que a estrutura local pode desempenhar um papel importante causando à inibição da adsorção do metanol e de álcool e melhor tolerância a molécula de álcool.

Introdução

A tolerância ao etanol foi também estudada para catalisadores binários, como PtCo/C, PtCr/C e ligas de Pd que mostraram alta tolerância ao etanol durante a RRO [15,16]. O desempenho dos catalisadores foi atribuído a superfície e/ou propriedades eletrônicas que promoveram a baixa adsorção da molécula orgânica na superfície do catalisador [15]. Porém, esses estudos não apresentam uma investigação sistemática de diferentes concentrações de etanol durante a RRO [12-15].

A durabilidade dos componentes é outra característica necessária para as células a combustíveis serem aceitas como um produto viável. Até o momento, existe uma grande lacuna entre o ideal e a realidade na tecnologia das PEMFCs. Para diferentes aplicações, o tempo de vida necessário varia significativamente dependendo da aplicação, sendo 5000 h para carros, 20000 h para ônibus e 40000 h para operações contínuas de estações estacionárias [17,18]. Embora a durabilidade desejável para os automóveis seja menor do que para as aplicações estacionárias, as condições de funcionamento do ciclo de ligar, desligar e religar o sistema, além da possibilidade de congelamento/degelo que os automóveis podem sofrer em países frios, a obtenção de sistemas com durabilidade adequada é um grande desafio para as tecnologias atuais de células a combustível.

Um dos maiores problemas com as ligas de Pt para a RRO em células a combustível é a dissolução dos metais de transição. Diagramas de Pourbaix [19] indicam que a maioria dos metais como Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Cu e V são solúveis em um potencial entre 0,3 e 1,0 V versus ERH (Eletrodo reversível de hidrogênio) e pH em torno de 0. O pH em torno de 0 é o típico pH que as ligas de Pt são submetidos nos eletrólitos das PEMFC [20]. A dissolução dos metais de transição em ligas de Pt podem resultar em uma diminuição da atividade catalítica para a RRO mas pode ser evitada se os metais de transição estiverem inseridos na estrutura de cristalina da platina [20].

Introdução

Assim, é necessário melhorar a eficiência catalítica dos catalisadores do cátodo tendo em vista também a tolerância a presença de alcoóis, aumentarem a durabilidade e a vida útil das células a combustíveis. Para isso é necessário uma melhor compreensão dos problemas que ocorrem durante a operação para propor estratégias de mitigação [17,21-23].

1.2. Reação de redução do oxigênio (RRO)

A RRO em meio aquoso é considerada como uma das reações electrocatalíticas mais importantes por causa da sua função em conversores electroquímicos de energia, vários processos industriais, corrosão, células combustíveis e baterias metal/ar. Conseqüentemente, há muitos anos a RRO é foco de interesse das pesquisas electroquímicas. A redução de oxigênio continua a ser um desafio para electroquímicos devido a sua complexidade cinética e a necessidade de melhores electrocatalisadores [24,25].

A RRO é uma reação multieletrônica que usualmente inclui várias etapas elementares no mecanismo reacional. Os principais modelos para a RRO em soluções aquosas ácidas sugerem que esta ocorre segundo dois mecanismos globais [26,27].

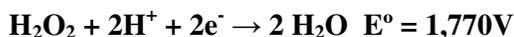
I) Mecanismo direto ou mecanismo 4-elétrons:



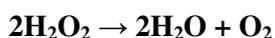
II) Mecanismo peróxido ou mecanismo 2-elétrons:



sendo que o peróxido de hidrogênio pode ser reduzido em uma etapa posterior:



ou sofrer decomposição química segundo:



O potencial E° nestas equações corresponde ao valor padrão da reação em função do eletrodo reversível de hidrogênio a 25°C. A distinção entre estes dois mecanismos é

Introdução

dificultada pelo fato de que a redução direta também pode envolver a formação de peróxidos, desde que este permaneça adsorvido na superfície do eletrodo sem sofrer dessorção ou decomposição. Este processo envolve quatro elétrons, porém é chamado de mecanismo em série. Em potenciais mais catódicos pode ocorrer, juntamente com o mecanismo via 4 elétrons, o mecanismo via 2 elétrons, sendo chamado de mecanismo paralelo [26,27].

Para as células a combustível, a RRO tem sido de muita atenção devido à sua complexidade tanto do ponto de vista mecanístico como também do ponto de vista cinético.

São vários os fatores que contribuem para este fato [28]:

- a RRO é extremamente lenta comparada a outras reações eletródicas como a reação de oxidação de hidrogênio;
- a faixa de potencial na qual ocorre situa-se em uma região bastante anódica. Nesta faixa de potencial, a maioria dos metais dissolve-se ou forma óxidos passivos. O número de eletrocatalisadores que podem ser usados para a RRO em meio ácido é limitado efetivamente a metais nobres.
- o potencial reversível para a RRO é próximo ao de diversas outras reações correlatas.

O estado fundamental do oxigênio molecular é um estado tripleto, com a ligação O-O formada pela ligação π entre os orbitais atômicos 2p, que consistem de dois elétrons da ligação $\sigma(3\sigma_g)^2$ e três elétrons da ligação $\pi(1\pi_u)^2(\pi_g)^1$. O par de orbitais ligantes e antiligantes é formado com essas interações. Na redução do O_2 , o elétron é transferido dos orbitais antiligantes, o qual aumenta a distância O-O, fazendo com que a frequência vibracional diminua. O excesso de elétrons ligantes sobre os não-ligantes são quatro, o que explica a alta estabilidade da molécula de O_2 [29].

Não há informações confiáveis sobre os locais e a configuração do O_2 adsorvido na superfície do eletrodo. Há três modelos plausíveis para adsorção do O_2 na superfície do metal (Figura 1):

Introdução

- I. A molécula de O_2 interagindo com as duas ligações em um substrato (modelo Griffiths): a ligação é formada principalmente entre o orbital π do O_2 e orbital vazio d_{z^2} no átomo da superfície do metal, com a ligação π dos orbitais parcialmente cheios d_{xy} ou d_{yz} do metal para o orbital antiligante π^* do O_2 .
- II. Adsorção através de uma única ligação (modelo de Pauling): em uma ligação do tipo σ em que um orbital σ da molécula de O_2 doa elétrons para um aceptor de elétron do orbital d_{z^2} do metal.
- III. O modelo de ponte, com duas ligações em dois sítios, proposto por Yeager[26] **Erro! Indicador não definido.**, principalmente para a reação sobre platina.

Dois sítios de adsorção são envolvidos na dissociação da molécula de O_2 , enquanto um simples sítio de adsorção é provavelmente suficiente para a formação de peróxido de hidrogênio e outras espécies adsorvidas.

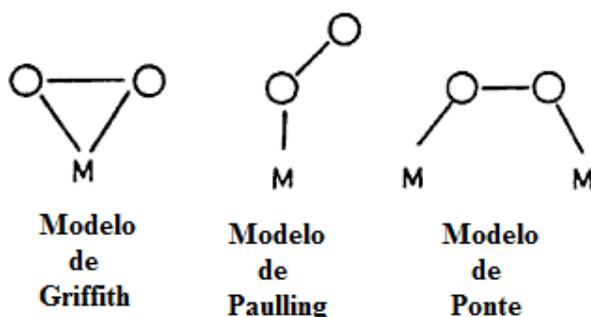


Figura 1: Modelos de adsorção de O_2 em sítios metálicos[29].

Em geral, a técnica de eletrodo de disco-anel rotatório é a mais utilizada na verificação e diferenciação entre os mecanismos operacionais que regem a reação de redução da molécula de O_2 , sendo que nesta técnica o eletrodo de anel é utilizado somente para monitorar a produção de peróxido oriunda do eletrodo de disco. A técnica do eletrodo de disco-anel rotatório sobre platina fornece evidências de que a redução do O_2 processa-se principalmente

Introdução

através do mecanismo via 4 elétrons, tanto em soluções aquosas de eletrólitos ácidos e básicos[26].

A redução de oxigênio procede quantitativamente através do mecanismo peróxido em um grande número de superfícies eletródicas, particularmente em meio alcalino. Grandes quantidades de dados experimentais enfatizam que o caminho reacional da RRO depende significativamente da natureza do substrato, do catalisador, do pré-tratamento do eletrodo e da presença de impurezas. Um dos principais problemas com o uso de eletrodos de platina altamente dispersa em carbono para redução do oxigênio molecular em meio aquoso é a formação de um óxido desativante sobre a superfície do catalisador [27].

Trabalhos demonstram que a formação de Pt-OH além de 0,8V não é derivada da interação do O₂ com a Pt, mas sim da reação da água com a Pt causando a inibição da redução do O₂, resultando em um baixo coeficiente de Tafel. Em eletrólitos contendo fosfatos ou ânions sulfato uma inclinação de Tafel baixa não foi observada em Pt (111), devido ao envenenamento da superfície por esses ânions que mudam a formação de Pt-OH para um potencial mais positivo[30,31].

Melhoras significativas dos eletrocatalisadores para RRO poderiam ser conseguidas primeiro inibindo a formação de espécies adsorvidas oxigenadas (principalmente Pt-OH) acima de 0,8 V vs ERH e, segundo, mudando a estrutura eletrônica da platina para induzir uma alternativa de caminho com menor energia de adsorção e melhorar o desempenho da RRO [32]. Muitas composições de eletrocatalisadores, tendo a platina como metal principal para o uso como cátodo em células a combustível [33], apresentam diferentes graus de liga metálica e graus de desempenho. Alterações no tamanho da partícula, vacância na banda d, rugosidade e inibição de adsorção de OH foram algumas das causas atribuídas a melhora do desempenho dos eletrocatalisadores de Pt [34-36].

Introdução

1.3. Materiais eletrocatalíticos

Vários macrociclos de metais de transição e calcogênios baseados em rutênio foram testados para redução de oxigênio com tolerância ao metanol porque estas combinações são inativas para oxidação do metanol [36]. Entretanto a atividade catalítica desses catalisadores para a redução do oxigênio é baixa e a estabilidade sob condições de operação das células a combustíveis não é boa como os catalisadores baseados em platina [13,37].

Baker, W. S. *et. al.* [38], prepararam nanopartículas de ouro suportados em óxido de estanho Au-SnO_x que são ativos para RRO, promovendo uma reação via 4-elétrons em meio ácido em contraste ao mecanismo via dois ou três elétrons apresentados pelo ouro. A atividade eletrocatalítica do Au-SnO_x é confirmada por uma pequena quantidade de H₂O₂ detectada pela voltametria dos eletrodos de disco-anel rotatórios e análise de Koutecký-Levich. Caracterizações dos Au-SnO_x revelam uma alta área superficial, e partículas de ouro com tamanho de 1,7 nm. A alta atividade eletrocatalítica do Au-SnO_x é atribuída a interação com o suporte. Os resultados demonstram a possibilidade de catalisadores de Au-SnO_x que não possuem platina, de serem utilizados em DEFC.

Assim, é necessário desenvolver eletrocatalisadores a base de platina que possam ser eficientes para a RRO e tolerantes ao etanol ao mesmo tempo. Estudos prévios têm mostrado que o uso de ligas de platina podem ser eficientes para satisfazer estas exigências. Ligas de Pt-Cr, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Ti, Pt-V e Pt-Fe suportadas em carbono tem sido estudadas para a RRO e algumas tem mostrado tolerância ao etanol durante a redução do oxigênio em comparação da platina pura [39-42]. A atividade dos eletrocatalisadores que usam Pt está apoiada em fatores eletrônicos, geométricos, mudanças na estrutura da superfície e dissolução de componentes óxidos na liga[40].

Yang *et. al.* [13] prepararam ligas de Pt-Ni suportadas em carbono pela rota do complexo carbonílico para estudar a RRO. A ênfase do trabalho foi a tolerância ao metanol

Introdução

nos catalisadores durante a redução do oxigênio e a sua aplicação em células a combustíveis a metanol direto. Quando comparado ao catalisador puro de Pt/C para redução de oxigênio, tais catalisadores exibem altas atividades electrocatalíticas em eletrólito ácidos e atividades electrocatalíticas significativamente aumentadas com a presença de metanol. Assim, a tolerância ao metanol durante a RRO dos catalisadores pode-se originar do efeito de composição e da estrutura dos catalisadores da liga. Testes em células unitárias confirmaram que as ligas de Pt-Ni reduzem o oxigênio, e são mais ativos que um catalisador de Pt/C comercial[13].

A RRO foi também estudada com electrocatalisadores de Pt e com ligas de Pt₇₀Ni₃₀/C em solução de 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ e na presença de 0,5 mol L⁻¹ CH₃OH por meio de eletrodo de disco rotatório. Em eletrólito de suporte puro, o sobrepotencial da RRO a 1 mA/cm² é aproximadamente 80 mV menor para o Pt₇₀Ni₃₀ do que para a Pt/C. Foi encontrado que em eletrólito de suporte contendo metanol, o potencial de redução de oxigênio do Pt₇₀Ni₃₀ se inicia em potenciais mais positivos e o catalisador tem maior densidade de corrente para a redução de oxigênio quando comparado ao eletrodo de Pt/C. Assim, o Pt₇₀Ni₃₀ como catalisador para o cátodo deveria ter uma tolerância ao metanol mais alta para aplicações de DMFC[42].

Antolini *et al.* [43] estudaram as atividades de vários electrocatalisadores de Pt-Cr suportados em carbono, para a redução de oxigênio em solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na presença de 1 a 3 mol L⁻¹ de CH₃OH. Os catalisadores de Pt-Cr suportados em carbono (Pt/C, 20% em massa do metal) foram preparados pela técnica de impregnação de carbono de alta área superficial com uma solução de ácido hexacloroplatínico e uma solução de cloreto de cromo seguida da redução direta com uma solução de borohidreto de sódio, sendo esse processo chamado de método do borohidreto (BM). As atividades dos catalisadores foram investigadas por eletrodo de disco rotatório e em DMFC. O electrocatalisador Pt₉Cr/C, mostrou

Introdução

uma baixa atividade para a oxidação do metanol e uma alta atividade na RRO na presença do metanol, quando se comparado aos eletrocatalisadores comerciais como Pt/C , Pt₃Cr/C e PtCr/C.

A liga Pt-Cr/C com diferentes razões atômicas foram preparados, também, pela rota do complexo carbonílico por Yang *et al.* [39] obtendo-se partículas com tamanho na ordem de nanômetros. A RRO foi estudada usando a técnica de eletrodo disco rotatório em eletrólito puro e na presença do metanol. Os eletrocatalisadores bimetálicos de Pt-Cr com diferentes proporções atômicas de Pt/Cr exibiram uma tolerância ao metanol durante a RRO maior do que eletrocatalisadores de Pt/C. Além disso, a atividade catalítica para a oxidação do etanol em ligas de Pt-Cr foi muito baixa quando se comparada a eletrocatalisadores que contêm apenas Pt/C.

Eletrocatalisadores de Pt/C e Pt₇₀Co₃₀/C com 20% em massa de metal para a RRO, foram preparados pela redução do ácido fórmico e testados em célula a combustível [40]. Na presença do cobalto, as partículas apresentaram um aumento no tamanho e não foi observada a formação de liga metálica Pt-Co por medidas de difração de raios X. Depois do tratamento térmico a 900 °C do eletrocatalisador Pt₇₀Co₃₀, houve a presença de reflexões secundárias da Pt na difração de raios X, o que mostrou deslocamento de ângulos mais elevados, o que indica à formação parcial de liga. O desempenho da célula a combustível com eletrocatalisadores de Pt₇₀Co₃₀/C, foi inferior a célula que usava apenas Pt/C, mas apresentou um aumento com o tratamento térmico do eletrocatalisador binário. Por outro lado, houve um aumento notável da atividade para a RRO do catalisador que contém Co após o tratamento térmico, que foi atribuído ao tamanho das partículas e à formação parcial de uma liga.

A atividade catalítica de vários eletrocatalisadores binários de platina, suportados em carbono, como Pt-Co/C, Pt-Cr/C e Pt-Ni/C e ternários, como Pt-Co-Cr/C e Pt-Co-Ni/C, foram investigadas também para a reação de redução de oxigênio em DMFC com temperatura de

Introdução

operação de 70°C e 90°C, ambos com pressão de 2 bar de O₂ [44]. Os eletrocatalisadores foram preparados pela rota do sulfito-complexo. Para esse propósito, Na₆[Pt(SO₃)₄] foi obtido partindo-se de uma solução de ácido hexacloroplatínico. O estudo mostrou que é possível aumentar o desempenho das DMFC empregando ligas binárias e ternárias suportadas em carbono de Pt-Co para a RRO no cátodo, no lugar de Pt suportada em carbono [44].

Wenzhen *et al.* [45] prepararam catalisadores de Pt-Fe/C pelo método modificado da síntese do poliál. O Pt-Fe/C sofreu tratamento térmico sob atmosfera de H₂/Ar (10% vol.) a uma temperatura moderada de 300°C ou alta de 900°C. As análises por difração de raios X e MET mostraram que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. O eletrocatalisador Pt-Fe/C preparado a temperatura moderada possui um tamanho médio de cristalito de 2,8 nm e tamanho de partícula de 3,6 nm, já os catalisadores Pt-Fe/C preparado a temperatura alta possuíam tamanhos de cristalitos de 4,4 nm e de partículas com tamanho médio de 7,3 nm. Os resultados eletroquímicos de voltametria cíclica mostram que o eletrocatalisador Pt-Fe/C300 tem área de superfície eletroquímica maior do que o eletrocatalisador Pt-Fe/C900. As curvas catódicas do eletrodo de disco rotatório mostram que Pt-Fe/C300 tem a atividade mais elevada para a RRO, em comparação ao catalisador de Pt/C em 1,0 mol L⁻¹ HClO₄. O catalisador Pt-Fe/C300 exibe uma atividade mais elevada para a RRO apresentando um desempenho melhor do que outros catalisadores de Pt-Fe/C ou de Pt/C quando empregados como cátodos para testes de célula a metanol direto. O maior desempenho da célula é atribuído a sua atividade mais elevada para a RRO, que é atribuída provavelmente a espécie Pt e a corrosão do íon do Fe do catalisador [45].

Ligas, na forma de nanopartículas suportadas em carbono Vulcan XC-72, de Pt-M(V, Cr, Fe, Co e Ni) foram preparadas simultaneamente pela redução de acetilacetato de Platina e do segundo metal como acetilacetato, com nanopartículas formadas em difenil éter na presença do carbono. Para os catalisadores estudados, o tamanho de cristal ficou entre 2,0 e

Introdução

2,5 nm. As partículas estavam bastante dispersas sobre o suporte. A atividade específica para a redução do oxigênio em meio ácido da liga foi maior 1,3 a 1,8 vezes do que a Pt, que aumentou na ordem Pt < Pt-Ni < Pt-Fe < Pt-Co < Pt-V < Pt-Cr [46].

N.R. Elezović *et. al.*[47] sintetizaram pela rota do sol-gel, catalisadores de Pt suportados em Nb dopado com TiO₂ com 20% em peso Pt. A atividade catalítica para esses catalisadores foram estudadas para a RRO em soluções ácidas, na presença e ausência de metanol e os resultados comparados com catalisadores de Pt/C. Análises cinéticas revelaram que a RRO sobre os catalisadores Nb-TiO₂/Pt seguem o mecanismo de reação via 4 elétrons, mas dados de Tafel normalizados pela área eletroquimicamente ativa apresentaram aumento notável da atividade de Nb-TiO₂/Pt expressa através do valor da densidade de corrente a potencial constante. Além disso, catalisadores de Nb-TiO₂/Pt exibem maior tolerância ao metanol durante a RRO que o catalisador Pt/C. O aumento da atividade do Nb-TiO₂/Pt é consequência das interações das nanopartículas de Pt com o suporte e da mudança do estado de energia do nível d no que diz respeito ao nível de Fermi alterando a reatividade da superfície.

Catalisadores de Pt-Sn/C foram preparados por C. Jeyabharathi *et. al.*[12] pela simples redução dos metais precursores usando etileno glicol. Os catalisadores foram calcinados sob atmosfera de argônio para aumentar o grau de liga dos catalisadores de Pt-Sn. Os catalisadores apresentaram estrutura cúbica de face centrada (cfc), tamanho de partícula de 5,8 nm com distribuição homogênea. A atividade eletrocatalítica para a RRO indicou que a temperatura de calcinação do catalisador interfere no desempenho sendo os catalisadores recém preparados os que apresentaram melhor desempenho. Análises cinéticas revelaram que a RRO sobre catalisadores de Pt-Sn/C seguem o processo via quatro elétrons levando a formação de água como produto de reação. Estudos de tolerância ao etanol mostraram que esses catalisadores possuem maior tolerância ao metanol durante a RRO que os catalisadores

Introdução

de Pt/C. Segundo C. Jeyabharathi *et. al.* [12] a alta tolerância ao metanol pode ser obtida em sistemas Pt-SnO₂ devido a modificação na estrutura local, o qual causa inibição da adsorção de metanol.

Catalisadores de PtCeO_x/C foram submetidos a experimentos de RRO na presença de metanol, para entender a tolerância a molécula de álcool. Os cátodos de PtCeO_x/C eram uma mistura de óxidos metálicos e platina metálica, onde foram caracterizados por difração de raios X e MET tendo tamanhos de partículas na ordem de 3,3 nm. Estudos preliminares demonstraram que os catalisadores de PtCeO_x/C são efetivos para RRO na presença de alta concentração de metanol [48].

1.4 Estabilidades das PEMFCs

Estudos têm demonstrado que vários fatores podem reduzir a vida útil de uma célula a combustível, incluindo dissolução da platina, sinterização do carbono, impureza dos combustíveis, inanição dos combustíveis, temperatura de operação, ligar/desligar o sistema e desgaste da membrana. Sendo assim, o bom desempenho da DAFC depende de vários fatores, como: condutividade iônica, resistência ao cruzamento de metanol em membranas trocadoras de prótons (PEM), a atividade eletrocatalítica, durabilidade dos catalisadores, gestão da água, do calor do lado catódico da célula e o envelhecimento dos componentes da célula [49-53].

Em uma célula a combustível, os componentes individuais são expostos a condições fortemente oxidantes, água no estado líquido, condições fortemente ácidas, altas temperaturas, altos potenciais eletroquímicos, intermediários reativos, atmosfera quimicamente redutora no ânodo, elevada corrente elétrica e grandes gradientes de potencial. Nos últimos anos os pesquisadores têm percebido a importância de tentar compreender o papel dessas diferentes

Introdução

condições nos processos de degradação e propor meios para tentar reduzir seus efeitos negativos [2,17,23].

Para avaliar a durabilidade de uma célula a combustível, um teste de vida em estado estacionário pode ser empregado. No entanto, este método é impraticável para aplicação em grande escala, pois é demorado e oneroso. Apesar da maioria dos experimentos de tempo de vida em estado estacionário demonstrar resultados aceitáveis, eles foram conduzidos por aproximadamente 40000 h (4,5 anos). Portanto muitos estudos estão usando testes acelerados de vida (TAV), que apresentam taxas de degradação maiores que $10\mu\text{V h}^{-1}$ e tem provado ser uma ferramenta valiosa para reduzir a duração dos experimentos de tempo de vida e a análise da degradação dos componentes [22].

Em um TAV, a célula a combustível é submetida a diferentes condições, quer *in-situ* ou *ex-situ*, para determinar a durabilidade da célula inteira ou um componente específico. Esses testes acelerados de vida incluem a maioria dos fatores que afetam significativamente o desempenho da célula. A taxa de queda do desempenho e o nível de danos dos componentes em condições específicas de trabalho são sempre examinados durante ou após o TAV, a fim de prever melhor o tempo de vida da célula ou explicar melhor o provável mecanismo de degradação [17,23].

Alguns desses estudos revelaram uma grave deterioração dos componentes da PEMFC, idealizados para serem imunes à corrosão e decomposição. Hoje é reconhecido que os problemas de vida haviam sido subestimados, acreditando que os principais materiais utilizados como a platina, membranas condutoras, carbono/grafite e camada bipolar não sofreriam degradação química e física durante a operação da célula a combustível levando a perda de desempenho inaceitável [54].

Ligas de platina para cátodos suportadas em carbono são as mais utilizadas em DAFC devido a sua alta atividade eletrocatalítica, apresentando uma boa opção para obter alto

Introdução

desempenho e aumentar a densidade de potencia. Uma grande investigação tem sido conduzida para o desenvolvimento de novas ligas metálicas e também ligas metálicas com baixa quantidade de Pt para a reação redução de oxigênio (RRO) e oxidação de pequenas moléculas orgânicas[40,46,55-57]. No entanto, há um número relativamente pequeno de publicações que estão relacionadas com a durabilidade de ligas de Pt como catalisadores para células a combustíveis[20,58].

Alguns trabalhos discutem a concentração de espécies de platina dissolvidas dos eletrocatalisadores de Pt/C. A dissolução aumenta em função do potencial aplicado. Além disso, a perda da área superficial da platina em pequenos *stacks* de PEMFC operando em potencial de circuito aberto mostrou-se superior a perda observada quando operada sob um potencial menor que o circuito aberto. Ambos os resultados sugerem que a formação das espécies de platina solúveis (como Pt^{2+}) desempenha um papel importante na perda platina na superfície dos eletrodos da PEMFC [59-62].

Colón-Mercado *et. al.* [49], estudaram as propriedades de corrosão e sinterização dos catalisadores comerciais de Pt/C e Pt_3Ni_1/C utilizando testes acelerados de vida (TAV) A atividade catalítica e a taxa de dissolução do Ni dos catalisadores de liga Pt_3Ni_1/C foram estimados ao mesmo tempo. Existiu uma forte correlação entre a quantidade de Ni dissolvido e a atividade de redução do oxigênio que após o TAV, apresentou uma grande diferença de atividade catalítica para os catalisadores recém preparados. Para comparar à resistência a sinterização dos dois catalisadores Pt/C e Pt_3Ni_1/C , o tamanho da partícula do catalisador foi medido antes e depois dos testes por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e não foi observado aumento no tamanho de partícula depois dos testes acelerados de vida. A liga Pt_3Ni_1/C , devido ao efeito de âncora na estrutura, apresentou alta resistência a sinterização.

Yu *et. al.* [63] discutiram a estabilidade de ligas de platina de metais de transição suportadas em carbono em uma PEMFC, o maior desafio foi avaliar a durabilidade dos

Introdução

catalisadores de PtCo/C no cátodo em um ambiente dinâmico de células a combustível com fluxo contínuo de água no cátodo. Os testes de ciclagem de potencial entre 0,87V e 1,2V vs ERH mostraram que a dissolução do cobalto e da platina afetam o desempenho da célula a combustível. Os resultados indicam que a dissolução do cobalto inicialmente nem reduz a voltagem da célula, nem afeta drasticamente a condutância da membrana. O melhor desempenho do catalisador PtCo/C sobre Pt/C tem sido sustentando por mais de 2400 ciclos e a perda de desempenho global do MEA com PtCo/C foi menor que o MEA com Pt/C.

A ênfase do trabalho de T. Akita *et. al* [64], foi preparar ligas metálicas de Pt suportados em carbono, com vários metais de transição como Fe, Co e Cr. Os catalisadores foram preparados pelo método de redução do poliol. Foram realizados estudos para a atividade da RRO e aplicações em DEFC para estudos de durabilidade. Os materiais caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e energia dispersiva de raios X, apresentaram estrutura do tipo CFC, boa dispersão das partículas e uma boa relação entre os metais. A atividade catalítica dos catalisadores para a RRO foi 1,5 vezes maior para os catalisadores que continham Fe, Co e Cr quando comparados ao catalisador de Pt sintetizado. Testes de DEFC indicam que as ligas binárias formadas, apresentam maior estabilidade, quando comparado aos catalisadores de Pt pura.

