

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcelo Rodrigues Da Silva

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
NANOPARTÍCULAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS PtSb e PtSn**

Bauru

2008

Marcelo Rodrigues Da Silva

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
NANOPARTÍCULAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS PtSn e PtSb**

Trabalho de Dissertação apresentado à
Universidade Estadual Paulista – Curso
de Mestrado, como requisito à obtenção
do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Materiais (POSMAT),
sob a orientação do Professor Doutor
Antonio Carlos Dias Ângelo.

Bauru

2008

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Silva, Marcelo Rodrigues da.
Síntese, caracterização e avaliação
eletroquímica de nanopartículas intermetálicas
ordenadas PtSb e PtSn / Marcelo Rodrigues da
Silva, 2008.

135 f. il.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru,
2008.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCELO RODRIGUES DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 11 dias do mês de julho do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA do(a) Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCELO RODRIGUES DA SILVA, intitulado "SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS INTERMETÁLICAS ORDENADAS $PtSb$ E $PtSn$ ". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO



Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS



Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA

A toda minha família por ter acreditado em meu potencial. Em especial a minha querida mãe Vera e irmã Marisa pelo total apoio concebido no decorrer deste trabalho.

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia”.

Johann Joachim Becher

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Antonio Carlos Dias Ângelo pela orientação, pelo total apoio, companheirismo e colaboração ao longo do desenvolvimento deste trabalho e não podendo deixar de aludir a grande amizade consolidada.

Ao professor Doutor Luiz Henrique Dall'Antonia do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pelo apoio, companheirismo, colaboração e amizade ao longo de toda minha iniciação científica.

Ao professor Doutor Germano Tremiliosi Filho do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) pelos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X (EDX).

Ao professor Doutor Ernesto R. Gonzalez do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) pela utilização do laboratório para ensaios de desempenho com as células unitárias.

Ao Doutor Valdecir A. Paganin do Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) pela imensa colaboração nos ensaios de desempenho com as células unitárias.

Aos excelentes colegas Cássio e Camila do Laboratório de Materiais Super Condutores pelas constantes medidas de Raios – X.

Aos excelentes colegas do Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais, Bruninha, Beatriz, Tatiane, Leticia, Leandro, Elenice, Danilo, Talita, Neide e Oliver pela amizade e aprendizado ao longo destes dois anos.

Ao MCT – Finep pelo apoio financeiro.

O meu muito obrigado.

Bauru, 11 de Junho de 2008.

SILVA, M. R. **Síntese, Caracterização e Avaliação Eletroquímica de Nanopartículas Intermetálicas Ordenadas PtSb e PtSn**. 2008. 135f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

RESUMO

Nos últimos anos a questão energética tem sido o foco principal de grande parte da comunidade científica, onde a mesma se empenha arduamente na busca por soluções alternativas aos sobrecarregados meios convencionais de obtenção de energia elétrica. Neste contexto, as células a combustível surgem como sistemas alternativos na geração de energia elétrica. Tais dispositivos convertem energia química em energia elétrica de forma direta, silenciosa e, principalmente, ecologicamente correta. Dentre os vários tipos de células a combustível, as células PEMFC (Próton Exchange Membrane Fuel Cell) se destacam das demais, pois podem utilizar vários combustíveis em sua configuração, além de operar em baixas temperaturas, sendo ideais para sistemas portáteis, veiculares e estacionários. Neste sentido, o presente trabalho se apresenta de forma a desenvolver materiais com elevada eletroatividade para serem implantados no compartimento anódico destes sistemas. Dentre os inúmeros tipos de materiais que podem ser utilizados nesta configuração de célula, os compostos intermetálicos de fase ordenada surgem como excelente alternativa, pois os mesmos apresentam elevada eletroatividade frente à oxidação de hidrogênio e álcoois de baixo peso molecular. Os compostos intermetálicos nanoparticulados PtSn, PtSb, PtSn/C e PtSb/C e a Pt/C foram sintetizados em baixa temperatura via processo poliol utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, e carbono Vulcan XC-72 como suporte. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por Difração de Raios – X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X (EDX). A técnica DRX mostrou que o produto final é predominantemente composto pelas fases intermetálicas ordenadas, coexistindo uma fase secundária de platina (cfc) nos materiais PtSn/C, PtSb/C e PtSb e uma possível fase de óxido de antimônio no PtSb/C. Imagens obtidas

por MEV em diferentes resoluções mostraram que os materiais PtSn e PtSb apresentam distribuição homogênea formando redes entrelaçadas de micro agregados. Imagens TEM mostraram que os materiais PtSn/C e Pt/C estão distribuídos de forma bastante homogênea, altamente disperso sobre o suporte carbono Vulcan, apresentando um tamanho de partícula de 3.5 nm e 7.8 nm respectivamente. O material PtSb/C apresentou baixa dispersão sobre o suporte, formando regiões com micro agregados de partículas e um tamanho de partícula maior que PtSn/C e Pt/C. A técnica EDX mostrou a eficiência do processo poliol na obtenção dos intermetálicos nanoparticulados na proporção estequiométrica desejada (1:1), visto que os resultados obtidos estão dentro dos limites considerados aceitáveis na metodologia empregada. A atividade eletrocatalítica dos materiais, avaliada por voltametria cíclica em ácido perclórico e metanol, etanol ou etileno glicol, mostraram que os intermetálicos PtSn/C e PtSb/C apresentaram resultados superiores a Pt/C sintetizada pelo mesmo método em algumas condições experimentais. Ensaio de desempenho em células unitárias PEMFC, DMFC e DEFC, utilizando o intermetálico PtSn/C como material anódico, apresentaram valores de densidade de potência superior a Pt/C comercial da E-TEK.

Palavras-chave: Célula a Combustível, Intermetálicos, Poliol, Nanopartículas, Célula Unitária.

Bauru, June 11, 2008.

SILVA, M. R. Synthesis, Characterization and Electrochemistry Evaluation of Ordered Intermetallics Nanoparticles PtSb and PtSn. 2008. 135f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2008.

ABSTRACT

In the last years the energy issue has been the main focus of much of the scientific community, where it strives hard in the search for alternative solutions to overburdened conventional ways of obtaining electric energy. In this context, fuel cells appear as alternative systems in the generation of electric energy. Such devices convert chemical energy into electrical energy in a direct, silent and mostly environmentally correct manner. Among the various configuration of fuel cells, the PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) one stand out from the others as they may fed by different fuels, operate at low temperatures and they are ideal for portable, veiculares and stationary uses. In this perspective, the present work present the results obtained from de search for electrode materials with high electroactivity to be implanted in the anodic compartment of PEMFC. Ordered intermetallics materials emerge as excellent electrode material, alternative to Platinum, and moreover they can be successfully used as methodological tool to understand electrocatalysis process. Furthermore, they exhibited high electroactivity toward the oxidation reaction of hydrogen and low molecular weight alcohols. The nanoparticles intermetallics compounds PtSn, PtSb, PtSn/C and PtSb/C and Pt/C were synthesized at low temperature by polyol process using ethylene glycol as a solvent and reducing agent, and carbon Vulcan XC-72 as support. The electrocatalysts were characterized by X-Ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). XRD showed that the final product is predominantly composed by ordered intermetallics phases, coexisting a secondary phase of the platinum (cfc) in the materials PtSn/C, PtSb/C and PtSb and a possible antimony oxide phase in the PtSb/C. SEM images in different resolutions showed that the materials PtSn and PtSb

have homogeneous distribution forming micro aggregates of intertwined networks. TEM images showed that PtSn/C and Pt/C materials were homogeneous distributed, high dispersed on the Vulcan carbon support, presented a particle size of 3.5 nm and 7.8 nm respectively. The PtSb/C material showed low dispersion on the support, producing regions of clusters, and a particle size of greater than PtSn/C and Pt/C. EDX technique showed the efficiency of the polyol process in the synthesis of nanoparticles intermetallics in the desired stoichiometry proportion (1:1), since the results are within the limits considered acceptable in the methodology employed. The electrocatalytic activity of the material, evaluated by cyclic voltammetry into perchloric acid and methanol, ethanol or ethylene glycol solutions, showed that PtSn/C and PtSb/C intermetallics presented higher activity than Pt/C under the same experimental conditions. Performance tests performed in a single cell PEMFC, DMFC and DEFC, using PtSn/C intermetallic as anodic materials, showed power densities higher than Pt/C commercial by E-TEK.

Keywords: Fuel Cell, Intermetallics, Polyol, Nanoparticles, Single Cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01:	Célula a combustível do tipo PEM, utilizando hidrogênio como combustível	28
Figura 02:	Estrutura da membrana Nafion mostrada em três regiões diferentes, região hidrofílica, hidrofóbica e intermediária. Reprodução autorizada pelo autor	31
Figura 03:	Diagramas de fases referentes aos materiais Pt-Sn e Pt-Sb	35
Figura 04:	Fluxograma envolvendo as etapas de síntese dos compostos intermetálicos	57
Figura 05:	Desenho esquemático da célula unitária utilizada para realização dos ensaios de desempenho. Em 01 e 09 temos os aquecedores, 02 e 08 as placas de alumínio, 03 e 07 as placas de grafite e em 05 o conjunto de eletrodos/membrana (MEA's)	65
Figura 06:	Desenho esquemático da célula utilizada para caracterização e avaliação eletroquímica dos eletrodos de camada ultrafina. Em (01) eletrodo de referência, (02) contra eletrodo, (03) eletrodo de trabalho e (04) entrada de gás	67
Figura 07:	Difratogramas dos intermetálicos nanoparticulados PtSn, PtSb, PtSn/C, PtSb/C, da Pt/C e difratogramas do PtSb em diferentes temperaturas. Os ensaios foram obtidos pelo método do pó (Cu, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas	72
Figura 08:	Tratamento comparativo entre os espectros de difração do intermetálico PtSb não suportado e suportado respectivamente (linha preta na parte superior dos gráficos), com sua ficha cristalográfica (PDF # 72-1440) linha azul, com a ficha cristalográfica da Pt (PDF # 04-0802) linha vermelha e com a ficha cristalográfica do Óxido de Antimônio (PDF # 51-1558) linha verde	77

Figura 09:	Tratamento comparativo entre os espectros de difração do composto intermetálico PtSn não suportado e suportado respectivamente (linha preta na parte superior dos gráficos), com sua ficha cristalográfica (PDF # 04-0802) linha azul, e com a ficha cristalográfica da Pt (PDF # 04-0802) linha vermelha	78
Figura 10:	Células unitárias obtidas através do programa Carine Crystallography 3.1. Platina policristalina (a), e os intermetálicos PtSb (b) e PtSn (c), respectivamente. Átomos de Pt (esferas azuis), átomos de Sb (esferas verdes) e átomos de Sn (esferas cinzas)	80
Figura 11:	Micrografias obtidas por MEV em diferentes resoluções (A) 10000x, (B) 20000x, (C) 30000x e (D) 40000x para o intermetálico PtSn	83
Figura 12:	Micrografias obtidas por MEV em diferentes resoluções (A) 1000x, (B) 2000x, (C) 5000x e (D) 10000x para o intermetálico PtSb	84
Figura 13:	Espectros de EDX referentes aos intermetálicos não suportados e suportados	85
Figura 14:	Imagens MET da Pt/C em diferentes resoluções	87
Figura 15:	Imagens MET do intermetálico PtSn/C em diferentes resoluções	88
Figura 16:	Imagens MET do intermetálico PtSb/C em diferentes resoluções	89
Figura 17:	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtSb/C, PtSn/C e Pt/C em meio HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	91
Figura 18:	Voltamogramas cíclicos para a Pt/C em HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ ; Metanol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , Etanol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , Etileno Glicol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , ambos com velocidade de Varredura de 10 mV s ⁻¹	93
Figura 19:	Voltamogramas cíclicos para o intermetálico PtSn/C em HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ ; Metanol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , Etanol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , Etileno Glicol + HClO ₄ 0.15 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	95

Figura 20:	Voltamogramas cíclicos para o intermetálico PtSb/C em HClO_4 0.15 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} ; Metanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etileno Glicol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , ambos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	96
Figura 21:	Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e PtSb/C em diferentes combustíveis	97
Figura 22:	(A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Hidrogênio umidificado foi alimentado no anodo (PtSn/C) a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e Oxigênio umidificado foi alimentado no cátodo (Pt/C da E-TEK) a $85 \text{ }^\circ\text{C}$. A carga de catalisador foi normalizada com $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma membrana Nafion [®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito	105
Figura 23:	(A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Metanol 2 mol L^{-1} alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio umidificado foi alimentado no catodo a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e Oxigênio foi alimentado a frio com 1 atm de pressão. A carga de catalisador foi normalizada com $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma membrana Nafion [®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito	111
Figura 24:	(A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Metanol 2 mol L^{-1} alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio umidificado foi alimentado no catodo a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e Oxigênio foi alimentado a frio com 3 atm de pressão. A carga de catalisador foi normalizada com $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma membrana Nafion [®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito	112
Figura 25:	Voltametria cíclica realizada na célula unitária em temperatura ambiente com velocidade de varredura a 50 mV s^{-1} . No anodo da célula era injetado água e no catodo hidrogênio gasoso. A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH)	117

Figura 26:	Voltametrias cíclicas realizadas na célula unitária em diferentes temperaturas com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/ O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH)	118
Figura 27:	Cronoamperometrias realizadas diretamente na célula unitária a $400 \text{ mV}_x \text{ ERH}$ em diferentes temperaturas. No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/ O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo	119
Figura 28:	Curvas de estado estacionário realizadas diretamente na célula unitária a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/ O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. Eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência	120
Figura 29:	(A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Etanol 1 mol L^{-1} foi alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio foi alimentado a frio e Oxigênio foi alimentado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ com 1 atm de pressão, ambos no catodo. A carga de catalisador foi normalizada com $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma membrana Nafion [®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito	124
Figura 30:	(A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Etanol 1 mol L^{-1} foi alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio foi alimentado a frio e Oxigênio foi alimentado a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ com 3 atm de pressão, ambos no catodo. A carga de catalisador foi normalizada com $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Uma membrana Nafion [®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito	125
Figura 31:	Voltametrias lineares ponto a ponto realizadas diretamente na célula unitária a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $90 \text{ }^\circ\text{C}$. No anodo da célula era injetado etanol 1 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/ O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. Eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Quadro da produção de energia elétrica no Brasil	22
Tabela 02:	Principais tipos de células a combustível e suas principais características e aplicações	27
Tabela 03:	Parâmetros cristalográficos dos materiais sintetizados via processo poliol	73
Tabela 04:	Comparação entre os parâmetros de rede dos materiais sintetizados via processo poliol, obtidos através de suas respectivas fichas cristalográficas (PCPDFWin) com os valores obtidos pela indexação (Método Analítico)	76
Tabela 05:	Composição atômica média obtida a partir da análise de EDX dos materiais sintetizados via processo poliol	86
Tabela 06:	Comparação dos tamanhos de partículas entre as técnicas DRX e MET	87
Tabela 07:	Parâmetros eletroquímicos dos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C e da Pt/C frente a oxidação do metanol, etanol e etileno glicol	98
Tabela 08:	Comparação entre as correntes máximas de oxidação dos combustíveis sobre diferentes materiais em relação a Pt/C	98
Tabela 09:	Parâmetros de desempenho da célula unitária H ₂ /O ₂	109
Tabela 10:	Parâmetros de desempenho da célula unitária metanol/O ₂	115
Tabela 11:	Parâmetros de desempenho da célula unitária etanol/O ₂	123

LISTA DE ABREVIATURAS

EOL – Usina Eolielétrica de Energia

UHE – Usina Hidrelétrica de Energia

UTE – Usina Termelétrica de Energia

UTN – Usina Termonuclear

AFC – Célula a Combustível Alcalina

PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Condutora de Prótons

PAFC – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

MCFC – Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos

SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido

DMFC – Célula a Combustível de Metanol Direto

DEFC – Célula a Combustível de Etanol Direto

DEGFC – Célula a Combustível de Etileno Glicol Direto

DRX – Difração de Raios – X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia Dispersiva de Raios – X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEA's – Conjunto de Eletrodos e Membrana

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

ESC – Eletrodo Calomelano Saturado

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios – X

RDE – Eletrodo de Disco Rotatório

XAFS – Absorção de Raios – X pela Estrutura Fina

OP – Onset Potential

i_p – Densidade de Corrente Máxima de Oxidação

E_p – Potencial de Corrente Máxima de Oxidação

$E_{C.A.}$ – Potencial de Circuito Aberto

$P_{max.}$ – Densidade de Potência Máxima

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1	Eletrocatalisadores Suportados	40
2.2	Compostos Intermetálicos	46
3	OBJETIVO	53
4	EXPERIMENTAL	54
4.1	Síntese das Nanopartículas Intermetálicas PtSn e PtSb	54
4.2	Intermetálicos Suportados PtSn/C e PtSb/C e a Pt/C	57
4.3	Caracterização Física	60
4.3.1	Difração de Raios – X (DRX)	60
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X (EDX)	61
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	62
4.4	Confecção dos Eletrodos	62
4.4.1	Eletrodos de Camada Ultrafina	62
4.4.2	MEA's	63
4.5	Caracterização Eletroquímica	66
4.5.1	Voltametria Cíclica	66
4.6	Ensaio de Desempenho	68
4.6.1	Curvas de Polarização	68
4.6.2	Cronoamperometria	69

4.6.3	Voltametria Cíclica e Linear	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	Difração de Raios – X	71
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X (EDX)	82
5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	86
5.4	Avaliação Eletroquímica	90
5.4.1	Eletrodos de Camada Ultrafina	90
5.4.2	Células Unitárias	104
6	CONCLUSÕES	128
7	REFERÊNCIAS	130

1 INTRODUÇÃO

Com o grande aumento populacional verificado nas últimas décadas e um intenso crescimento no setor industrial tecnológico, em âmbito mundial, o consumo energético aumenta proporcionalmente ao crescimento demográfico. Dentro deste estado alarmante da demanda energética, principalmente no Brasil, no início do século XXI, vieram à tona os famosos “apagões”, processo adotado pelo governo da época como forma de racionamento de energia elétrica em regiões com grande concentração populacional e intensa atividade do setor industrial, o que de certa forma causou enorme desconforto à sociedade local.

Atualmente no Brasil, os principais meios para obtenção de energia elétrica são através de usinas hidrelétricas e termelétricas, convertendo energia potencial e térmica respectivamente em energia elétrica. Analisando a Tabela 01 onde ilustra a real produção das principais fontes energéticas no Brasil e suas respectivas percentagens, observa-se que as usinas hidrelétricas se destacam na geração de energia com 82,66% do total de toda energia elétrica gerada no país.

Tabela 01: Quadro da produção de energia elétrica no Brasil (<http://www.ambientebrasil.com.br>).

USINAS EM OPERAÇÃO	
Tipo	Percentual
Usina eólioelétrica de Energia (EOL)	0,03%
Usina Hidrelétrica de Energia (UHE)	82,66%
Usina Termelétrica de Energia (UTE)	14,68%
Usina Termonuclear (UTN)	2,63%
TOTAL	100%

De fato esta considerável percentagem em relação às demais fontes é resultado da rica bacia hidrográfica brasileira, com rios caudalosos propícios para construção destas usinas. Apesar de mesma utilizar fontes renováveis para conversão de energia, o potencial hidráulico das águas, não é um meio ecologicamente correto, visto que a construção de barragens nestes rios caudalosos ocasiona uma série de problemas ambientais, dos quais se destacam; inundação das áreas agriculturáveis, perda da biodiversidade terrestre e aquática, problemas de saúde pública devido à deterioração ambiental, proliferação de algas, entre outros (REIS, 2003). Além destes problemas ambientais, ela exige elevado investimento financeiro, o que para a atual situação econômica do país se tornaria inviável. Outro ponto negativo a ser destacado é a perda energética ocasionada pelas torres de transmissão na distribuição aos centros de consumo (ÂNGELO, 2002).

No caso das usinas termelétricas, existem vários fatores negativos relacionados à geração de energia elétrica. Primeiro, utiliza fonte não renovável, combustível fóssil, neste caso o carvão mineral, para produzir energia térmica e

posterior conversão em energia elétrica. Segundo, além da grande perda de calor, perde também energia elétrica com as torres de transmissão. Terceiro, e sem dúvida o mais preocupante, é o drástico impacto ambiental causado pelo elevado índice de dióxido de carbono (CO₂) lançado ao meio ambiente, oriundos da combustão do carvão mineral. O dióxido de carbono tem sido diretamente relacionado com o aquecimento global, efeito estufa, pois a radiação infravermelha proveniente do sol provoca a vibração das moléculas de dióxido de carbono, resultando numa excessiva energia térmica liberada ao meio ambiente. Em função disto, a temperatura média do planeta subiu quase 2°C neste início de século, implicando em graves problemas ecológicos e sociais, tais como; derretimento das calotas polares, aumento do nível de água dos oceanos, inundações por ondas gigantes, aumento da força dos furacões, etc. Apesar destes índices desfavoráveis, estas usinas ocupam o segundo lugar no âmbito energético nacional com 14,68% do total (<http://www.ambientebrasil.com.br>).