Um estudo comparativo da estabilidade eletroquímica das ligas metálicas Pt₂₅Cu₇₅/C e Pt₂₀Cu₂₀Co₆₀/C foi conduzido por K.C. Neyerlin *et. al.*[65] em meia célula, onde temperatura de preparação dos catalisadores, número de ciclos e potenciais, foram testadas afim melhorar o desempenho frente a RRO e aumentar a durabilidade dos catalisadores. Os catalisadores citados acima apresentaram maior resistência à perda da área eletroquimicamente ativa durante 5000 ciclos do que os catalisadores de Pt/C comerciais disponíveis. As diferentes perdas de área eletroquimicamente ativa foram atribuídas ao crescimento das partículas que variou em função da temperatura de preparo dos catalisadores. Altas temperaturas de

Introdução

preparação (950°C) resultaram em partículas maiores e levaram a menor perda de áreas eletroquimicamente ativa. O teste de ciclagem revelou que a adição de Co na composição ternária é benéfica para a estabilidade do catalisador frente aos catalisadores binários. Reação de redução de oxigênio e testes de durabilidade foram então realizadas, para os catalisadores em conjunto eletrodo-membrana (MEA), os dados da atividade da RRO foram registrados antes e depois dos 30000 ciclos de 0,5 a 1,0V vs ERH, revelaram que tanto o Pt₂₅Cu₇₅/C e Pt₂₀Cu₂₀Co₆₀/C foram capazes de reter tanto sua massa como a superfície de Pt em relação a Pt/C comercial.

L. Jiang *et. al.* [66] utilizaram eletrodos de Pt/C como cátodo e PtSn/C como ânodo para testes acelerados de vida de 60 horas com 20 mA cm⁻² nas 38 horas iniciais e 40 mA cm⁻² nas 22 horas finais em células a combustíveis de etanol direto. Depois dos TAV o conjunto eletrodo-membrana (MEA) não obteve o mesmo desempenho, apresentando uma perda de 15% no desempenho da DEFC. Dados de DRX e MET mostraram que o tamanho das partículas do ânodo aumenta de 2,3 para 3,3 nm enquanto que para o cátodo de 3,0 para 4,6 nm, mas o catodo apresentou uma aglomeração de partículas maior que o anodo depois dos testes de vida. Isso sugere que há um maior desafio para evitar a aglomeração de partículas de metal em catalisadores de alta carga de metal empregados em células a combustível. Os resultados sugerem que a aglomeração de eletrocatalisadores, a destruição do catalisador anódico juntamente com o crossover etanol e água do ânodo para o cátodo simultaneamente contribui para a queda do desempenho da DEFC.

Introdução

1.5 Método dos precursores poliméricos (MPP)

O método que se propõe usar nesse trabalho para obtenção de eletrocatalisadores de alta área superficial é o da decomposição de precursores poliméricos (MPP), chamado processo Pechini [67]. Este método baseia-se na utilização de uma solução contendo ácidos orgânicos hidrocarboxílicos, álcool polihidroxilado e um composto orgânico do metal de interesse. Assim, durante uma etapa posterior de aquecimento, em altas temperaturas para sua calcinação, todo material orgânico é eliminado na forma de CO_2 e H_2O . Este método de preparação permite a obtenção de materiais uniformes, com superfícies homogêneas e, por ser um método químico, permite o controle da estequiometria.

A obtenção de materiais com altas áreas superficiais está intimamente ligada aos precursores e os parâmetros experimentais utilizados, como temperatura, tempo de calcinação, fluxo de O_2 , N_2 , Ar e dispersão das soluções precursoras sobre o carbono Vulcan. O carbono Vulcan pode sofrer tratamentos químicos e físicos antes da deposição dos metais de interesse, para promover uma melhor distribuição, tamanhos menores e melhor ancoramento das partículas na superfície do carbono [68].

Esse método foi empregado para obtenção de pós-ultrafinos de $\text{Pt-SnO}_2/\text{C}$ [69] e PtCe_2/C [72]. Os resultados obtidos foram interessantes, pois formaram catalisadores com alta área superficial, tamanho de partículas e de cristalitos pequenos, com boa atividade para a oxidação de etanol com baixos potenciais próximos a 0,2 vs. ERH e permitiu um bom controle da estequiometria do óxido. Os resultados mostram também que a Pt é obtida preferencialmente no estado metálico e que em condições favoráveis há a possibilidade de formação de ligas metálicas.

R.F.B. De Souza *et. al.* [70] preparam catalisadores binários de $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ usando o método dos precursores poliméricos (MPP) modificados sob condições de síntese controladas,

Introdução

com excesso de etileno glicol para melhorar a dispersão do suporte de carbono, aumentando a área superficial. Houve a formação de 23% de liga metálica PtSn, formando a fase principal Pt₃Sn (de 25% possíveis), tamanho de partículas na ordem de 3nm e densidade de potência máxima de 58mWcm⁻². Esse comportamento é atribuído à presença de uma fase mista Pt₉Sn e liga Pt₃Sn. Segundo os autores uma das principais vantagens da abordagem do MPP é a sua capacidade de misturar íons metálicos diferentes quando eles são combinados no MPP, isso se deve pela reação dos precursores dos metais com o ácido cítrico para formar complexos metal-quelato estáveis, que são imobilizados em uma rede rígida de polímero orgânico. Como resultado, a segregação de vários precursores metálicos durante a decomposição térmica do polímero é evitada.

Baseado nas vantagens, o MPP é usado para preparar catalisadores com configurações específicas. É preciso enfatizar que os procedimentos normalmente usados, costumam combinar dois ou mais precursores organo-metálicos para produzir misturas de óxido metálico que podem ser usados para diferentes propósitos. Assim, a escolha adequada da síntese final e as condições do tratamento térmico são essenciais para evitar ou minimizar a produção de óxido metálico. O uso de atmosferas que contenham oxigênio deve ser evitado porque contribui para a produção de óxidos metálicos. Sob tais condições, e na presença de carbono, a quantidade de espécies oxidadas nos catalisadores pode ser diminuída [71]. O substrato de carbono utilizado para suportar as partículas do catalisador também atua como agente redutor em temperaturas suficientemente elevadas. Usando altas temperaturas provoca dois efeitos colaterais indesejáveis: aglomeração das partículas metálicas, diminuindo a superfície do catalisador, e a formação de carbonetos metálicos [72,73].

Objetivos

1.6 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivos: a obtenção de eletrocatalisadores binários de Pt-M/C (M=Ni, Co e Sn) na forma de pós-ultrafinos para aplicações em reação de redução do oxigênio em eletrólito de suporte puro e na presença de etanol, investigar o mecanismo reacional da RRO em eletrodos de platina com óxidos metálicos e estudar a estabilidade destes materiais para entender as razões da queda de desempenho dos catalisadores.

Capítulo II

2- Parte Experimental

2 Preparação e padronização das soluções precursoras

2.1 Preparação e padronização da resina precursora de Platina.

Cinco gramas de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 - Aldrich) foram dissolvidos em uma solução de HCl 1:1 em volume e transferida para um balão volumétrico de 50 mL. A resina precursora de platina foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenglicol (Merk) na proporção de 4:16 em mol a 65 °C. Após a dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a aproximadamente 85 °C para que a solução de Pt fosse adicionada na proporção 1:4 em mol com o ácido cítrico. Após a completa dissolução da solução de ácido hexacloroplatínico, o volume foi reduzido e resfriado até atingir a temperatura ambiente. A determinação da concentração de Pt na solução precursora foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica).

2.2 Preparação e padronização da resina precursora de Níquel.

O Cloreto de Níquel II Hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Sigma-Aldrich), foi dissolvido em uma solução de HCl 1:1 em volume e transferida para um balão volumétrico de 50 mL. A resina precursora de níquel foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenglicol (Merk) na proporção de 4:16 em mol a 65 °C. Após a dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a aproximadamente 85 °C para que a solução de níquel fosse adicionada na proporção 1:4 em mol com o ácido cítrico. Após a completa dissolução da solução do cloreto de níquel, o volume foi reduzido e resfriado até atingir a temperatura

Parte Experimental

ambiente. A determinação da concentração de níquel na solução precursora foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica).

2.3 Preparação e padronização da resina precursora de Cobalto.

O Cloreto de Cobalto II Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich), foi dissolvido em uma solução de HCl 1:1 em volume e transferida para um balão volumétrico de 50 mL. A resina precursora de cobalto foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenglicol (Merk) na proporção de 4:16 em mol a 65 °C. Após a dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a aproximadamente 85 °C para que a solução de Co fosse adicionada na proporção 1:4 em mol com o ácido cítrico. Após a completa dissolução da solução de Cloreto de Cobalto II Hexahidratado em HCl 1:1, o volume foi reduzido e resfriado até atingir a temperatura ambiente. A determinação da concentração de Co na solução precursora foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica).

2.4 Síntese do Citrato de Estanho

O citrato de estanho, foi obtido partindo-se do ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Merk) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merk) na proporção em mol de 1:2. A massa de cloreto de estanho foi dissolvida na solução do ácido sob agitação constante e, em seguida, foi adicionado NH_4OH 2,0 mol dm^{-3} gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3, havendo a formação de um precipitado branco. Atingido o pH desejado, a mistura foi centrifugada obtendo-se o citrato de estanho como precipitado, o qual foi lavado diversas vezes com água deionizada para retirar todo o excesso de cloreto. Em seguida, o citrato de estanho foi mantido em estufa a 70°C por 24 horas para a secagem completa do sal.

Parte Experimental

2.5 Preparação e padronização da resina de Estanho

A resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilienoglicol (Merk) em proporção de 3:10 em mol a 65 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada aproximadamente a 95 °C para que o citrato de estanho fosse adicionado em uma proporção com o ácido cítrico de 1:3 em mol. Para que todo o citrato de estanho fosse dissolvido adicionou-se HNO₃ (Merk) concentrado gota a gota, até a dissolução completa do sal obtendo-se, assim, a resina precursora de estanho. A padronização da resina foi feita por gravimetria.

2.6 Tratamento térmico do carbono

O carbono em pó Vulcan XC 72 sofreu um tratamento térmico para a purificação e ativação. Esse tratamento foi conduzido em um forno tubular com a seguinte condição: atmosfera de argônio com uma temperatura de aquecimento de 850°C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Para saber se o tratamento foi eficiente, experimentos de voltametria cíclica foram realizados, comparando o pó de carbono antes e após o tratamento térmico [74].

2.5 Preparação de pós-ultrafinos Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C

Foram preparadas amostras Pt-NiO_x/C e Pt-CoO_x/C variando-se a proporção em mol de Pt, Ni e Co (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) . As amostras continham 40% em massa de metal e 60% massa de carbono, calcinados a temperatura de 325°C.

Foi aplicada uma rampa de aquecimento de 1°C min⁻¹ até 200°C, que foi mantida por uma hora, em seguida foi aplicada outra rampa de 15°C/min até 250°C mantido por meia hora. Então, a mufla foi programada para temperaturas de 325°C com uma rampa de aquecimento

Parte Experimental

de 30°C/min e mantida por três horas, formando assim o eletrocatalisador. Para confirmar que a massa desejada foi atingida, após a calcinação, o eletrocatalisador formado foi pesado. Os valores obtidos estavam próximos ao valor desejado.

2.6 Preparação de pós-ultrafinos Pt-SnO₂/C.

Foram preparadas amostras de Pt-SnO₂/C variando-se a proporção em mol de Pt e Sn (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10). As amostras continham 40% em massa de metal e 60% massa de carbono, calcinados a temperatura de 325°C. Foi aplicada uma rampa de aquecimento de 1°C min⁻¹ até 250°C, que foi mantida por uma hora. Em seguida foi aplicada outra rampa de 15°C/min até 300°C, que foi mantida por meia hora. Então, a mufla foi programada para temperatura de 400°C com uma rampa de aquecimento de 30°C/min e mantida durante duas horas, formando assim o eletrocatalisador.

2.7 Equipamentos e eletrólito de suporte

Todos os experimentos eletroquímicos realizados utilizaram como eletrólito de suporte uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Merck) empregando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 273 interfaceado a um microcomputador para registrar as curvas de voltametria cíclica e um potenciostato/galvanostato Multistat Solartron Modelo 1480, interfaceado a um microcomputador para registrar as curvas de polarização.

As velocidades de rotação do eletrodo rotatório foram controladas com um sistema rotatório da Pine Instrument Co. (Grove City, PA, EUA) modelo AFMSRE e um controlador de rotação do eletrodo da Pine modelo ASR.

Parte Experimental

2.8 Difração de Raios X (DRX)

Os eletrocatalisadores na forma de pó foram caracterizados por Difração de Raios X, utilizando um aparelho D5005 Siemens com radiação Cu K α de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas sob ângulo rasante ($1,5^\circ$), intervalo de medida $2\theta = 20^\circ$ a 100° , passo = $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ e temperatura 25°C .

Os tamanhos de cristalitos foram calculados com o auxílio do programa Profile Plus Executable Siemens AG, utilizando a equação de Debye-Scherrer:

$$t = 0,9 \lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

onde t é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento da onda da radiação ($1,5406 \text{ \AA}$), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde o valor da intensidade é máxima.

2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios x (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia da superfície foi analisada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a composição dos catalisadores foi analisada por meio da técnica Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). As análises de MET e EDX foram realizadas sobre uma superfície de cobre, usando o microscópio eletrônico de transmissão Leica-Zeiss LEO modelo 440 MET acoplado a um analisador Oxford modelo 7060.

Parte Experimental

2.10 Preparação dos eletrodos de Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C

Foi utilizado como suporte para o eletrodo de trabalho nos estudos eletroquímicos um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo com área superficial igual a 0,196 cm². A superfície do eletrodo de carbono foi polida com alumina antes de se fazer o depósito dos eletrocatalisadores.

Uma massa de 2,0 mg do eletrocatalisador foi dispersa em 475 µL de água deionizada e 25 µL de uma solução de Nafion® 5% (Aldrich). Dessa soluções 20 µL foram depositados na superfície do eletrodo o qual foi posteriormente levado a estufa a 85°C por 5 minutos.

O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina com 0,5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento e o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) colocado dentro de um compartimento do tipo Luggin foi utilizado como eletrodo de referência.

2.11 Estudo da atividade eletrocatalítica

A primeira etapa nos estudos com os eletrocatalisadores de Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C foi verificar a estabilidade do sistema durante o registro de voltamogramas cíclicos. Essa avaliação consiste em fazer vários voltamogramas cíclicos (100 ciclos) e acompanhar a evolução das cargas anódicas e catódicas. Para isso foi utilizado ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte e velocidades de varredura de 200, 100, 50 e 20 mV s⁻¹ entre 0,05 e 1,1V *vs* ERH.

O desempenho dos catalisadores para RRO foi medido obtendo curvas de polarização em 0,5mol L⁻¹ H₂SO₄ obtidas a 5 mVs⁻¹ nas seguintes velocidades de rotação do eletrodo rotatório: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1600, 2000 e 2500 rpm e em um intervalo de potencial entre 1,1 a 0,4 V *vs* ERH. O desempenho dos catalisadores na presença de etanol foi medido pela curva de polarização a 5 mVs⁻¹ e 1200 rpm, entre 1,1 a 0,4V *vs* ERH em 0,5mol L⁻¹ H₂SO₄ a 25°C. Entretanto, o efeito da concentração do etanol foi investigada na

Parte Experimental

presença de 1 mmol L⁻¹ até 50 mmol L⁻¹ em 0,5mol L⁻¹ H₂SO₄. Todas as medidas eletroquímicas referentes ao estudo da RRO foram realizadas após a solução eletrolítica ser saturada com oxigênio por 20 minutos.

2.12 Estudo da durabilidade dos eletrodos Pt-NiOx/C, Pt-CoOx/C e Pt-SnO2/C

O desempenho de catalisadores foi avaliada por voltametria cíclica durante 1500 ciclos 0,05 a 1,1 vs V ERH com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A área superficial eletroquimicamente ativa foi avaliada por VC antes e depois dos 1500 ciclos voltamétricos. A RRO foi avaliada por curvas de polarização com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ com velocidade de rotação 1200 rpm entre 1,1 a 0,4 V vs ERH, em uma solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, a tolerância ao etanol para a RRO foi investigada na presença de 30,0 10⁻³ mol L⁻¹ CH₃CH₂OH em 0,5 M H₂SO₄ antes e depois dos 1500 ciclos para determinar o efeito do tempo de uso do eletrodo para a RRO.

2.13 Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS})

A determinação da S_{EAS} foi realizada em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte antes e após os experimentos de ciclagem eletroquímica e curva de polarização.

Para determinação da S_{EAS} inicialmente os eletrodos foram submetidos a 10 ciclos de varreduras entre 0,05 a 1,0 V com uma velocidade de 100 mV s⁻¹, com a finalidade de ativar os sítios superficiais e remover qualquer impureza orgânica que estivesse presente. Em seguida foi obtido um voltamograma entre 0,05 a 1,0V com uma velocidade de 50 mV s⁻¹. CO foi borbulhado na solução bem próximo da superfície do eletrodo durante 5 minutos, enquanto um potencial de 0,2 V era aplicado ao eletrodo de trabalho. Em seguida N₂ foi borbulhado na solução por 10 minutos para remoção total do CO não adsorvido e logo após outro voltamograma cíclico entre 0,05 a 1,0 V foi registrado com uma velocidade de 50 mV s⁻¹

Parte Experimental

¹. A S_{EAS} foi calculada integrando a área do pico correspondente a oxidação da monocamada de CO adsorvida nos sítios superficiais de platina, através da equação 2 [42,43]:

$$S_{EAS} = \frac{Q_1}{G \cdot Q_{CO}} \quad (2)$$

onde Q_1 corresponde a carga do pico de oxidação do CO obtida por integração da curva voltamétrica (μC), Q_{CO} é a carga requerida para oxidar uma monocamada de CO a CO_2 ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$) [75] e G corresponde a massa de platina no eletrodo (mg).

2.14 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

Para avaliar se ocorre dissolução ou não dos componentes dos catalisadores durante os ensaios eletroquímicos foram realizadas análises de ICP-MS. Para obtenção das amostras para análise de ICP-MS, todos os experimentos eletroquímicos citados anteriormente, isto é, varreduras de potencial em diferentes intervalos de potencial em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e experimentos com potencial fixo (cronoamperometria) em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, foram realizados novamente em uma célula com 12 mL de capacidade. Novamente, como eletrodo de referência foi utilizado o ERH, dentro de um compartimento do tipo Luggin-Haber e como contra eletrodo um fio de platina imerso em um compartimento separado da solução por um tubo de vidro sinterizado. Estes estudos também foram realizados em um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT30.

O eletrodo de trabalho utilizado nestes experimentos foi um disco de ouro de área igual a $0,2 \text{ cm}^2$, preso a um bastão de vidro, de comprimento de 15 cm, com uma cola epóxi. Este foi devidamente polido com alumina. Para contato elétrico foi colocado internamente um fio de platina. A massa de eletrocatalisador depositada sobre o suporte foi de $200 \mu\text{g}$.

Após os experimentos eletroquímicos, os catalisadores foram retirados da superfície do eletrodo utilizando fita adesiva e foram novamente submetidos a análises DRX. As

Parte Experimental

soluções foram analisadas por ICP-MS. As análises de ICP-MS foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Elan DRC II utilizando o software Elan V 4.

Capítulo III

3- Resultados e Discussão

3.1 Caracterização por Difração de Raios X e Energia Dispersiva de Raios X

As estruturas cristalinas dos eletrocatalisadores foram analisadas pela técnica de difração de raios X. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados típicos obtidos para os pós contendo os catalisadores dispersos sobre carbono. Os picos encontrados em valores de $2\theta = 39^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 81^\circ$ e 85° estão respectivamente associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina. Foram observados também picos relativos ao óxido de cobalto na forma de Co_3O_4 com estrutura típica de cubo de face centrada nas amostras que contem maiores quantidades de cobalto na sua composição, esta estrutura apresenta picos de difração em $2\theta = 31^\circ, 36^\circ, 59^\circ$ e 65° referentes aos planos (220), (311), (511) e (440). Foram encontrados picos relativos ao óxido de estanho na forma de SnO_2 com estrutura típica de cassiterita nas amostras que contem maiores quantidades de estanho na sua composição, com picos de difração em $2\theta = 26^\circ, 34^\circ$ e 52° referentes aos planos (110), (101) e (220).

Os tamanhos de cristalitos calculados para os diversos catalisadores estão entre 6,8 e 8,2 nm para catalisadores contendo Co, entre 5,6 e 7,1 nm para catalisadores contendo Ni e estão entre 4,5 e 6,3 nm para os catalisadores contendo Sn. Os picos relativos a fase Co_3O_4 apresentam baixa intensidade e são largos, mostrando uma baixa cristalinidade. Não foi possível identificar a presença de óxido de níquel para os catalisadores contendo Ni, mas experimentos na ausência de Pt mostraram que a fase formada é NiO. Também não foram observados picos referentes à liga metálica Pt_3Sn para nenhuma composição investigada e, além disso, os picos referentes à platina não sofreram deslocamento que poderiam indicar a formação de liga. Como em todos os difratogramas obtidos não foram encontrados picos

Resultados e Discussão

referentes à formação de espécies de óxidos de platina pode-se dizer que a platina deve se encontrar principalmente na forma metálica e que provavelmente não há formação de ligas. Os valores de parâmetros de célula foram calculados pelo método dos mínimos quadrados e os resultados obtidos estão muito próximos do esperado para a platina pura, o que confirma que não há formação de ligas de Pt, independente da composição do catalisador. Conclui-se que os catalisadores são formados por misturas de Pt metálica e óxidos de Ni, Co e Sn. Os valores obtidos encontram-se reunidos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros dos eletrocatalisadores de Pt-Ni/C, Pt-Co/C e Pt-SnO₂/C

com 40% metal/60% carbono

Eletrocatalisadores	Tamanho de cristalitos (nm)	Parâmetros de Rede A_{cfc} (Å)
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	7,1	3,921
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	6,8	3,922
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	7,5	3,923
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	8,2	3,922
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	8,2	3,923
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	6,7	3,921
Pt _{0,5} Ni _{0,4} O _x	6,6	3,922
Pt _{0,5} Ni _{0,3} O _x	5,6	3,926
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	6,2	3,920
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	7,1	3,919
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	6,0	3,921
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	6,3	3,919
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	4,2	3,920
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	5,4	3,923
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	6,3	3,921
Pt ₁₀₀	6,0	3,915

Deve-se salientar que os tamanhos de partícula obtidos por DRX são qualitativos uma vez que não se conhece exatamente o formato das partículas e as comparações com catalisadores obtidos por outros métodos devem ser feitas com muita precaução. Além disso,

Resultados e Discussão

os tamanhos de cristalitos obtidos pela equação de Debye-Scherrer representam uma média e não fornecem informações a respeito da distribuição do tamanho de cristalitos.

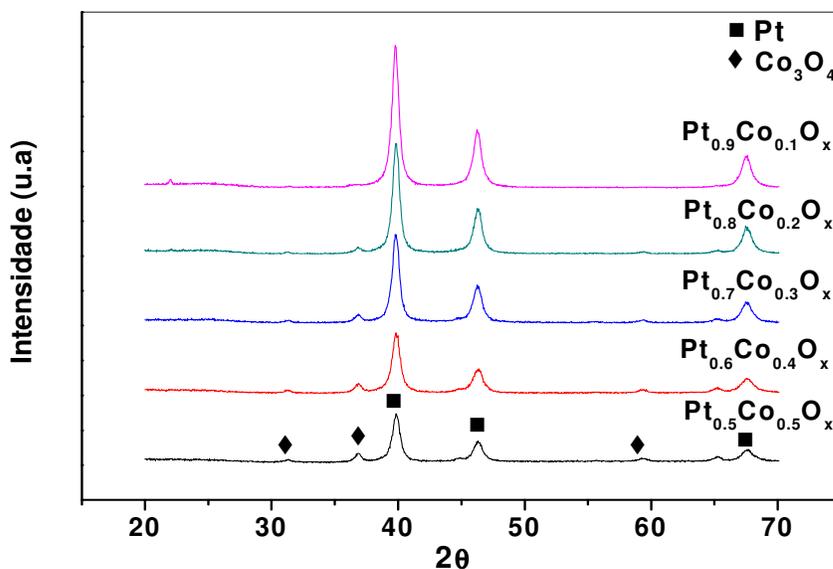


Figura 2: Difratogramas dos eletrocatalisadores Pt-CoOx/C com 40% de metal / 60% carbono.

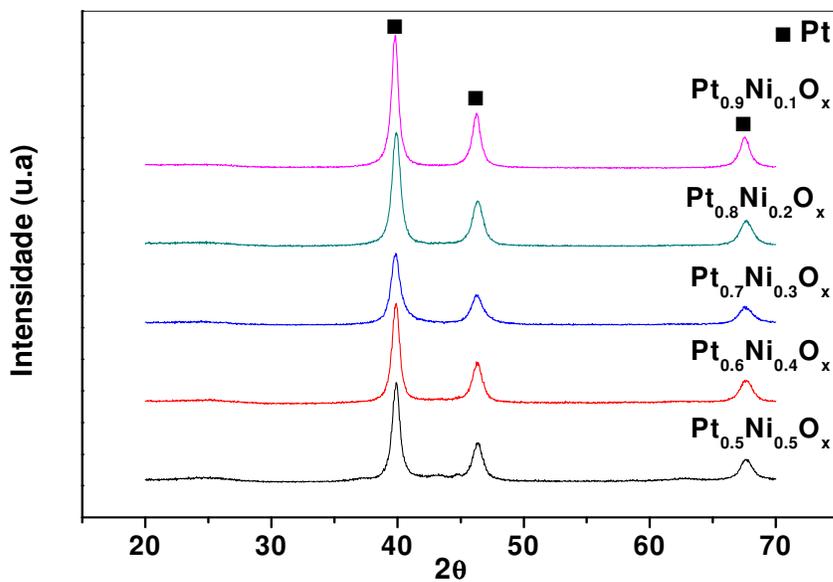


Figura 3: Difratogramas dos eletrocatalisadores Pt-NiOx/C com 40% de metal/60% carbono.

Resultados e Discussão

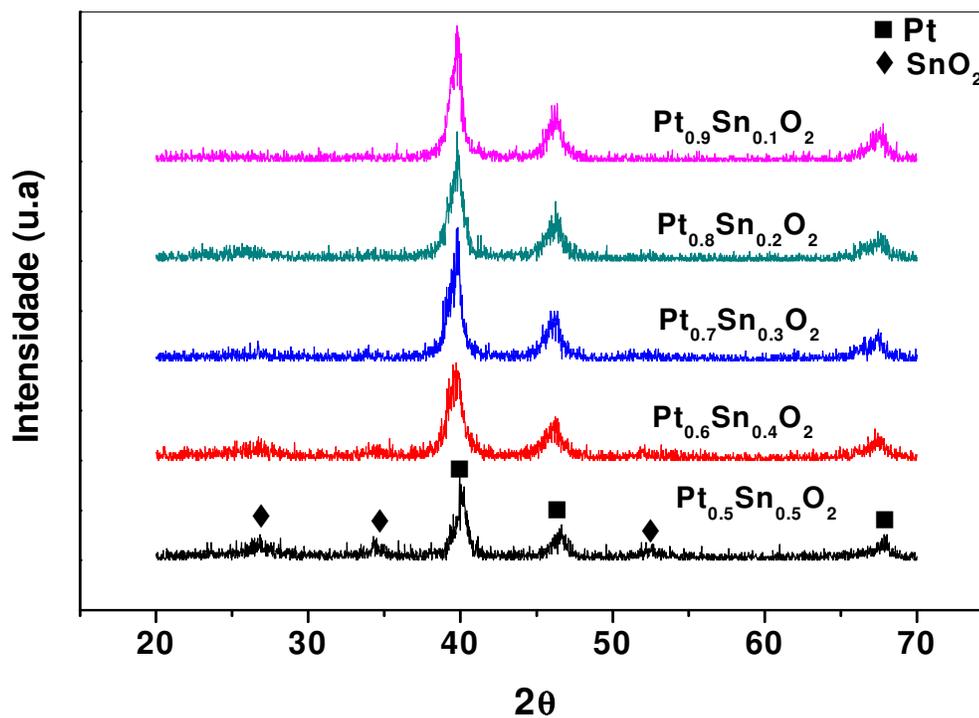


Figura 4: Difratomogramas dos eletrocatalisadores Pt-SnO₂/C com 40% de metal / 60% carbono.

Os experimentos de EDX mostraram que a composição real está muito próxima da composição nominal para os eletrocatalisadores de Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C conforme se observa na Tabela 2. Esta análise pode ser considerada como representativa da composição global, uma vez que foram realizadas cinco medidas para cada eletrocatalisador e os valores apresentados são as médias dos valores obtidos.

Resultados e Discussão

Tabela 2: Porcentagens atômicas nominais e experimentais dos eletrocatalisadores com 40% de metal obtido por EDX

Composição da amostra	% nominal (Pt:M)	% experimental ((Pt:M)
	M = Co	M = Co
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	50:50	51:48
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	60:40	55:45
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	70:30	62:38
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	80:20	75:25
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	90:10	86:14
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	50:50	56:44
Pt _{0,5} Ni _{0,4} O _x	60:40	66:36
Pt _{0,5} Ni _{0,3} O _x	70:30	73:27
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	80:20	79:21
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	90:10	95:5
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	50:50	48:52
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	60:40	64:36
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	70:30	68:32
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	80:20	74:26
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	90:10	84:16

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia dos catalisadores foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão e os resultados mostram que o tamanho médio das partículas estão entre 8 e 10 nm, para os catalisadores que contem Ni e Co. Os resultados de catalisadores que contem Sn, mostram partículas menores entre 4 e 5 nm, diferença atribuída as diferenças experimentais no método de preparação dos catalisadores Pt-SnO₂/C. Os catalisadores são formados por partículas isoladas de Pt, partículas isoladas de óxidos metálicos e aglomerados que são formados por Pt metálica e partículas de óxidos. A quantidade e a largura dos aglomerados dependem da composição dos catalisadores e da eficiência de misturas das resinas precursoras. As Figura 5, 6 e 7 mostram algumas das micrografias obtidas. A existência de aglomerados é indesejada nestes casos, pois é conhecido que uma das maiores causas da perda de atividade catalítica da célula a combustível em eletrocatalise é a aglomeração de partículas [76,77], uma vez que isso acarreta em uma perda de área ativa. Além das partículas

Resultados e Discussão

observadas nas figuras apresentadas, foram encontradas algumas poucas partículas de tamanhos muito maiores e que não foram contabilizadas devido à diferença de tamanho e a sua pouca reprodutibilidade. A Tabela 3 apresenta os valores de tamanho médio das partículas para os catalisadores preparados em diferentes condições.

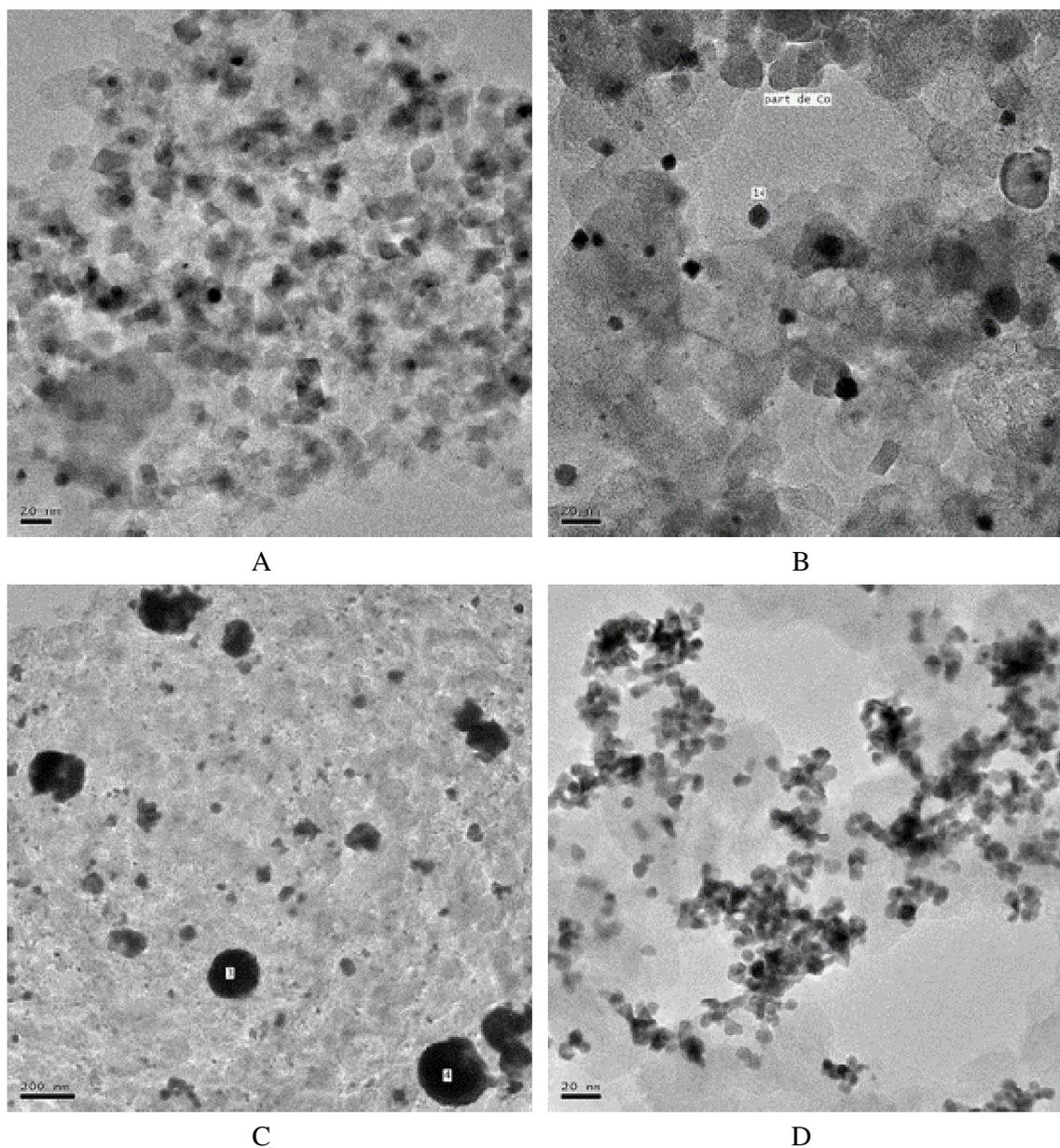


Figura 5: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C (A), Pt_{0,6}Co_{0,4}O_x/C (B), Pt_{0,8}Co_{0,2}O_x/C (C) e Pt_{0,9}Co_{0,1}O_x/C (D) com 40% de metal / 60% carbono.

Resultados e Discussão

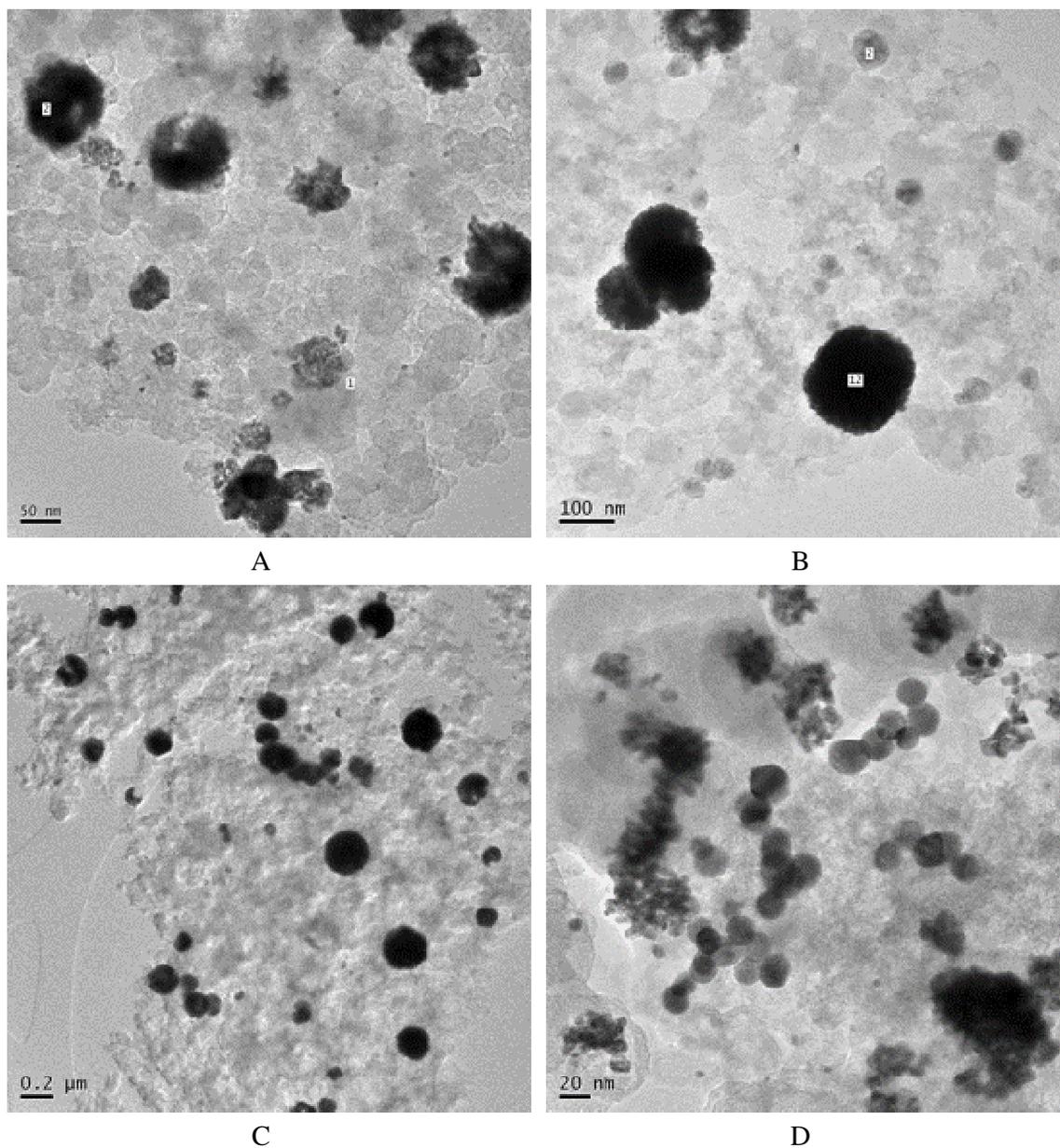


Figura 6: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ (A), $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_x/\text{C}$ (B), $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_x/\text{C}$ (C) e $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x/\text{C}$ (D) com 40% de metal / 60% carbono.

Resultados e Discussão

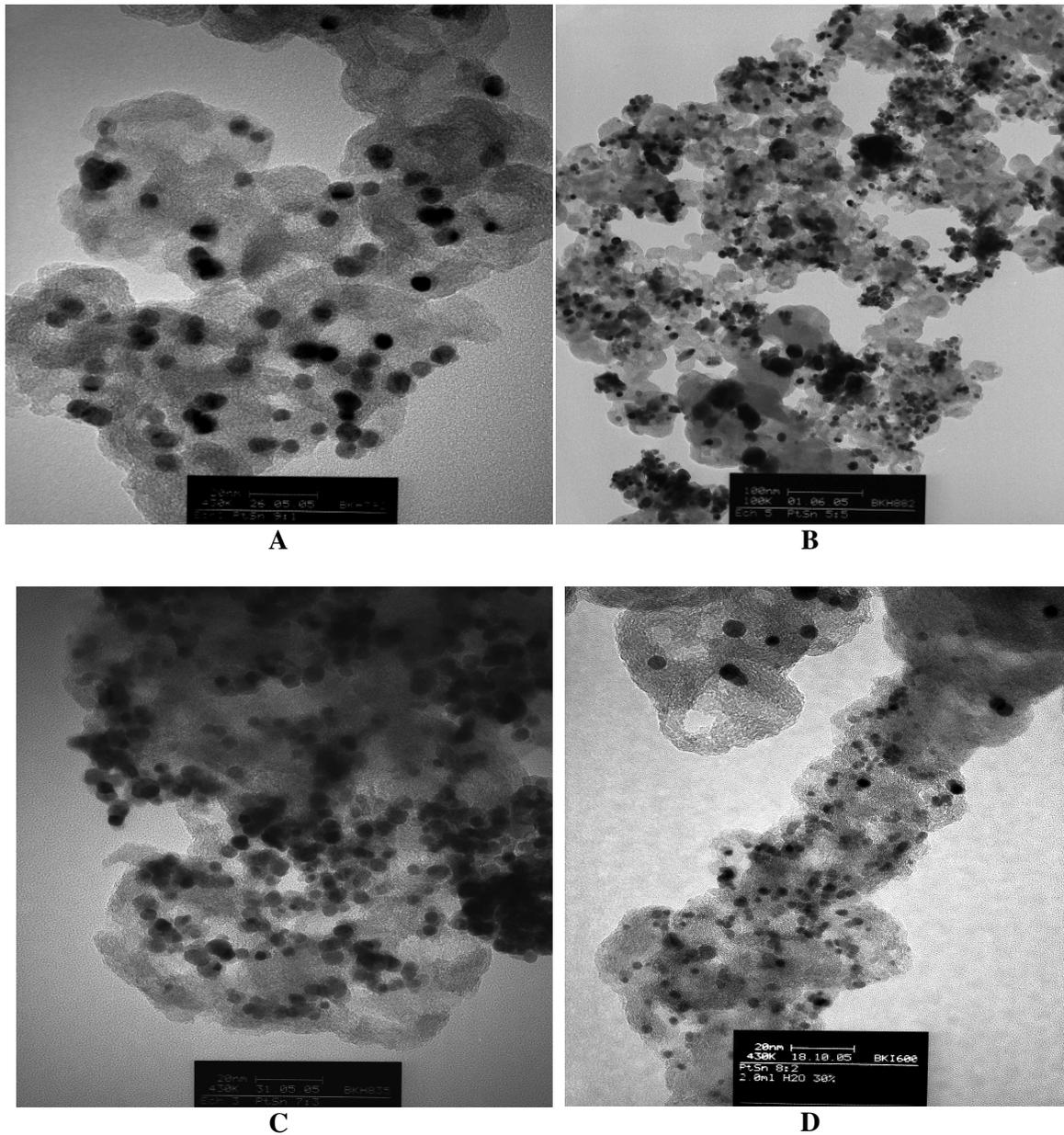


Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt_{0,9}Sn_{0,1}O_x/C (A), Pt_{0,5}Sn_{0,5}O_x/C (B), Pt_{0,7}Sn_{0,3}O_x/C (C) e Pt_{0,7}Sn_{0,3}O_x/C (D) com 40% de metal / 60% carbono.

Resultados e Discussão

Tabela 3: Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores com 40% de metal na composição

Composição da amostra	Tamanho de partícula (nm)
$\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x$	7,4
$\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x$	7,5
$\text{Pt}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_x$	7,3
$\text{Pt}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_x$	7,1
$\text{Pt}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_x$	8,9
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_x$	7,3
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_x$	7,6
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_x$	6,2
$\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_x$	7,5
$\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$	7,9
$\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$	4,7
$\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$	4,7
$\text{Pt}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$	3,5
$\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$	3,7
$\text{Pt}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	4,5

Comparando os resultados com os valores de tamanho de cristalitos obtidos por difração de Raios X nota-se uma concordância entre eles. Assim sendo, os valores observados por DRX podem ser atribuídos a presença de aglomerados destas partículas as quais são responsáveis pelos sinais intensos observados e pelos valores de tamanho de cristalito obtidos.

Resultados e Discussão

3.3 Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt-NiOx/C, Pt-CoOx/C e PtSnO₂/C

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ saturada com N₂ em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,1 V (ERH). Antes da realização dos estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 100 ciclos de varredura em solução de eletrólito de suporte a uma velocidade de varredura de 200 mVs⁻¹, com a finalidade de hidratar os sítios superficiais. Nas Figuras 8, 9 e 10 encontram-se os voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s⁻¹ para os eletrodos na presença do eletrólito de suporte.

Os voltamogramas cíclicos assemelham-se ao comportamento voltamétrico do eletrodo de platina metálica policristalina, pois estes voltamogramas apresentam os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio bem definidos. Percebe-se que durante a varredura catódica na região que antecede o desprendimento de hidrogênio, as porções inferiores dos voltamogramas correspondem à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução do H⁺; os picos da parte superior correspondem à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. O principal pico correspondente ao carbono encontra-se em 0,7 V durante a varredura anódica e 0,5 durante a varredura catódica.

A comparação dos resultados mostrados nas figuras 8, 9 e 10 evidenciam um pequeno deslocamento dos potenciais de pico de redução do óxido de Pt nos catalisadores de Pt-NiOx/C, Pt-CoOx/C e PtSnO₂/C para potenciais mais elevados quando comparados com o catalisador de Pt/C. Além disso, o início da formação do óxido e do pico de redução do óxido em potencial ligeiramente deslocado para potenciais mais positivos com o aumento da quantidade do segundo metal, indica que a mistura binária inibiu a quimissorção de OH⁻ no sítios da Pt em altos potenciais (acima de 0,8 V). Isso pode ser benéfico para a adsorção de oxigênio em baixos sobrepotenciais e, portanto, um reforço cinético para a RRO [20,80,81].

Resultados e Discussão

Percebe-se que não há alterações na forma e no tamanho dos VCs durante as medidas eletroquímicas e que durante os 50 ciclos que os electrocatalisadores foram submetidos para a realização desses dados, sugerem que não há perda de material e que são estáveis nas condições experimentais utilizadas. A estabilidade em longo prazo dos electrocatalisadores de Pt para aplicação em PEMFC é uma questão essencial por causa das possíveis dissoluções dos metais não nobre durante as reações de operação das células a combustíveis [7, 27,80].

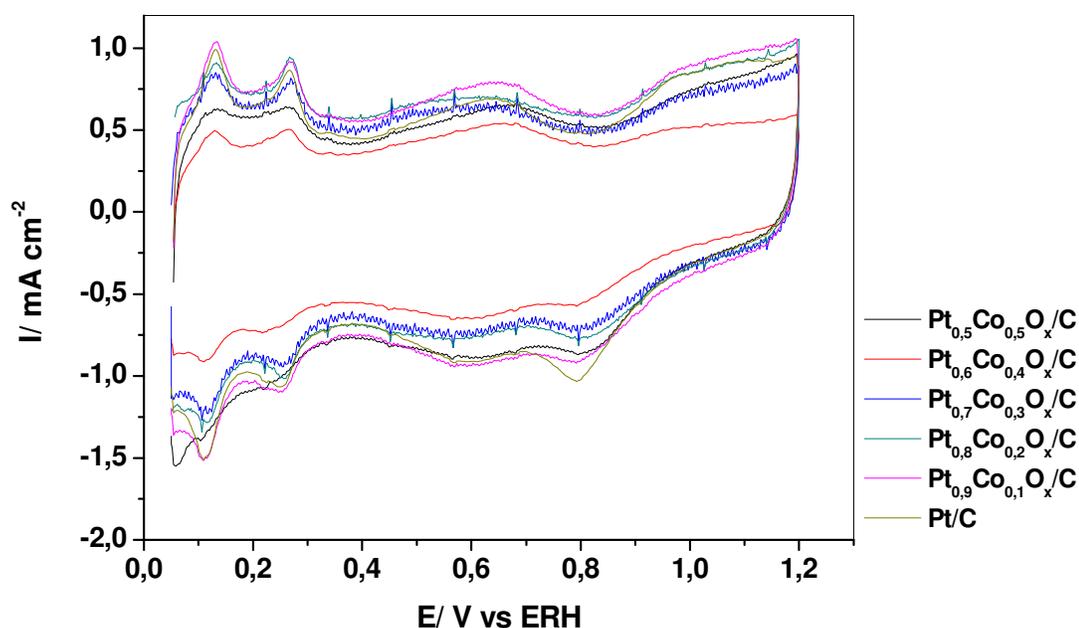


Figura 8: Voltamogramas cíclicos obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt_{0,9}Co_{0,1}O_x/C, Pt_{0,8}Co_{0,2}O_x/C, Pt_{0,7}Co_{0,3}O_x/C, Pt_{0,6}Co_{0,4}O_x/C e Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

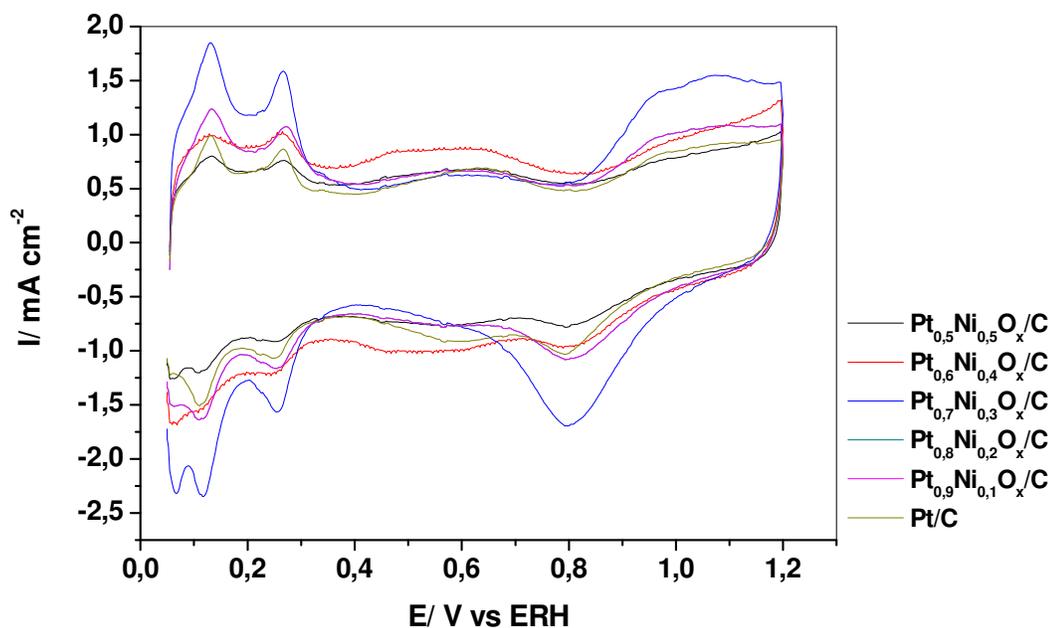


Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt_{0.9}Ni_{0.1}O_x/C, Pt_{0.8}Ni_{0.2}O_x/C, Pt_{0.7}Ni_{0.3}O_x/C, Pt_{0.6}Ni_{0.4}O_x/C e Pt_{0.5}Ni_{0.5}O_x/C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

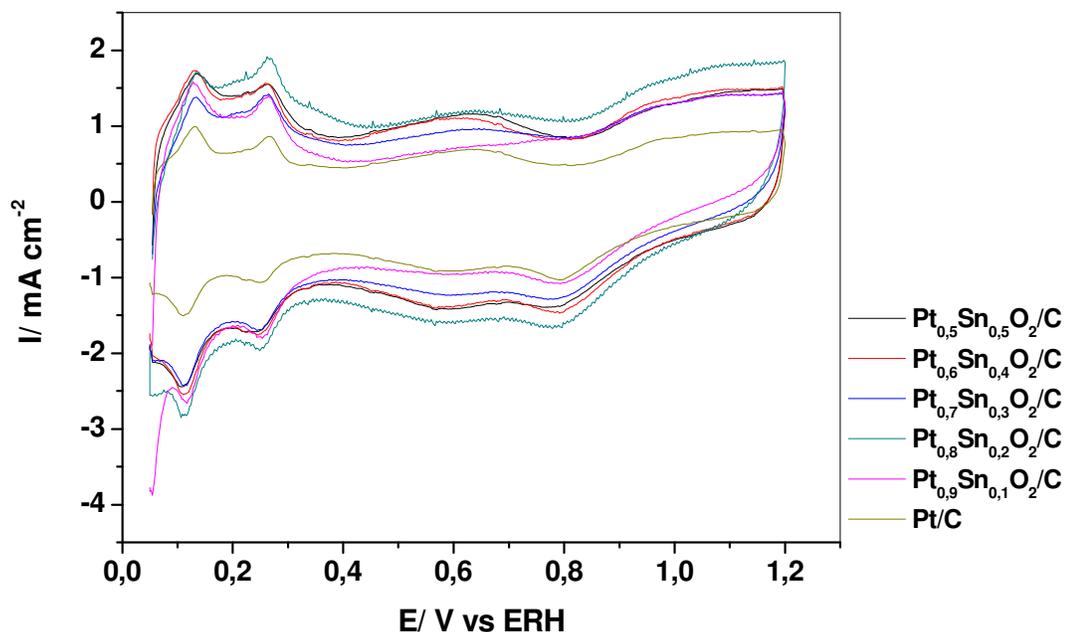


Figura 10: Voltamogramas cíclico obtido para os catalisadores de Pt/C, Pt_{0.9}Sn_{0.1}O₂/C, Pt_{0.8}Sn_{0.2}O₂/C, Pt_{0.7}Sn_{0.3}O₂/C, Pt_{0.6}Sn_{0.4}O₂/C e Pt_{0.5}Sn_{0.5}O₂/C com 40% metal / 60% carbono em eletrólito de suporte de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

3.4 A Reação de Redução de Oxigênio (RRO) sobre eletrodos de Pt-NiOx/C, Pt-CoOx/C e PtSnO₂/C

Com o objetivo de investigar o desempenho dos catalisadores para a RRO em eletrólito de suporte e determinar os parâmetros cinéticos de cada eletrodo, foram realizados experimentos com todos os catalisadores em várias velocidades de rotação. A comparação dos resultados em 1200 rpm são apresentados nas figuras 11, 12 e 13 e mostram que os catalisadores que possuem óxidos metálicos na sua composição tem um pequeno aumento no sobrepotencial para a início da RRO em comparação com o eletrodo de Pt/C e apresentam correntes difusionais mais baixas. As curvas de polarização para RRO foram obtidas em eletrodo de disco rotatório em várias velocidades de rotação.

A RRO começa em potenciais próximos a 0,9V *vs* ERH para todos os eletrodos, evidenciando um elevado sobrepotencial inicial da reação (0,33 V menor em relação ao valor padrão de 1,23V) devido a baixa cinética reacional. No intervalo de potencial entre 0,9 a 0,6 V há uma região controlada por correntes cinéticas e difusionais (transporte de massa), a qual é seguida por uma região controlada apenas por difusão quando o potencial é menor que 0,7V.