Em um menor percentual energético, encontram-se as usinas eolioelétricas e termonucleares. As eolioelétricas utilizam o movimento dos ventos para produzir energia mecânica e em seguida energia elétrica, não gerando qualquer tipo de poluição, sendo, portanto, ecologicamente aceitável e desejável. Apesar destes aspectos positivos ela apresenta algumas limitações como, por exemplo; a necessidade de regiões que apresentam fortes ventos, limitação tecnológica e o forte ruído produzido, causando certo desconforto à população local. Pesquisas tecnológicas estão em andamento para melhorar seu funcionamento, possibilitando que a mesma ultrapasse seus 0,03% do total e alivie os meios convencionais sobrecarregados (<http://www.ambientebrasil.com.br>).

As term nucleares utilizam energia térmica produzida pela fissão nuclear do Urânio, Plutônio ou Tório, ou também pela fusão nuclear do hidrogênio para gerar energia elétrica. Os problemas ambientais estão relacionados com acidentes que podem ocorrer nas usinas e com a produção dos rejeitos nucleares que podem contaminar o meio ambiente e provocar doenças gravíssimas como, por exemplo, o câncer. Apesar destes problemas ambientais ela contribui com 2,63% do total de energia elétrica do país, sendo uma promissora fonte energética (<http://www.ambientebrasil.com.br>).

Outra forma para obter energia elétrica é através de sistemas fotovoltaicos, onde se utiliza a energia solar como fonte primária, fazendo a conversão direta da luz em energia elétrica, efeito fotovoltaico. Apesar de ser um sistema muito eficiente, ainda não figuram em dados estatísticos (<http://www.ambientebrasil.com.br>).

Os combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás natural também se destacam como fontes energéticas. Tais combustíveis vêm sendo amplamente utilizados há várias décadas, fato este preocupante, pois sua combustão gera forte impacto ao meio ambiente e por serem oriundos de fontes não renováveis, que podem se esgotar dentro de aproximadamente 100 anos (CAMPBELL e LAHERRÈRE, 1998).

Mediante a necessidade de novas rotas sistemáticas para obtenção de energia elétrica e com o intuito de aliviar os sobrecarregados meios convencionais, as células a combustível surgem como sistema alternativo altamente promissor. Tais dispositivos são capazes de converter, de forma direta, energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica e calor, através de mediadores redox, de maneira silenciosa, elevada eficiência e principalmente ecologicamente correta (VILLULLAS et al., 2002).

A reação que ocorre em uma célula é uma combustão, onde o combustível é oxidado em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto o oxigênio proveniente do ar, é reduzido no cátodo. O eletrólito tem o papel de conduzir os íons produzidos no ânodo até o cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons em um circuito externo, possibilitando a realização de trabalho elétrico (WENDT et al., 2000).

As células a combustível quando comparadas com outros sistemas convencionais de geração de energia elétrica possuem inúmeras vantagens, por exemplo: não gera como subproduto compostos nocivos à saúde do homem e meio ambiente; podem ser instaladas no próprio local de consumo, ou seja, em casas, indústrias, hospitais, etc, evitando perdas de energia pelas torres de transmissão, como é o caso das termelétricas e hidrelétricas; substitui com vantagens de eficiência os motores de combustão interna (veiculares e estacionários), evitando o alto teor de poluentes, oriundos da combustão de combustíveis fósseis, lançados à atmosfera; aplicada em sistemas portáteis, como aparelhos telefônicos celulares, lap tops, em lugar de baterias de metais pesados, evitando futuras contaminações de solos, efluentes, lençóis freáticos por estes metais (CARRETTE et al., 2001).

Observa-se que são inúmeras as vantagens de uma célula a combustível, porém a sua tecnologia ainda não se encontra bem estabelecida e muito menos possui um mercado consumidor garantido. No entanto, diversos tipos de células estão sendo pesquisados e desenvolvidos, à procura de alternativas para minimizar o elevado custo de sua produção (WENDT et al., 2000).

Sua classificação é feita, de forma geral, em função do eletrólito utilizado ou ainda segundo sua temperatura de operação. A Tabela 02 ilustra algumas tecnologias de células a combustível, bem como suas características principais.

Tabela 02: Principais tipos de células a combustível e suas principais características e aplicações (WENDT et al., 2000).

TIPO	ELETRÓLITO	TEMPERATURA	VANTAGEM	DESvantAGEM	APLICAÇÕES
AFC	KOH (30-50% m/m)	70 – 80°C	Apresentam melhores desempenhos	Susceptível ao CO ₂ atmosférico	-espaçonaves -aplicações militares
PEMFC	Polímero Nafion®	70 – 100°C	Elevadas densidades de correntes	Susceptibilidade ao CO	-veículos automotores -sistemas portáteis
PAFC	H ₃ PO ₄ (90-100% m/m)	160 – 220°C	Tecnologia mais avançada	Eficiência limitada pela corrosão	-unidades estacionárias -cogeração
MCFC	Mistura de Carbonatos (Na, Li e K)	600 – 800°C	Tolerância ao Co e CO ₂	Problemas com os Catalisadores	-cogeração
SOFC	ZrO ₂	800 – 1000°C	Alta eficiência cinética	Problemas com os Catalisadores	-cogeração

Analisando a Tabela 02, verifica-se que existem basicamente dois grupos de células a combustível, as de baixa temperatura de operação como ACF, PEMFC, PAFC e as de altas temperaturas como MCFC e SOFC. A principal diferença entre estes dois tipos é que nas células de baixa temperatura existe a necessidade de se utilizar um metal nobre, na maioria das vezes a platina, como catalisador para acelerar as reações eletroquímicas, o que de certa forma encarece o sistema. Já nas células de alta temperatura pode se utilizar um metal menos nobre que a platina, como por exemplo, o níquel, já que a cinética da reação é favorecida pela elevada temperatura de operação da célula (KORDESCH e SIMADER, 1995; HIRSCHENHOFER, 1997).

Dentre os vários tipos de células citadas anteriormente, as PEMFC (Célula Combustível com Membrana de Eletrólito Polimérico ou do inglês Proton Exchange Membrane Fuel Cell), por serem o foco deste trabalho, serão estudadas e analisadas minuciosamente, com o objetivo de aprimorar seu funcionamento.

O grande trunfo deste sistema é o fato de utilizar como combustível o hidrogênio, principal fonte de energia renovável do mundo. Além do hidrogênio puro, que proporciona altas densidades de corrente numa situação real para células PEMFC, pode se utilizar também hidrogênio oriundos de reforma catalítica, ou seja, hidrogênio com pequenas quantidades de impurezas, deixando o custo total do sistema mais acessível e ainda utilizar, de forma direta nesta configuração de célula, alguns álcoois de baixo peso molecular, por exemplo, metanol, etanol, etileno glicol e glicerol. No caso de se utilizar estes combustíveis orgânicos, a denominação deste sistema passa a ser DMFC (Célula a Combustível de Metanol Direto ou do Inglês Direct Methanol Fuel Cell), DEFC (Célula a Combustível de Etanol Direto ou do Inglês Direct Ethanol Fuel Cell), DEGFC (Célula a Combustível de Etileno Glicol Direto ou do Inglês Direct Ethylene

Glycol Fuel Cell) e DGFC (Célula a Combustível de Glicerol Direto ou do Inglês Direct Glycerol Fuel Cell) (KELAIDOPOULOU et al.,1998; WEE, 2006; SHEN e XU, 2006). Neste sentido, os álcoois seriam injetados diretamente no compartimento anódico, onde os mesmos seriam oxidados, gerando uma densidade de corrente específica para cada combustível. Um desenho esquemático de uma célula a combustível PEM está ilustrado na Figura 01, neste exemplo o combustível utilizado é o Hidrogênio.

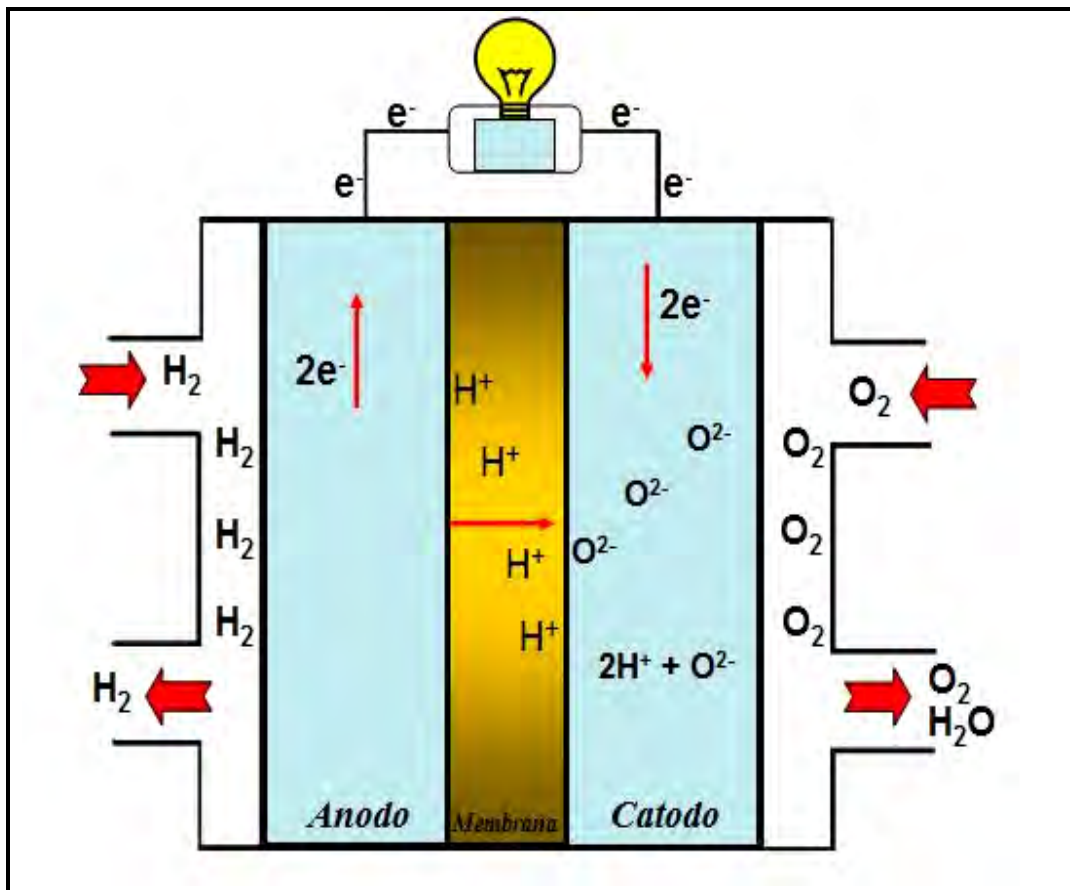


Figura 01: Célula a combustível do tipo PEM utilizando hidrogênio como combustível.

O hidrogênio pode ser obtido com elevado grau de pureza através da eletrólise da água, ou seja, da quebra da molécula de água, juntamente com o gás oxigênio. A eletrólise, apesar de produzir hidrogênio puro, é um processo eletroquímico que necessita de uma corrente elétrica externa, tornando sua utilização inviável em algumas situações pelo alto custo de operação. Outra forma para obtenção de hidrogênio é através de reforma catalítica, onde se utiliza biocombustível, biomassa e alguns outros compostos contendo hidrogênio em sua estrutura. Esses compostos fornecem o hidrogênio molecular como combustível através de um tratamento térmico. Como no Brasil estas fontes de hidrogênio são encontradas de forma abundante, este processo se torna economicamente viável. Porém, o hidrogênio vem acompanhado de algumas impurezas, sendo que algumas são maléficas ao funcionamento da célula, como, por exemplo, monóxido de carbono e compostos sulfurados. Quantidades extremamente pequenas destas impurezas, 10 ppm no caso do monóxido de carbono (10 moléculas de monóxido de carbono para 1 milhão de moléculas de Hidrogênio) bloqueiam a superfície eletrocataliticamente ativa, envenenando o catalisador (LEE et al., 1999; POZIO et al., 2000; LEE et al., 2005).

Como mencionado anteriormente, as células a combustível do tipo PEM permitem a utilização de outros combustíveis em sua configuração de forma direta, não necessitando de modificações trabalhosas para tal. Logo, a mesma pode operar utilizando tanto combustível gasoso, no caso o hidrogênio, quanto combustível líquido, como por exemplo, álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol, etanol, etileno glicol e glicerol. Além do elevado custo para produzir hidrogênio puro, existe também outro problema que dificulta a utilização deste excelente combustível, o problema de estocagem. Sendo assim, os combustíveis líquidos citados anteriormente se

apresentam de forma mais acessível, pois os processos de obtenção dos mesmos são extremamente baratos em comparação com o processo de obtenção de hidrogênio puro, além de não apresentarem nenhuma limitação de armazenamento. Porém, tais combustíveis ainda estão muito longe de apresentarem a mesma eficiência do hidrogênio puro, ou seja, elevadas densidades de potências, quando implantados em uma célula do tipo PEM, pois os mesmos apresentam espécies intermediárias que são geradas através da reação de oxidação dos mesmos, bloqueando os sítios ativos da eletrocatalisador e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da célula como um todo (LAMY et al., 2001; CARRETTE et al., 2001).

Neste sentido, um dos grandes desafios na eletrocatalise a ser superado é a busca por materiais eletrocatalíticos que venham ser eficientes frente à oxidação destes combustíveis orgânicos citados acima, de forma que possam gerar elevadas densidades de potência em uma aplicação real de célula a combustível.

As PEMFCs utilizam como eletrólito (condutor iônico) um polímero condutor sólido muito resistente quimicamente, a membrana Nafion[®], produzida pela Du Pont, com finalidade específica de conduzir prótons oriundos da oxidação dos combustíveis no anodo até o catodo da célula, onde o mesmo reage com o oxigênio reduzido (O^{2-}) para formar água. Esta membrana de ionômero perfluorado é composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, onde, num de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico). A estrutura da membrana Nafion[®] esta ilustrada na Figura 02, onde se observam três regiões distintas.

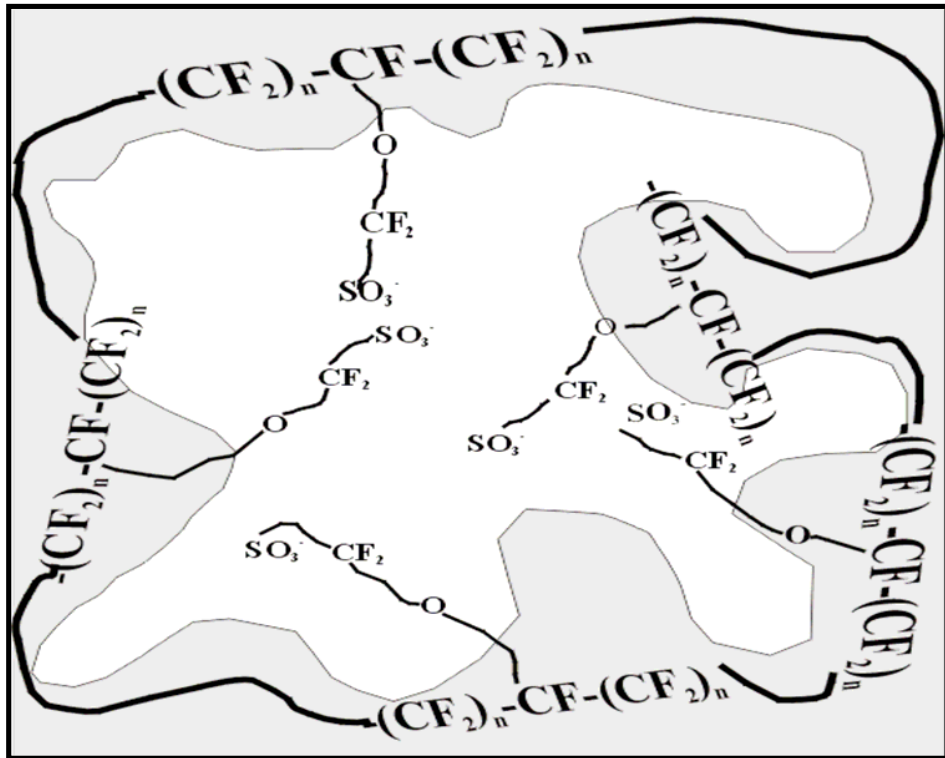


Figura 02: Estrutura da membrana Nafion mostrada em três regiões diferentes, região hidrofílica, hidrofóbica e intermediária (CARRETE et al., 2001). Reprodução autorizada pelo autor.

Na ponta da cadeia, onde está localizado o grupo sulfônico, forma uma espécie de bolha na estrutura, que se incha, em contato com água ou vapor d' água. Como estas bolhas estão interligadas entre si, elas conduzem prótons e água pela membrana pela ação de um campo elétrico (SCHMIDT-ROHR e CHEN, 2008; DIAT e GEBEL, 2008).

Nesta configuração de célula, devido à baixa temperatura de operação, as reações químicas possuem uma limitação cinética, ou seja, reações químicas lentas, fato este que exige o uso de um catalisador, normalmente um metal nobre, para

diminuir a energia de ativação da reação, aumentando sua velocidade (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

Atualmente, o material eletrocatalítico mais utilizado é a platina. Ela apresenta alta eficiência quando se utiliza hidrogênio puro como combustível, produzindo altas densidades de corrente, o que para uma célula a combustível é desejável. No entanto, quando se utiliza hidrogênio obtido através de reforma catalítica, o mesmo apresenta algumas impurezas em sua composição. Como mencionado anteriormente, a principal impureza maléfica à platina é o monóxido de carbono (CO). Este composto se adsorve fortemente à sua superfície, bloqueando seus sítios ativos, impedindo que o hidrogênio seja oxidado. No caso de se utilizar um combustível orgânico, como mencionado acima, também ocorre o envenenamento do catalisador, pois são gerados alguns sub produtos da reação de oxidação dos mesmos. Este problema causa uma drástica diminuição na eficiência da célula. Assim como todos os metais nobres, o preço da platina é extremamente elevado, fato que encarece esta tecnologia, além de suas reservas mundiais estarem quase que extintas (SPINACÉ et al., 2004; LEE et al., 2005).

Uma alternativa para minimizar este impacto é a utilização de um segundo metal, normalmente de transição, junto à platina formando uma liga metálica, o que diminuiria a carga de platina numa configuração de célula combustível. Além disso, este segundo metal ligado à platina pode produzir espécies oxigenadas na sua superfície em potenciais menos positivos do que o da platina policristalina. Estes óxidos superficiais promovem a oxidação dos subprodutos bloqueadores liberando os sítios ativos da platina ao combustível em questão (MOTOO e OKADA, 1983; WATANABE et al., 1985). Sendo assim, ligas metálicas são uma alternativa eficaz para atuarem como superfícies eletrocatalíticas, pois diminui a susceptibilidade de passivação da platina

pelo monóxido de carbono e também a quantidade reduzida de platina no material, fato este que minimiza seu alto custo. Porém, estas ligas não apresentam homogeneidade por todo corpo do material, apresentando fases diferentes, cada uma com uma determinada estrutura cristalográfica (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006), sendo que para superfícies eletrocatalíticas o ideal seria um material homogêneo, além disso, as mesmas não são estáveis físico – quimicamente.

Recentemente, uma classe especial de ligas metálicas vem sendo utilizada em eletrocatalise, as fases intermetálicas ordenadas (CASADO-RIVERA et al., 2004). Estes materiais se encontram ainda em fase de expansão, sendo que no Brasil, o Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais da Faculdade de Ciências – UNESP/Campus de Bauru-SP foi o que iniciou uma série de pesquisas com estes materiais, obtendo ótimos resultados em aplicações eletrocatalíticas (NICOLAI, 2006; ANTONIASSI, 2006; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; SCACHETTI, 2007).

Os compostos intermetálicos apresentam propriedades únicas dentro de uma extensa área de tecnologia e aplicações (SOUTHOFF, 2000; CAHN, 2001). Estes compostos são formados por dois ou mais elementos metálicos, normalmente metais de transição interna, que constituem uma estequiometria simples dentro de algumas faixas estreitas de composição (Figura 03), originando uma estrutura cristalográfica diferente da estrutura encontrada nos metais de partida. Esta mudança em sua geometria provoca uma alteração na distribuição eletrônica do composto intermetálico formado (PINTO et al., 2008). Outra característica importante destes compostos é a homogeneidade cristalográfica apresentada por todo corpo do material, tornando-os interessantes materiais para estudo da eletrocatalise (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006). Normalmente, estes compostos são obtidos pelo processo de fusão em forno a arco

voltaico de metais de elevada pureza, em proporções estequiométricas bem definidas, determinadas a partir dos seus respectivos diagramas de fase (Figura 03) e posterior tratamento térmico. Apesar da alta eficiência em produzir excelentes materiais, ou seja, materiais estáveis físico-quimicamente, este processo envolve alto custo além de um extenso tempo de operação (CASADO-RIVERA et al., 2004; BLASINI et al., 2006; ZHANG e XIA, 2006; PINTO et al., 2008).

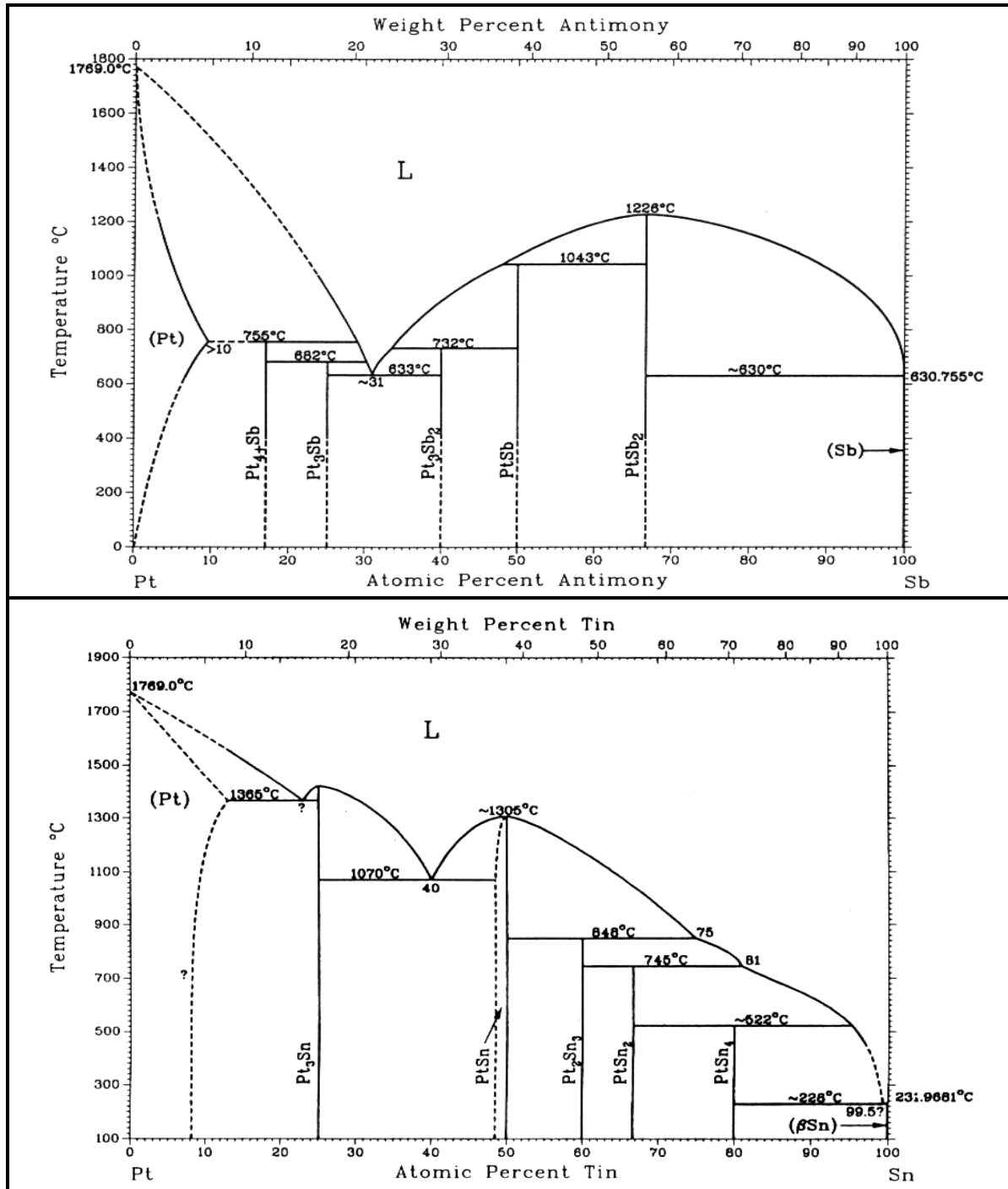


Figura 03: Diagramas de Fases para os materiais Pt-Sb e Pt-Sn (MASSALSKI, 1990).

Materiais nanoparticulados de metais puros ou ligas metálicas têm sido extensivamente estudados devido ao fato de possuírem propriedades específicas e notáveis (GLEITER, 1995). Devido às dimensões extremamente pequenas os materiais na dimensão nanométricas são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais (GLEITER, 1995). Este tipo de material é ideal na área de eletrocatalise, pois as partículas apresentam elevada área ativa em relação a materiais fundidos (*bulk*).

Atualmente, existem diversos métodos de síntese para obtenção de materiais nanoestruturados, principalmente de metais puros, ligas bi metálicas e também ligas ternárias (SPINACÉ et al., 2004). Porém, com relação aos compostos intermetálicos, existem poucos trabalhos no que diz respeito à síntese dos mesmos, sendo que o processo poliol é o único método, até o momento, eficiente para obter nanoestruturas intermetálicas (CABLE e SCHAAK, 2005).

Desde a década de 80 este método vem sendo extensivamente utilizado, pois o mesmo apresenta elevada eficiência na obtenção de materiais nanoparticulados. Neste método, utiliza-se um poliálcool, normalmente etileno glicol, como solvente e agente redutor. A elevada polaridade do etileno glicol o torna um extraordinário solvente para solubilizar os precursores metálicos, normalmente na forma de sais, além de atuar como um excelente agente redutor. Outra característica importante deste solvente é que ele estabiliza as nanopartículas no momento de sua formação, encapsulando as mesmas, o que impede que haja um crescimento dos grãos do nanocristal, garantindo a homogeneidade no tamanho das nanoestruturas (HYUNG-SUK et al., 2007).

Para aplicações em células a combustível, necessariamente o eletrocatalisador deverá estar numa configuração que apresente a maior área superficial possível, o que significa dizer que as partículas dos mesmos deverão ser muito pequenas (nanopartículas). Porém, a utilização de agregados destes eletrocatalisadores nanoestruturados não é a melhor solução para se obter elevada eficiência num sistema real de células a combustível. Mediante este problema de baixa eficiência, pesquisas realizadas por muitos anos em diversos centros tecnológicos do mundo tem levado ao desenvolvimento dos chamados eletrocatalisadores dispersos ou suportados. Neste caso, as nanopartículas do eletrocatalisador são ancoradas em um suporte adequado no momento da síntese. Como o suporte fará parte do eletrodo da célula, o mesmo deve apresentar propriedades condutoras e não participar das reações eletroquímicas, sendo que o mais comum utilizado é um pó de carbono grafite de elevada área superficial (GONZALEZ, 2000). A síntese de metais puros, ligas binárias e ligas ternárias suportadas em carbono, é hoje, bem estabelecida. São inúmeros os trabalhos científicos apresentados na literatura, porém, com relação aos compostos intermetálicos nanoestruturados suportados em carbono, são pouquíssimos os trabalhos publicados (ROMÁN – MARTÍNEZ et al., 2007; BAUER et al., 2008).

No Brasil, o Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais da Faculdade de Ciências – UNESP/Campus de Bauru-SP, pioneiro no estudo científico dos compostos intermetálicos a base da platina para aplicações em eletrocatalise, está desenvolvendo eletrocatalisadores de compostos intermetálicos nanoestruturados suportados em carbono, como por exemplo PtSn/C e PtSb/C, para serem aplicados em sistemas reais de células a combustível do tipo PEM, já que os mesmos, como eletrodos lisos (Bulk), apresentaram resultados promissores frente à oxidação de hidrogênio, ácido fórmico,

metanol, etanol e etileno glicol (ANTONIASSI, 2006; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; SCACHETTI, 2007; GONÇALVES, 2007).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos científicos dos chamados Eletrocatalisadores Dispersos ou Suportados em prol da eletrocatálise, mais especificamente para aplicações em sistemas reais numa configuração específica de células a combustível do tipo PEMFC, aparecem na literatura de forma concentrada a partir do início do séc. XXI.

Metais puros, ligas bi metálicas e ternárias a base de platina suportados em carbono já estão, de fato, bem estabelecidos, tanto no processo de síntese quanto nos ensaios de desempenho.

Os compostos intermetálicos ordenados estão ainda em fase expansão, principalmente como materiais nanostruturados. O processo de síntese destes materiais já se encontra bem estabelecido, sendo uma excelente alternativa às ligas metálicas convencionais. No entanto, com relação aos intermetálicos nanoparticulados suportados em carbono, são poucos os trabalhos encontrados.

Logo, a revisão bibliográfica apresentada a seguir, se restringe aos trabalhos publicados na literatura nos últimos seis anos, considerando apenas as publicações mais relevantes sobre o tema em questão.

2.1 Eletrocatalisadores suportados

POZIO e colaboradores (POZIO et al., 2002) analisaram a área superficial de eletrocatalisadores dispersos, Pt/C, através de um eletrodo de difusão gasosa (EDG) por meio da técnica de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} . O desempenho do eletrocatalisador foi comparado com um eletrocatalisador Pt/C comercial da E-TEK. Os resultados obtidos mostram que ambos os materiais são similares e que a área eletroquimicamente ativa é grandemente influenciada pelo método de preparação do eletrodo de difusão gasosa.

SPINACÉ e colaboradores (SPINACÉ et al., 2004) apresentam e discutem alguns métodos utilizados na síntese de eletrocatalisadores nanoparticulados de platina e ligas a base de platina suportados em carbono. Uma homogeneidade no tamanho das nanopartículas foi verificada em todos os métodos, evidenciando a eficiência dos mesmos. O desempenho dos materiais foi comparado com eletrocatalisadores comerciais da E-TEK. Os ensaios de desempenho, avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + metanol 0.1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 0.1 mol L^{-1} , mostraram que os materiais eletrocatalíticos sintetizados pelos métodos mencionados apresentaram maiores densidades de corrente quando comparados com o material comercial da E-TEK. Além disso, os mesmos apresentaram um potencial de início de oxidação dos combustíveis em valores menos positivos em relação ao comercial.

JIANG e colaboradores (JIANG et al., 2004) sintetizaram e caracterizaram nanopartículas de PtSn/C para aplicações em anodos de células a combustível de

etanol direto (DEFC). As nanopartículas de PtSn/C foram sintetizadas via processo poliol. A reprodutibilidade do método foi verificada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), onde se observam partículas extremamente pequenas da ordem de 2 a 4 nm. O material em questão apresentou elevada eletroatividade, quando avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 0.5 mol L^{-1} em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Ensaios em uma célula unitária, com temperatura da célula a 90 °C, utilizando uma membrana Nafion[®] 115 e com uma carga de eletrocatalisador normalizada com 1 mg/cm² de Pt (20 % p Pt), atestaram o excelente desempenho do PtSn/C como anodo de uma célula a combustível de etanol direto através das curvas de polarização e densidade de potência.

No ano seguinte, JIANG e colaboradores (JIANG et al., 2005) estudaram a estrutura e a composição química de eletrocatalisadores suportados Pt₃Sn/C preparados via processo poliol para oxidação de etanol. Neste trabalho, o mesmo material foi obtido através de duas maneiras pelo mesmo método, diferenciando apenas na adição de um dos precursores metálicos. Ambos os materiais apresentaram elevada atividade eletrocatalítica, como evidenciado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 1 mol L^{-1} e cronoamperometria em solução H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 0.5 mol L^{-1} a 400 mV (vs. ECS), em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. O material em questão apresentou uma elevada densidade de potência, aproximadamente 80 mW cm⁻², através dos ensaios de desempenho numa célula unitária operando a 90 °C, utilizando uma membrana Nafion[®] 115, com a carga de eletrocatalisador normalizada com 1 mg/cm² de Pt (20 % p Pt).

LEE e colaboradores (LEE et al., 2005) basicamente analisaram a performance dos eletrocatalisadores PtRu (1:1), PtSn (3:1) suportados em carbono,

aplicados como anodos em uma célula PEMFC, utilizando hidrogênio com diferentes quantidades de CO. A atividade eletrocatalítica dos materiais foi verificada utilizando voltametria de oxidação. Ambos os materiais apresentaram potenciais de início de oxidação do CO em valores menos positivos que o material comercial Pt/C da E-TEK. Os ensaios de desempenho dos eletrocatalisadores em uma célula unitária, operando a 80 °C, utilizando uma membrana Nafion[®] 117 com a carga de eletrocatalisador normalizada com 0,4 mg/cm² de Pt (20 % p Pt), mostraram que a eficiência da célula diminui drasticamente com o aumento da quantidade de CO no Hidrogênio e que ambos os eletrocatalisadores apresentaram elevada susceptibilidade ao CO, quando comparados com a Pt/C da E-TEK. Outro ensaio de desempenho, nas mesmas condições de análise, foi realizado com um compósito PtRu/C – PtSn/C em diferentes estequiometrias, onde foi verificado que o compósito PtRu(1:1)/C – PtSn(3:1)/C apresentou melhor eficiência na célula frente a oxidação de hidrogênio com CO.

COLMATI e colaboradores (COLMATI et al., 2005) estudaram o desempenho do eletrocatalisador PtSn/C em diferentes proporções atômicas, preparados pelo método do ácido fórmico, em uma configuração de célula a combustível DMFC. Os materiais Pt₇₅Sn₂₅/C e Pt₉₀Sn₁₀/C apresentaram elevada eletroatividade quando comparados com os materiais Pt₇₅Sn₂₅/C e Pt/C comerciais da E-TEK, avaliados por voltametria de oxidação. Ensaios com voltametria linear em solução de metanol 2 mol L⁻¹ mostraram que a temperatura ambiente, os eletrocatalisadores preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram melhores resultados, com potenciais de início de oxidação (OP) do metanol em valores menos positivos que os materiais comerciais. Porém, a 90 °C eles apresentam resultados semelhantes ao Pt₇₅Sn₂₅/C da E-TEK. As curvas de polarização foram obtidas na célula unitária com uma membrana Nafion[®] 115

com a carga de eletrocatalisador normalizada com 0.4 mg/cm^2 de Pt (20 % p Pt). Os resultados mostram que ambos os materiais preparados pelo método do ácido fórmico apresentam elevada eficiência na oxidação direta de metanol quando comparados com os materiais comerciais da E-TEK.

NETO e colaboradores (NETO et al., 2006) avaliaram o desempenho dos eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução por álcool frente à oxidação do etanol. A eletro-oxidação direta de etanol, avaliada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} como eletrólito suporte e diferentes concentrações de etanol, mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C são mais eficientes na oxidação direta do combustível em questão.

LIU e colaboradores (LIU et al., 2006) estudaram a eletroatividade do material PtSn/C na oxidação do metanol, em diferentes proporções atômicas preparados via processo poliol. As ligas bi metálicas apresentaram melhores resultados do que a Pt/C, tanto na densidade de corrente quanto no potencial de início de oxidação, avaliados através da técnica de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + metanol 2 mol L^{-1} em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Curvas de cronoamperometria (400 mV, vs. Ag/AgCl), mostraram que $\text{Pt}_{65}\text{Sn}_{35}/\text{C}$ apresentaram densidade de corrente superior aos demais materiais. Ensaio de desempenho em uma célula unitária, operando a 80°C com uma membrana Nafion[®] 117, mostraram que, de fato o $\text{Pt}_{65}\text{Sn}_{35}/\text{C}$ é o melhor material, pois o mesmo apresentou um maior potencial de operação da célula e uma elevada densidade de potência.

No ano seguinte, ANTOLINI e colaboradores (ANTOLINI et al., 2007) verificaram o efeito da adição de Ru em diferentes proporções em eletrocatalisadores suportados de PtSn, preparados via método do ácido fórmico, na oxidação direta de

etanol. Ensaios realizados com voltametria linear em etanol 1 mol L^{-1} em temperatura diferentes, 40 e 90 °C, mostraram que o eletrocatalisador suportado PtSnRu (1:1:0,3) apresentaram atividade eletrocatalítica superior aos demais materiais preparados pelo mesmo método e aos materiais comerciais da E-TEK. Curvas de polarização e densidade de potência, realizadas numa célula unitária com uma membrana Nafion[®] 115 e a carga de eletrocatalisador normalizada com 1 mg/cm^2 de Pt (20 % p Pt) confirmam a elevada eletro atividade do PtSnRu (1:1:0,3) na oxidação de etanol frente aos demais materiais.

NETO e colaboradores (NETO et al., 2007) analisaram a eletro oxidação do metanol e etanol através dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtRuSn/C preparados pelo método da redução por álcool. Ensaios de cronoamperometria a 500 mV (vs. ERH) em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + metanol 1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 1 mol L^{-1} , mostraram que o material PtSn/C apresentou desempenho superior aos demais materiais em ambos os combustíveis testados.

SIMÕES e colaboradores (SIMÕES et al., 2007) estudaram a eletro oxidação do etanol através de eletrocatalisadores de PtSn em diferentes proporções atômicas e diferentes suportes, preparados pelo método de Pechini. Ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria (500 mV, vs. ERH) em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + etanol 0.2 mol L^{-1} em um filme fino depositado sobre titânio, mostraram que o material $\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}/\text{Ti}$ apresentou melhor desempenho que os demais materiais. Curvas de polarização e densidade de potência, realizadas numa célula unitária com uma membrana Nafion[®] 117 e a carga de eletrocatalisador normalizada com 2 mg/cm^2 de Pt (20 % p Pt) confirmam que o material $\text{Pt}_{90}\text{Sn}_{10}/\text{C}$ apresentam melhor performance, em contraste com o melhor desempenho do $\text{Pt}_{60}\text{Sn}_{40}/\text{Ti}$ verificado por voltametria cíclica e

cronoamperometria. Os produtos da reação de oxidação do etanol foram avaliados por FTIR e HPLC, onde foram observados basicamente a presença de acetaldeído e ácido acético.

TSIAKARAS (TSIAKARAS, 2007) estudou a performance de diversos eletrocatalisadores suportados, preparados via processo poliol, na oxidação de etanol numa configuração de célula a combustível de etanol direto. Curvas de polarização e densidade de potência, realizadas numa célula unitária com uma membrana Nafion[®] 115 e a carga de eletrocatalisador normalizada com 1 mg/cm² de Pt (20 % p Pt) mostram que numa temperatura de operação da célula a 90 °C, o Pt₂Sn₁/C apresentou maior potencial de operação e maior densidade de potência que os demais materiais. Quando a célula está operando em uma temperatura mais baixa, os materiais PtSn/C, Pt₂Sn/C e Pt₃Sn₂/C apresentaram resultados semelhantes, superior aos demais.

LI e colaboradores (LI et al., 2007) compararam a performance dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtRu/C frente à oxidação de etanol. Através das técnicas de cronoamperometria (vs. ERH) e voltametria cíclica em solução de HClO₄ 0.5 mol L⁻¹ + etanol 1 mol L⁻¹ foi verificado que a atividade eletrocatalítica de ambos os materiais depende fortemente da região de potencial. Na região de baixos potenciais o eletrocatalisador PtSn/C apresenta melhor desempenho, já em altos potenciais o PtRu possui maior eletroatividade na oxidação do etanol. Numa célula unitária com membrana Nafion[®] 115 e a carga de eletrocatalisador normalizada com 1 mg/cm² de Pt (20 % p Pt), o PtSn/C apresentou melhor desempenho tanto nas curvas de polarização quanto nas curvas de densidade de potência.

2.2 Compostos Intermetálicos

CASADO – RIVERA e colaboradores (CASADO – RIVERA et al., 2003) estudaram a atividade eletrocatalítica do composto intermetálico ordenado PtBi, preparado pelo processo de fusão em forno a arco voltaico, frente à oxidação do ácido fórmico. Ensaio de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,125 \text{ mol L}^{-1}$, atestaram que o intermetálico em questão apresentou densidade de corrente superior e potencial de início de oxidação menos positivo quando comparado com a platina policristalina. A baixa susceptibilidade do intermetálico em relação ao CO foi verificada por voltametria cíclica em uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com CO, onde se observa que o mesmo promove a oxidação do contaminante em potenciais menos positivos que a platina policristalina. O excelente desempenho do intermetálico PtBi está relacionado com a densidade eletrônica do mesmo e também com nova estrutura cristalográfica do intermetálico, diferente da encontrada nos metais de partida.

No ano seguinte, CASADO – RIVERA e colaboradores (CASADO – RIVERA et al., 2004) analisaram a eletroatividade dos compostos intermetálicos ordenados PtBi, PtBi_2 , PtPb, PtIn, PtIn_2 , Pt_3In_7 , PtSn_2 , PtSn_4 , PtSb, PdBi e PdSb, preparados pelo processo de fusão em forno a arco voltaico, frente à oxidação do ácido fórmico, metanol, etanol, ácido acético e etilenoglicol. Ensaio realizado por voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico ou perclórico mostraram que a maioria dos compostos intermetálicos mencionados anteriormente apresentou excelente atividade eletrocatalítica em termos de densidade de corrente e potencial de início de oxidação,

quando comparados com a platina policristalina. Em particular, os compostos intermetálicos PtBi, PtIn, e PtPb se mostraram mais eficientes com relação aos demais, tornando assim promissores materiais para serem aplicados numa configuração específica de célula a combustível.