Resultados e Discussão

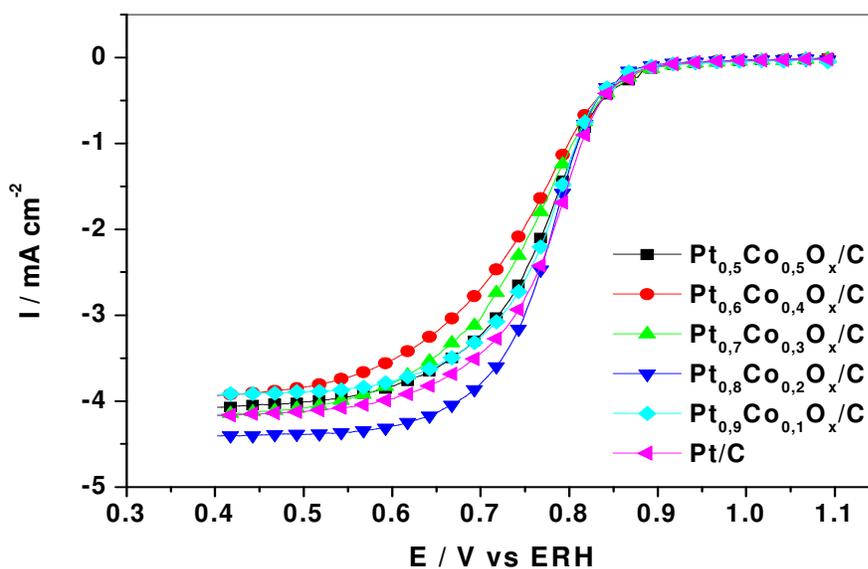


Figura 11: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s^{-1} a 1200 rpm, para a RRO nos catalisadores Pt-CoO_x/C com 40% metal em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

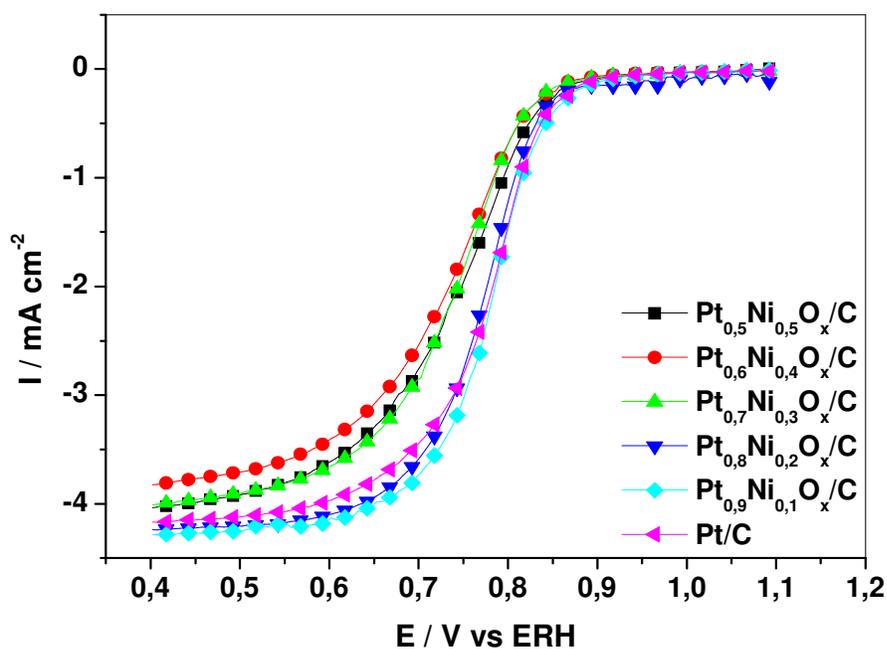


Figura 12: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s^{-1} a 1200 rpm, para a RRO nos catalisadores Pt-NiO_x/C com 40% metal em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Resultados e Discussão

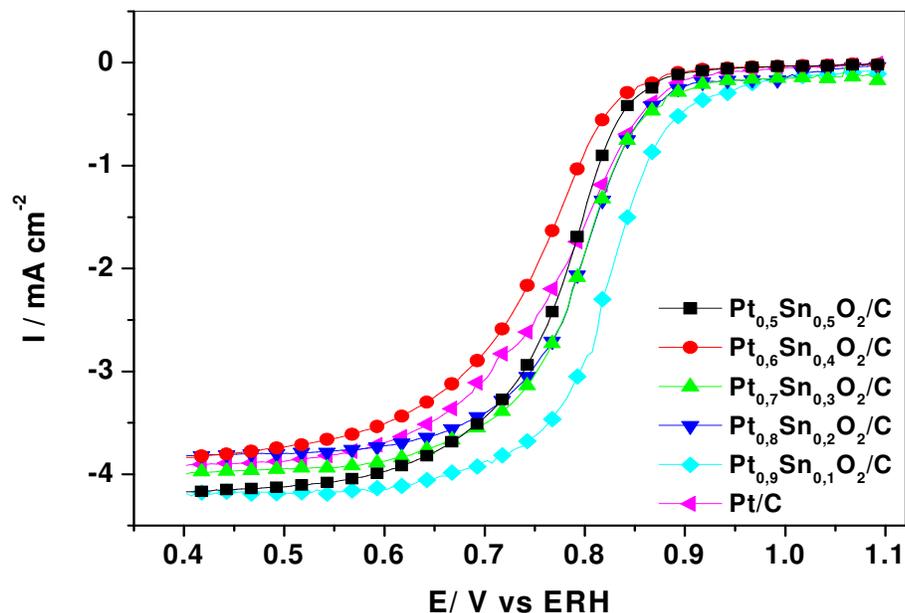


Figura 13: Curvas de polarização obtidas a 5 mV s^{-1} a 1200 rpm , para a RRO nos catalisadores Pt-SnO₂/C com 40% metal em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Nas figuras 14 e 15 encontram-se curvas de polarização obtidas a várias velocidades de rotação do eletrodo de disco. Na região onde a RRO é controlada apenas por difusão há diferenças nos valores das correntes difusionais, mas na região controlada tanto por cinética como por difusão há uma sobreposição das curvas, pois nessa região o valor da corrente cinética não é dependente da quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo. A partir desses resultados foi possível construir os gráficos de Koutecký-Levich (K-V) e os diagramas de Tafel para todas as composições estudadas.

Resultados e Discussão

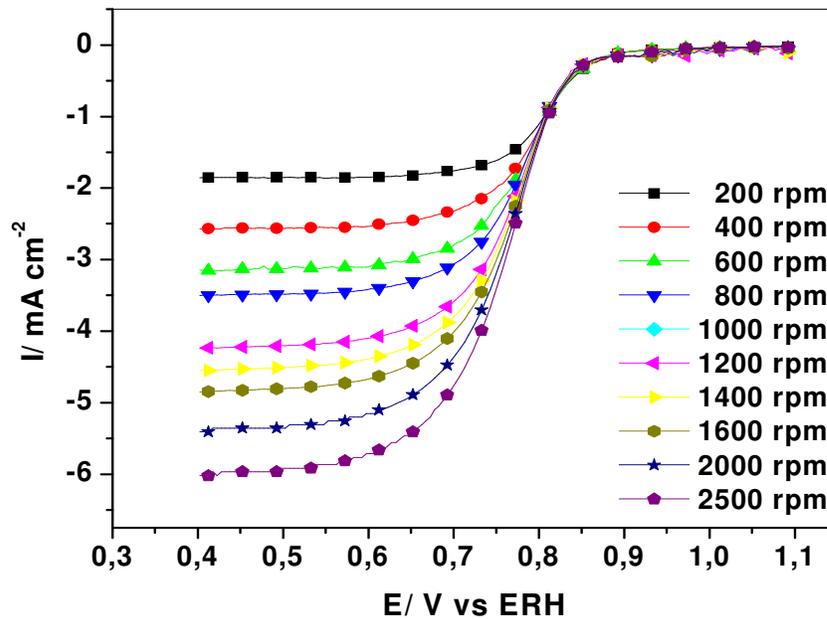


Figura 14: Curvas de polarização obtidas em diferentes velocidades de rotações, para a redução do oxigênio no catalisador $\text{Pt}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_x/\text{C}$ com 40% metal em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

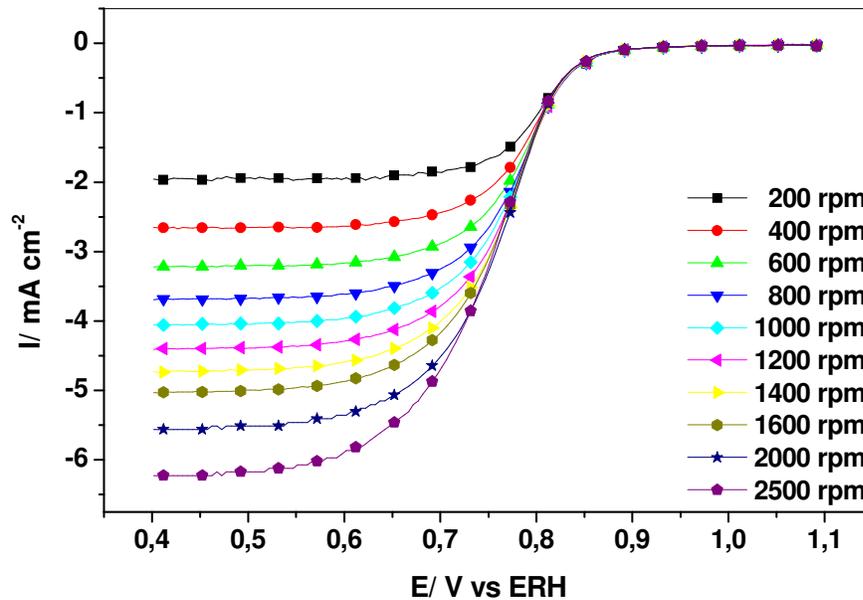


Figura 15: Curvas de polarização obtidas em diferentes velocidades de rotações, para a redução do oxigênio no catalisador $\text{Pt}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_x/\text{C}$ com 40% metal em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Uma análise mais detalhada destes resultados pode ser feita através do equacionamento para a resposta do eletrodo de disco efetuada por Koutecký-Levich [78]:

$$i_d = B\omega^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

sendo i_d a corrente limite difusional expressa por

$$B = 0,62nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* \quad \text{Equação 4}$$

sendo B o coeficiente de Levich

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k} \quad \text{Equação 5}$$

e i_k a corrente cinética expressa por

$$i_k = FAnk(E)C^* \quad \text{Equação 6}$$

onde:

n = número de elétrons envolvidos por mol da espécie reagente

A = área do eletrodo

F = constante de Faraday

D = coeficiente de difusão da espécie reagente

ν = viscosidade cinemática

C^* = concentração da espécie reagente no seio da solução

$K(E)$ = constante de velocidade da reação, à qual é dependente do potencial do eletrodo

ω = velocidade angular em rad s^{-1} .

Esta equação envolve a suposição de uma distribuição uniforme de corrente e uma contribuição desprezível da reação no sentido inverso (reação irreversível). As figuras 16, 17 e 18 apresentam os gráficos de i^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ para a RRO em 0,50 V vs ERH.

A linearidade e o alto paralelismo destes gráficos indicam que a reação processa-se segundo uma cinética de primeira ordem com relação ao O_2 dissolvido. Além disso, por meio do coeficiente angular calculado e da equação 3, com os seguintes parâmetros[25]: $D=1,4 \times 10^{-5}$

Resultados e Discussão

$5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $C^* = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $v = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ e $A = 0,196 \text{ cm}^2$ (área geométrica), o valor de n pode ser obtido em diferentes potenciais sendo os mesmos apresentados na tabela 4. O valor do coeficiente angular e conseqüentemente o valor de B obtido para os catalisadores Pt_{100}/C foi de $0,137 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, estando este valor muito próximo ao valor calculado na literatura, indicando que o número de elétrons envolvidos na RRO para este eletrodo é muito próximo de 4 [79,80]. Nas figuras 16, 17 e 18, estão também os gráficos de Koutecký-Levich para todas as composições estudadas sendo que o número de elétrons e o valor de B estão representados na tabela 4. Pode-se observar que os resultados apresentados são muito próximos ao da Pt/C , o que sugere que o processo de reação de redução de oxigênio ocorre por um processo de transferência próximo 4 elétrons.

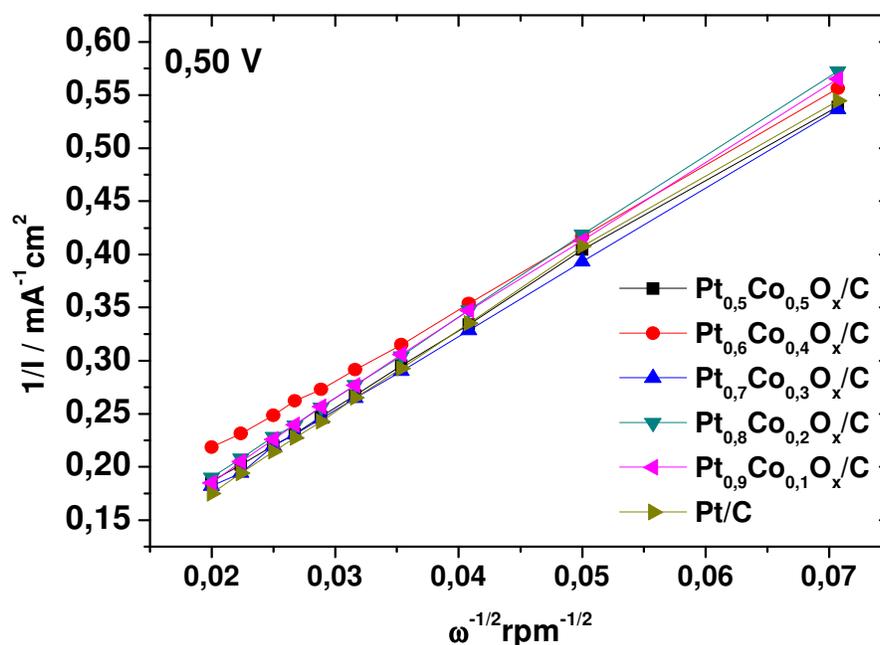


Figura 16: Gráfico de Koutecký-Levich para RRO para os catalisadores $\text{Pt-CoO}_x/\text{C}$ estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V vs ERH}$.

Resultados e Discussão

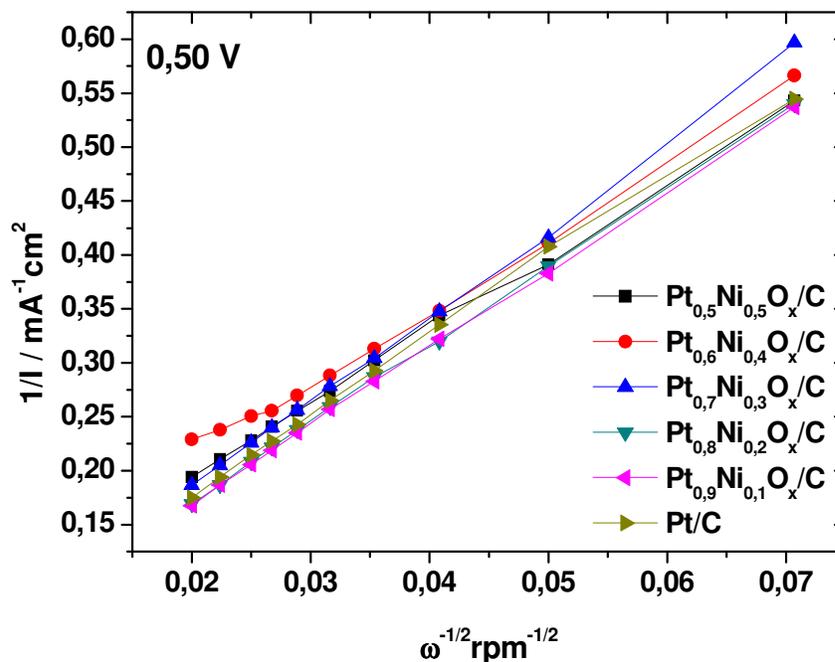


Figura 17: Gráfico de Koutecky-Levich para RRO para os catalisadores $\text{Pt-NiO}_x/\text{C}$ estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V}$ vs ERH.

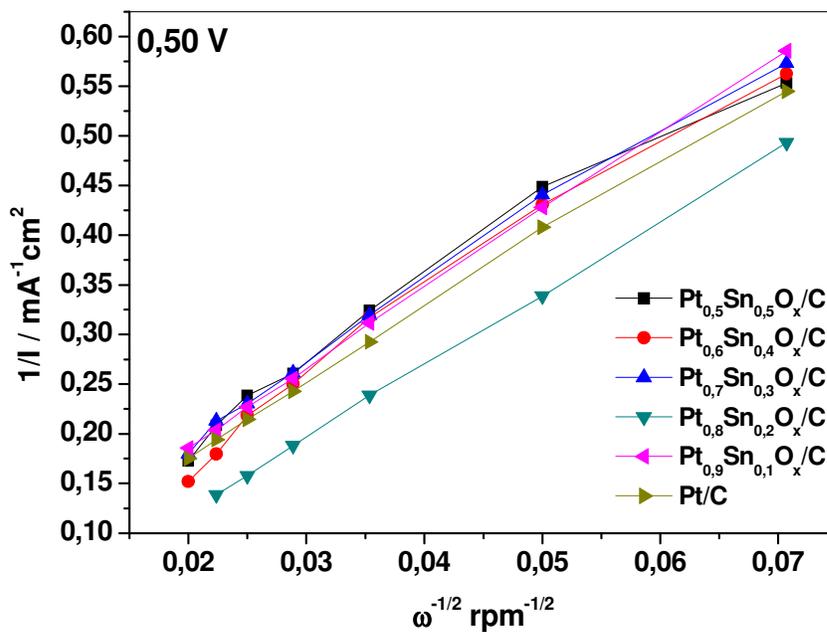


Figura 18: Gráfico de Koutecky-Levich para RRO para os catalisadores $\text{Pt-SnO}_2/\text{C}$ estudados, em eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em $0,5 \text{ V}$ vs ERH.

Resultados e Discussão

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para os eletrocatalisadores de PtCo/C, PtNi/C e PtSn/C em diferentes razões atômicas, obtidos a partir das curvas de Koutecky-Levich

	Número de elétrons	B (mA cm ⁻² rpm ^{-1/2})
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	4,0	0,135
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	4,2	0,150
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	4,2	0,145
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	4,1	0,143
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	4,0	0,136
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	3,9	0,133
Pt _{0,5} Ni _{0,4} O _x	4,0	0,137
Pt _{0,5} Ni _{0,3} O _x	3,9	0,129
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	4,0	0,137
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	4,1	0,143
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	3,9	0,129
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	4,0	0,137
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	3,9	0,129
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	4,0	0,130
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	4,0	0,134

As análises comparativas da atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais foram realizadas através de gráficos de Tafel, construídos com as correntes do disco corrigidas por transporte de massa. A relação entre a corrente e o potencial para uma reação de transferência de carga simples em um eletrodo é expressa pela equação de Butler-Volmer [78].

$$i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad \text{Equação 7}$$

onde:

i_0 = densidade de corrente d troca

η = sobrepotencial

$f = F/RT$

α = coeficiente de simetria

Para elevados valores de sobrepotenciais, o termo $\exp(-\alpha f \eta) \gg \exp[(1-\alpha) f \eta]$, então a equação 7 fica:

$$i = i_0 e^{-\alpha f \eta} \text{ ou aplicando o logaritmo}$$

Resultados e Discussão

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha F} \log I \quad \text{Equação 8}$$

a qual é conhecida como Equação de Tafel, e o termo $2,3RT/\alpha F$ como coeficiente de Tafel

Para comparar a atividade específica de eletrocatalisadores para RRO, gráficos de Tafel são apresentados nas figuras 19, 20 e 21 e na tabela 5 encontram-se as inclinações de Tafel. Duas regiões lineares de Tafel são observadas com inclinações próximas de 60 e 120 mV/dec para baixos e altos sobrepotenciais. Esse comportamento pode ser explicado em função do grau de recobrimento superficial por oxigênio adsorvido, que segue a isoterma de Temkin (altos recobrimentos) em baixos sobrepotenciais e a isoterma de Langmuir (baixos recobrimentos) em altos sobrepotenciais.

A partir dos resultados apresentados nas figuras 19, 20 e 21, notas-se que a transição entre as regiões de 60 mV para 120 mV para os eletrocatalisadores Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C ocorrem em potenciais mais altos, quando comparados a Pt/C. Isso mostra que a adição de um segundo metal na Pt, desloca o potencial da RRO para valores mais altos o que indica que a ligação Pt-O nesses materiais é mais fraca em comparação com a Pt/C. Os diferentes potenciais para a transição de 60 para 120 mV/dec pode ser atribuída ao tamanhos de partículas diferentes dos eletrocatalisadores.

Resultados e Discussão

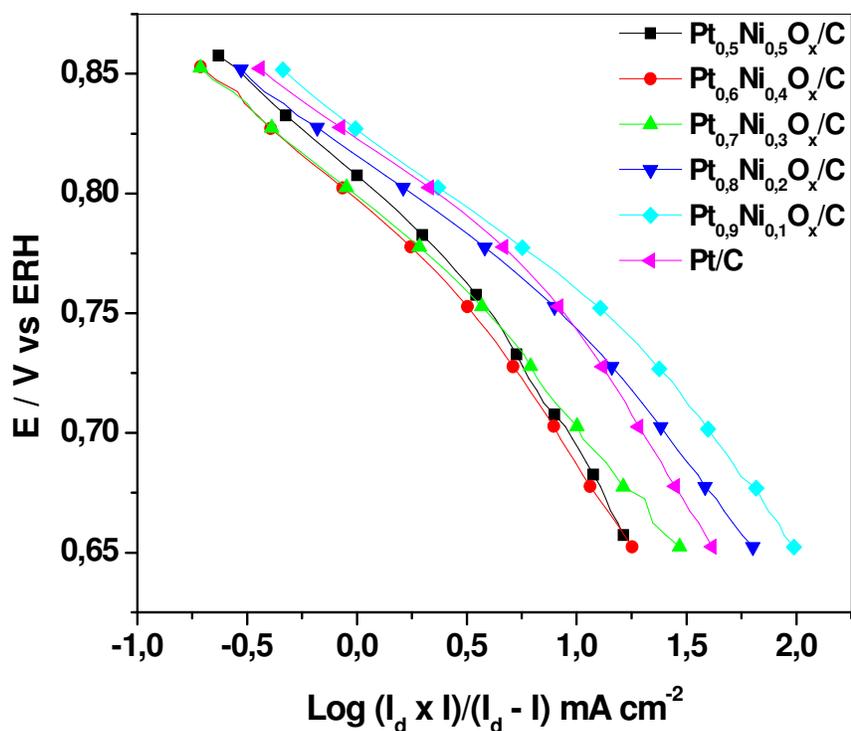


Figura 19: Diagrama de Tafel para RRO para os electrocatalisadores Pt-NiO_x/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25°C.

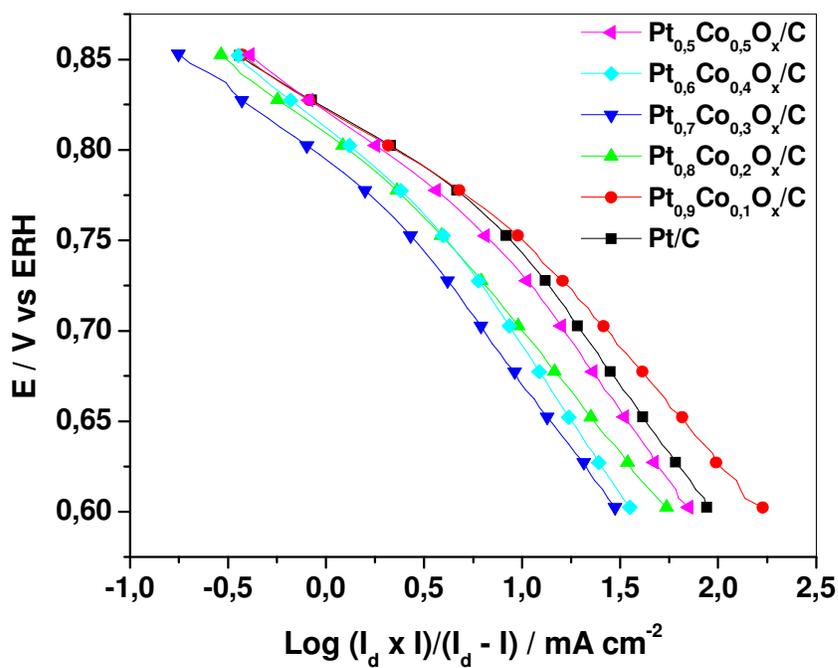


Figura 20: Diagrama de Tafel para RRO para os electrocatalisadores Pt-CoO_x/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25°C.

Resultados e Discussão

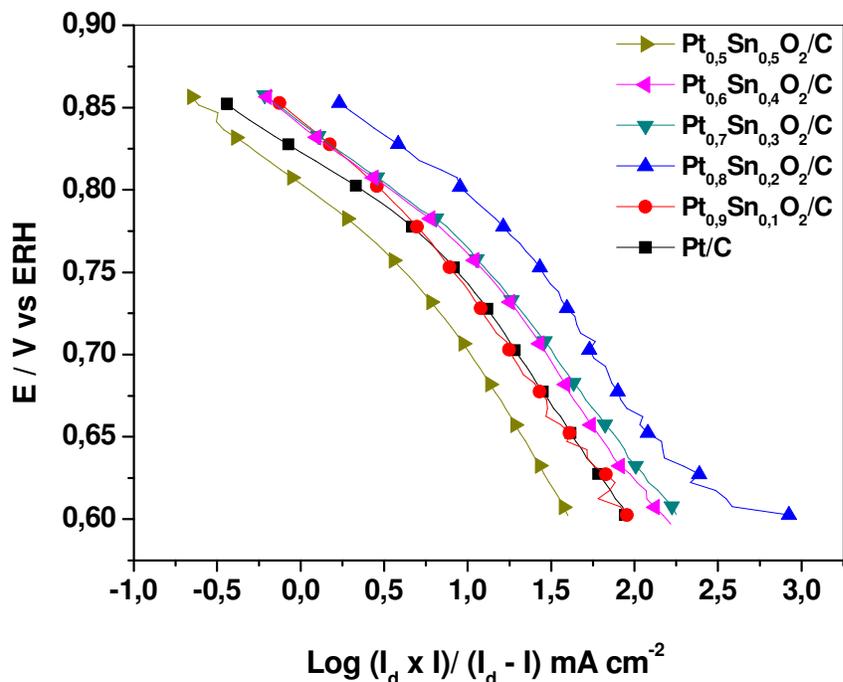


Figura 21: Diagrama de Tafel para RRO para os eletrocatalisadores Pt-SnO₂/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25°C.

Santos et al. [79] compararam a atividade eletrocatalítica para a RRO, corrigida pelo transporte de massa, usando eletrodos PtNi/C e Pt/C. Os gráficos de Tafel mostraram inclinações de 60 mVdec⁻¹ e 120 mVdec⁻¹ para baixos e a altos sobrepotenciais. Assim como esses resultados apresentados por Santos et al., os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com a literatura [81,82]. Segundo S. Eriksson et. al. [82] a reação de redução do oxigênio na superfície do catalisador depende da natureza da superfície de Pt (liga ou não liga) conforme determinado pelas propriedades eletrônicas do eletrocatalisador que afeta a adsorção de moléculas de água e de oxigênio.

Min et al. [83] observaram que a atividade específica para a RRO em Pt-Ni/C aumenta com o aumento do tamanho da partícula e que o melhor desempenho encontrado foi para Pt-Ni/C 60:40, o qual apresentou os tamanhos de partículas maiores. O desempenho da RRO

Resultados e Discussão

observado nesse trabalho pode ser atribuído a efeitos eletrônicos e geométricos dos átomos de Ni sobre átomos de Pt em ligas bimetálicas [84].