SRA e SCHAAK (SRA E SCHAAK, 2004) sintetizaram nanoestruturas intermetálicas ordenadas de AuCu e AuCu₃, através de uma redução química utilizando solução alcoólica e borohidreto. O produto final foi caracterizado por difração de raios – X (DRX), TEM e energia dispersiva por raios – X (EDX). O intermetálico AuCu apresentou estrutura cristalina cúbica de face centrada, enquanto que o AuCu₃ apresentou estrutura tetragonal, como verificado por DRX. Imagens TEM ilustram a homogeneidade dos micro agregados nanoparticulados de ambas as estruturas e a estequiometria do produto final, avaliada por EDX, mostra a excelente eficiência do método.

ROYCHOWDHURY e colaboradores (ROYCHOWDHURY et al., 2005) avaliaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico nanoestruturado PtBi, preparado via processo poliol, frente a oxidação do ácido fórmico. Ensaio realizados por DRX confirmaram a presença da fase intermetálica com tamanho médio da partícula em aproximadamente 19 nm. A atividade eletrocatalítica do intermetálico em questão foi avaliada através da técnica de voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ + ácido fórmico 0.125 mol L⁻¹ em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Os resultados mostraram que o intermetálico nanoestruturado PtBi, apresentou excelente desempenho quando comparado com as nanopartículas de Pt e ligas nanoestruturadas de PtRu, em relação à densidade de corrente e potencial de início de oxidação.

CABLE e SCHAAK (CABLE E SCHAAK, 2005) sintetizaram vários compostos intermetálicos nanoestruturados em baixa temperatura utilizando o processo poliol. O produto final foi caracterizado por DRX, TEM e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ensaios realizados por TEM, mostraram que os materiais M – Sn (M = Ag, Au, Co, Cu, Fe e Ni) se encontram com um tamanho médio da partícula entre 5 e 50 nm, e que os materiais Pt – M' (M' = Bi, Pb, Sb e Sn) se encontram com um tamanho médio entre 10 e 100 nm. Imagens MEV mostraram que as nanoestruturas são bastante homogêneas e que em particular, as nanoestruturas intermetálicas de Pt – M' estão distribuídas em redes entrelaçadas formando micro agregados e não partículas isoladas.

ZHANG e XIA (ZHANG E XIA, 2006) analisaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtSb, preparado pelo processo de fusão em forno a arco voltaico, frente a oxidação do metanol. O intermetálico em questão foi caracterizado por DRX e XPS analisando a estrutura do cristal e efeitos eletrônicos respectivamente. A atividade eletrocatalítica foi investigada por cronoamperometria (220 mV, vs. ECS) e voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + metanol 0.5 mol L^{-1} . O intermetálico PtSb apresentou desempenho superior à platina policristalina comercial em termos de densidade de corrente e potencial de início de oxidação. O autor atribui este melhor desempenho a estrutura geométrica do intermetálico e efeitos eletrônicos.

ROYCHOWDHURY e colaboradores (ROYCHOWDHURY et al., 2006) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram a atividade eletrocatalítica dos intermetálicos nanoestruturados PtBi e PtPb, preparados através da redução por borohidreto em metanol, frente a oxidação do ácido fórmico e metanol. Os materiais foram caracterizados através das técnicas físicas DRX, MEV, TEM e EDX. Ensaios

realizados por DRX mostraram que ambos os materiais apresentam estrutura cristalina hexagonal e através da equação de Scherrer foi determinado o tamanho médio da partícula em aproximadamente 10,6 e 13 nm para os materiais PtPb e PtBi respectivamente. As imagens obtidas por TEM e MEV mostraram que ambos os materiais são bastante homogêneos e que estão distribuídos em redes entrelaçadas formando micro agregados e não partículas isoladas. Análises por EDX verificaram que a estequiometria do produto final está de acordo com a esperada, comprovando a eficiência do método de síntese empregado. A atividade eletrocatalítica dos intermetálicos em questão foi avaliada através da técnica de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + ácido fórmico 0.5 mol L^{-1} e H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} + metanol 0.5 mol L^{-1} em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Os resultados mostraram que os intermetálicos nanoestruturados PtBi e PtPb, apresentaram excelente desempenho quando comparados com as nanopartículas de Pt e ligas nanoestruturadas de PtRu/C, em relação a densidade de corrente e potencial de início de oxidação, sendo que, o intermetálico PtPb apresentou maior densidade de corrente que todos.

BLASINI e colaboradores (BLASINI et al., 2006) analisaram a composição superficial dos compostos intermetálicos ordenados PtBi e PtPb, preparados pelo processo de fusão em forno a arco voltaico. A superfície foi analisada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X (XPS). A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para efetuar um polimento eletroquímico na superfície dos materiais, num intervalo de potencial de - 0.2 a +1.2 V com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Foi observado que num intervalo de potenciais de +0.4 a +0.8V a concentração elementar da superfície de Bi no PtBi e de

Pb no PtPb permanece constante. Em potenciais mais positivos foi observado que a concentração de Bi e Pb nos respectivos intermetálicos diminui, indicando que existe uma lixiviação, ou seja, uma oxidação dos metais menos nobres que a platina. Análises com XPS comprovou o que foi verificado por voltametria cíclica.

INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE E ÂNGELO, 2006) realizaram um estudo cinético da reação de oxidação do hidrogênio sobre os compostos intermetálicos ordenados à base de platina, preparados pelo processo de fusão em forno a arco voltaico. O desempenho dos intermetálicos foi avaliado por cronoamperometria e voltametria linear com eletrodo de disco rotatório (RDE) em solução de HClO_4 0.15 mol L^{-1} saturada com hidrogênio e velocidade de varredura a 20 mV s^{-1} . Os resultados mostraram que os materiais PtSb e PtSn apresentaram valores de corrente de troca e corrente cinética superiores ao da Pt policristalina usada como parâmetro de comparação. Os autores sugerem que a melhor performance destes materiais é atribuída a uma alteração na densidade eletrônica do intermetálico formado em relação aos metais de partida, favorecendo a adsorção da molécula de hidrogênio em sua superfície, mecanismo Tafel/Heyrovsky – Volmer.

XIA e colaboradores (XIA et al., 2006) sintetizaram o intermetálico nanoestruturado suportado PtBi_2/C em meio aquoso a temperatura ambiente e avaliaram sua propriedade eletrocatalítica frente a reação de redução do oxigênio. O produto final foi caracterizado por DRX, TEM e EDX. Ensaios de XRD mostraram a existência de algumas fases no produto final, porém a fase PtBi_2 é predominante. Imagens TEM avaliaram o tamanho da partícula, encontrando um valor médio de aproximadamente 4.1 nm de 200 partículas selecionadas randomicamente. A atividade eletrocatalítica do intermetálico nanoestruturado suportado foi avaliada por voltametria

cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} saturada com N_2 , H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} saturada com O_2 e H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + metanol 0.5 mol L^{-1} saturada com O_2 em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Os resultados mostraram que o PtBi_2/C apresentou tolerância ao metanol na reação de redução de oxigênio, ressaltando que o mesmo pode ser aplicado como catodo em células a combustível de metanol direto.

ROMÁN – MARTÍNEZ e colaboradores (ROMÁN – MARTÍNEZ et al., 2007) estudaram o estado químico da platina em eletrocatalisadores intermetálicos suportados em carbono PtSn e PtIn . O estado químico da platina foi avaliado por XPS, TEM e absorção de raios – X pela estrutura fina (XAFS). Estudos por XAFS e XPS mostraram que existem vários estados químicos de Pt, sendo que estes estados são fortemente dependentes do método de preparação dos materiais. Imagens TEM revelam que o tamanho médio dos materiais estão entre 1.8 e 5 nm e que o intermetálico PtIn está distribuído de forma mais homogênea.

INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE E ÂNGELO, 2008) estudaram a oxidação de hidrogênio sobre platina policristalina e compostos intermetálicos ordenados PtSn e PtSb , recobertos superficialmente com CO. A eletroatividade dos materiais foi avaliada por voltametrias lineares e cíclicas, curvas de polarização e cronoamperometria em solução de HClO_4 0.15 mol L^{-1} . Os resultados mostraram que os intermetálicos recobertos superficialmente com CO apresentaram maiores valores de densidade de corrente quando comparados com a platina policristalina recoberta com CO. Os autores sugerem que a elevada densidade de corrente dos intermetálicos é decorrente do baixo grau de recobrimento da superfície dos mesmos pelo CO. Esta

fraca interação das moléculas do CO com a superfície dos intermetálicos PtSb e PtSn é devido à densidade eletrônica dos sítios superficiais.

BAUER e colaboradores (BAUER et al., 2008) sintetizaram alguns compostos intermetálicos nanoestruturados suportados em Al_2O_3 , CeO_2 e Carbono Vulcan, via processo poliol para aplicações em eletrocatalise. A técnica de DRX confirma a eficiência do método, onde os intermetálicos suportados se encontram como única fase no produto final. Imagens TEM mostram as nanoestruturas distribuídas em redes entrelaçadas formando micro agregados. A atividade eletrocatalítica foi avaliada por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} + ácido fórmico 1 mol L^{-1} em um filme de camada ultrafina sobre eletrodo de carbono vítreo. Os ensaios foram realizados com apenas um intermetálico sintetizado pelo método poliol, o PtPb/C. Os resultados mostraram que o mesmo apresenta elevada eletroatividade frente a oxidação do ácido fórmico, quando comparado com os materiais comerciais da E-TEK.

Mediante a revisão bibliográfica apresentada, conclui-se que estudos com eletrocatalisadores nanoestruturados suportados na forma de ligas metálicas estão de fato bem estabelecidos, tanto no processo de síntese quanto em suas propriedades eletrocatalíticas. No entanto, com relação aos compostos intermetálicos nanoestruturados suportados e não suportados, verifica-se a necessidade de aprimoramento e desenvolvimento de novas rotas de síntese dos mesmos, assim como elucidar suas propriedades para aplicações específicas.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a eletroatividade das nanopartículas intermetálicas ordenadas PtSb e PtSn, para serem aplicadas como novos materiais anódicos em células a combustível do tipo PEM.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Síntese das nanopartículas intermetálicas PtSn e PtSb

O procedimento de síntese dos intermetálicos é baseado no trabalho de ROYCHOWDHURY e colaboradores (ROYCHOWDHURY et al., 2005). Aproximadamente 60 mL de etileno glicol (Merck p.a.) foi deaerado com nitrogênio (White Martins, 5.0) por 2 horas. Este volume foi transferido para um balão de fundo redondo, onde foi dissolvido 0.2 g de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt)) ou 0.2 g de cloreto de antimônio (SbCl_3 (Sigma-Aldrich)). O balão foi acoplado a um condensador de bolas em refluxo, elevando a temperatura a 170 °C e 180 °C, para Sn e Sb respectivamente, por intermédio de uma manta aquecedora. Durante este período o sistema foi deaerado com nitrogênio (White Martins, 5.0). A solução que inicialmente era incolor para ambos os precursores, passou a ter uma coloração amarelada ao final das 16 horas.

Em outro recipiente, 60 mL de etileno glicol foi deaerado com nitrogênio por 2 horas. Uma quantidade estequiométrica de ácido hexacloroplatínico (IV) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)), relativa ao precursor de Sn ou Sb, foi dissolvida neste volume, originando uma solução de coloração alaranjada. Após 16 horas de síntese, redução parcial do precursor de Sn ou Sb, a temperatura do sistema foi ajustada para 150 °C e 160 °C respectivamente. Através de uma micro pipeta, a solução alaranjada do precursor de Pt foi adicionada lentamente à solução amarelada contendo Sn ou Sb,

dentro de um intervalo de 3 horas. Aproximadamente 1 minuto após o início da adição do precursor de platina, à solução do sistema com coloração amarelada passou a ter uma coloração preta, onde permanece até o final do processo. Ao término da adição do segundo precursor metálico (ácido hexacloroplatínico), o sistema permanece por mais 48 horas a 150 °C e 160 °C para PtSn e PtSb respectivamente, totalizando 67 horas para obtenção do produto final. Com a finalidade de verificar se toda a platina adicionada foi reduzida, utilizou-se iodeto de potássio como reagente externo. O iodeto foi adicionado à solução sobrenadante, após processo de centrifugação. Caso houvesse platina (Pt^{4+} e Pt^{2+}) em solução, uma coloração vermelha intensa seria observada, conseqüência da redução do iodeto (SPINACÉ et al., 2004). Esta coloração não foi verificada, evidenciando que provavelmente toda Platina foi reduzida. O produto final, pó de coloração preta, foi lavado cinco vezes com acetona para remover a fase orgânica, ou seja, moléculas oriundas da oxidação do solvente e moléculas do próprio solvente adsorvidas na superfície do material e cinco vezes com água deionizada. Em seguida o pó foi seco em uma estufa a 80 °C por 24 horas.

A redução do primeiro precursor metálico, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, é feita com base no potencial de redução do par $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$, que corresponde a um valor de $-0.14V$ (LIDE, 2003-2004). Este valor negativo de potencial indica uma lenta reação de redução. O precursor de platina, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, cujo par redox $Pt^{4+} + 4e^- \rightarrow Pt^0$ possui um potencial de redução de $+1.3V$ (LIDE, 2003-2004), é adicionado seqüencialmente à solução que contém o precursor de estanho parcialmente reduzido. Como mencionado anteriormente, o cátion Pt^{4+} tem muita facilidade em se reduzir à forma metálica (Pt^0), visto que seu potencial de redução tem um alto valor positivo. Se o precursor de platina fosse adicionado primeiramente à solução de etileno glicol para sua redução e em

seguida o precursor de estanho, ao final da síntese, o produto desejado teria uma maior quantidade de platina metálica, pois a reação de redução do $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$ é muito lenta. Logo, quando o precursor de platina é adicionado lentamente após a parcial redução do precursor de estanho, a platina metálica que vai sendo formada acaba catalisando a reação de redução do estanho, diminuindo o tempo de reação (ROYCHOWDHURY et al., 2005), além de se rearranjar de forma estequiométrica com os átomos de estanho metálico. Em seguida, um tempo adicional de 48 horas foi necessário para que ocorresse a difusão destes átomos, formando as estruturas intermetálicas desejadas. Com relação à síntese do intermetálico PtSb, o mesmo raciocínio acima foi adotado, pois o potencial de redução do precursor de antimônio (SbCl_3), par redox $\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^0$, possui um valor menos positivo de potencial (+ 0.15 V), quando comparado ao par redox $\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$. Um fluxograma envolvendo todas as etapas da síntese dos intermetálicos nanoestruturados está ilustrado na Figura 04.

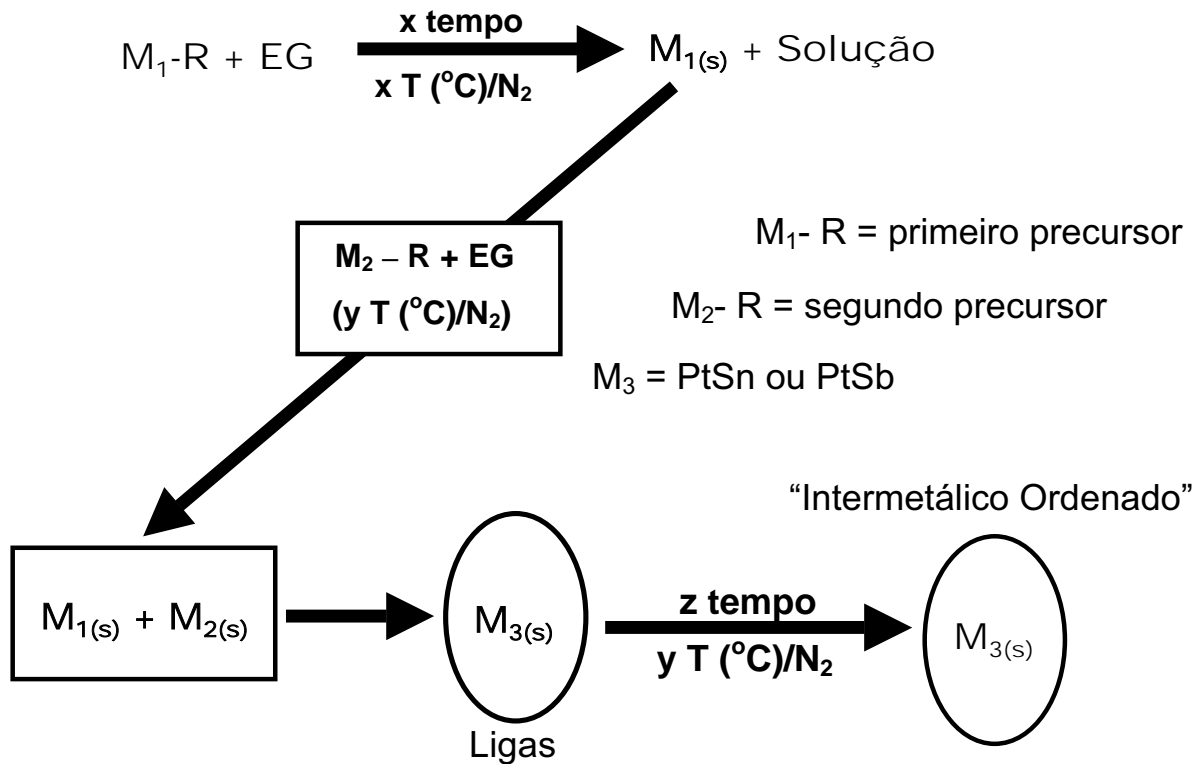


Figura 04: Fluxograma envolvendo as etapas de síntese dos compostos intermetálicos.

4.2 Intermetálicos suportados PtSn/C e PtSb/C, e Pt/C

O catalisador de platina suportada (Pt/C) foi preparado via processo poliol a $140^{\circ}C$, em uma proporção de 20 % em peso de platina e 80 % em peso de carbono Vulcan XC72. O procedimento da síntese da Pt/C é semelhante ao dos intermetálicos, porém, neste caso foram preparados 200 mg de catalisador. Em um béquer com 80 mL de capacidade, foram adicionados 60 mL de etileno glicol (Merck p.a.) e 160 mg de

carbono vulcan, correspondendo aos 80 % em peso do catalisador. Esta mistura foi colocada em banho ultra-sônico por 2 horas para dispersão do suporte e sob atmosfera inerte (N_2 , White Martins, 5.0). Em seguida, 106.2 mg de ácido hexacloroplatínico (IV) ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich)) foram dissolvidas nesta solução. Este volume foi transferido para um balão de fundo redondo com três saídas e acoplado a um condensador de bolas em refluxo, elevando a temperatura a $140\text{ }^\circ\text{C}$, por intermédio de uma manta aquecedora. Após 4 horas de síntese, o produto final foi separado por intermédio de uma centrifuga e lavado com acetona e água deionizada. O procedimento de síntese foi executado sob atmosfera inerte (N_2 , White Martins, 5.0).

Os eletrocatalisadores intermetálicos suportados foram preparados numa proporção de 20 % de metal e 80 % do suporte carbono Vulcan XC72. Para ambos os casos, PtSn/C e PtSb/C, foram preparados 500 mg de eletrocatalisadores. Em um béquer com 80 mL de capacidade, foram adicionados 60 mL de etileno glicol (Merck p.a.) e 400 mg do suporte carbono Vulcan, correspondendo a 80% em massa do eletrocatalisador. Esta mistura foi colocada em banho ultra-sônico por 2 horas para dispersão do suporte e sob atmosfera inerte (N_2 , White Martins, 5.0). Em seguida, 71.91 mg de cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Mallinckrodt)) ou 72.01 mg de cloreto de antimônio ($SbCl_3$ (Sigma-Aldrich)) foram dissolvidos nesta solução. Este volume foi transferido para um balão de fundo redondo com três saídas e acoplado a um condensador de bolas em refluxo, elevando a temperatura a $170\text{ }^\circ\text{C}$ e $180\text{ }^\circ\text{C}$, para Sn/C e Sb/C respectivamente, por intermédio de uma manta aquecedora. O sistema permaneceu nestas condições por 16 horas, finalizando a primeira etapa da síntese.

Em outro recipiente, 60 mL de etileno glicol foi deaerado com nitrogênio (White Martins, 5.0) por 2 horas. Uma quantidade estequiométrica de ácido

hexacloroplatínico (IV) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)), relativa ao precursor de Sn ou Sb, foi dissolvida neste volume, originando uma solução de coloração alaranjada. Após 16 horas de síntese, redução parcial do precursor de Sn ou Sb, e por intermédio de uma micro pipeta, a solução alaranjada do precursor de Pt foi adicionada lentamente à solução contendo Sn ou Sb, dentro de um intervalo de 3 horas. Ao término da adição do segundo precursor metálico (ácido hexacloroplatínico), o sistema permanece por mais 48 horas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e $190\text{ }^\circ\text{C}$ para PtSn e PtSb respectivamente, totalizando 67 horas para obtenção do produto final. Com a finalidade de verificar se toda a platina adicionada foi reduzida, utilizou-se iodeto de potássio como reagente externo, como mencionado anteriormente (SPINACÉ et al., 2004). A coloração vermelha da solução não foi observada, evidenciando que toda platina (Pt^{4+} e Pt^{2+}) em solução foi reduzida. O produto final, pó de coloração preta, foi lavado cinco vezes com acetona para remover a fase orgânica, ou seja, moléculas oriundas da oxidação do solvente e moléculas do próprio solvente adsorvidas na superfície do material e cinco vezes com água deionizada. Em seguida o pó foi seco em uma estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

4.3 Caracterização Física

4.3.1 Difração de Raios – X (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados através da técnica de Difração de Raios-X (pDRX), pelo método do pó, utilizando um difratômetro RINT 2000 Diffractometer da Rigaku, operando com fonte de radiação $K\alpha_1$ do Cu. O registro final foi obtido pela média de três varreduras consecutivas a velocidade de $1^\circ / \text{min}$ entre os ângulos de 20° a 80° . Os difratogramas assim obtidos são apresentados nesse trabalho após correções de fundo de escala e radiações secundárias. Os picos apresentados foram comparados aos resultados encontrados na literatura, permitindo atestar as características cristalográficas dos materiais. Esta técnica teve como finalidade específica, estimar o tamanho médio e confirmar a composição do produto final, bem como determinar os valores dos parâmetros de rede das respectivas estruturas cristalinas.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X (EDX).

As técnicas de MEV e EDX foram realizadas utilizando um equipamento LEO-440 com Detector EDS, Oxford 7060, com resolução de 113 eV, no Instituto de Química da USP de São Carlos. Na microscopia eletrônica de varredura, a emissão de um feixe de elétrons, extremamente estreito, por um fio de tungstênio, é usado para varrer a amostra, fazendo com que o mesmo emita elétrons os quais são chamados elétrons secundários. São estes elétrons os responsáveis pela formação da imagem que é construída em seqüência no tempo à medida que o material é varrido. O percurso dos feixes de elétrons é corrigido com as lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da lente objetiva, sendo esta a responsável pelo ajuste do foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (BIRDI, 2003). O feixe de elétrons utilizado para formar a imagem de MEV também gera raios-X. Os raios-X emitidos podem ser analisados para dar a composição da região sob análise. Além disso, o sinal de raios-X pode ser correlacionado com o feixe que foi submetido à varredura para fornecer “mapas” que ressaltam concentrações locais de elementos na região analisada (MCLNTYRE et al., 1997). Essa análise é conhecida como energia dispersiva de raios-X (EDX). A análise por MEV/EDX fornece boas informações topográficas e de elementos da região da amostra sob análise. As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiram a verificação da homogeneidade das nanopartículas. O acoplamento de um espectrômetro por energia dispersiva (EDX) ao equipamento de MEV tornou possível uma microanálise química

dos elementos presentes, permitindo verificar as proporções atômicas dos elementos presentes nos materiais analisados.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada utilizando um equipamento JEOL, modelo JEM – 1200 EX II no Laboratório Biomicel do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Esta técnica é de fundamental importância na caracterização de materiais nanoparticulados suportados, pois a mesma avalia a morfologia, homogeneidade e distribuição do material sobre o suporte, assim como o real tamanho das nanopartículas.

4.4 Confecção dos Eletrodos

4.4.1 Eletrodos de camada ultrafina

Para a confecção do eletrodo de trabalho de camada ultrafina, utilizou-se um disco de carbono vítreo (área geométrica de seção de 0.031 cm^2) previamente polido com alumina 0.1 e $0.05 \mu\text{m}$. Uma dispersão foi preparada misturando-se 6 mg de pó do

catalisador, 200 μL de Nafion (5.5 % p), 200 μL de Álcool isopropílico e 100 μL de água deionizada, e agitando-se em banho ultra-sônico por 1 hora. Uma alíquota de 10 μL desta dispersão foi aplicada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. O eletrodo assim preparado foi seco a vácuo em um dessecador. A carga de material utilizada foi normalizada em relação à carga de Platina.

4.4.2 MEA's

Para confecção dos MEA's, utilizou-se uma camada difusora (tecido de carbono vazado com uma mistura de teflon 15 % + carbono Vulcan XC72), os materiais electrocatalíticos, a membrana Nafion 117[®] da Du Pont (175 μm de espessura) condutora de prótons e um espaçador (fibra de vidro com teflon). A camada difusora foi cortada por intermédio de um tubo quadrado de aço inox com 2.15 x 2.15 cm de lado, resultando em uma área geométrica da camada difusora de 4.62 cm^2 . A carga de materiais utilizada em cada eletrodo foi normalizada em relação a uma carga de 0,4 mg de Pt (20 % Pt) por cm^2 . Como cada material estava numa proporção de 20 % em peso de metal e 80 % do suporte (carbono Vulcan XC72), a massa de electrocatalisador utilizado no anodo foi de 14.86 mg de PtSn/C e 15.00 mg de PtSb/C + 35 % de Nafion (5.5 % p) e no catodo 9.24 mg de Pt/C da E-TEK + 35 % de Nafion (5.5 % p). As quantidades de cada material foram pesadas e colocadas dentro de mini tubos de ensaio. Nos tubos onde estavam as massas de PtSn/C e PtSb/C foram adicionados

0.16 mL de uma solução de Nafion (5.5 % p) e no tubo onde estava a Pt/C da E-TEK foram adicionadas 0.098 mL da mesma solução, correspondendo aos 35 % do total da massa da camada catalítica. Estes mini tubos foram colocados em banho ultra-sônico por 10 minutos para homogeneização do material e em seguida a solução de Nafion foi evaporada dentro da capela, restando apenas o pó eletrocatalítico. Algumas gotas de álcool isopropílico foram adicionadas nestes tubos para dissolução do pó e por meio de um pincel, este foi sendo aplicado sobre um lado da camada difusora de 4.62 cm² de área, de forma homogênea, ou seja, camada por camada. Após todo material ter sido aplicado sobre a camada difusora, a mesma foi colocada em uma mufla a 80°C por uma hora para eliminar o álcool isopropílico. O mesmo procedimento foi realizado para todos os materiais. Em seguida, foram confeccionados dois MEA's, sendo um com PtSn/C e outro com PtSb/C, ambos no anodo e Pt/C da E-TEK no catodo. A montagem dos MEA's se procedeu da seguinte forma, a membrana Nafion 117[®] foi colocada entre os lados ativos das camadas difusoras de PtSn/C ou PtSb/C e Pt/C, correspondendo ao anodo e catodo respectivamente. Nos lados externos foram colocados os espaçadores, um cada lado. Este conjunto foi colocado entre duas placas de aço inox de 10 x 15 cm de lado cada uma e prensados a 125 °C com uma carga de 5 atm por dois minutos. Após a montagem dos MEA's, os mesmos foram implantados em uma célula unitária e realizados os ensaios de desempenho frente à oxidação de hidrogênio, metanol e etanol. Um desenho esquemático da célula unitária e seus principais componentes estão ilustrados na Figura 05, onde em 01 e 09 temos os aquecedores, 02 e 08 temos as placas de alumínio, 03 e 07 as placas de grafite, 04 e 06 os espaçadores e finalmente em 05 temos o conjunto de membrana/eletrodos (MEA's).

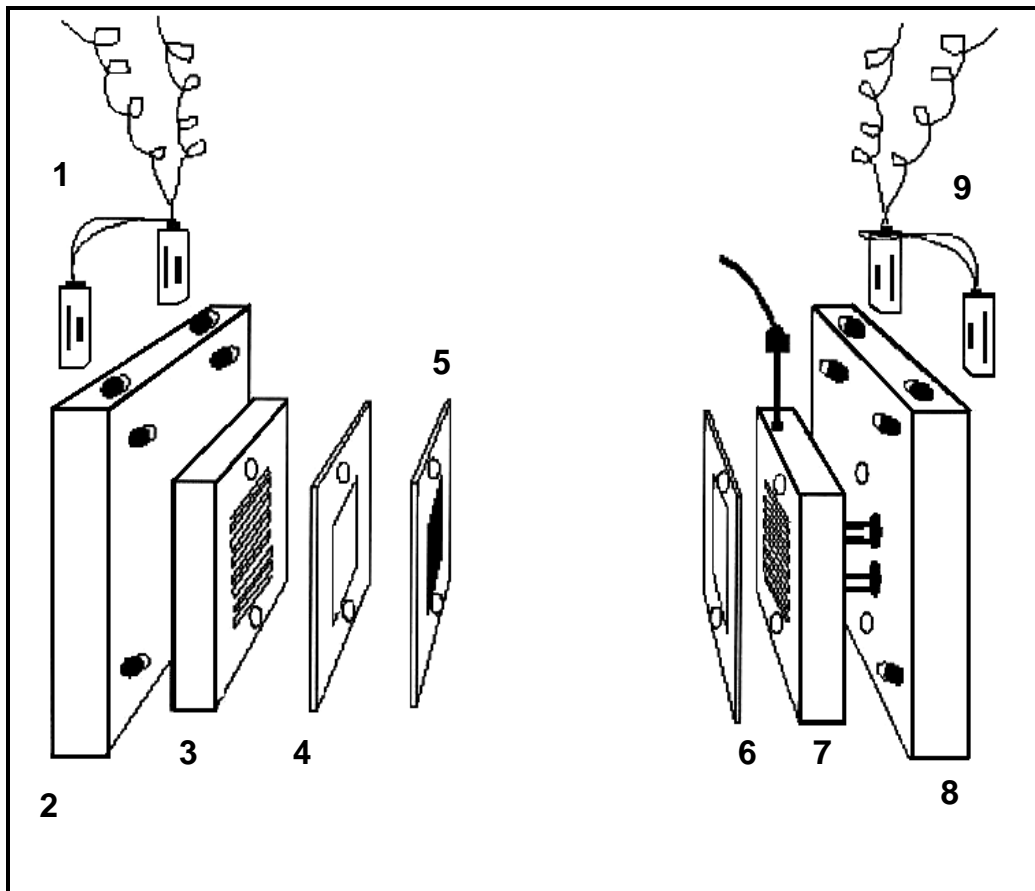


Figura 05: Desenho esquemático da célula unitária utilizada para realização dos ensaios de desempenho. Em 01 e 09 temos os aquecedores, 02 e 08 as placas de alumínio, 03 e 07 as placas de grafite, 04 e 06 os espaçadores e em 05 o conjunto de eletrodos/membrana (MEA's).

4.5 Caracterização Eletroquímica

4.5.1 Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos compostos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C e da Pt/C, bem como a avaliação preliminar como anodos para oxidação dos combustíveis orgânicos, (metanol, etanol e etileno glicol), foram realizadas através da técnica de Voltametria Cíclica (VC). As medidas eletroquímicas foram conduzidas em soluções eletrolíticas de HClO₄ (Merck, 70%) na concentração 0.15 mol L⁻¹ ou metanol, etanol ou etilenoglicol (Merck, p.a.) 0.15 mol L⁻¹ + HClO₄ 0.15 mol L⁻¹, deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0) durante trinta minutos para retirada de todo oxigênio da solução. A técnica eletroquímica foi empregada com o Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, através do software M270. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro pyrex, previamente lavada com solução de sulfonítrica e com água deionizada (UltraPure Water System – 18M cm). Nesta célula, em um dos compartimentos foram colocados o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e no outro compartimento o eletrodo de referência. A Figura 06 mostra um desenho esquemático da célula utilizada, onde em 01 corresponde ao eletrodo referência, em 02 corresponde ao eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, em 03 corresponde ao eletrodo de trabalho e em 04 corresponde ao compartimento de entrada de gás. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), o contra eletrodo um fio de platina e o

eletrodo de trabalho foi o eletrodo de carbono vítreo com uma camada ultrafina dos materiais preparados pelo processo poliol, Pt/C, PtSn/C e PtSb/C. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Os voltamogramas apresentados na caracterização eletroquímica correspondem ao registro do 100º ciclo, e os voltamogramas apresentados na avaliação dos materiais como anodos para oxidação dos combustíveis orgânicos referem-se ao 10º ciclo. Verificou-se que o número de ciclos utilizado foi suficiente para estabilização do perfil voltamétrico.

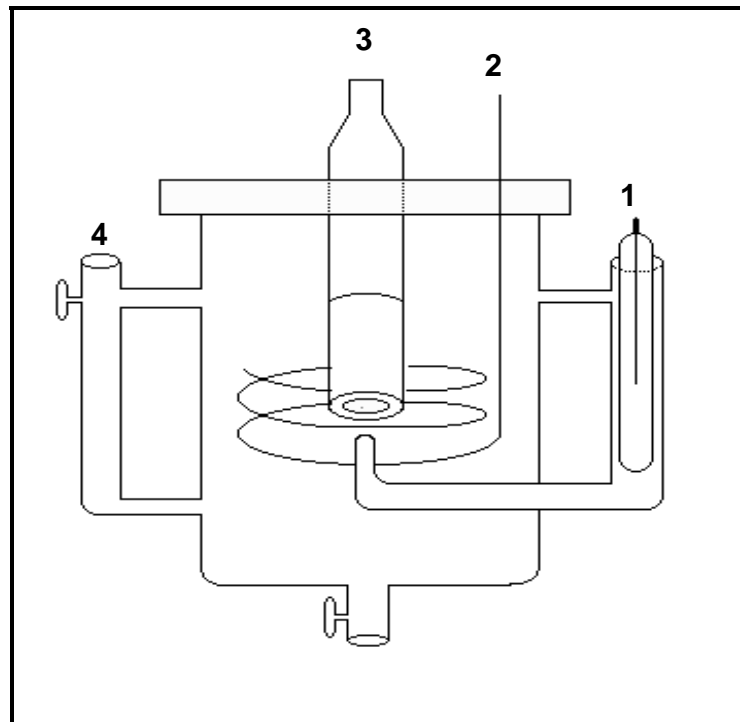


Figura 06: Desenho esquemático da célula utilizada para caracterização e avaliação eletroquímica dos eletrodos de camada ultrafina. Em (01) eletrodo de referência, (02) contra eletrodo, (03) eletrodo de trabalho e (04) entrada de gás.

4.6 Ensaio de Desempenho

4.6.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização realizadas na célula unitária foram obtidas por intermédio de uma estação de teste desenvolvida pelo Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da USP – São Carlos, operando no modo galvanostático com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (PAGANIN et al., 1997). A medida da densidade de corrente e potencial da célula foi obtida através de multímetros comerciais (comuns). Em todas as medidas realizadas, foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e platina como contra eletrodo.

Os ensaios de desempenho utilizando hidrogênio (White Martins, 5.0) como combustível foram realizados com a célula operando a 80 °C, temperatura do hidrogênio a 95 °C e a temperatura da mistura ar/oxigênio a 85 °C. Antes de iniciar as medidas, a célula foi polarizada a 700 mV por uma hora para estabilização da mesma.

Os ensaios de desempenho utilizando metanol (Merck, p.a.) 2 mol L⁻¹ e etanol (Merck, p.a.) 1 mol L⁻¹ como combustíveis foram realizados com a célula operando em duas situações diferentes. Primeiro com a temperatura a 70 °C e 1 atm de pressão no catodo (mistura ar/O₂) e segundo com a temperatura a 90 °C e 3 atm de pressão no catodo. A alimentação dos combustíveis foi feita a frio num fluxo de 12 gotas / minuto. Antes de iniciar as medidas, a célula foi polarizada a 300 mV por uma hora para estabilização da mesma.

4.6.2 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram realizadas diretamente na célula unitária em solução de metanol (Merck, p.a.) 2 mol L^{-1} em diferentes temperaturas, por intermédio de um micro computador, interfaciado a um Potenciostato da Autolab ECO CHEMIE, modelo PGSTAT30, juntamente com uma fonte de corrente Current Booster 10A da Autolab ECO CHEMIE, com um potencial constante no tempo a 400 mV em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). As curvas amperométricas foram obtidas utilizando um tempo de 1200 segundos, tempo este suficiente para a estabilização do valor de corrente. A alimentação do metanol foi feita a frio num fluxo de 12 gotas / minuto.

4.6.3 Voltametria Cíclica e Linear

Os ensaios com voltametria cíclica e linear foram realizados diretamente na célula unitária em solução de metanol (Merck, p.a.) 2 mol L^{-1} em diferentes temperaturas. As curvas voltamétricas foram obtidas por intermédio de um micro computador interfaciado a um Potenciostato da Autolab ECO CHEMIE, modelo PGSTAT30, juntamente com uma fonte de corrente Current Booster 10A da Autolab ECO CHEMIE e também diretamente da estação de teste com auxílio de multímetros

comerciais, utilizando o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e platina como contra eletrodo.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios – X

Os difratogramas dos compostos intermetálicos PtSn, PtSb, PtSn/C e PtSb/C e da Pt/C estão ilustrados na Figura 07, onde verifica-se que todos os materiais apresentaram excelente perfil de difração atestando as características cristalinas dos mesmos. Uma comparação dos picos de difração com as informações encontradas na literatura (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD) através da ficha cristalográfica (PDF # 25-0614) e (PDF # 72-1440) para o PtSn e PtSb respectivamente, permite verificar que os intermetálicos nanoparticulados pertencem ao sistema cristalino hexagonal primitivo e que a Pt/C pertence ao sistema cúbico de face centrada (cfc), ficha cristalográfica (PDF # 04-0802). A Tabela 03 ilustra os parâmetros cristalográficos dos materiais em questão, obtidos através de suas respectivas fichas cristalográficas.

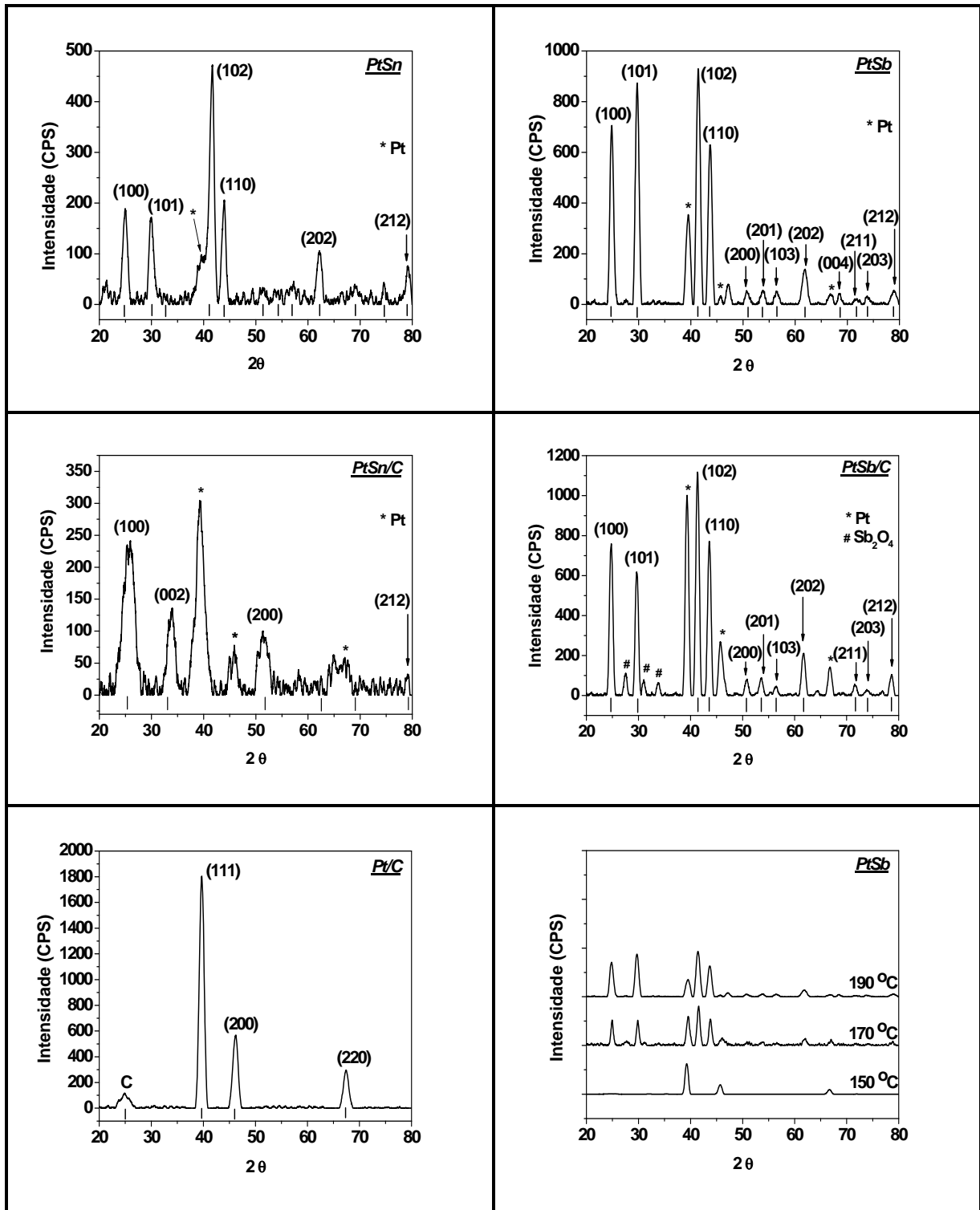


Figura 07: Difratogramas dos intermetálicos nanoparticulados PtSn, PtSb, PtSn/C, PtSb/C, da Pt/C e difratogramas do PtSb em diferentes temperaturas. Os ensaios foram obtidos pelo método do pó (Cu, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas.