As curvas de Tafel, não mostram qualquer dependência com a composição e os parâmetros estruturais dos catalisadores. Porém pode-se concluir que o caminho da RRO são os mesmos para os catalisadores investigados. A atividade para a RRO para alguns catalisadores de Pt-Co/C e Pt-Ni/C são maiores que os catalisadores de Pt/C a baixos sobrepotenciais, sendo que o melhor resultado encontrado foi para as composições Pt_{0,9}Co_{0,1}O_x/C e Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_x/C. Entretanto o ganho cinético para a RRO dos catalisadores de Pt-CoO_x/C preparados é menor, quando se comparado com catalisadores de Pt-NiO_x/C.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos para os eletrocatalisadores de Pt-Co/C em diferentes razões atômicas, obtidos a partir das curvas Tafel corrigidas por massa

	Baixos sobrepotenciais (mV dec ⁻¹)	Altos sobrepotenciais (mV dec ⁻¹)
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	68	130
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	63	113
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	65	119
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	64	112
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	62	110
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	61	122
Pt _{0,5} Ni _{0,4} O _x	68	128
Pt _{0,5} Ni _{0,3} O _x	66	134
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	66	129
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	65	140
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	76	157
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	71	143
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	73	136
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	70	130
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	65	126
Pt ₁₀₀	72	152

Resultados e Discussão

3.5 Reação de Redução de Oxigênio na presença de etanol

Estudos da reação de redução do oxigênio na presença de etanol foram realizados nas mesmas condições para reação de redução do oxigênio na ausência de etanol. As concentrações de etanol na solução do eletrólito de suporte variaram de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizado eletrodo de disco rotatório ($0,196 \text{ cm}^2$) e velocidade de rotação de 1200 rpm.

Na figura 22, podemos observar que para o catalisador Pt/C o processo de redução do oxigênio na ausência de etanol começa em torno de 0,90 V vs ERH e na faixa de potencial entre 0,90 até 0,65 V vs ERH a curva apresenta um comportamento controlado por difusão e cinética. Em potenciais mais catódicos, apenas a região controlada por difusão pode ser observada. Com o aumento da concentração de etanol, há uma diminuição no sobrepotencial inicial para a RRO no catalisador Pt/C e também há um decréscimo de potencial na região controlada pela cinética quando comparada a curva de polarização de Pt/C na ausência de etanol. A partir de 0,75V vs ERH há o início a reação de oxidação do etanol, mostrando que há duas reações paralelas, a RRO e a oxidação do etanol competindo pelos sítios ativos da Pt[2,12]. Em 0,65 V vs ERH a corrente atinge seu valor máximo, sendo o valor de corrente dependente da concentração de etanol na solução.

O desempenho dos catalisadores binários para a RRO na presença de etanol foram comparados aos catalisadores de Pt/C e os resultados estão apresentados nas figuras 23, 24 e 25 que mostram as curvas de polarização para os catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ M= Ni (Fig. 24), Co (Fig. 25) e Sn (Fig. 26) na presença de $30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em uma solução de 0,5 M H_2SO_4 a $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ normalizados pela área geométrica do eletrodo de disco.

Resultados e Discussão

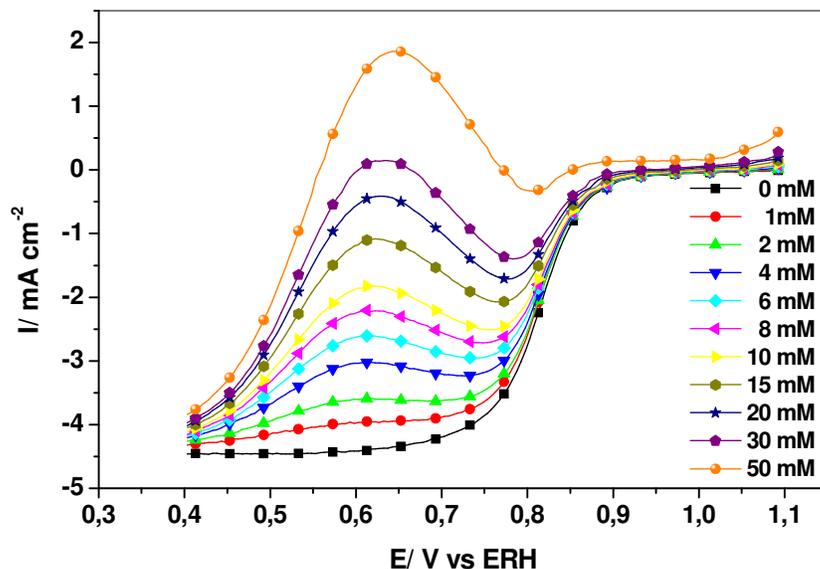


Figura 22: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na presença de varas concentrações de etanol.

A curva de polarização para o catalisador Pt/C na ausência de etanol foi mostrada na figura 22 com o propósito de comparação. Comparando as curvas de polarização das figuras 23, 24 e 25 na presença de etanol, pode-se observar que inicialmente os catalisadores binários PtNiO_x/C (fig. 23) apresentam um sobrepotencial para a RRO maior que o catalisador de Pt/C. Entretanto, para potenciais abaixo de 0,8 V vs ERH os catalisadores PtNiO_x/C apresentam corrente de redução maior que o catalisador Pt/C para quase todas as composições eletródicas. O mesmo comportamento é observado para os catalisadores PtCoO_x/C (fig. 24) e Pt-SnO₂/C (fig.25), os quais mostram que a tolerância ao etanol é maior que o catalisador Pt/C para quase todas as composições eletródicas.

Resultados e Discussão

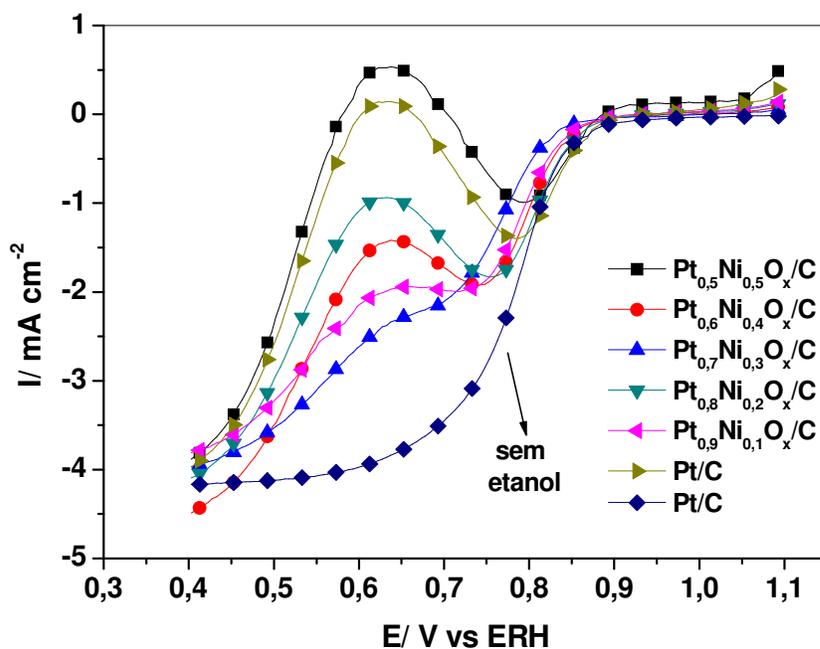


Figura 23: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de, PtNiO_x/C e Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

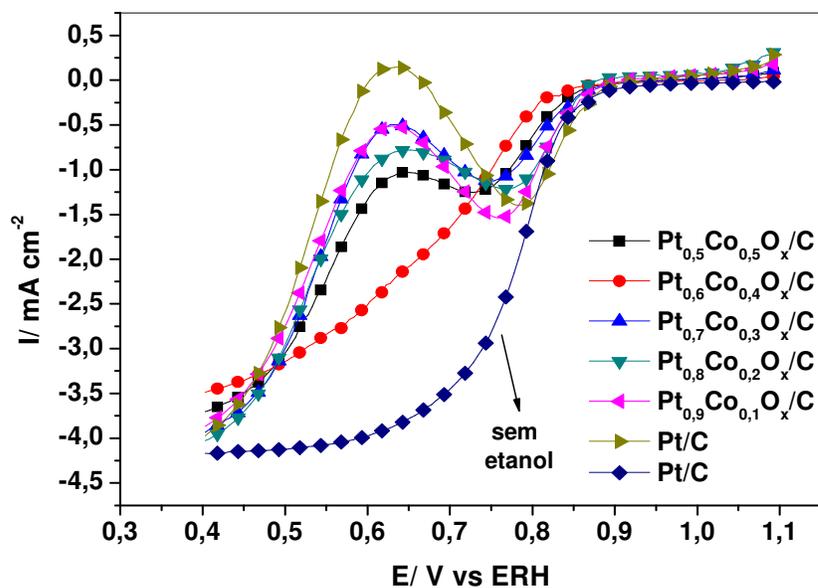


Figura 24: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de PtCoO_x/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

Resultados e Discussão

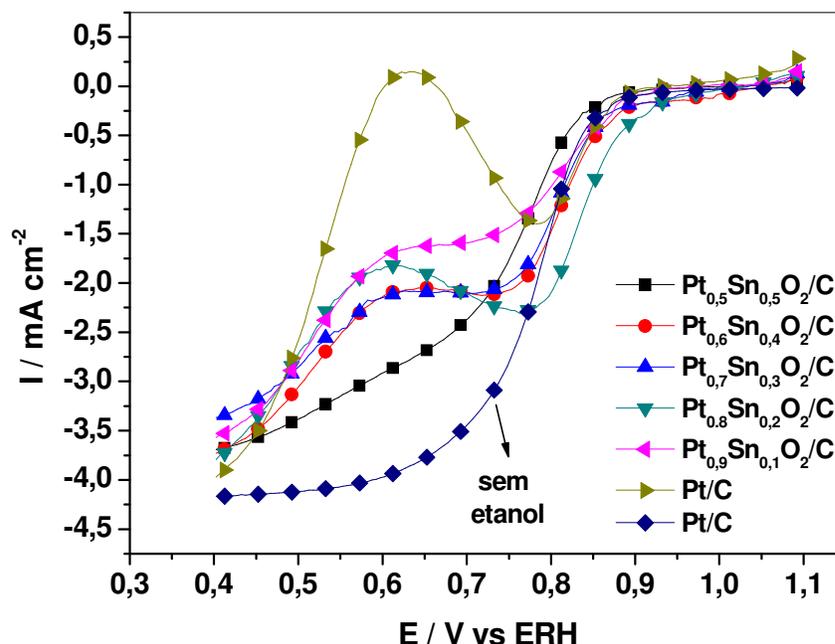


Figura 25: Curvas de Polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para RRO em eletrodos de, PtSnO_2/C e Pt/C com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

As figuras 26, 27 e 28 apresentam valores de potenciais para a RRO fornecidos pelos experimentos de curva de polarização quando as correntes atingem 3 mA cm^{-2} na presença de várias concentrações de etanol, para ilustrar de forma mais evidente o efeito da concentração do etanol na superfície do eletrodo.

Os valores de potencial obtidos situam-se em regiões controladas por difusão. Primeiramente, na ausência de etanol, o catalisador Pt/C apresenta o mais baixo sobrepotencial para a RRO. Os valores de sobrepotenciais para o catalisador de Pt/C aumentam ligeiramente até concentrações de etanol de aproximadamente 5 mmol L^{-1} . Para concentrações entre $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, o sobrepotencial aumenta rapidamente, apresentando uma diferença de aproximadamente $0,25 \text{ V}$. Para concentrações de etanol maiores que $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o sobrepotencial aumenta continuamente de forma menos acentuada. Os catalisadores contendo Co (fig. 26) apresentam

Resultados e Discussão

um comportamento semelhante ao observado para os catalisadores de Pt/C, em concentrações de etanol inferiores a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o sobrepotencial aumenta ligeiramente e há um aumento súbito entre $5,0$ e $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A exceção é para o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x/\text{C}$, que apresenta uma queda de potencial continua. Esse eletrodo apresenta altos sobrepotenciais para a RRO na ausência de etanol, mas o sobrepotencial é menor comparado a todos os outros eletrodos na presença de concentrações de etanol maiores que $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

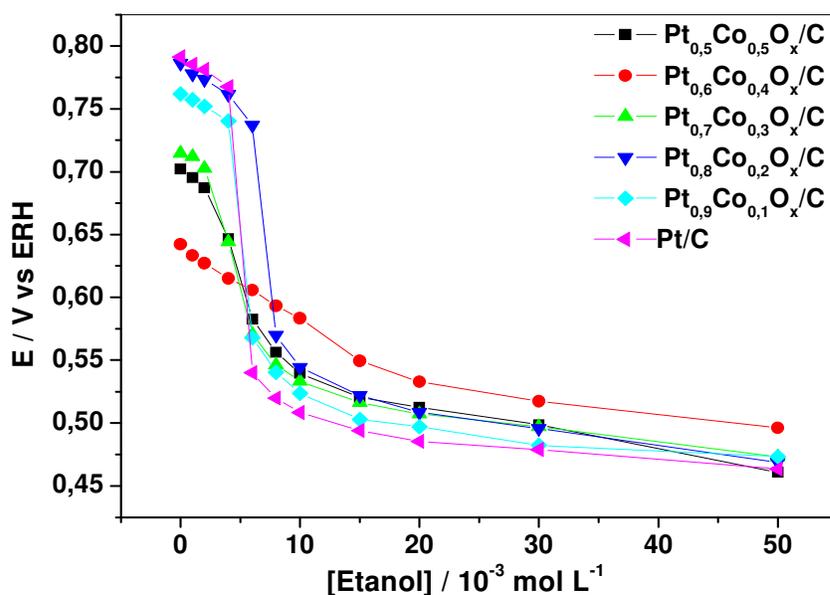


Figura 26: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-CoO_x/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1200 rpm e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x/\text{C}$ apresentam o mesmo comportamento dos eletrodos de Pt/C, com um súbito aumento do sobrepotencial para concentrações de etanol maiores que $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (fig. 27). Para os eletrodos $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_x/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_x/\text{C}$, o potencial aumenta ligeiramente para concentrações de etanol maiores que $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e há um rápido aumento de sobrepotencial no intervalo de concentração de $10,0$ a $15,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo $\text{Pt}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_x/\text{C}$ apresenta um alto sobrepotencial na ausência de etanol e

Resultados e Discussão

um menor valor de sobrepotencial para soluções com etanol em concentrações maiores que $15,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os catalisadores contendo Sn (fig. 28) não mostram o mesmo comportamento que os catalisadores Pt/C, exceto para o eletrodo $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2/\text{C}$ em concentrações maiores que $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em concentrações de alcoóis maiores que $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2/\text{C}$, tem uma maior tolerância ao etanol que os eletrodos de Pt/C. O eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2/\text{C}$, apresenta maior sobrepotencial para a RRO que o catalisador Pt/C em baixas concentrações de etanol. A queda continua de potencial com o aumento da concentração de etanol pode se observada para esse eletrodo. Entretanto, essa queda não é acentuada, e o sobrepotencial é mais baixo que o observado para outras composições, demonstrando que o eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2/\text{C}$ apresenta maior tolerância ao etanol que as outras composições. Os catalisadores $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2/\text{C}$ exibem o mesmo comportamento, mas em altas concentrações de etanol seus rendimentos são melhores que o eletrodo Pt/C. Em geral, o que pode ser observado nas figuras 26, 27 e 28 é que, quanto maior o sobrepotencial na ausência de etanol, menor o sobrepotencial para a RRO em soluções mais concentradas de etanol.

Resultados e Discussão

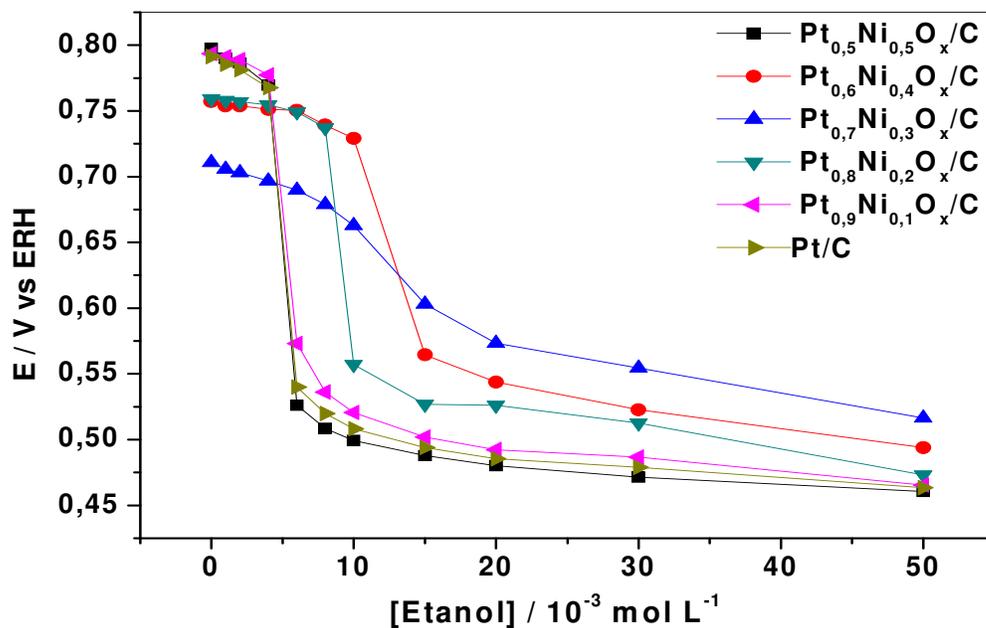


Figura 27: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO_x/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm⁻² em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s⁻¹.

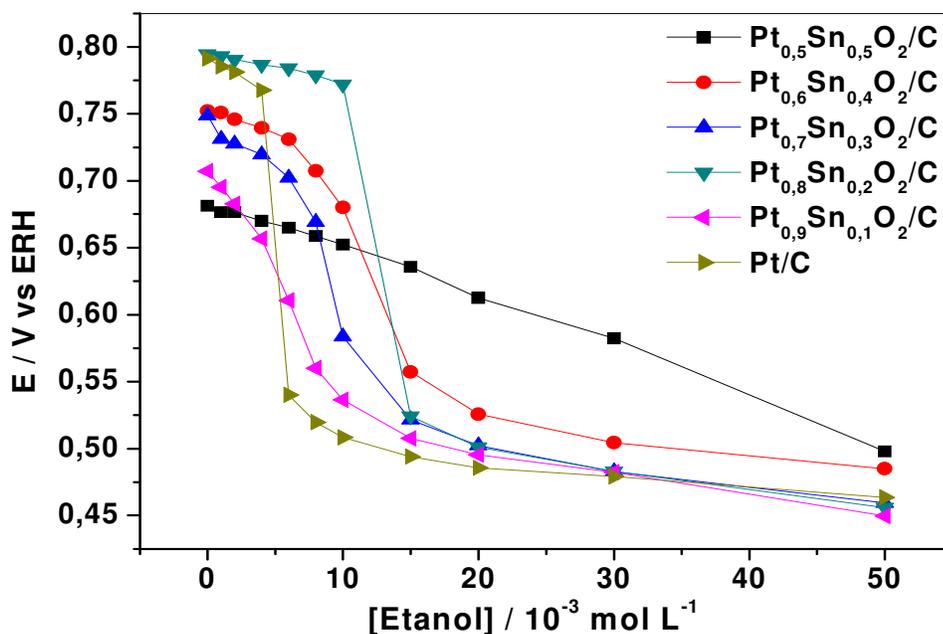


Figura 28: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-SnO₂/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em 3 mA cm⁻² em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

A influência da concentração de etanol na RRO também foi analisada na região controlada por difusão. Para isso foi construído um gráfico de densidade de corrente em função da concentração de etanol em um valor de potencial de 0,66 V vs ERH. Os resultados estão apresentados nas figuras 29, 30 e 31. Pode ser observado que na ausência de etanol todos os eletrodos apresentam máxima densidade de valor de corrente (negativo para reação de redução), o qual diminui quando a concentração de etanol aumenta. Para Pt/C e alguns eletrodos, a corrente começa a ficar positiva para maiores concentrações de etanol. Este comportamento é devido à ocorrência da competição da reação de oxidação do etanol que é mais acentuado em alguns eletrodos. Os eletrodos que apresentam os menores decréscimos de corrente são aqueles eletrodos que também apresentam as mais baixas correntes, na ausência de etanol. Em soluções de $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, os eletrodos $\text{Pt}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_x/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_x/\text{C}$ apresentam a densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} .

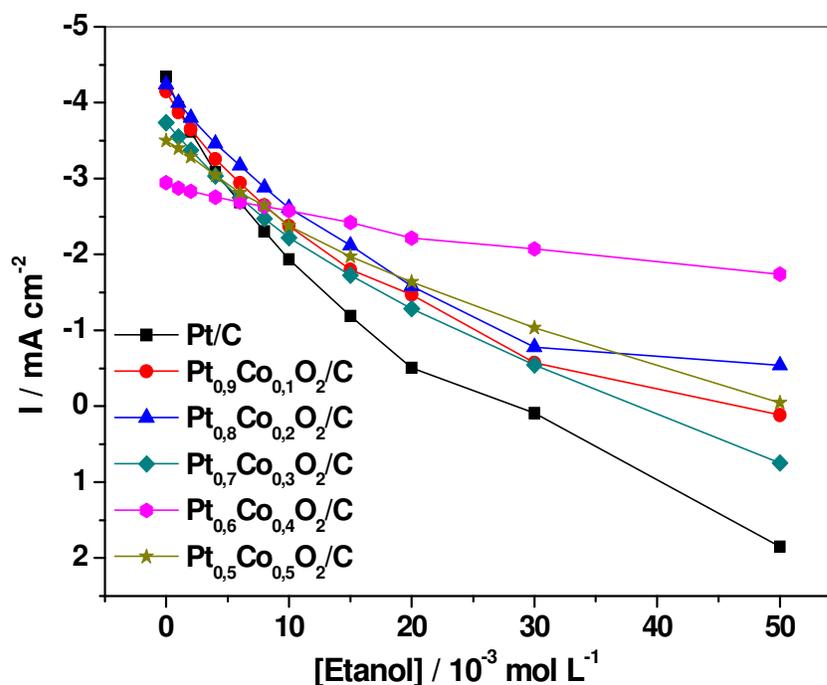


Figura 29: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-CoO_x/C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1200 rpm e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Resultados e Discussão

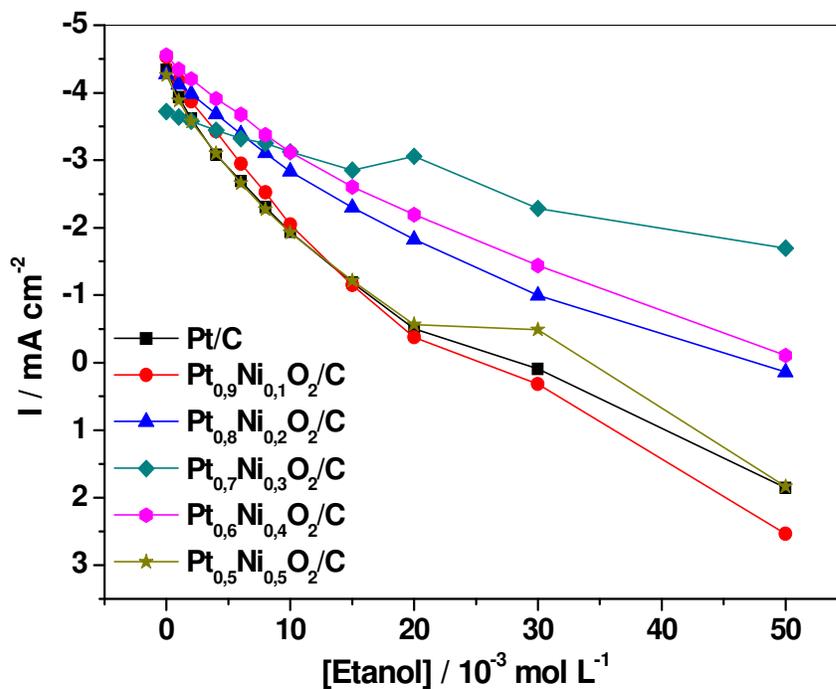


Figura 30: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-NiO_x/C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T = 25 °C, 1200 rpm e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

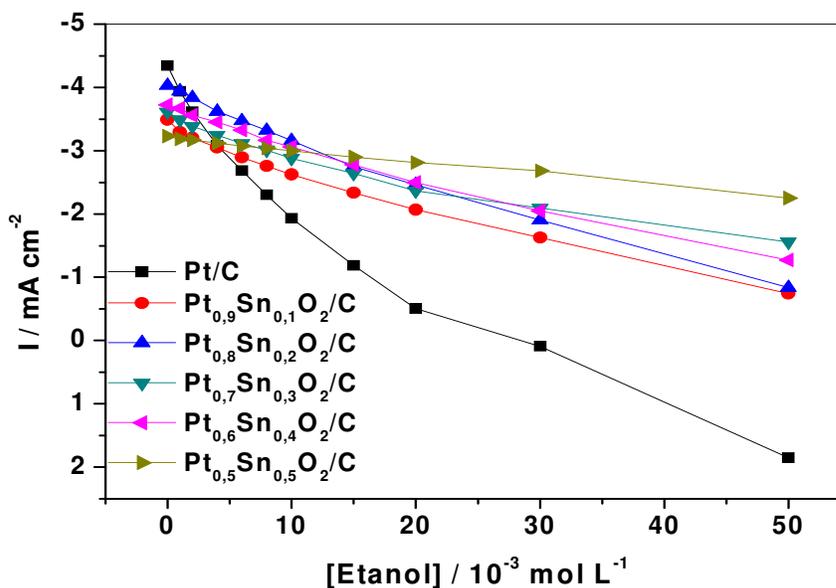


Figura 31: Decaimento de corrente para a RRO nos eletrodos Pt-SnO₂/C em função da concentração de etanol em potencial fixo de 0,65 V vs ERH em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T = 25 °C, 1200 rpm and $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Resultados e Discussão

A figura 32 mostra os voltamogramas de varredura linear obtidos durante a varredura catódica para os catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{O}_x/\text{C}$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ e Sn em solução de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Os valores de correntes foram normalizados pela área superficial obtida pela integralização dos picos de adsorção de hidrogênio em solução de eletrólito de suporte puro.

O processo de oxidação do etanol começa em valores mais elevados de potencial nos catalisadores binários, em comparação ao catalisador Pt/C. Iwasita *et al.* [85] propuseram que durante a varredura catódica a dessorção de espécies de $\text{OH}_{(\text{ads})}$ e água devem ocorrer, de modo que os sítios para a adsorção do álcool e subsequente oxidação durante o processo de varredura catódica estejam disponíveis. O fato de que o processo de oxidação do etanol começa em valores de potenciais mais altos indica que espécies de $\text{OH}_{(\text{ads})}$ e água podem ser mais facilmente removidas da superfície do eletrodo binário, comparado com os eletrodos de Pt/C.