Tabela 03: Parâmetros cristalográficos dos materiais sintetizados via processo poliol obtidos através de suas respectivas fichas cristalográficas (PCPDFWin).

Materiais	Sistemas Cristalinos	Grupos Pontuais	Parâmetros de rede (Å)		
			a	b	c
Pt/C	Cúbico	Fm3m (225)	3.923	---	---
PtSn/C	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4.100	---	5.432
PtSb/C	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4.130	---	5.472
PtSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4.100	---	5.432
PtSb	Hexagonal	P6 ₃ /mmc (194)	4.130	---	5.472

Com relação ao intermetálico nanoparticulado PtSb, os picos mais intensos, $2\theta = 24.87; 29.92; 41.52; 43.80; 61.94$, associados aos planos (100), (101), (102), (110) e (202) são correspondentes ao PtSb com estequiometria 1:1. Porém, são verificados os picos $2\theta = 39.76; 46.24; 67.51$ associados aos planos (111), (200) e (220) correspondentes à Pt cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 3.923 \text{ \AA}$ (PDF # 04-0802). No entanto, pode-se confirmar a natureza deste material como sendo composta predominantemente por PtSb. Devido aos picos de difração referentes à Pt (PDF # 04-0802) verificado no difratograma, acredita-se que uma fase composta somente de Pt, possa estar presente no produto final, juntamente com a fase intermetálica ordenada PtSb. A presença de uma fase de Pt, pode estar associada ao alto potencial de redução de $\text{Pt}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$ em relação à $\text{Sb}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^0$, ou seja, durante a síntese, partículas de Pt^0 podem ter se formado muito rapidamente, tornando-se estável e não interagindo com Sb^0 formado posteriormente. Devido à presença desta segunda fase no intermetálico nanoestruturado PtSb, foram realizadas algumas

tentativas de aprimoramento da síntese deste material, como por exemplo um aumento ou diminuição da temperatura do sistema, com o intuito de obter apenas a fase intermetálica como produto final. Os difratogramas do intermetálico PtSb sintetizado a 150, 170, 190 °C está ilustrado na Figura 06. Comparando os espectros, observa-se que a 150 °C existe apenas a fase de platina no produto final, pertencente ao sistema cristalino cúbico de face centrada com parâmetro de rede $a = 3.923 \text{ \AA}$ (PDF # 04-0802). A fase intermetálica ordenada PtSb aparece a 170 °C, como evidenciado pelos picos característicos de difração. Porém, uma fase de platina, a mesma formada a 150 °C, também aparece no produto final, como evidenciado pelos picos $2\theta = 39.76; 46.24; 67.51$. Quando a temperatura do sistema é aumentada para 190 °C, observa-se claramente uma diminuição da intensidade dos picos da fase de platina, indicando que a composição do produto final é predominantemente da fase intermetálica PtSb. Portanto, pode-se observar claramente que a síntese do intermetálico PtSb é totalmente dependente da temperatura, ou seja, em temperatura mais elevada a fase intermetálica é predominante. Neste estudo não foi possível sintetizar este intermetálico em temperaturas acima de 195 °C, para verificar se realmente a fase de platina não aparece no produto final, pois a temperatura de ebulição do solvente e agente redutor, no caso o etileno glicol, é de 195 °C. Nesta situação, seria necessário utilizar outro solvente e agente redutor, como por exemplo, tri e tetra etileno glicol, onde as temperaturas de ebulição dos mesmos são superiores ao etileno glicol.

Com relação aos difratogramas dos intermetálicos PtSn e PtSb suportados em carbono, ambos os espectros apresentam um pico em aproximadamente $2\theta = 25$ referente ao plano (100), como observado nos intermetálicos não suportados (Figura 07 (A) e (B)). Porém, no caso do intermetálico PtSn/C, este pico de difração pode estar

sobreposto pelo pico de difração do suporte carbono Vulcan, pois é comum, em materiais suportados em carbono, aparecer um pico largo e com pouca intensidade nesta região, típico deste suporte em questão (Liu et al, 2006). Logo, no intermetálico PtSb/C, este pico em aproximadamente $2\theta = 25$ se assemelha mais ao pico do intermetálico, pelas suas características, e não ao pico do suporte. Observa-se ainda a existência da fase secundária de platina, como evidenciado pelos picos $2\theta = 39.76$; 46.24 ; 67.51 característicos da platina cúbica de face centrada. O intermetálico PtSb/C, além desta fase secundária de platina, apresenta uma outra fase no produto final, como evidenciado pelos picos $2\theta = 27.53$; 31.08 ; 33.96 referente ao óxido de antimônio (Sb_2O_4), ficha cristalográfica PDF # 15-1558. Assim como a fase secundária de platina, esta fase de óxido também é dependente da temperatura de síntese, pois se observa que em temperaturas mais elevadas, por exemplo, a $190\text{ }^\circ\text{C}$, esta fase não aparece no produto final. Apesar de ambos os intermetálicos suportados apresentarem fases secundárias no produto final, a fase intermetálica com estequiometria 1:1 é predominante.

Com o intuito de verificar se os parâmetros cristalográficos dos materiais em questão estão de acordo com os valores obtidos através de suas respectivas fichas cristalográficas (PCPDFWin), foi realizada uma indexação de todos os picos difratados. A indexação foi realizada pelo Método Analítico (CULLITY e STOCK, 2001) para simetria hexagonal e cúbica. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 04, onde se observa que os valores estão muito próximos com os valores das respectivas fichas, resultando em uma pequena margem de erro, menor que 0.5 %.

Tabela 04: Comparação entre os parâmetros de rede dos materiais sintetizados via processo poliol obtidos através de suas respectivas fichas cristalográficas (PCPDFWin) com os valores obtidos pela indexação (Método Analítico).

Materiais	Parâmetros de rede (Å)					
	PCPDFWin			Método Analítico		
	a	b	c	a	b	C
PtSn	4.100	---	5.432	4.111	---	5.446
PtSn/C	4.100	---	5.432	4.098	---	5.406
PtSb	4.130	---	5.472	4.138	---	5.460
PtSb/C	4.130	---	5.472	4.151	---	5.474
Pt/C	3.923	---	---	3.927	---	---

Uma análise comparativa entre os espectros de difração dos intermetálicos em questão com suas respectivas fichas cristalográficas e com as fichas cristalográficas das fases secundárias, realizada através do programa Search-Match (OXFORD CRYOSYSTEMS, 1999), está ilustrada nas Figuras 08 e 09 para PtSb e PtSn respectivamente. De acordo com este tratamento comparativo, observa-se claramente a existência da fase secundária de platina (cfc) nos materiais PtSn, PtSn/C, PtSb e PtSb/C, e a fase secundária de óxido de antimônio (Sb_2O_4) no intermetálico PtSb/C, através da sobreposição de picos característicos com os das amostras.

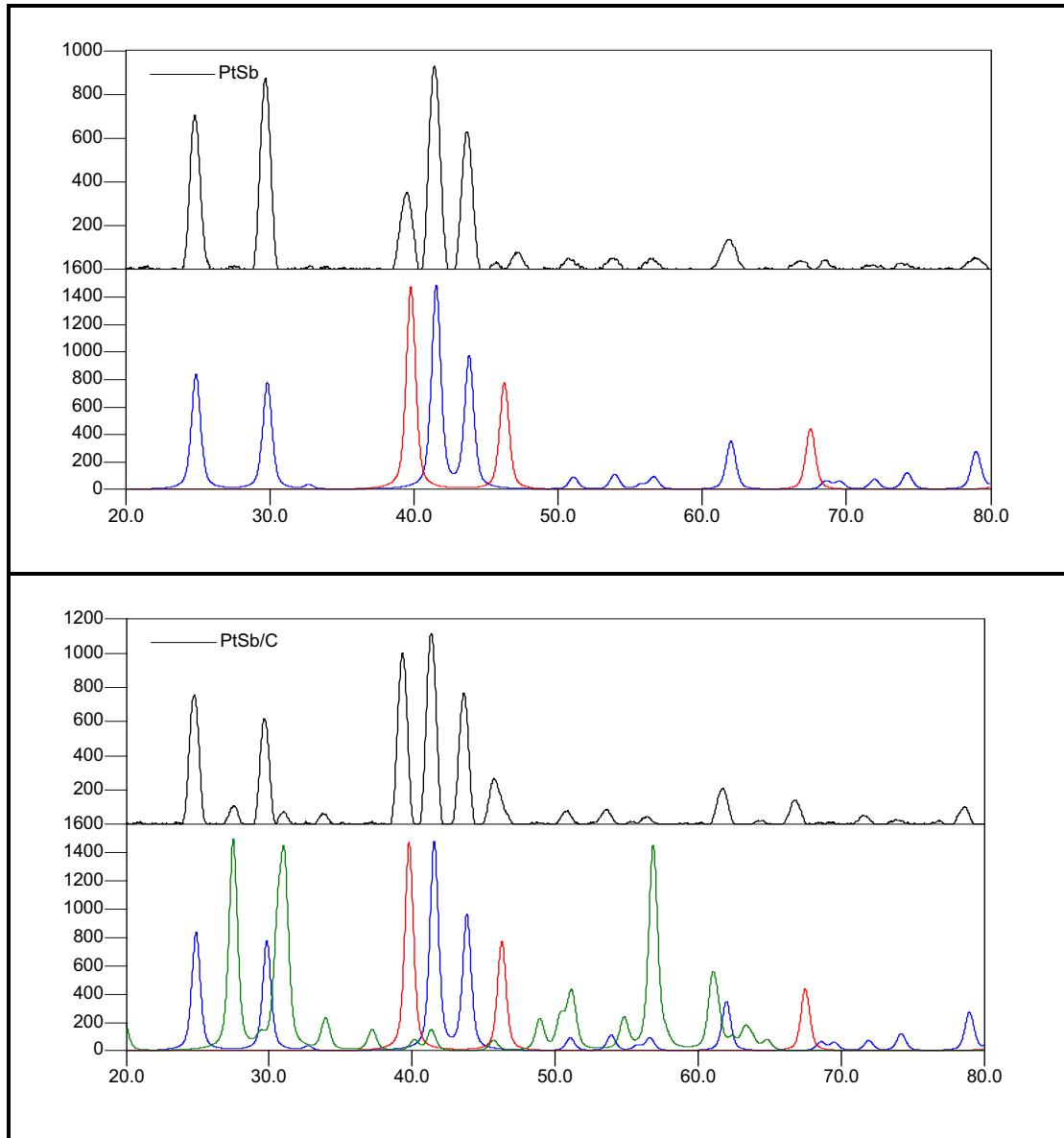


Figura 08: Tratamento comparativo entre os espectros de difração do intermetálico PtSb não suportado e suportado respectivamente (linha preta na parte superior dos gráficos), com sua ficha cristalográfica (PDF # 72-1440) linha azul, com a ficha cristalográfica da Pt (PDF # 04-0802) linha vermelha e com a ficha cristalográfica do Óxido de Antimônio (PDF # 51-1558) linha verde.

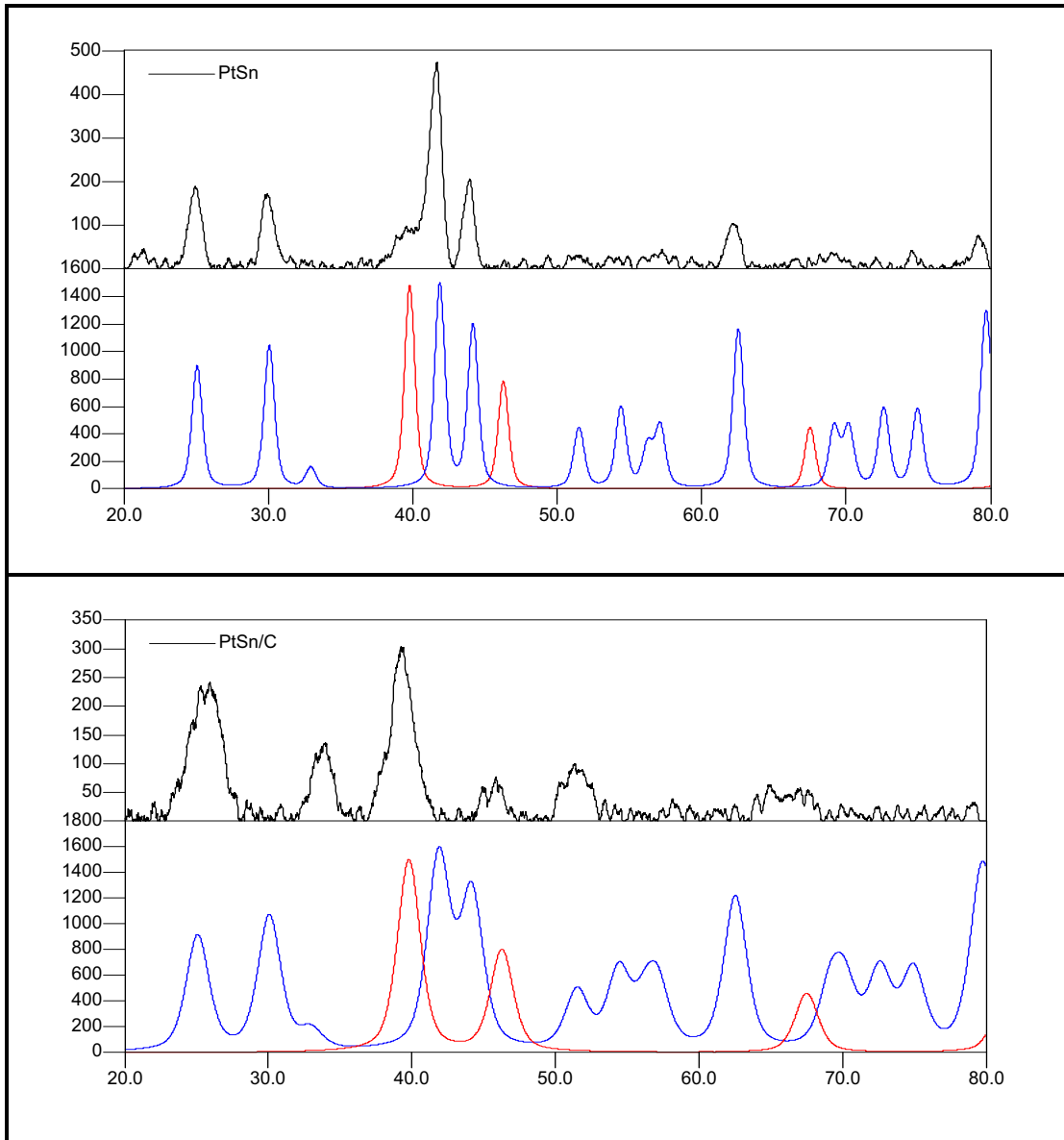


Figura 09: Tratamento comparativo entre os espectros de difração do composto intermetálico PtSn não suportado e suportado respectivamente (linha preta na parte superior dos gráficos), com sua ficha cristalográfica (PDF # 25-0614) linha azul e com a ficha cristalográfica da Pt (PDF # 04-0802) linha vermelha.

Um desenho ilustrativo das células unitárias dos intermetálicos PtSn e PtSb, e da platina policristalina, dentro de suas respectivas estruturas cristalinas, obtidos por intermédio do programa Carine Crystallography 3.1 e comparado com os dados armazenados no Crystmet (WHITE et al., 2002), está representado na Figura 10.

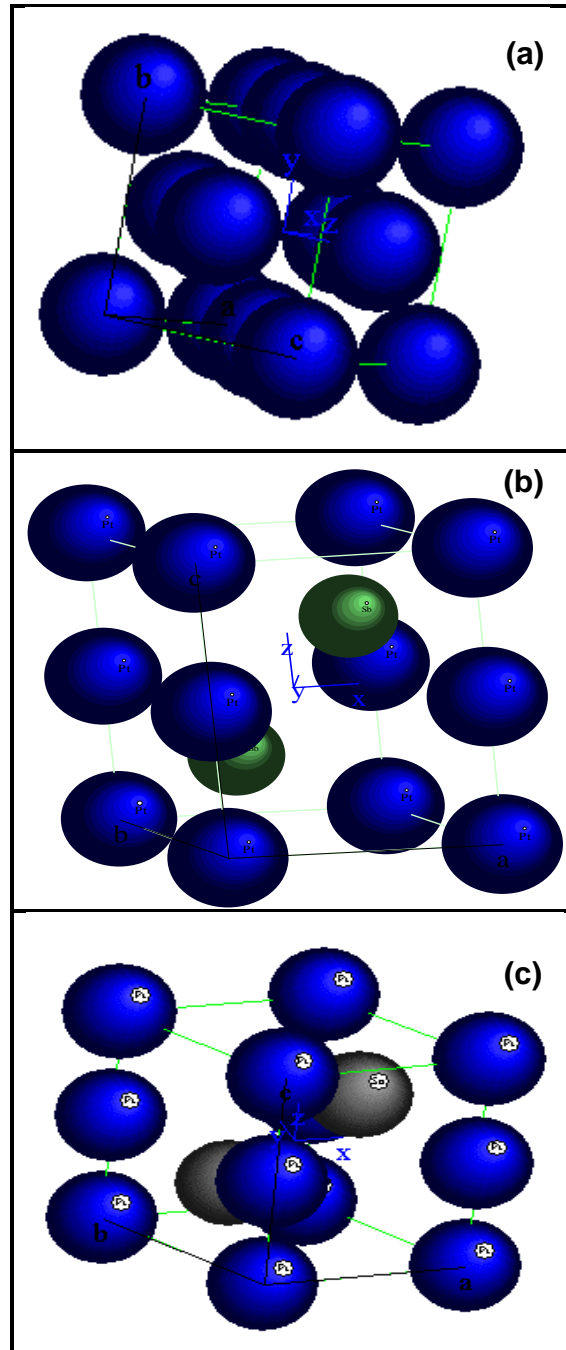


Figura 10: Células unitárias obtidas através do programa Carine Crystallography 3.1. Platina policristalina (a), e os intermetálicos PtSb (b) e PtSn (c), respectivamente. Átomos de Pt (esferas azuis), átomos de Sb (esferas verdes) e átomos de Sn (esferas cinzas).

Uma estimativa do tamanho médio da partícula foi obtida através da técnica DRX pela fórmula de Scherrer, Equação 01 (CULLITY e STOCK, 2001). A largura a meia altura do pico referente ao plano (102) dos intermetálicos PtSn, PtSb e PtSb/C e do plano (111) da Pt/C foi utilizada para o cálculo. Estes picos de difração foram escolhidos para serem utilizados, visto ser o de maior intensidade em todos os materiais acima mencionados. Para o intermetálico PtSn/C foi utilizado o plano (002) visto que o plano (102) está sobreposto pelo plano (111) da fase secundária de platina.

$$D_{(nm)} = k \times \lambda_{(nm)} / (B_{(radianos)} \times \cos \theta_{(radianos)}) \quad (01)$$

Pela equação 01 temos que, D - diâmetro médio da partícula; k - constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9); λ - comprimento de onda da radiação do Cu ($K\alpha_1$); θ - ângulo de Bragg (radianos) e B - largura à meia altura do pico de maior intensidade (radianos). O diâmetro médio encontrado foi de aproximadamente 8.0 nm, 12 nm, 3.0 nm, 9.5 nm e 7.4 nm para PtSn, PtSb, PtSn/C, PtSb/C e Pt/C respectivamente. Segundo BORCHERT e colaboradores (BORCHERT et al., 2005) uma das tarefas fundamentais em nanociência é a determinação exata de tamanhos da partícula, para isso tem sido utilizado diversos métodos. Assim, para uma maior credibilidade no tamanho das partículas dos materiais suportados sintetizados via processo poliol, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a fim de obter um tamanho de partícula mais próximo do valor real. Os resultados serão apresentados no item 5.2.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios – X.

Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura referente aos intermetálicos nanoestruturados PtSn e PtSb estão ilustradas na Figura 11 e Figura 12 respectivamente, em diferentes resoluções. A partir destas imagens pode ser visualizado que as nanopartículas de ambos os intermetálicos formam redes aglomeradas entrelaçadas da ordem de micrômetros. Os graus de aumento utilizados não permitem visualizar partículas individuais, assim não é possível verificar a morfologia das nanopartículas. Os aglomerados apresentam-se uniformemente distribuídos, sugerindo uma razoável homogeneidade das nanopartículas intermetálicas.

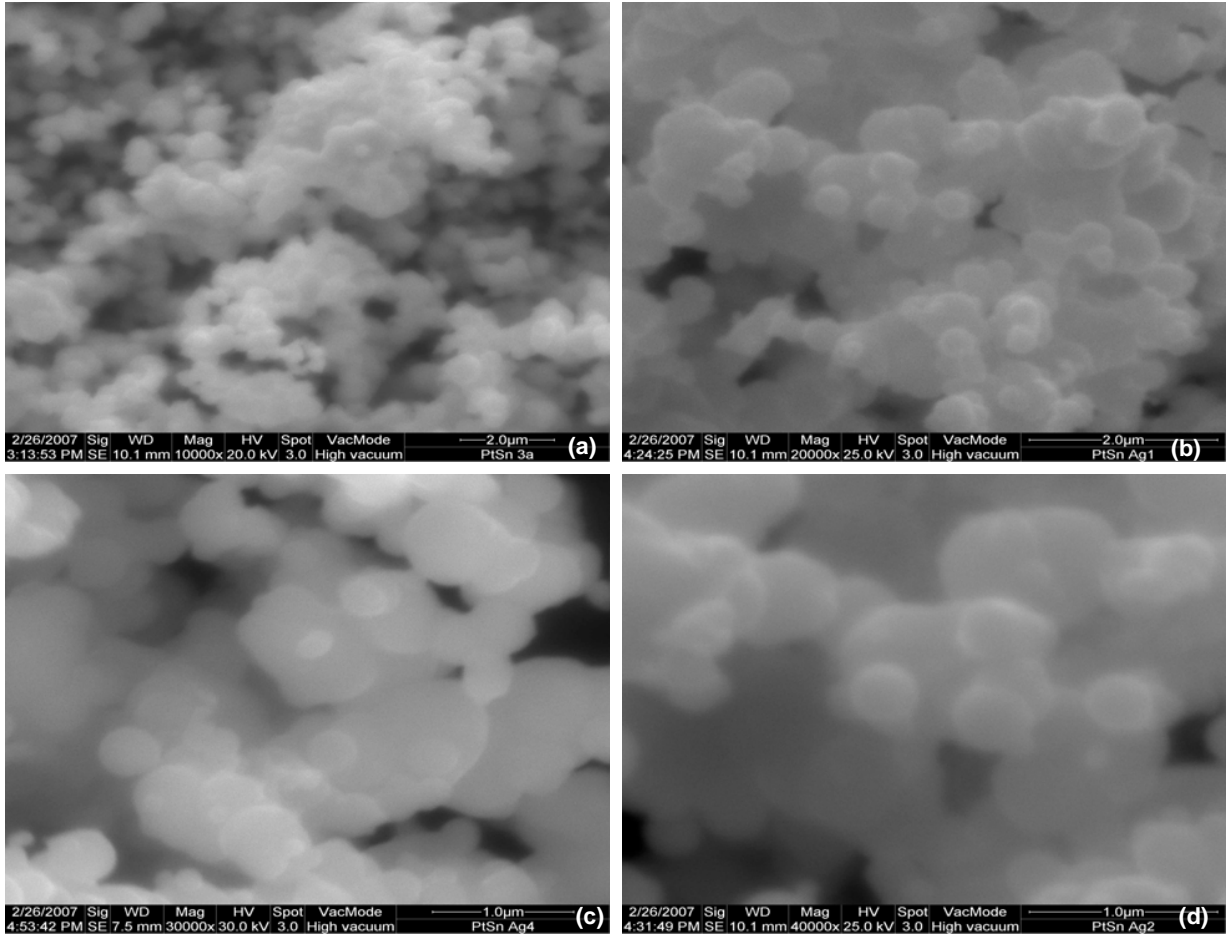


Figura 11: Micrografias obtidas por MEV em diferentes resoluções (a) 10000x, (b) 20000x, (c) 30000x e (d) 40000x para o intermetálico PtSn.

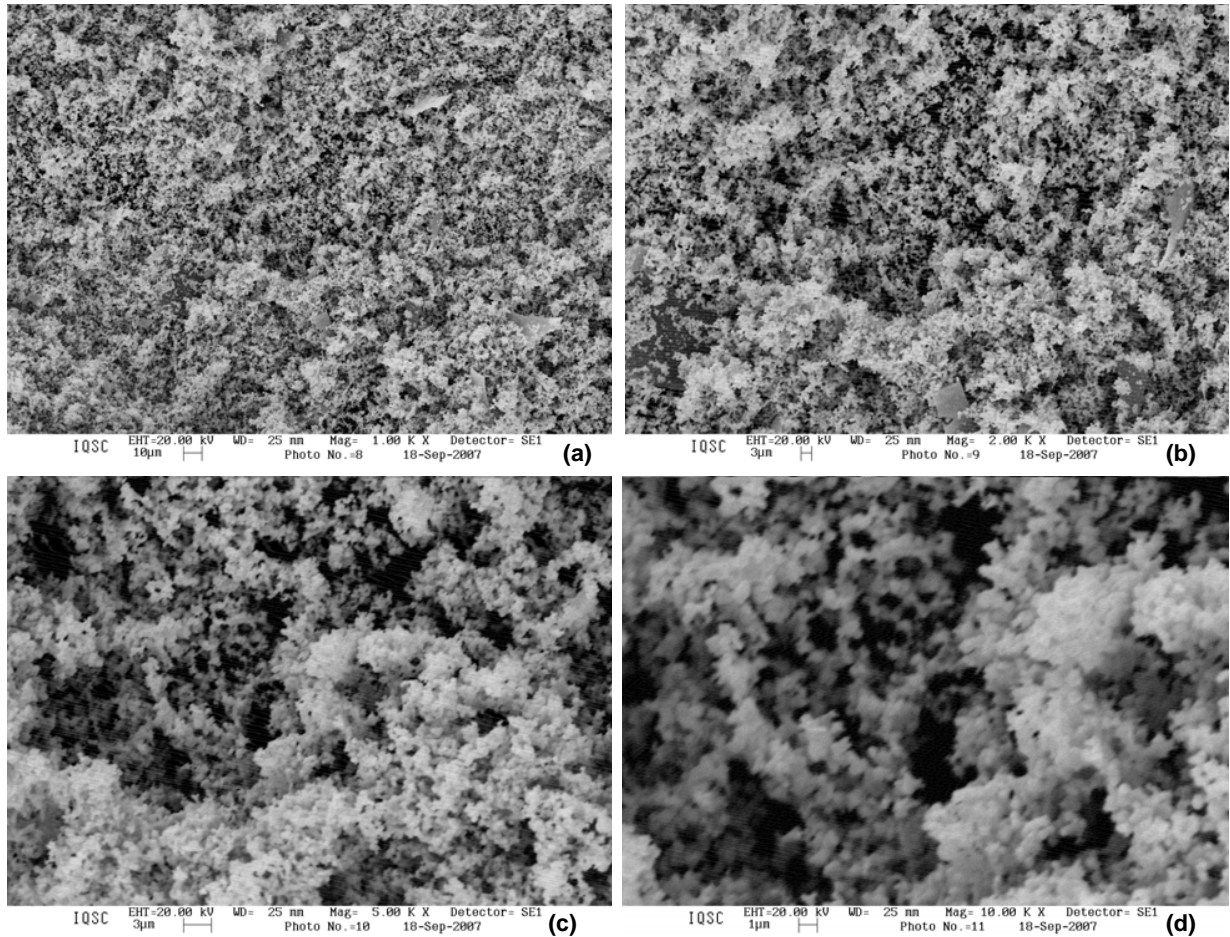


Figura 12: Micrografias obtidas por MEV em diferentes resoluções (a) 1000x, (b) 2000x, (c) 5000x e (d) 10000x para o intermetálico PtSb.

A técnica de Energia Dispersiva por Raios – X foi realizada em três regiões aleatoriamente escolhida de cada amostra, onde foi possível qualificar e quantificar os elementos da região analisada e calcular a composição média atômica de cada elemento presente no material. Os espectros referentes a cada material estão ilustrados na Figura 13 e as percentagens atômicas médias obtidas são apresentadas na Tabela 05. Através dos resultados obtidos, conclui-se que o processo de obtenção dos

compostos intermetálicos nanoestruturados baseado no processo poliol mostrou-se adequado para a obtenção dos intermetálicos na proporção estequiométrica desejada (1:1), visto que os dados da Tabela 05 estão dentro dos limites consideráveis aceitáveis na metodologia empregada.

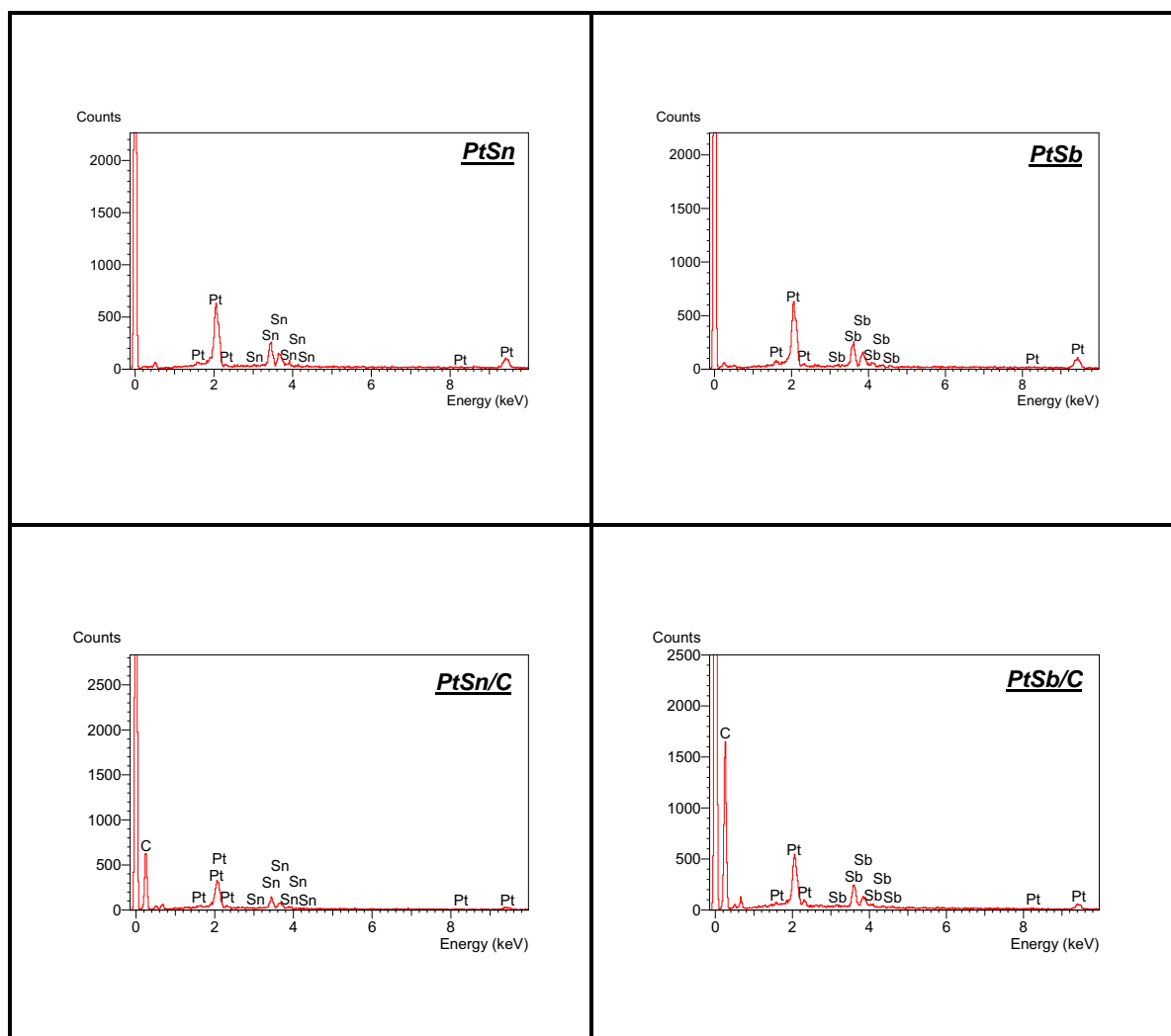


Figura 13: Espectros de EDX referentes aos intermetálicos não suportados e suportados.

Tabela 05: Composição atômica média obtida a partir da análise de EDX dos materiais sintetizados via processo poliol.

Materiais	Percentagens atômicas médias \pm desvio padrão		
	Pt	Sn	Sb
PtSn	48.6 \pm 0.3	51.4 \pm 0.3	-----
PtSb	46.5 \pm 1.9	-----	53.5 \pm 1.9
PtSn/C	49.5 \pm 2.3	50.5 \pm 2.3	-----
PtSb/C	45.9 \pm 0.7	-----	54.1 \pm 0.7

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Imagens obtidas por MET referente a Pt/C e aos intermetálicos nanoestruturados suportados PtSn/C e PtSb/C estão ilustradas nas Figuras 14, 15 e 16 respectivamente, em diferentes resoluções. A partir destas imagens, observa-se que o intermetálico PtSn/C e a Pt/C estão distribuídos de forma homogênea, bastante dispersos sobre o suporte carbono Vulcan e que o intermetálico PtSn/C apresenta menor tamanho de partícula que a Pt/C. Imagens MET do intermetálico PtSb/C mostram que este material apresenta homogeneidade apenas em algumas regiões, apresentando poucas partículas dispersas sobre o suporte e um tamanho de partícula maior que os demais materiais. No geral, as partículas estão aglomeradas em certas

regiões, formando micro agregados. Uma comparação do tamanho de partícula, obtido por MET e XRD (equação de Scherrer), está ilustrado na Tabela 06, onde se observa que os valores estão coerentes, ou seja, estão muito semelhantes para ambas as técnicas.

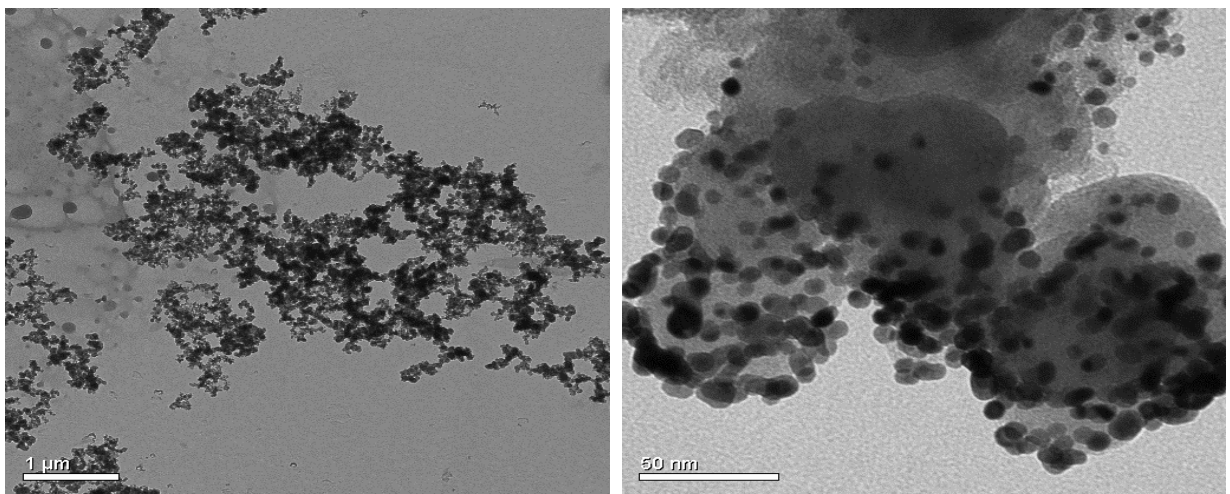


Figura 14: Imagens MET da Pt/C em diferentes resoluções.

Tabela 06: Comparação do tamanho de partícula obtido pelas técnicas XRD e TEM.

Material	Tamanho da partícula (nm)	
	XRD	TEM
Pt/C	7.4	7.6
PtSn/C	3.0	3.5
PtSb/C	9.5	10.5

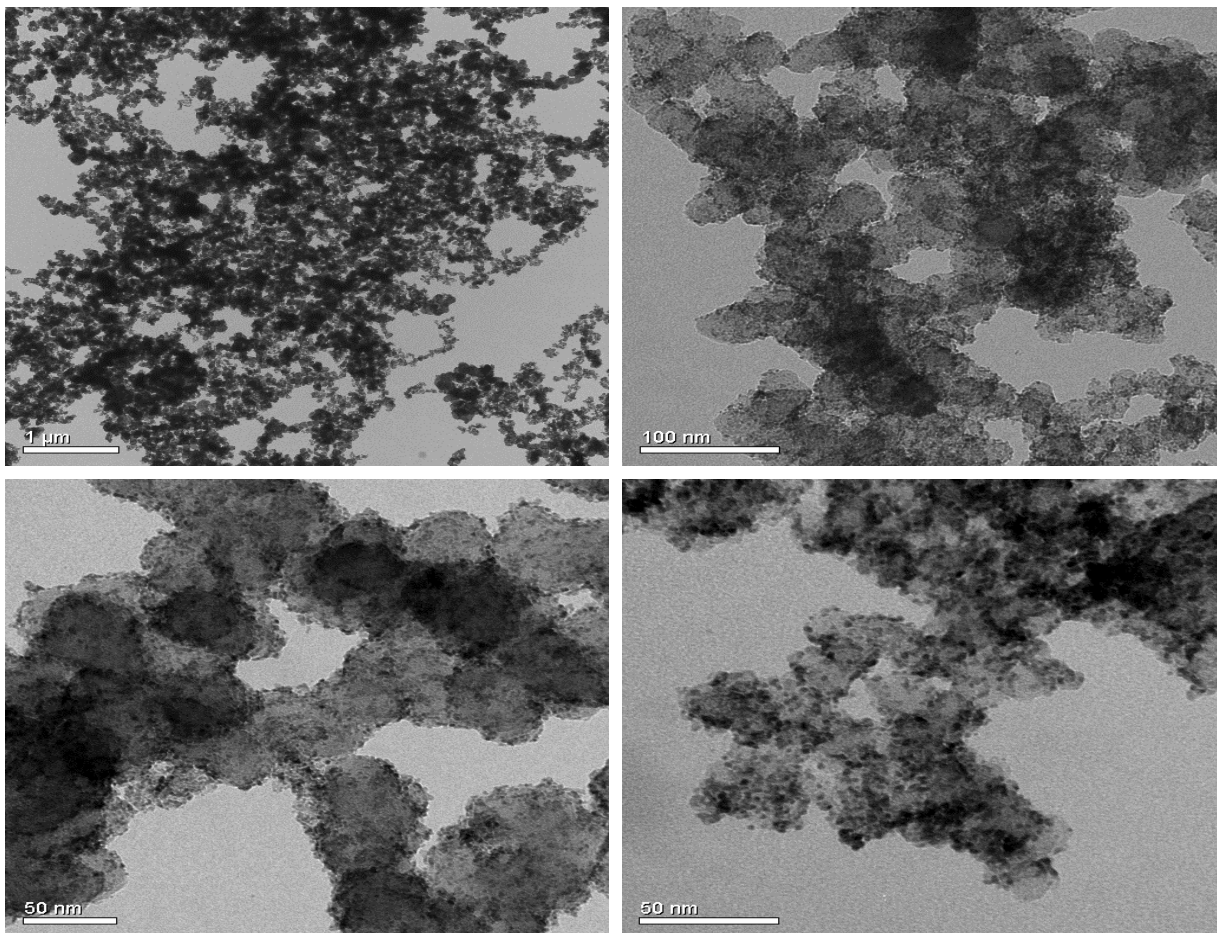


Figura 15: Imagens MET do intermetálico PtSn/C em diferentes resoluções.