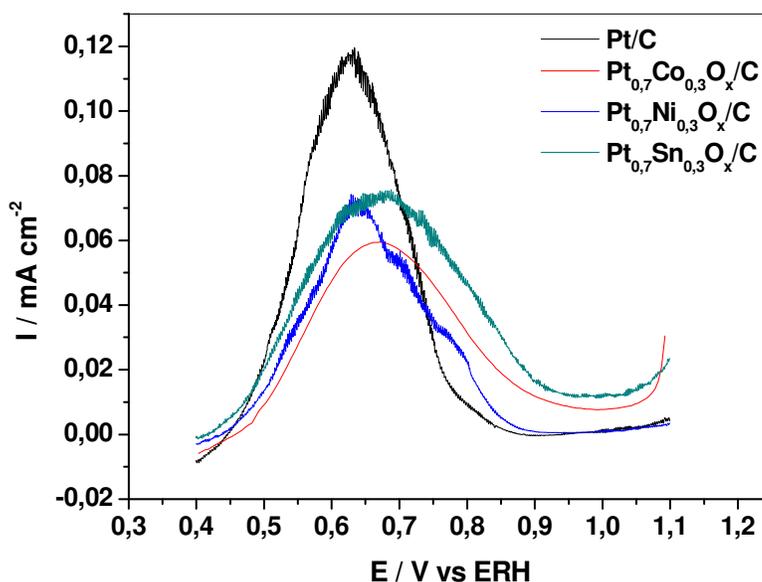


Figura 32: Voltametria linear obtida a 1200 rpm e 5 mVs^{-1} em $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ na presença de $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ para os eletrodos Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C, Pt-SnO₂/C e Pt/C com 40% de metal.

Resultados e Discussão

Entretanto, o catalisador Pt/C apresenta um pico de corrente mais elevado em 0,65 V vs ERH, enquanto que os outros catalisadores apresentam quase o mesmo valor de pico de corrente. Esse comportamento indica que o eletrodo de Pt/C é o mais efetivo para a oxidação do etanol. Portanto, pode-se concluir que o catalisador mais ativo para a oxidação do etanol durante a varredura catódica é o menos tolerante a presença do etanol durante a RRO. O mecanismo responsável por esse comportamento pode ser muito complexo, pois muitas espécies competem para a ocupação dos sítios ativos na superfície do eletrodo. As moléculas de água devem adsorver diretamente na superfície do eletrodo e também pode gerar espécies $\text{OH}_{(\text{ads})}$. Na presença da molécula de álcool ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), essas moléculas podem ser adsorvidas na superfície do eletrodo gerando outras espécies como $\text{CO}_{(\text{ads})}$ e $\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ads})}$ durante o processo de oxidação.

Todas essas espécies necessariamente competem com as moléculas de O_2 e inibem a RRO. A força de adsorção de cada espécie deve depender da estrutura eletrônica do catalisador. Entretanto, nesse caso, nenhuma alteração nos parâmetros de rede da Pt foram observados sobre a inclusão de Co, Sn ou Ni. Por este motivo, nenhuma alteração da estrutura eletrônica é esperada, uma vez que não há a formação de liga de Pt. A presença de óxidos na vizinhança das partículas de Pt deve ser o responsável pelo comportamento observado. A superfície do óxido pode estar recoberta por espécies $\text{OH}_{(\text{ads})}$, as quais podem influenciar as propriedades de adsorção das partículas de Pt que estão em contato com eles ou podem facilitar a remoção de espécies de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ou $\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ads})}$ pela formação de CO_2 ou CH_3COOH , respectivamente, pelo mecanismo bifuncional.

Jeyabharathi *et. al.* [12] observaram um comportamento similar para o catalisador Pt-SnO₂/C, alta tolerância na presença do metanol quando comparada a Pt pura. Esses autores afirmam que modificações na estrutura local causam inibição da adsorção do metanol e melhora a tolerância ao álcool, mas não há maiores detalhes quanto às mudanças na estrutura

Resultados e Discussão

local. Nossos resultados também apontam para a conclusão de que a presença para a conclusão de que a presença de óxidos causa diminuição na atividade da platina para a oxidação do álcool, o que implica em uma maior tolerância a sua presença. No entanto, uma razão clara para este fato requer estudos mais detalhados, que os argumentos apresentados acima.

3.6 Determinação da área eletroquimicamente ativa por adsorção de CO

Eletrocatalisadores de platinas dispersos como pequenas partículas em suporte com alta de condutividade para uso efetivo são caros. O tamanho das partículas dos metais suportados em carbono é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores na cinética da reação de redução do oxigênio (RRO) e tanto em termos de atividade eletrocatalítica como em aplicação prática dos catalisadores [83]. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho de partícula que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética da RRO em termos de atividade eletrocatalítica [83,86]. A Pt dispersa em carbono (Pt/C) é o catalisador por excelência para os processos de oxidação e redução necessários ao funcionamento de uma célula a combustível alimentada por H_2/O_2 , etanol ou/e metanol desde que estes reagentes apresentem altos níveis de pureza [87]. Catalisadores bimetálicos ou trimetálicos foram empregados para aumentar a atividade catalítica e reduzir o custo [12, 20,26,88].

Controvérsias são encontradas quanto ao efeito do tamanho das partículas em relação à atividade catalítica. Geniès *et. al.* [89] investigaram o efeito do tamanho de partículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial na atividade eletrocatalítica para a RRO em soluções alcalinas. Utilizando as técnicas de eletrodo de disco rotatório e microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram uma menor atividade catalítica com o decréscimo do tamanho das partículas. Eles relacionaram a atividade catalítica a uma forte

Resultados e Discussão

distância de até 20 nm entre os cristais a atividade específica era máxima. Os estudos mostram que a atividade eletrocatalítica dos materiais de Pt dispersos em carbono para a RRO em soluções ácidas é sensível à estrutura da superfície do metal e que a atividade específica depende do tamanho das partículas de Pt.

Assim sendo, foram realizados experimentos de adsorção de CO para determinar-se a área eletroquimicamente ativa o que permite investigar o efeito da composição sobre a atividade intrínseca dos materiais catalíticos investigados. Cabe ressaltar que a área obtida por este método engloba não apenas o efeito do tamanho das partículas, mas também da aglomeração destas partículas. Os resultados da área eletroquimicamente ativa estão apresentados na tabela 6 e na figuras 33, 34 e 35 e o procedimento para os experimentos estão descritos na parte experimental no item 2.13.

Os resultados indicam que os catalisadores que contem Ni e Sn na composição apresentam as maiores áreas e para os catalisadores com Co os resultados são inferiores e não apresentam grande diferença entre eles. Os valores de área real normalizada também pela massa seguem o mesmo padrão.

Quando comparamos esses resultados com os tamanhos de partículas apresentados, aproximadamente 7 nm para Ni e Co e 4 nm para Sn, podemos observar que os resultados seguem o que Geniès *et. al.* [89] e Watanabe *et. al.* [90] propuseram e a área eletroquimicamente ativa esta de acordo com a literatura, onde os catalisadores bimetálicos de Pt-NiO_x/C possuem maior tamanho de partícula e tem a maior área real superficial. Os catalisadores binários de Pt-SnO₂/C, que foram preparados pelo mesmo método mas com temperatura de calcinação diferentes, apresentaram resultados intermediários entre os catalisadores de Ni e Co, indicando que além do método de preparação a maneira de como esse método é realizado interfere nos resultados de área eletroquimicamente ativa.

Resultados e Discussão

Tabela 6: Área eletroquimicamente ativa dos catalisadores binários e Pt/C determinados por voltametria cíclica na presença de CO

	Área real por CO (cm ²)	Área real cm ² .g _{Pt}
Pt	2,82	0,090
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	5,01	0,154
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	3,2	0,095
Pt _{0,7} Ni _{0,3} O _x	4,14	0,117
Pt _{0,6} Ni _{0,4} O _x	2,61	0,069
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	2,23	0,056
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	1,64	0,051
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	1,52	0,045
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	1,68	0,048
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	1,63	0,043
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	1,68	0,042
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	1,46	0,044
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	4,08	0,113
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	3,24	0,082
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	5,24	0,112
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	3,97	0,079

Resultados e Discussão

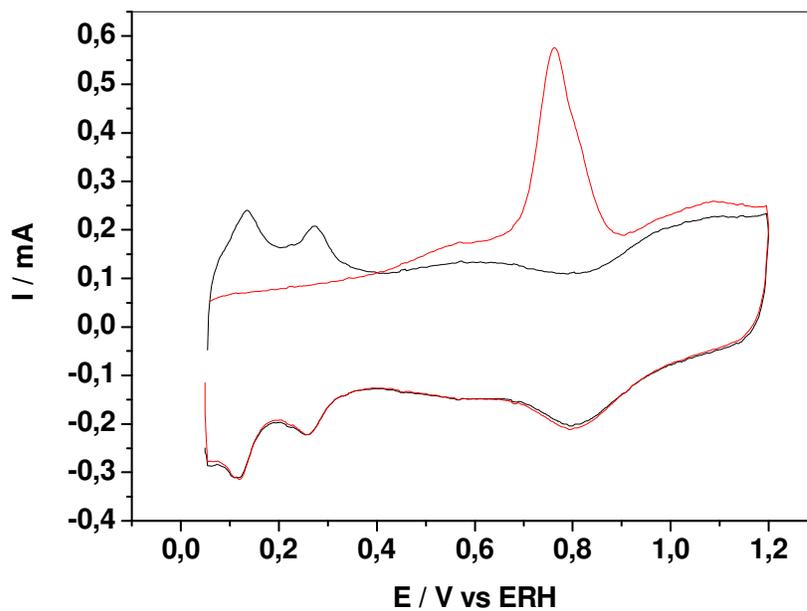


Figura 33: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s^{-1} para o eletrodo, $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_x/\text{C}$ com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ sem CO (—) e com CO (—) na solução.

Resultados e Discussão

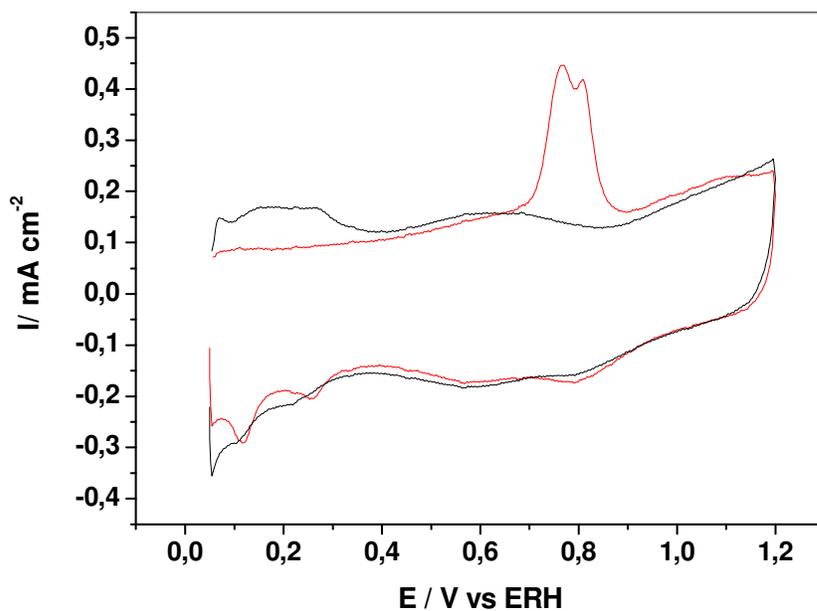


Figura 34: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s^{-1} para o eletrodo, $\text{Pt}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_x/\text{C}$ com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ sem CO (—) e com CO (—) na solução.

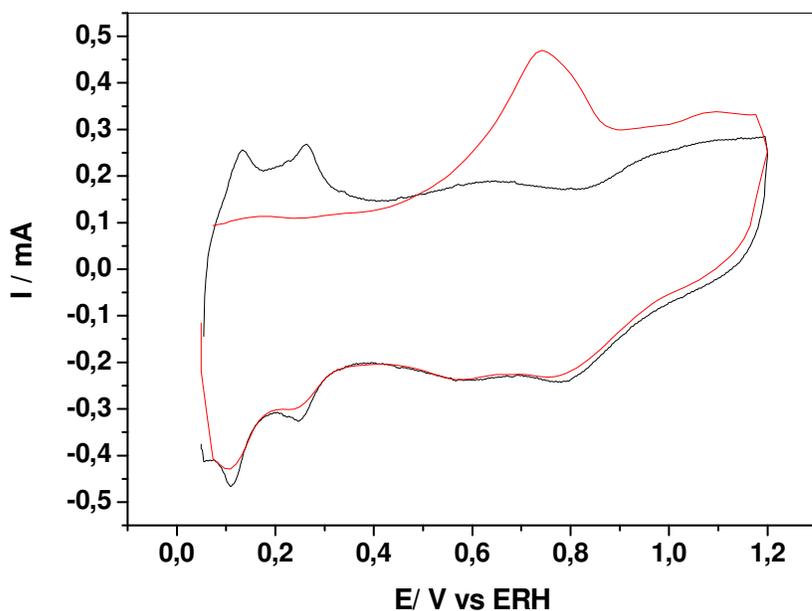


Figura 35: Voltamograma cíclico do catalisador obtido a 50 mV s^{-1} para o eletrodo, $\text{Pt}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2/\text{C}$ com 40% de metal na composição em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ sem CO (—) e com CO (—) na solução.

Resultados e Discussão

3.7 Estudo da reação de redução do oxigênio na presença de etanol com correntes normalizadas pela área eletroquimicamente ativa

As figuras 36, 37 e 38 mostram as curvas de polarização para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C na presença de 30,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de etanol em solução de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, os valores de corrente foram normalizados pela área superficial eletroquimicamente ativa e pela quantidade de platina depositada na superfície do eletrodo de disco.

As curvas de polarização dos eletrodos Pt-NiO_x/C (fig. 36), mostram que alguns eletrocatalisadores binários possuem maior sobrepotencial para a RRO que os eletrocatalisadores de Pt/C na região de controle cinético na presença de etanol. Na região de controle misto entre 0,9 a 0,6 V vs ERH, os eletrocatalisadores contendo Ni quase todos apresentam desempenho superior aos catalisadores de Pt/C. O mesmo comportamento é observado para as outras composições de eletrocatalisadores Pt-CoO_x/C (fig.37) e Pt-SnO₂/C (fig.38), os quais são mais tolerantes ao etanol quando comparado com o eletrodo Pt/C. A principal diferença observada nas figuras 36, 37 e 38 é que as correntes difusionais são bastante distintas uma das outras, devido as diferentes áreas eletroquimicamente ativa dos eletrodos, o que afeta diretamente o desempenho dos eletrocatalisadores. Era esperado que os eletrocatalisadores com maior quantidade de platina apresentassem maior corrente de redução de oxigênio e oxidação do etanol, mas o comportamento não segue uma linearidade, independente do comportamento não linear os eletrocatalisadores apresentam uma alta tolerância ao etanol.

Resultados e Discussão

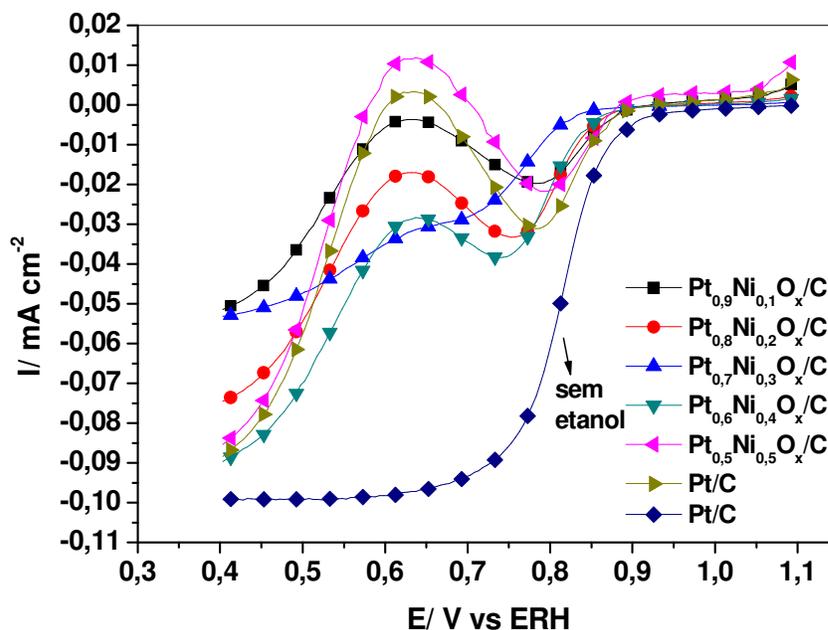


Figura 36: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs⁻¹ em 30,0x10⁻³ mol L⁻¹ de etanol em solução de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-NiO_x/C, com 40% de metal na composição.

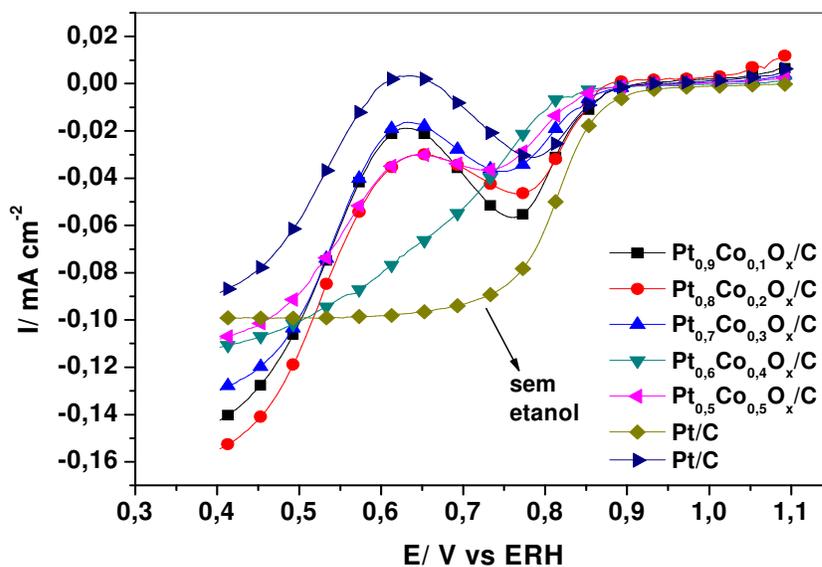


Figura 37: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs⁻¹ em 30,0x10⁻³ mol L⁻¹ de etanol em solução de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-CoO_x/C, com 40% de metal na composição.

Resultados e Discussão

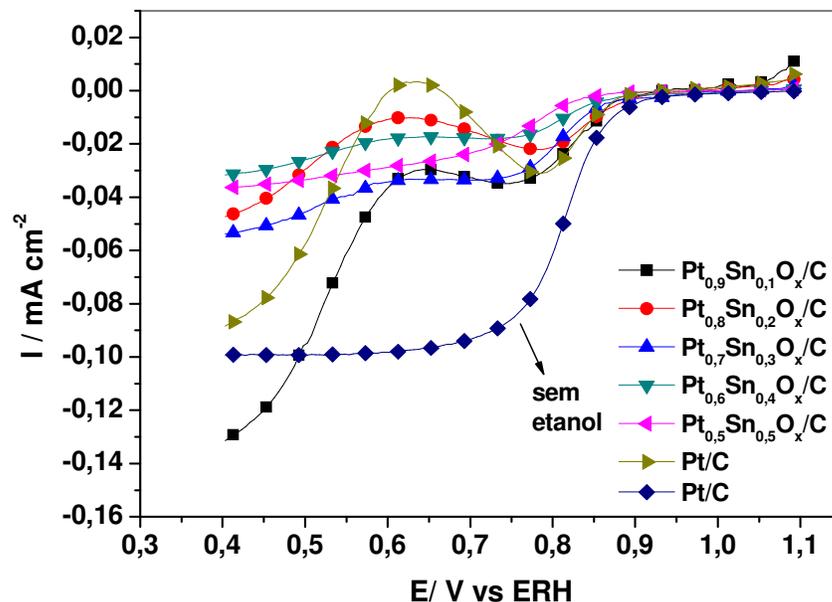


Figura 38: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm com 5 mVs^{-1} em $30,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para a rpm nos eletrocatalisadores de Pt-SnO₂/C, com 40% de metal na composição

As figuras 39, 40 e 41 apresentam os valores de potenciais para a RRO a $-0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ obtidas a partir das curvas de polarização em soluções contendo de 0 a $30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Os valores das medidas de potencial estão situados na região controlada pela cinética antes do início da reação de oxidação do etanol. Os catalisadores Pt_{0,8}Co_{0,2}O_x/C, Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C e Pt_{0,9}Sn_{0,1}O_x/C mostram os menores sobrepotenciais para a RRO na ausência de etanol. O sobrepotencial não apresenta grandes variações com o aumento da concentração de etanol na solução, apresentando uma diferença de aproximadamente 0,02 V na maioria das composições. Essa pequena queda no sobrepotencial mostra que durante a RRO na região controlada por cinética na presença do etanol não interfere de maneira muito acentuada o início da reação de redução do oxigênio.

Os eletrocatalisadores Pt-CoO_x/C tem comportamento similar aos catalisadores de Pt/C, o sobrepotencial não aumenta drasticamente com o aumento da concentração de etanol. O eletrodo Pt_{0,8}Co_{0,2}O_x/C, mostrou o menor aumento de sobrepotencial na presença de alta

Resultados e Discussão

concentração de etanol. Na ausência do etanol esse eletrodo tem o menor sobrepotencial para a RRO. O eletrodo $Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C$ (Fig.40) mostra o mesmo comportamento dos eletrodo Pt/C , mas com um menor sobrepotencial de início da RRO na ausência de etanol. Com o aumento da concentração do etanol na solução o sobrepotencial tem seu valor alterado para potenciais maiores, mesmo assim os valores são mais baixos quando comparado ao eletrodo Pt/C . Os eletrodos $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_x/C$, $Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_x/C$ e $Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_x/C$, têm sobrepotenciais maiores que o eletrodo de Pt/C , entretanto os eletrodos de $Pt-NiO_x/C$ restantes têm valores de sobrepotencial quase constante e maiores que o eletrodo Pt/C , com o aumento de concentração de etanol na solução.

A figura 41 apresenta os eletrocatalisadores contendo Sn, cujo melhor desempenho foi apresentado pelo eletrodo $Pt_{0,9}Sn_{0,1}O_2/C$, que é o mais tolerante na presença de etanol quando comparado a Pt/C . O eletrodo $Pt_{0,8}Sn_{0,2}O_2/C$, por sua vez, apresenta o mesmo sobrepotencial para a RRO que o catalisador Pt/C em todas as concentrações de etanol utilizadas. Os catalisadores $Pt_{0,7}Sn_{0,3}O_2/C$, $Pt_{0,6}Sn_{0,4}O_2/C$ e $Pt_{0,5}Sn_{0,5}O_2/C$ possuem o mesmo comportamento dos outros eletrodos de Sn, mas o seu desempenho foi inferior aos eletrodos Pt/C . Esses catalisadores apresentam sobrepotencial maior na presença de etanol e mostram uma aumento gradual, mas pouco acentuado. De maneira geral, as figuras 39, 40 e 41 mostram que o menor sobrepotencial na ausência de etanol para três eletrodos: $Pt_{0,8}Co_{0,2}O_x/C$, $Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C$ e $Pt_{0,9}Sn_{0,1}O_x/C$.

Os resultados mostram que quando as correntes são normalizadas pela área eletroquimicamente ativa, os eletrocatalisadores binários apresentam desempenho superior aos eletrocatalisadores Pt/C , resultados que estão de acordos com os resultados apresentados com a corrente normalizadas pela área geométrica.

Resultados e Discussão

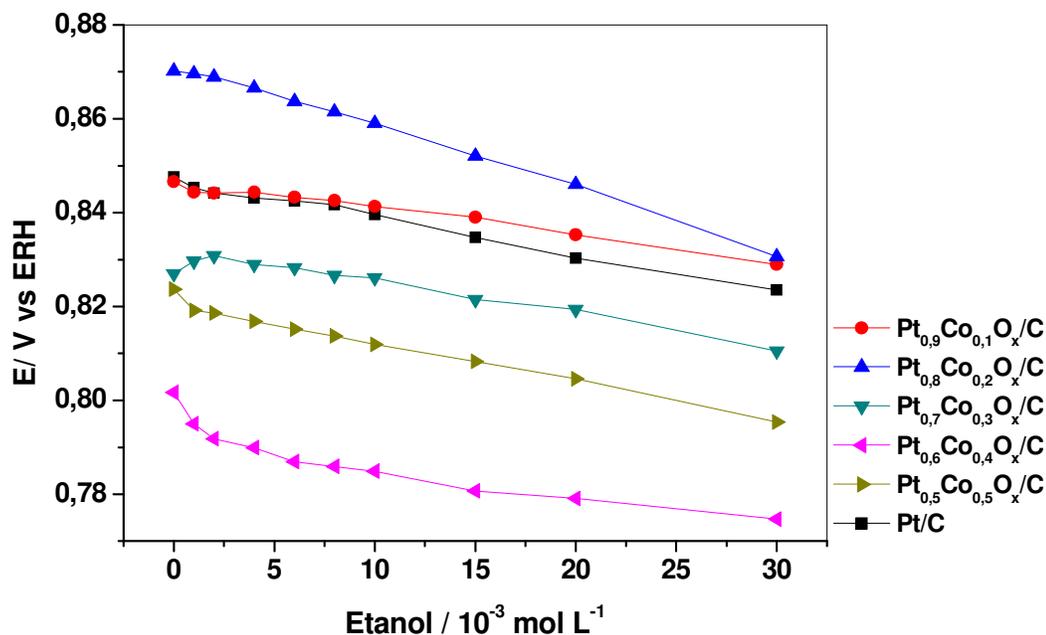


Figura 39: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-CoO_x/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em -0,02 mA cm⁻² em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s⁻¹.

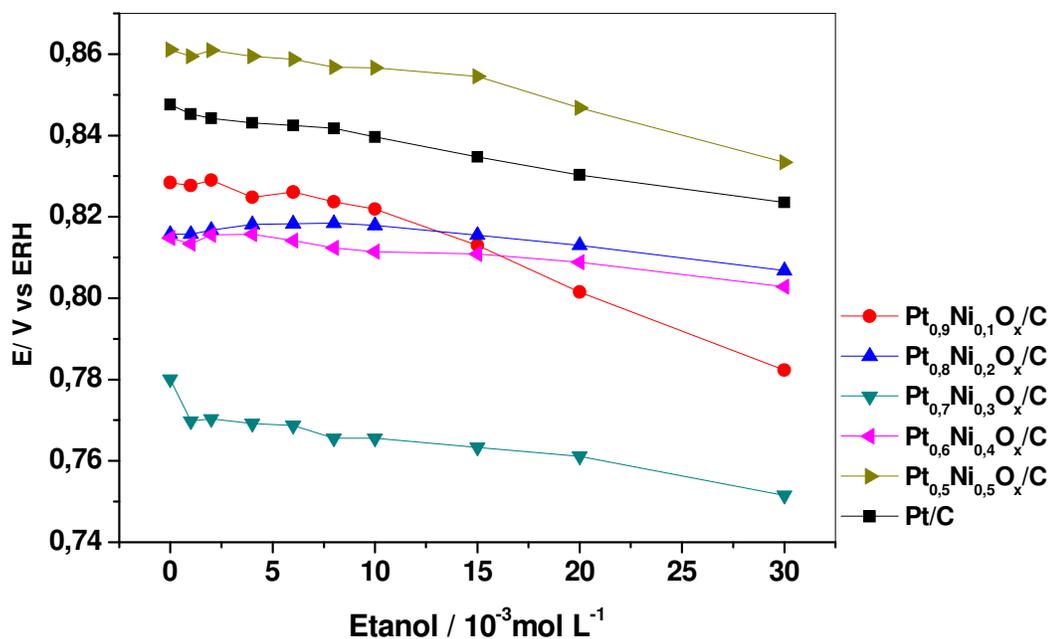


Figura 40: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO_x/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em -0,02 mA cm⁻² em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s⁻¹.

Resultados e Discussão

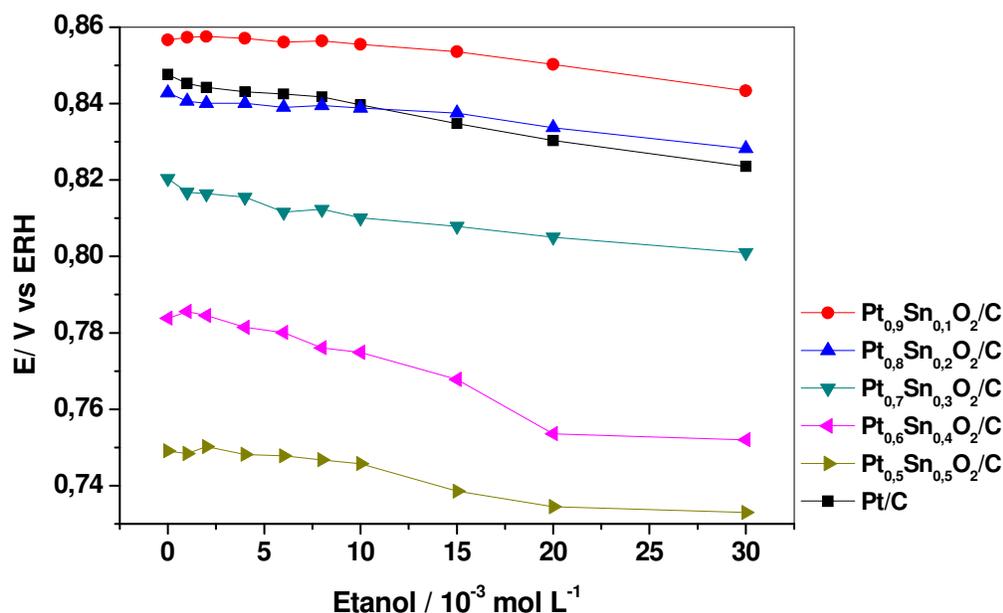


Figura 41: Decaimento de potencial para a RRO nos eletrodos de Pt-NiO_x/C em função da concentração de etanol com uma corrente fixada em -0,02 mA cm⁻² em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, T= 25 °C, 1200 rpm e v= 5 mV s⁻¹.

3.8 Investigação da estabilidade eletrocatalítica dos catalisadores Pt-CoO_x/C, Pt-NiO_x/C e Pt-SnO₂C

Essa etapa do trabalho reporta a atividade eletrocatalítica dos catalisadores Pt-CoO_x/C, Pt-NiO_x/C e Pt-SnO₂C para a RRO na presença e ausência de etanol, com estudos antes e depois de 1500 ciclos voltamétricos (CV) para entender as mudanças que ocorrem na RRO depois que esses ciclos são aplicados. Foram utilizadas várias técnicas para ilustrar o problema de durabilidade dos catalisadores, tais como: DRX, ICP-MS, VC e curvas de polarização. Todas elas realizadas antes e depois dos 1500 ciclos, com exceção do ICP-MS que foi realizada com a solução de eletrólito no final dos ciclos eletroquímicos.

Como pode ser observado nas figuras 42 e 43 os dados de DRX ilustram que os catalisadores de platina possuem características de cubo de face centrada (cfc) antes da realização dos 1500 ciclos voltamétricos. Picos característicos de Co₃O₄ para os catalisadores

Resultados e Discussão

de Pt-CoO_x/C e picos de NiO nos catalisadores Pt-NiO_x/C não podem ser observados nos difratogramas, mas a sua presença não pode ser descartada, pois é possível que esteja presentes em pequena quantidade ou mesmo na sua forma amorfa.

A presença de platina metálica é claramente revelada pelas características dos picos de difração da Pt, como pode ser observado também nas figuras 2, 3 e 4. Os resultados não mostram a formação de solução sólida ou ligas metálicas de PtCo ou PtNi, pois não há diferenças nas posições dos picos cristalográficos. As características dos catalisadores são mantidas depois dos 1500 ciclos eletroquímicos como pode ser observado nos dados de DRX das figuras 42 e 43. Cobalto e níquel metálicos não foram encontrados nos catalisadores, assim os catalisadores necessariamente consistem em uma mistura metálica de Pt, Co e Ni.

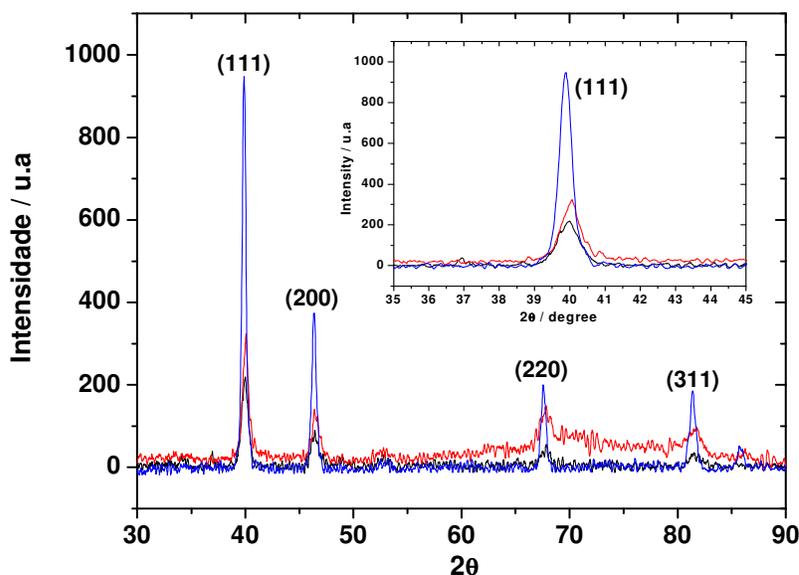


Figura 42: Difratogramas dos eletrocatalisadores depositados nos disco de carbono recém preparados (—)Pt_{0.5}Co_{0.5}O_x/C, (—) Pt_{0.5}Ni_{0.5}O_x/C and (—) Pt/C.

Resultados e Discussão

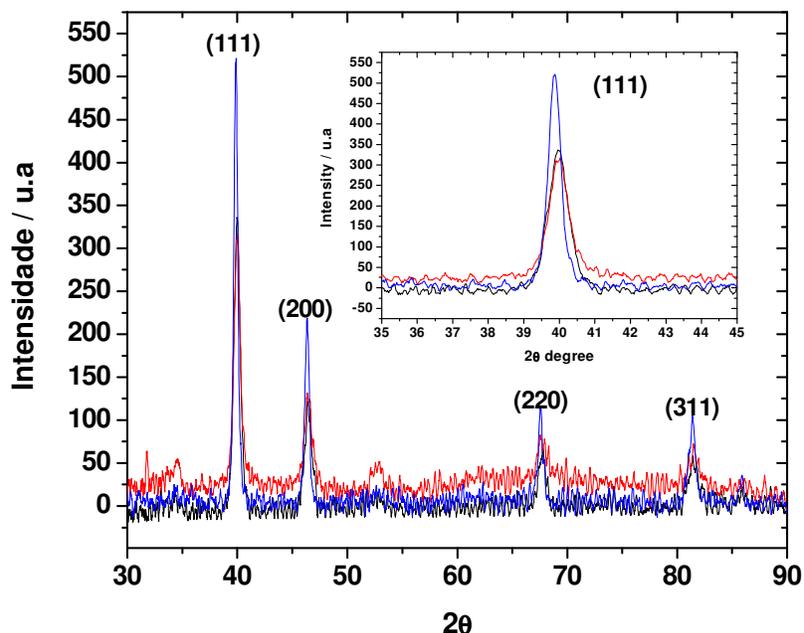


Figura 43: Difratoograma dos eletrocatalisadores depositados nos disco de carbono depois dos 1500 ciclos voltamétricos (—)Pt_{0.5}Co_{0.5}O_x/C, (—) Pt_{0.5}Ni_{0.5}O_x/C and (—) Pt/C.

A diminuição da altura dos picos de Pt sugerem que existe a dissolução de Pt (como Pt²⁺) dissolvidas que apresentam um importante papel na perda da área superficial dos eletrodos de Pt [59-62]. De acordo com R.M. Darling e J. P. Meyers [91] existem dois métodos pelo quais a platina pode ser dissolvida. O primeiro é a dissolução eletroquímica da Pt em Pt²⁺ de acordo com a reação: $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$, e o segundo é pela dissolução química do filme PtO de acordo com $\text{PtO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. Pt²⁺ é assumidamente a única espécie iônica da platina presentes em quantidades significantes. Wang *et. al.* [62] mostraram que o equilíbrio na dissolução da platina é menos dependente do potencial. A concentração de espécies dissolvidas aumentam no intervalos de potenciais de 0,65 a 1,1 V vs ERH e diminui em potenciais maiores que 1,1 V vs ERH, o que pode ser atribuído a formação de espécies que protegem o filme.

A tabela 7 mostra os resultados de análise de EDX, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos dos catalisadores de PtNiO_x/C, PtCoO_x/C, Pt-SnO₂/C e Pt/C antes e após os

Resultados e Discussão

experimentos de VC. As análises de EDX mostram que os catalisadores mostram que estão de acordo com as composições nominais. Os tamanhos de cristalitos para todos os catalisadores mostram que depois de 1500 ciclos eletroquímicos os catalisadores apresentam um aumento no tamanho de cristalitos, mas ainda menores que a Pt/C, que apresentou um aumento no tamanho dos seus cristalitos depois dos ciclos de 36% quando comparado ao valor inicial. Os parâmetros de rede para todos os catalisadores antes e depois dos ciclos eletroquímicos são os mesmos, mostrando que os catalisadores não mudam de estrutura durante a ciclagem. É possível afirmar que o Ni, Co e Sn não entram na estrutura do cristal de platina, mas estudos para mostrar isso de forma mais clara são necessários. É conhecido que a maior causa da queda de desempenho sob condições de trabalho é a perda de atividade catalítica devido à aglomeração de partículas além da perda de platina, rearranjo ou envenenamento da platina [77,92].

Tabela 7: Composição, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos dos catalisadores Pt-CoO_x/C, Pt-NiO_x/C e Pt-SnO₂/C

	Tamanho de cristalitos antes do CV (nm)	Tamanho de cristalitos depois do CV (nm)	Parâmetros de rede antes do CV (nm)	Parâmetros de rede depois do CV (nm)	EDX
PtCoO _x /C	7,1	8,4	0.391	0.391	51:49
PtNiO _x /C	6,0	7,7	0.391	0.391	52:48
Pt/C (1:1)	11,0	15,0	0.392	0.392	100:0

As figuras 44, 45, 46 e 47 mostram os ciclos voltamétricos e o último ciclo dos eletrocatalisadores de Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C (fig. 45), Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C (fig. 46), Pt_{0,5}Sn_{0,5}O₂/C (fig. 47) e Pt/C (fig. 48) entre 0,05 e 1,2 V vs ERH em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Para todos os eletrocatalisadores pode-se observar que os voltamogramas cíclicos tiveram comportamento semelhante aos eletrodos de platina policristalina, com picos de adsorção e dessorção de hidrogênio bem definidos, não foi possível observar picos referentes aos metais de transição utilizados nesse estudo. Esse comportamento é semelhante para todas as composições estudadas.

Resultados e Discussão

Esses voltamogramas mostram que a região de adsorção e de dessorção de hidrogênio entre 0,05 a 0,4 V vs ERH são bem definidos e mesmo depois dos 1500 ciclos não apresentam grandes diferenças na posição dos picos. Entre 0,4 e 0,6 V vs ERH, não há reações eletroquímicas significantes, o intervalo é dominado pela capacitância da dupla camada sendo similar para todas as composições estudadas durante os ciclos eletroquímicos. Acima de 0,6 V vs ERH, a platina é oxidada e é bastante estável em potencias mais elevados devido a camada protetora de óxido[91]. O potencial de 0,6 V vs ERH interessa nesse trabalho, o qual corresponde ao potencial típico de operação dos catodos de célula a combustível. As transições entre dois potenciais, porém, pode diminuir a estabilidade dos cristalitos de Pt e a concentração de Pt^{2+} em solução pode aumentar em ordens de magnitude [59,91].

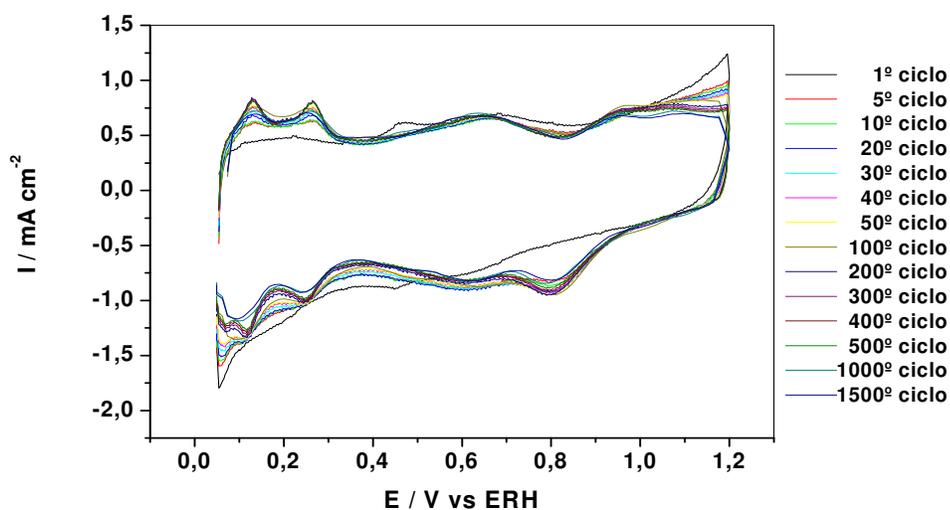


Figura 44: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador $Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C$ entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Resultados e Discussão

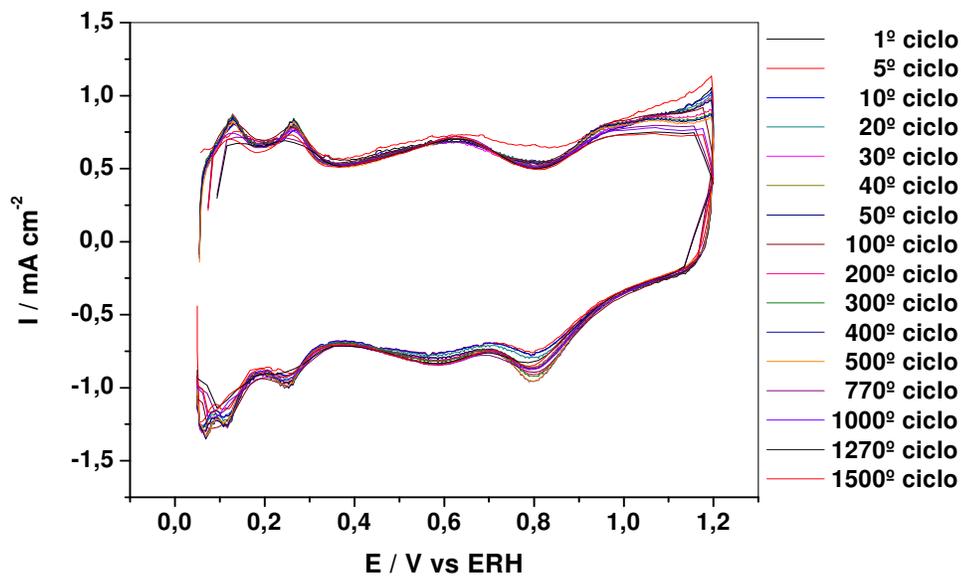


Figura 45: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt_{0.5}Ni_{0.5}O_x/C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

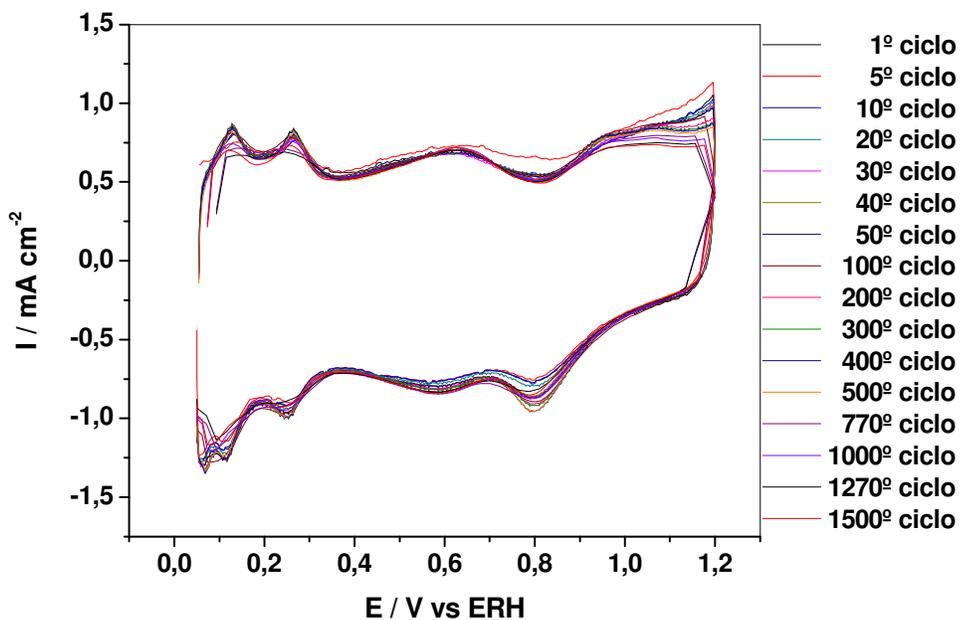


Figura 46: 1500 voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador Pt_{0.5}Sn_{0.5}O_x/C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com 50 mV.s⁻¹ em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Resultados e Discussão

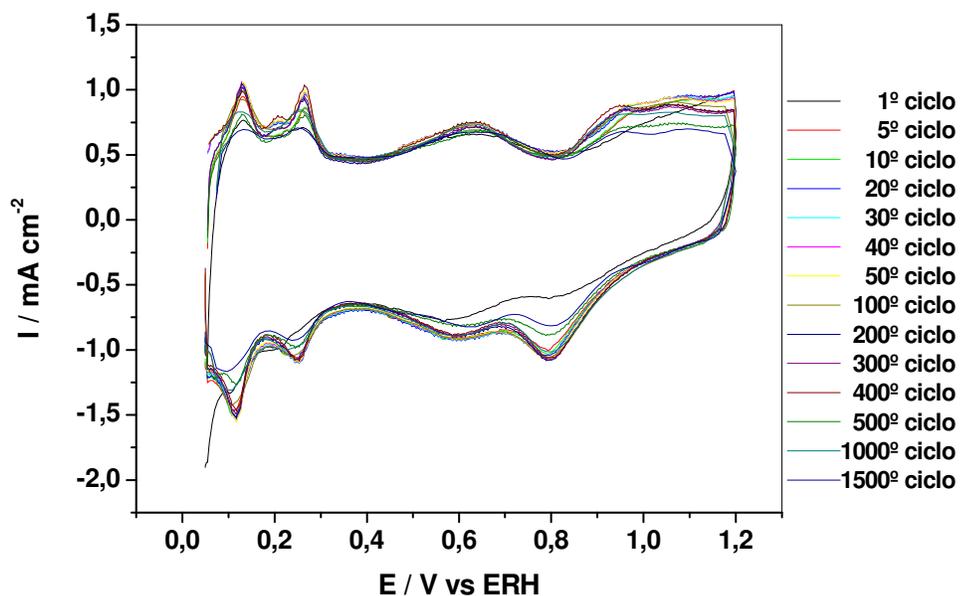


Figura 47: 1500 voltamogramas cíclicos do electrocatalisador Pt/C entre 0,05 a 1,2 V vs ERH com $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Experimentos de ICP-MS da solução de eletrólito de suporte utilizadas nas ciclagens eletroquímicas foram realizados, para determinar a quantidade de metal dissolvido durante os experimentos e comparar os resultados com os dados de DRX. Os resultados estão apresentados na tabela 8.

Resultados e Discussão

Tabela 8: Quantidade de metal dissolvido na solução durante os 1500 ciclos voltamétricos de 0,05 a 1,2 v vs ERH dos catalisadores Pt-NiO_x/C, Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C em 12 mL de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄

	Pt (ppb)	Ni (ppb)
Pt _{0,9} Ni _{0,1} O _x	35,4	306,6
Pt _{0,8} Ni _{0,2} O _x	36,8	599,4
Pt _{0,7} Ni _{0,3} O _x	30,8	1269,6
Pt _{0,6} Ni _{0,4} O _x	16,8	1808,7
Pt _{0,5} Ni _{0,5} O _x	13,5	2291,0
	Pt (ppb)	Co (ppb)
Pt _{0,9} Co _{0,1} O _x	43,8	768,1
Pt _{0,8} Co _{0,2} O _x	33,4	614,3
Pt _{0,7} Co _{0,3} O _x	43,8	886,4
Pt _{0,6} Co _{0,4} O _x	35,0	1758,9
Pt _{0,5} Co _{0,5} O _x	41,3	2495,5
	Pt (ppb)	Sn (ppb)
Pt _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	26,9	309,0
Pt _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	17,5	233,5
Pt _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	21,0	238,5
Pt _{0,6} Sn _{0,4} O ₂	31,9	208,5
Pt _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	35,6	673,4
Pt ₁₀₀	20,6	

A tabela 8 mostra que os metais utilizados nos catalisadores dissolvem-se na solução de eletrólito de suporte durante os 1500 ciclos voltamétricos. A platina é o metal que menos apresentou dissolução para todas as composições estudadas. Nos catalisadores de Pt-NiO_x/C que continham maiores quantidades nominais de Pt a dissolução foi maior. Para os catalisadores Pt-CoO_x/C e Pt-SnO₂/C a dissolução da platina não seguiu o mesmo padrão, mas mesmo assim, os resultados mostram que a Pt é o metal que menos se dissolve na solução do eletrólito de suporte. Os metais Co, Ni e Sn apresentaram altos valores de dissolução, devido aos altos potenciais atingidos nos ciclos eletroquímicos (1,2 V vs ERH). De maneira geral quanto maior a quantidade desses metais nos catalisadores maior é o valor da concentração dos metais em solução.

Um dos problemas apresentados por esses metais de transição é a dissolução em altos potenciais, sendo que isso não é interessante para os catalisadores que são utilizados na RRO pois dessa forma perdem suas propriedades por apresentar mudanças na estrutura física e na

Resultados e Discussão

relação molar entre os metais do catalisador. A atividade dos eletrocatalisadores que usam Pt está apoiado em fatores eletrônicos e geométricos; mudanças na estrutura, na superfície e a dissolução de componentes podem alterar o desempenho dos catalisadores [40,51,91].

Os resultados de DRX mostram que os catalisadores utilizados nesse trabalho, possuem uma mistura de platina metálica e de óxidos dos metais de transição, não apresentando formação de ligas metálicas que poderiam evitar a dissolução dos metais. Sendo assim, era esperado que os metais se dissolvessem na solução do eletrólito de suporte. Os dados de DRX mostram que após os 1500 ciclos voltamétricos há uma diminuição na intensidade dos picos, mas não há mudança na estrutura conforme mostram os dados da tabela 7. Pode-se dizer que a menor intensidade dos picos de DRX depois dos ciclos eletroquímicos, se deve a menor quantidade de material na superfície do eletrodo.

Experimentos de *stripping* de CO foram realizados antes e depois dos ciclos eletroquímicos para todos os eletrodos investigados na tentativa de ilustrar melhor o problema apresentado da dissolução dos metais. Os resultados na figura 49 mostram uma queda da área eletroquimicamente ativa. Para o eletrocatalisador Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C a área eletroquimicamente ativa é quase a mesma após os 1500 ciclos; no eletrocatalisador Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C, embora tenha maior área eletroquimicamente ativa que o Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C, apresentou a maior diminuição da área eletroquimicamente ativa (27%), também devido a maior facilidade de dissolução de Ni em meio ácido.

Resultados e Discussão

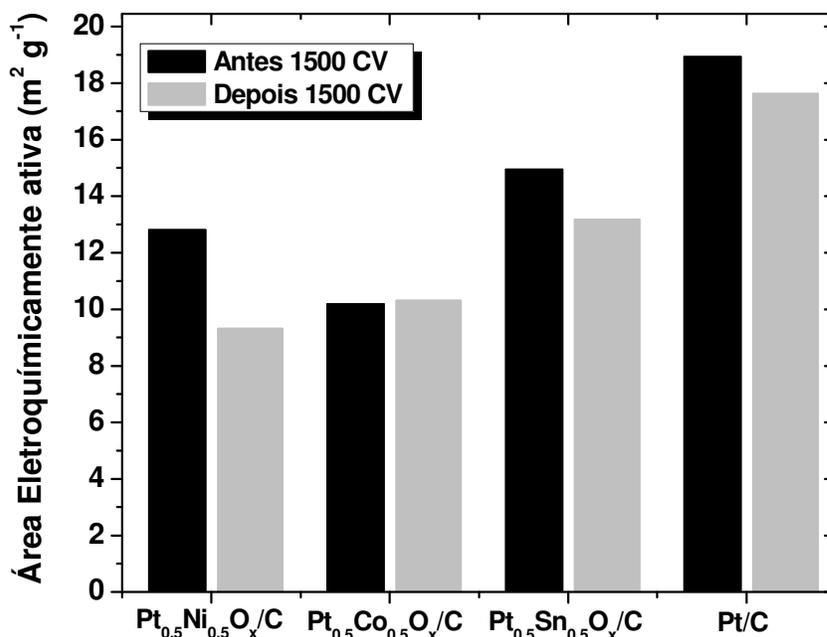


Figura 48: Valores da área eletroquimicamente ativa antes e depois dos 1500 ciclos voltamétricos entre 0,05V a 1,2V vs ERH a 50 mVs⁻¹ em eletrólito de suporte 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

O catalisador Pt/C apresentou a maior área eletroquímica ativa de todos os electrocatalisadores estudados e apresentou uma redução da área eletroquímica pouco pronunciada (7%) após os 1500 ciclos electroquímicos. Mas, além da perda de metal, acontece a reestruturação do catalisador durante a realização dos ciclos electroquímicos e os sítios electroquímicos que não estavam disponíveis para adsorção de moléculas ficam expostos compensando a perda de material para a solução, mantendo a atividade electrocatalítica aceitável.

As figuras 50, 51 e 52 mostram as curvas de polarização para os electrocatalisadores Pt_{0,5}Co_{0,5}O_x/C (fig. 50), Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_x/C (fig. 51) e Pt_{0,5}Sn_{0,5}O₂/C (fig. 52). Os experimentos também foram conduzidos na presença de 30,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de CH₃CH₂OH para comparar a tolerância ao etanol antes e depois dos 1500 ciclos voltamétricos. Um breve resumo dos

Resultados e Discussão

resultados mostra que os catalisadores apresentam um deslocamento de potencial para o início da RRO na ausência de etanol depois dos 1500 ciclos. Quando a molécula de etanol está presente as curvas de polarização após os ciclos eletroquímicos apresentam uma diferença bastante acentuada de comportamento, onde a oxidação do etanol é bastante inibida quando comparada com as curvas de polarização realizadas com o eletrodo novo. Isso pode caracterizar uma mudança na estrutura da superfície do eletrodo embora os resultados de DRX mostrem que não houve mudança nos parâmetros rede. O aumento do tamanho das partículas pode ter aproximado as partículas metálicas e ser responsável pelo aumento na tolerância ao etanol.

As curvas de polarização antes dos ciclos eletroquímicos exibem um comportamento típico para a RRO na ausência de etanol. A RRO começa em aproximadamente 0,90 V vs ERH e a região de controle cinético e difusional na faixa de potencial entre 0,90 a 0,60 V vs ERH. A região controlada por difusão pode ser vista em torno de 0,6-0,4 V vs ERH e exibe um comportamento típico de catalisadores de platina em meio ácido.

Para os catalisadores binários as curvas de polarização depois dos ciclos eletroquímicos, sem etanol (▼), mostram um deslocamento de potencial para potenciais mais elevados na região controlada por cinética, numa faixa de potencial entre 0,80 a 0,60 V vs ERH. O início da RRO ocorre em aproximadamente 0,80 V vs ERH. Na presença de etanol as curvas de polarização antes dos ciclos eletroquímicos (▲) têm um comportamento completamente diferente em relação às curvas de polarização do eletrodo após os ciclos eletroquímicos (▲), ou seja, a RRO tem início em sobrepotenciais no intervalo de 0,90 a 0,60 V e com a presença de etanol há também a reação de oxidação na região controlada por difusão. A corrente final das curvas de polarização são as mesmas, independente da idade do eletrodo.

Resultados e Discussão

O comportamento das curvas de polarização é o esperado, desde que os ciclos eletroquímicos promovam mudanças na estrutura dos catalisadores. A menor atividade dos eletrodos binários para a oxidação do etanol, depois dos ciclos eletroquímicos se deve a uma reestruturação do catalisador que impede a adsorção do álcool na superfície.

O gráfico da figura 49 mostra claramente que de área eletroquimicamente ativa diminui significativamente no final dos ciclos de voltametria cíclica e, portanto, afetam diretamente o desempenho dos catalisadores para RRO, mesmo na presença de etanol. As curvas de polarização para a RRO com etanol depois dos ciclos eletroquímicos mostram que existe uma competição pelos sítios ativos para a reação de oxidação do etanol e a RRO. A adição do segundo metal em catalisadores, mesmo na forma de óxido, auxilia na produção de catalisadores mais tolerantes ao etanol. Assim, a durabilidade e o desempenho da DEFC com eletrocatalisadores binários revelam-se bastante interessante.

Resultados e Discussão

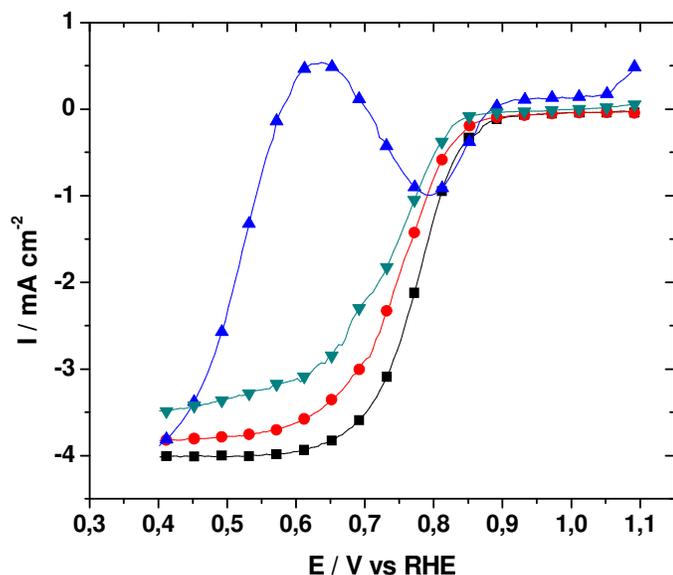


Figura 49: Curvas de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▼).

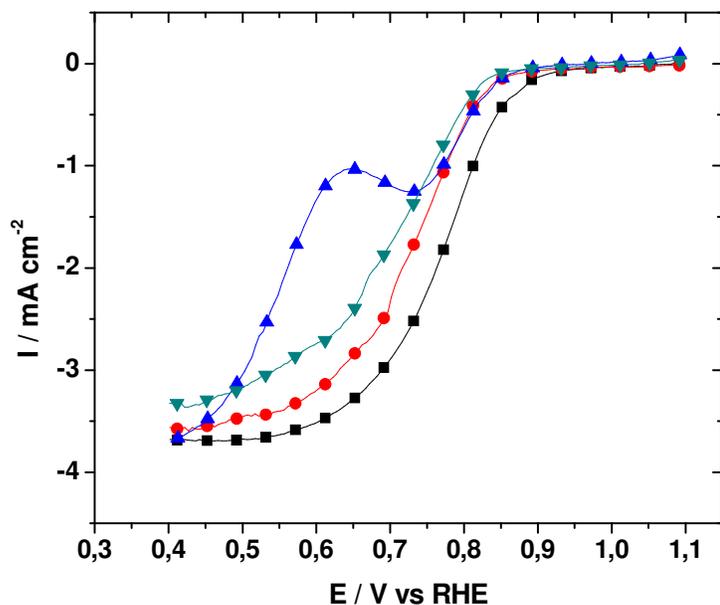


Figura 50: Curva de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_x/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▼).

Resultados e Discussão

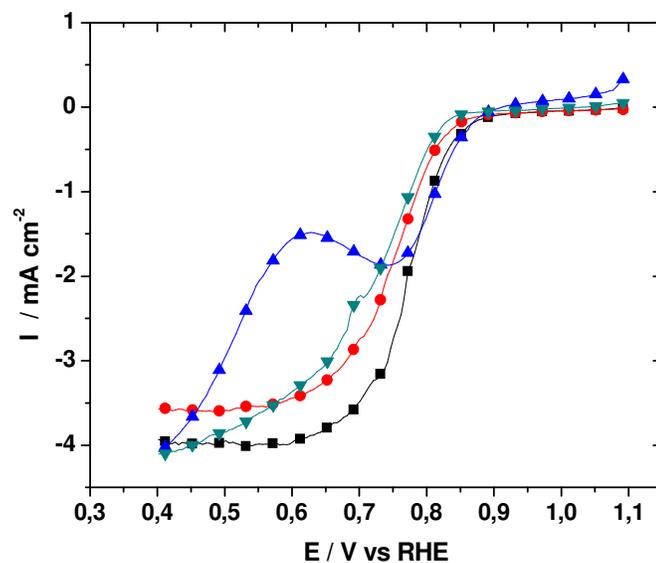


Figura 51: Curva de polarização obtida a 1200 rpm a 5 mV s^{-1} para a RRO em eletrodos $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2/\text{C}$ em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ com $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em. Curva de polarização antes dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (■), depois dos ciclos voltamétricos na ausência de etanol (●), antes dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▲) e depois dos ciclos voltamétricos na presença de etanol (▼).

Capítulo IV

4- Conclusões

Os eletrocatalisadores preparados pelo método de decomposição de precursores poliméricos apresentaram boa atividade catalítica para a RRO e as composições $Pt_{0,9}Co_{0,1}O_x/C$, $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_x/C$ e $Pt_{0,8}Sn_{0,2}O_2/C$ foram os mais ativos. Os catalisadores possuem tamanhos de cristalitos na ordem de 8 nm e tamanhos de cristas na ordem de 7 nm, e não há formação de ligas metálicas segundo os dados de DRX. Os resultados de EDX estão muito próximos do nominal.

Os coeficientes de Tafel ficaram entre 60 e 120 $mV\ dec^{-1}$ para todos os catalisadores, apresentando pequenos deslocamentos de potencial nos coeficientes angulares. Os gráficos de Koutecky-Levich mostram boa linearidade e paralelismo, apresentando número de elétrons da reação compatível com um processo ocorrendo via 4 elétrons. Também verificou-se que não há mudanças no mecanismo reacional com a composição.

Os eletrocatalisadores preparados mostraram que a presença de metais de transição, Ni e Co, e também de Sn inibem a reação de oxidação do etanol durante a reação de redução de oxigênio, mesmo em altas concentrações de etanol. Uma característica apresentada pelos eletrocatalisadores é que os que possuem boa atividade catalítica para a RRO são mais facilmente contaminados e a atividade catalítica diminui muito com a presença de etanol na solução

A atividade catalítica específica dos eletrocatalisadores $Pt-CoO_x/C$, $PtNiO_x/C$ e $Pt-SnO_2/C$ são maiores que a atividade dos eletrodos de Pt/C . Nos estudos de ciclagem eletroquímica pode-se observar que a atividade não sofre um decréscimo muito grande depois

Conclusões

dos 1500 ciclos. Quando os valores de corrente foram normalizados pela área eletroquimicamente ativa, os estudos de tolerância ao etano mostraram que os resultados foram os mesmos quando comparados aos resultados obtidos quando as correntes foram normalizadas pela área geométrica. Os eletrocatalisadores binários apresentaram maior tolerância ao etanol nos dois casos e na região de potenciais em que a RRO é controlada apenas pela cinética, a tolerância ao etanol foi ainda mais evidente.

Os testes de ciclagem voltamétrica mostraram que os eletrocatalisadores não apresentam mudanças na sua estrutura física e nenhuma alteração nos parâmetros de rede foi encontrada. No entanto há um aumento do tamanho de cristalito, que pode ser atribuído a dissolução e deposição subsequente da platina sobre as partículas existentes. A atividade catalítica não sofreu diminuição acentuada, conforme pode ser observado nos gráficos dos ciclos eletroquímicos e dos valores de atividade eletrocatalítica específica. Os resultados de ICP-MS mostraram uma grande dissolução dos metais, principalmente os metais de transição, o que evidencia mudanças na superfície do eletrodo, onde novos sítios ativos ficam expostos a solução do eletrólito de suporte, mantendo assim a atividade eletrocatalítica satisfatória.

Os experimentos de reação de redução do oxigênio na ausência e presença do etanol, antes e depois dos ciclos eletroquímicos, apresentam um aumento na tolerância ao etanol durante a RRO depois dos 1500 ciclos eletroquímicos. Na ausência do etanol há um pequeno aumento de sobrepotencial para valores menos positivos.

Capítulo V

5- Futuros Estudos

Aumentar a durabilidade da célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) é o desafio principal e o foco crescente de atenção da pesquisa. Até agora há uma diferença entre o ideal e a realidade da tecnologia da PEMFC. Para melhorar a durabilidade e o tempo de vida da PEMFC, é necessária uma compreensão melhor dos tipos de falhas e de estratégias para atenuar os desgastes dos componentes.

O Teste de Acelerado de Vida (TAV) é uma ferramenta valiosa para reduzir o tempo das experiências nas avaliações do tempo de vida e na análise da degradação. Em um TAV, fatores diferentes de degradação são aplicados na PEMFC, para determinar a durabilidade da célula ou de um componente particular. A queda do desempenho e o nível do dano causado sob as condições de trabalho específicas são examinadas durante e após o TAV, para explicar o provável mecanismo de degradação dos componentes da célula.

A preparação de eletrocatalisadores eficientes, para estudar do comportamento dos catalisadores plurimetálicos de Pt-M/C (M=Ni, Co, Fe, Cu, Sn, Ce e Cr), obtidas por decomposição térmicas de precursores poliméricos aplicando modificações que visam melhorar a distribuição, tamanho e ancoragem das partículas no substrato de carbono.

Modificação no método dos precursores poliméricos:

- Tratamento químico do carbono, visando à obtenção de um substrato com maior área superficial e que aumente a força da ancoragem dos metais de interesse evitando perdas dos metais para a solução durante a operação da célula a combustível em longos períodos de operação.

Futuros Estudos

- Aumentar a eficiência de agitação depois da mistura das resinas precursoras, na tentativa de aumentar a dispersão dos metais no carbono, utilizando agitação magnética por longos períodos de tempo.
- Utilizar fornos tubulares que permitam utilizar suportes maiores para aumentar a área de contato com diferentes atmosferas. Esses fornos evitam a presença de outros gases no seu interior. Pretende-se com isso facilitar a formação de ligas metálicas que até o momento não foi possível com fornos convencionais na presença de ar como atmosfera.

Os eletrodos serão caracterizados fisicamente antes e depois dos testes através de MET, IV, EDX, DRX, XPS, XAS, BET, TG-MS e eletroquimicamente por voltametria cíclica, cronopotenciometria, cronoamperometria e voltametria linear podendo mostrar qual catalisador apresenta melhores condições para a oxidação do etanol, redução do oxigênio e a queda da atividade catalítica com a repetição de vários ciclos. Os eletrocatalisadores serão aplicados no ânodo e no cátodo tanto em experimentos de meia célula como em células a combustível de etanol direto (DEFC) durante testes acelerados de vida (TAV) em função das condições de funcionamento, tais como inanição do combustível, temperatura, ciclos de cargas, umidade relativa, na tentativa de ilustrar o processo de degradação e propor mudanças na preparação dos catalisadores para diminuir a degradação da PEMFC, proporcionando a manutenção do desempenho por um período maior de tempo. Será avaliada a degradação dos eletrocatalisadores, membranas, suporte de carbono e do MEA. Dessa forma pretende-se observar se as mudanças propostas no método de preparação foram eficientes para aumentar o desempenho e a durabilidade dos componentes da célula a combustível.

Capítulo VI

6- Referências

- [1] H. Mercedes Villullas, E. A. Ticianelli, E. R. González. Células a Combustível : Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis Química Nova na Escola, v.15, p.28-34, 2002.
- [2] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, X. J. Boncella, J. E. McGrath, O M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. Chem. Rev. v. 107, p. 3904-3951, 2007.
- [3] E. A. Ticianelli, G. A. Camara, L. G. R. A. Santos. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. Química Nova, v.28, p. 664-669, 2005.
- [4] B. C. H. Steele, A. Heinzel. Materials for fuel-cell Technologies. Nature, v.414, p345-352, 2001.
- [5] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry volume 2". Plenum Publishing Corporation, New York, 1973.
- [6] H. Wendt, M. Linardi, E. Aricó. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. Quím. Nova, v.25, nº3, p-470-476, 2002.
- [7] X. Ren, P Zelenay, S Thomas, J. Davey e S. Gottesfeld. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. J. Power Sources, v.86, p.111-116, 2000.
- [8] K. Ramya, K. S. Dhathathreyan. Direct methanol fuel cells: determination of fuel crossover in a polymer electrolyte membrane. J. Electroanal. Chem. v.542, p.109-115, 2003.
- [9] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. J. Power Sources, v.145, p-266-271, 2006.
- [10] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin. Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. Electrochim. Acta, v.49, p-1045-1055, 2004.
- [11] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Deline, C. Coutanceau, J. M. Léger. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) J. Power Sources v.105, p-283-296, 2002.

Referências

- [12] C. Jeyabharathi, P. Venkateshkumar, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani. Platinum–tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant oxygen-reduction activity. *Electrochim. Acta*, v. 54, p-448-454, 2008.
- [13] H. Yang, C. Coutanceau, J-M. Léger, N. Alonso-Vante, C. Lam. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.*, v.576, p. 305-313, 2005.
- [14] E. Antolini, J. R. C. Salgado, A. M. dos Santos, E. R. Gonzalez. Carbon-Supported Pt-Ni Alloys Prepared by the Borohydride Method as Electrocatalysts for DMFCs. *Electrochem. and Solid-State Letters*, v.8, nº 4, p.A226-A230, 2005.
- [15] F. J. Rodríguez Varela, O. Savadogo. Ethanol-tolerant Pt-alloy cathodes for direct ethanol fuel cell (DEFC) applications. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, v.4, p.17-24, 2009.
- [16] O. Savadogo, F. J. Rodríguez Varela. Palladium-alloy catalysts as ethanol tolerant cathodes for direct alcohol fuel cell applications. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, v.11, p. 69-74, 2008.
- [17] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, J. Zhang. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int. J. of Hydrogen Energy*. v.34, p.388-404, 2009.
- [18] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation. *J. Power Sources*, v. 158, p.446-454, 2006.
- [19] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, 1966.
- [20] E. Antolini, J. R.C. Salgado, E. R. Gonzalez. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *J. Power Sources*, v.160, p-957-968, 2006.
- [21] Z-Bo Wang, G-P Yin, P-F Shi. Effects of ozone treatment of carbon support on Pt–Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell. *Carbon*, v. 44, p 133-140, 2006.
- [22] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *J. Power Sources*, v.127, p.127-134, 2004.
- [23] J.Wu, X. Zi Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S.Wu, W. Merida. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources*, v.184, p-104-119, 2008.
- [24] E. A. Ticianelli, G. A. Camara e L. G. R. A. Santos. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quím. Nova*, v.28, p.664-669, 2005.

Referências

- [25] S. Durón, R. Rivera-Noriega, P. Nkeng, G. Poillat, O. Solorza-Feria. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. *J. Electroanal. Chemistry*. v.566, p-281–289, 2004.
- [26] Yeager, E. B. Electrocatalysts for O_2 reduction. *Electrochim. Acta*, v.29, p.1527-1537, 1984.
- [27] L. D. Burke, J. K. Casey, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 94, (1990) 931.
- [28] F. H. B. de Lima, “Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de célula a combustível alcalinas”, 2006 (Tese) Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo.
- [29] J.Lipkowski, P.N. Ross. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH, 1998. p.197-242.
- [30] Adzic, R. R. In *Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry*, Proceedings Vol. 92-11; Scherson, D. D., Tryk, D., Daroux, M., Xing, X., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 1992; p 419.
- [31] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies. *J. Phys. Chem.*, v.99(11), p.3411-3415, 1995.
- [32] J. McBreen, S. Mukerjee. *In Situ X-Ray Absorption Studies of a Pt-Ru Electrocatalyst* S. *J. Electrochem. Soc.*, v.142 (10), p.3399-3404, 1995.
- [33] X. Wang, W. Xu, X. Zhou, T. Lu, W. Xing, C. Liu, J. Liao. PtCeOx/C as a novel methanol-tolerant electrocatalyst of oxygen reduction for direct methanol fuel cells. *J Solid State Electrochem*, v.13, p-1449–1453, 2009..
- [34] P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J. L. G. de la Fuente, P. Terreros, M. A. Peña, J. L. García-Fierro. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.77, p.19–28, 2007.
- [35] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe. Role of Electronic Property of Pt and Pt Alloys on Electrocatalytic Reduction of Oxygen. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145(12), p.4185-4188, 1998.
- [36] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Bhem. Oxygen Reduction on $\text{Ru}_{1.92}\text{Mo}_{0.08}\text{SeO}_4$, Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *J. Electrochem., Soc.* v.147, p.2620-2624, 2000.
- [37] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, H. Tributsch. Enhancement of oxygen electroreduction activity via surface modification of carbon supported ruthenium nanoparticles: A new class of electrocatalysts. *J. Electroanalytical Chemistry*, v.578, p.339-344, 2005.
- [38] W. S. Baker, J. J. Pietron, M. E. Teliska, P. J. Bouwman, D. E. Ramaker, K. E. Swider-Lyons. Enhanced Oxygen Reduction Activity in Acid by Tin-Oxide Supported Au Nanoparticle Catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, v.153 (9), p.A1702-A1707, 2006.

Referências

- [39] H. Yang, N. Alonso-Vante, J-M. Lger, C. Lamy. Tailoring. Structure, and Activity of Carbon-Supported Nanosized Pt–Cr Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. *J. Phys. Chem. B.* v.108, nº6, p.1938-1947, 2004.
- [40] J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, v. 141, p. 13-18, 2005.
- [41] T. Lopes, E. Antolini, E.R. Gonzalez. Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.5563-5570, 2008.
- [42] J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V.M. Schmidt. Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution. *Electrochim. Acta*, v.47, p-1983-1988, 2002.
- [43] E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G.Garcia, E.A Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez. Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *J. Applied Electrochemistry*. v.36. p.355-362, 2006.
- [44] M. Neergat, A. K. Shukla e K. S. Gandhi. Platinum-based Alloys as oxygen–reduction Catalysts for Solid–Polymer–Electrolyte Direct Methanol Fuel Cells. *J. App. Electrochemistry*. v.31, p.373-378, 2001.
- [45] L. Wenzhen, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin. Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta*, v.49, p-1045-1055, 2004.
- [46] H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, M. Watanabe. Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported Pt–M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) Alloys Prepared by Nanocapsule Method. *Langmuir*, v.23, p.6438-6445, 2007.
- [47] N.R. Elezović, B.M. Babić, Lj. Gajić-Krstajić, V. Radmilović, N.V. Krstajić, L.J. Vračar. Synthesis, characterization and electrocatalytical behavior of Nb–TiO₂/Pt nanocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3961-3968, 2010.
- [48] X. Wang, W. Xu, X. Zhou, T. Lu, W. Xing, C. Liu, J. Liao. PtCeOx/C as a novel methanol-tolerant electrocatalyst of oxygen reduction for direct methanol fuel cells. *J Solid State Electrochem*, v. 13, p. 1449-1453, 2009.
- [49] H.R. Colón-Mercado, B.N. Popov. Durability study of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells. *Electrochem. Communications*, v.6, p. 795–799, 2004.
- [50] S.C. Thomas, X.M. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay. Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research. *Electrochim. Acta*, v.47, p-3741–3748, 2002.
- [51] V. Gogel, T. Frey, Y.S. Zhu, K.A. Friedrich, L. Jörissen, J. Garche. Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure. *J. Power Sources*, v.127, p.172-180, 2004.

Referências

- [52] Z.B. Wang, G.P. Yin, J. Zhang, Y.C. Sun, P.F. Shi. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt–Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta* v. 51, p.5691, 2006.
- [53] Y.Y. Shao, G.P. Yin, Y.Z. Gao. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources*, v.171, p-558-566, 2007.
- [54] J.Wu, X. Zi Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S.Wu, W. Merida. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources*, v.184, p.104-119, 2008.
- [55] F.H.B. Lima, J.F.R. de Castro, L.G.R.A. Santos, E.A. Ticianelli. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content. *J. Power Sources*, v.190, p-293-300, 2009.
- [56] A. O. Neto, R. R. Dias, M. M. Tusi, M. Linardi, E. V. Spinacé. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *J. Power Sources*, v.166, p-87-91, 2007.
- [57] V.A. Ribeiro, O.V. Correa, A.O. Neto, M. Linardi, E.V. Spinacé. Preparation of PtRuNi/C electrocatalysts by an alcohol-reduction process for electro-oxidation of methanol. *App. Catalysis A: General*, v.372, p.162–166, 2010.
- [58] M. Cai, M. S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M. P. Balogh, Se H. Oh. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *J. Power Sources*, p.160, p.977-986, 2006.
- [59] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* v.152, p. A2256-A2271, 2005.
- [60] J. Péron, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière. The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion[®]-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential. *J. Power Sources*, v.185, p-1209-1217, 2008
- [61] V. A. T. Dam, F. A. de Bruijn. The Stability of PEMFC Electrodes. *J. Electrochem. Society*, v.154, p. B494-B499, 2007.
- [62] X. Wang, R. Kumar, D. J. Myers. Effect of Voltage on Platinum Dissolution. *Electrochem. Solid-State Letters*, v.9, p. A225-A227, 2006.
- [63] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *J. Power Sources*, v.144, p-11-20, 2005.
- [64] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, K. Yasuda. Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly. *J. Power Sources*, v.159, p.461-467, 2006.

Referências

- [65] K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). *J. Power Sources*, v.186, p-261-267, 2009.
- [66] L. Jiang, G. Sun, S. Wang, G. Wang, Q. Xin, Z. Zhou, B. Zhou. Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test. *Electrochem. Communications*, v.7, p.663-668,2005.
- [67] P. Olivi, E. C. Pereira, E. Longo, J. A. Varela e L. O. S. Bulhões. Preparation and Characterization of a Dip-Coated SnO₂ Film for Transparent Electrodes for Transmissive Electrochromic Devices *J. Electrochem. Soc.*,v.140, p.L81-L82, 1993.
- [68] J. Ye, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zou, J. Gu, T. Yu. High catalytic performance and stability of Pt/C using acetic acid functionalized carbon. *J. Power Sources*, v.194, p. 683–689, 2009.
- [69] F.C. Simões, D.M. dos Anjos, F. Vigier, J.-M. L'eger, F. Hahn, C. Coutanceau , E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, A.R. de Andrade, P. Olivi, K.B. Kokoh. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. *J. Power Sources*, v.167, p. 1–10, 2007.
- [70] R.F.B. De Souza, L.S. Parreira, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, E. Teixeira-Neto, M.L. Calegari, E.V. Spinace, A.O. Neto, M.C. Santos. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. *J. Power Sources*, v.195, p. 1589–1593, 2009.
- [71] H.Q. Li, G.Q. Sun, Y. Gaot, Q. Jiang, Z. Jia, Q. Xin. Effect of Reaction Atmosphere on the Electrocatalytic Activities of Pt/C and PtRu/C Obtained in a Polyol Process. *J. Phys. Chem. C*, v.111, p.15192–15200, 2007.
- [72] R.F.B. De Souza, A.E.A. Flausino, D.C. Rascio, R.T.S. Oliveira, E. Teixeira Neto, M.L. Calegari, M.C. Santos. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Appl. Catalysis B: Environmental*, v.91, p.516–523, 2009
- [73] F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.M. Leger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy, K.B. Kokoh. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. *J. Electroanal. Chem.*, v. 628, p. 81–89, 2009.
- [74] A. L. N. Pinheiro, A. Oliveira-Neto, E. C. de Souza, J. Perez, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. Gonzalez. Electrocatalysis on Noble Metal and Noble Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon. *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, v. 6, p.1-8, 2003.
- [75] Z-B Wang, G-P Yin, J. Zhang, Y-C Sun, P-F Shi. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. *J. Power Sources*, v.160, p. 3961-3968, 2006.
- [76] E. Antonili. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *J. Mater. Sci.*, v.38, p.2995, 2003.

Referências

- [77] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich. Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt–Ru Atom Distribution. *Langmuir*, v.16, p.522-529, 2000.
- [78] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods -Fundamentals and applications*. 5.ed., Jhon Wiley & Sons, New York, 1980. Chap.8.
- [79] L.G.R.A. Santos, C.H.F. Oliveira, I.R. Moraes, E.A. Ticianelli. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt–Ni/C prepared by a microemulsion method. *J. Electroanal. Chem.* v.596, p. 141–148, 2006.
- [80] Q. Huang, H. Yang, Y. Tang, T. Lu, D. L. Akins. Carbon-supported Pt–Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochem. Communications*, v.8, p.1220-1224, 2006.
- [81] V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee. Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. B*, v.108, p. 11011-11023, 2004.
- [82] S.Eriksson, U. Nylén, Sergio Rojas, M. Boutonnet. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. A*. v.265, p.207-219, 2004.
- [83] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochim. Acta*, v.45, p-4211-4217, 2000.
- [84] U.A. Paulus, A. Wokaum, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochim. Acta*, v.47, p.3787-3798, 2002.
- [85] T. Iwasita, H. Xia, H.-D. Liess, W. Vielstich. Electrocatalysis of Organic Oxidations: Influence of Water Adsorption on the Rate of Reaction. *J. Phys. Chem. B*, v.101, p.7542-7547, 1997.
- [86] K. Kinoshita. Particle size effects for oxygen reduction on rightly dispersed platinum in acid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, nº 3, p.845-848, 1990.
- [87] J. Perez, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochim. Acta* v. 44, p.1329-1339, 1998.
- [88] J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. *Eclética Química*, v.28, nº.2, p.77-86, 2003.
- [89] L. Geniès, R. Faure, R. Durand. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim. Acta*, v. 44, p.1317-1327, 1998.
- [90] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen *J. Electroanal. Chem.* v.261, p.375-387, 1989.

Referências

[91] R. M. Darling, J.P. Meyers. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. J. Electrochem. Society, v.150, p.A1523-A1527, 2003.

[92] E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita. New mechanistic aspects of methanol oxidation. J. Electroanal. Chem., v.571, p.273-282, 2004.

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](#)