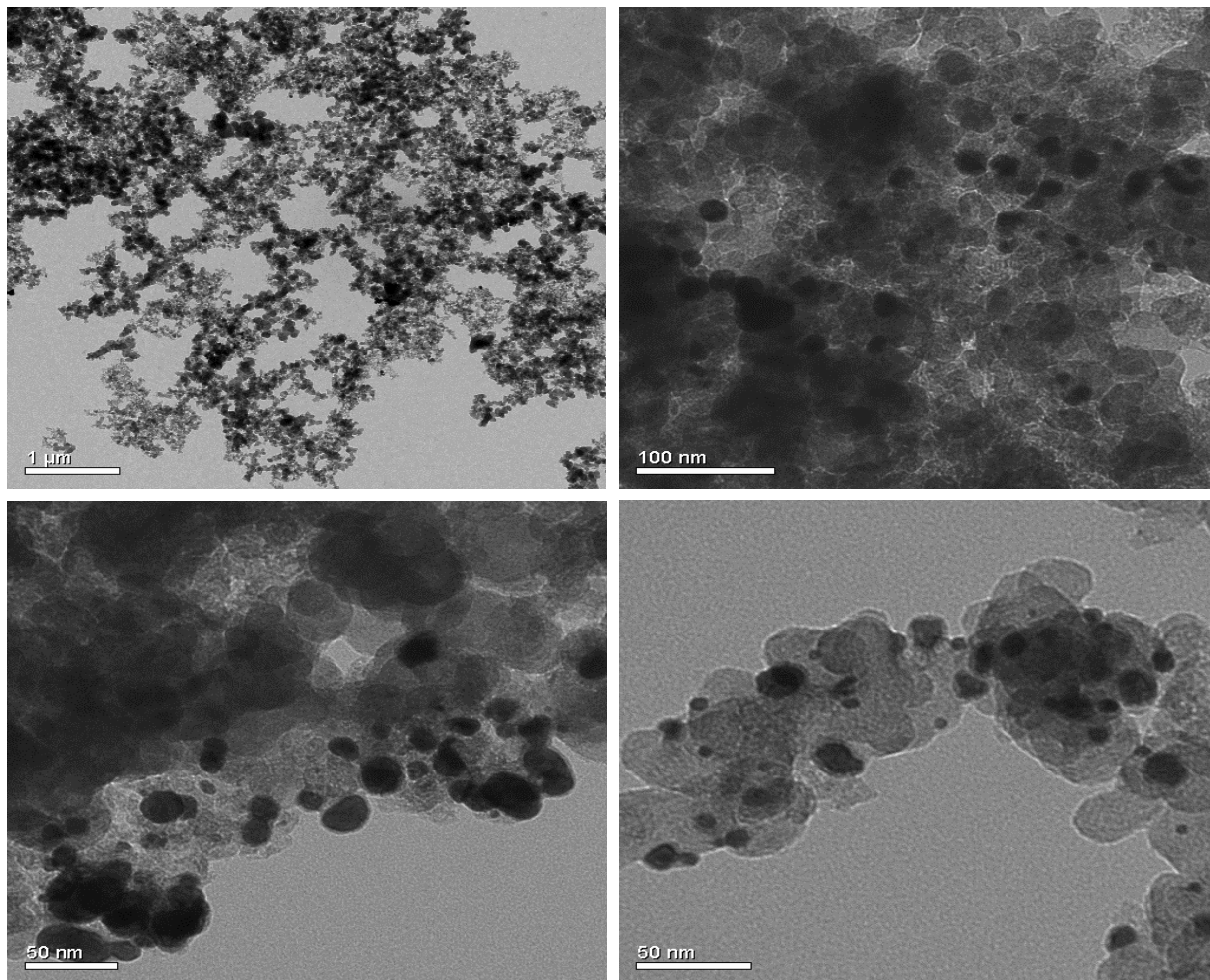


Figura 16: Imagens MET do intermetálico PtSb/C em diferentes resoluções.

5.4 Avaliação Eletroquímica

5.4.1 Eletrodos de Camada Ultrafina

A atividade eletrocatalítica dos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C e da Pt/C foi avaliada por voltametria cíclica. Os perfis voltamétricos dos intermetálicos e da platina estão ilustrados na Figura 17, sendo que as densidades de correntes obtidas foram normalizadas em relação à massa de platina aplicada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, com área geométrica de 0.031 cm^2 . A partir da análise das voltametrias obtidas para cada material, foi possível extrair informações sobre as características dos mesmos. Todas as medidas foram realizadas em condições ambientais de temperatura e pressão.

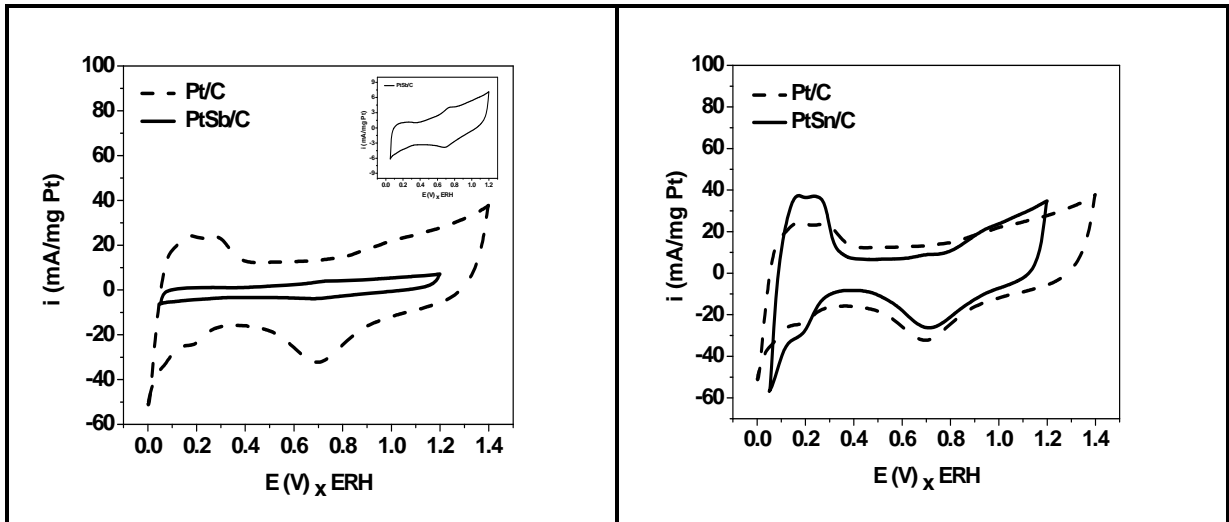


Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtSb/C, PtSn/C e Pt/C em meio HClO_4 0.15 mol L^{-1} , com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Foi possível observar que os materiais apresentaram durante a caracterização eletroquímica uma ótima estabilidade nas condições onde foi realizada a ciclagem no intervalo de potenciais estabelecido. Foram realizados 20 ciclos para cada material, sendo que foi observado uma pequena variação de corrente nos primeiros ciclos para o intermetálico PtSb/C e para a Pt/C. O Intermetálico PtSn/C apresentou excelente estabilidade, não apresentando nenhuma variação de corrente entre o primeiro e o último ciclo.

A região de potenciais entre 0.05 a 0.4 V é denominada região de hidrogênio, pois ocorrem os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio. A partir dos voltamogramas obtidos foi verificado que os intermetálicos PtSn/C e PtPb/C e a Pt/C apresentam região de hidrogênio pouco definida tanto na varredura anódica quanto na varredura catódica. Este comportamento é característico de ligas metálicas suportadas

em carbono a base de platina (PtM/C) e de platina suportada em carbono (Pt/C) (PEREZ et al., 1998).

A região da dupla camada elétrica está localizada entre 0.4 a 0.8 V_{vs} ERH, onde ocorrem processos não faradaicos. As densidades de corrente observadas nesta região de potenciais são atribuídas aos ânions adsorvidos. Na da Figura 17, observa-se que a Pt/C apresenta uma maior densidade de corrente nesta região de potencial, do que os intermetálicos PtSn/C e PtSb/C.

Outra região que pode ser observada nos voltamogramas cíclicos refere-se àquela de formação de óxidos. A região de óxidos é caracterizada, na superfície de Pt, pela formação de espécies oxigenadas sobre sua superfície. Essa região está localizada no intervalo entre 0.8 a 1.4 V_{vs} ERH, onde em potenciais menores dentro deste intervalo as corrente estão relacionadas com a adsorção de OH⁻ (Pt-OH) formado pela oxidação da água, e em potenciais mais positivos ocorre a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados (IWASITA, 2002; TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Na varredura catódica, o pico observado corresponde à redução de óxidos formados na varredura anódica (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Ambos os catalisadores apresentam esta região bastante definida, tanto na varredura anódica quanto na varredura catódica, sendo que o PtSb/C parece ser o catalisador com menor eletroatividade, como evidenciado pela baixa densidade de corrente apresentada.

A Figura 18 ilustra os voltamogramas cíclicos da Pt/C em meio ácido perclórico e frente à oxidação dos combustíveis orgânicos: metanol, etanol e etileno glicol.

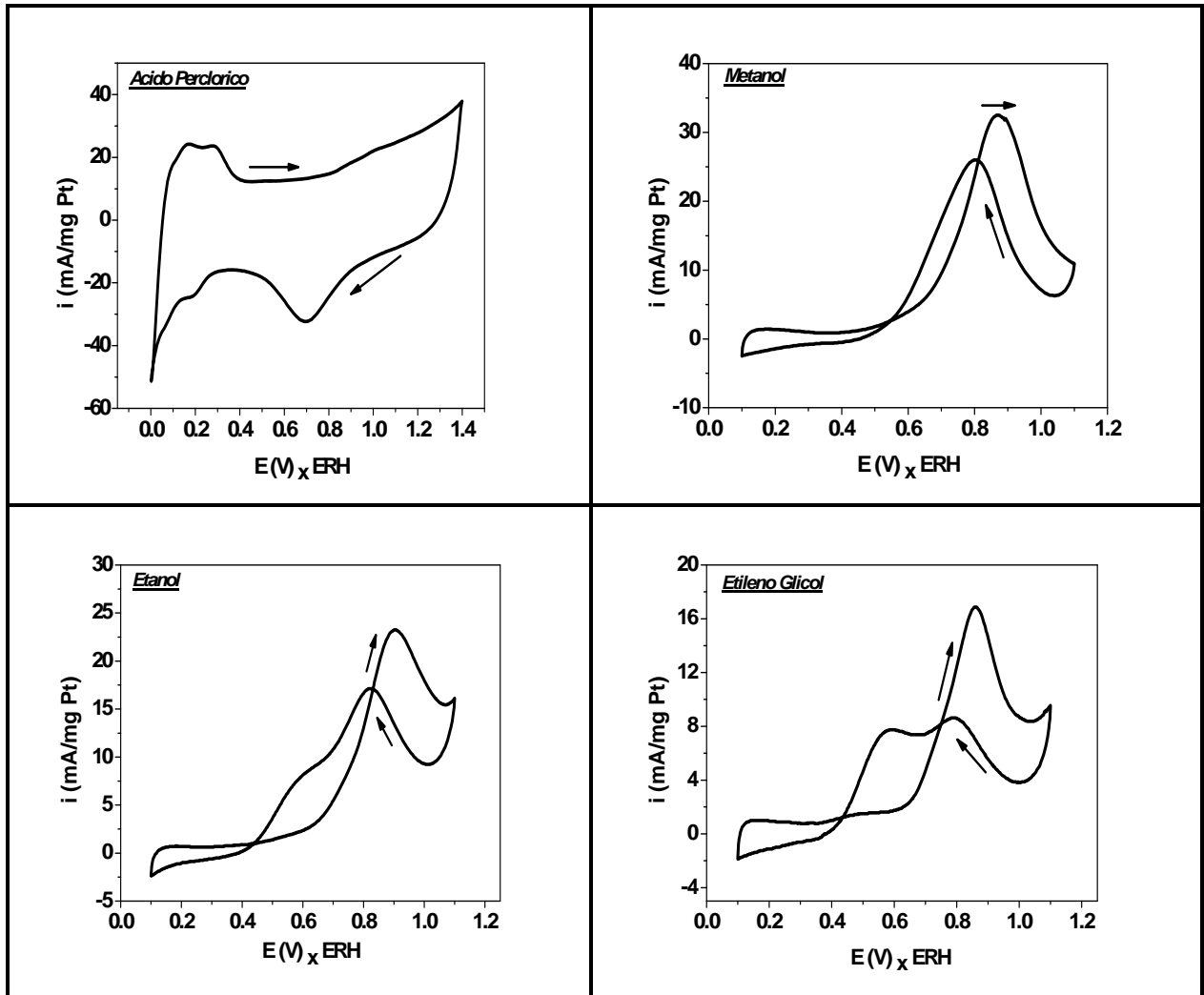


Figura 18: Voltamogramas cíclicos para a Pt/C em HClO_4 0.15 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} ; Metanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etileno Glicol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , ambos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A reação de eletroxidação de metanol sobre a superfície de Pt é caracterizada por diferentes etapas: em potenciais menos positivos que $0.35 \text{ V}_{\text{vs ERH}}$, a adsorção de metanol é parcialmente inibida por hidrogênio adsorvido. Em potenciais mais positivos, na região da dupla camada, o metanol pode deslocar moléculas de água

e ser adsorvido fisicamente. Em seguida, ocorre à adsorção química do metanol sobre a superfície e conseqüentemente se inicia a oxidação do mesmo. Para valores de potencial acima de $0.6 \text{ V}_{\text{vs ERH}}$ a quebra da molécula de água produz espécies OH^- adsorvidas quimicamente, inibindo a adsorção de metanol sobre tal superfície. Neste caso, a espécie OH_{ads} desempenha um papel duplo, pois ao mesmo tempo que ela inibe a adsorção do metanol, a mesma facilita a oxidação de sub produtos bloqueadores da superfície, principalmente o monóxido de carbono (CO), oriundos da oxidação do combustível (IWASITA, 2002). Processos idênticos ao que ocorrem na superfície da Pt/C frente à oxidação do metanol também ocorrem na superfície dos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C como evidenciado pelos perfis voltamétricos da Figura 19 e 20 respectivamente. Existem dois picos característicos de oxidação, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. O pico na varredura anódica corresponde à oxidação do metanol e o pico na varredura catódica corresponde à oxidação de fragmentos (pequenas moléculas orgânicas) oriundos da quebra da molécula de metanol, que se adsorvem na superfície. Os parâmetros de avaliação eletroquímica dos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C, tais como densidade de corrente máxima de oxidação (i_p), potencial de corrente máxima de oxidação (E_p) e potencial de início de oxidação ou comumente chamado de *onset potential* (OP), frente à eletroxidação do metanol, etanol e etileno glicol, foram comparados com a platina suportada em carbono (Pt/C) preparada pelo mesmo método. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 07. A Figura 21 mostra os três materiais em questão, em escalas de densidade de corrente diferentes, frente a eletroxidação de cada combustível. Este gráfico é apenas para uma melhor visualização da diferença dos parâmetros eletroquímicos de cada material para cada combustível.

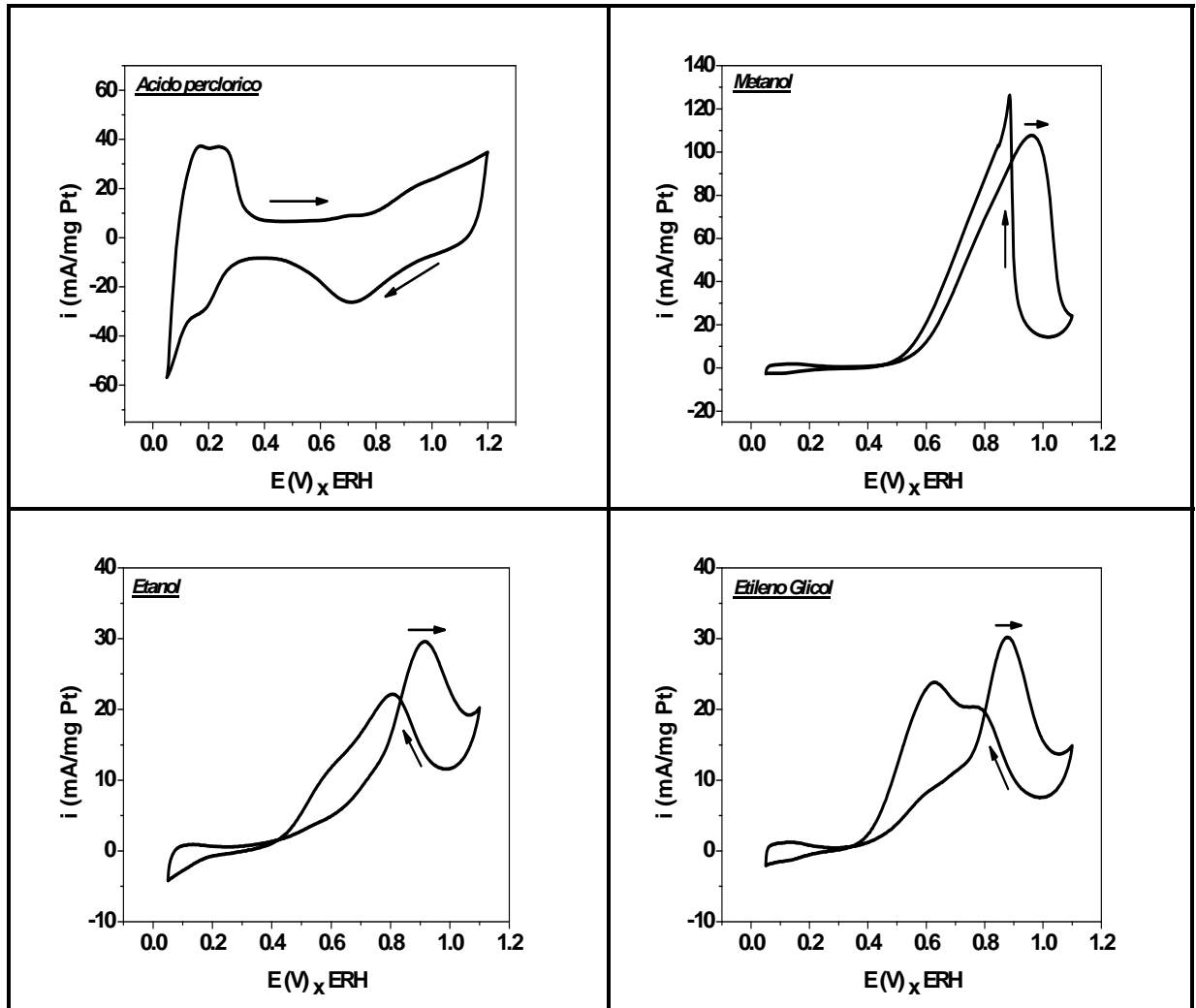


Figura 19: Voltamogramas cíclicos para o intermetálico PtSn/C em HClO_4 0.15 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} ; Metanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etileno Glicol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , ambos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

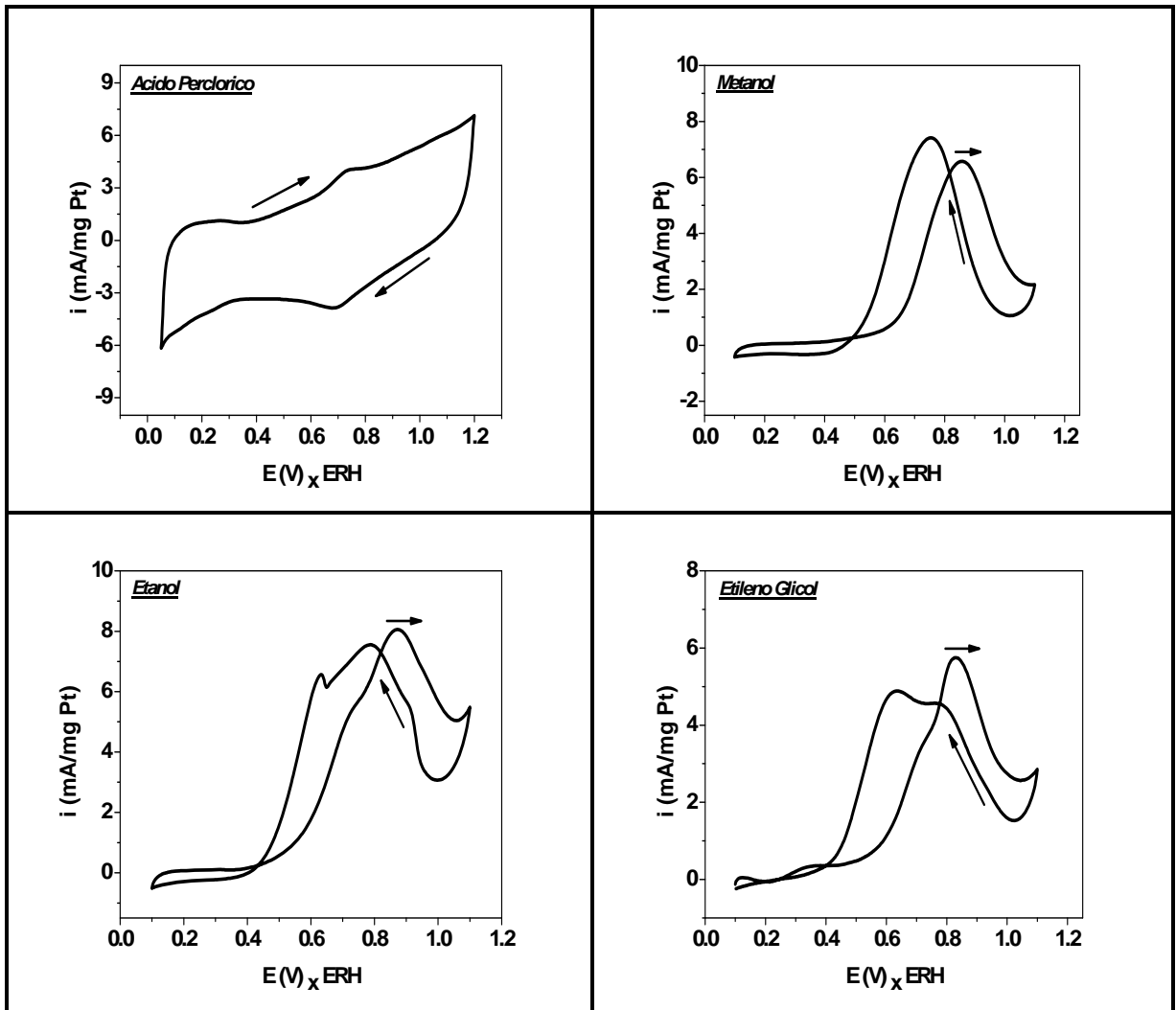


Figura 20: Voltamogramas cíclicos para o intermetálico PtSb/C em HClO_4 0.15 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} ; Metanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etanol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , Etileno Glicol + HClO_4 0.15 mol L^{-1} , ambos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

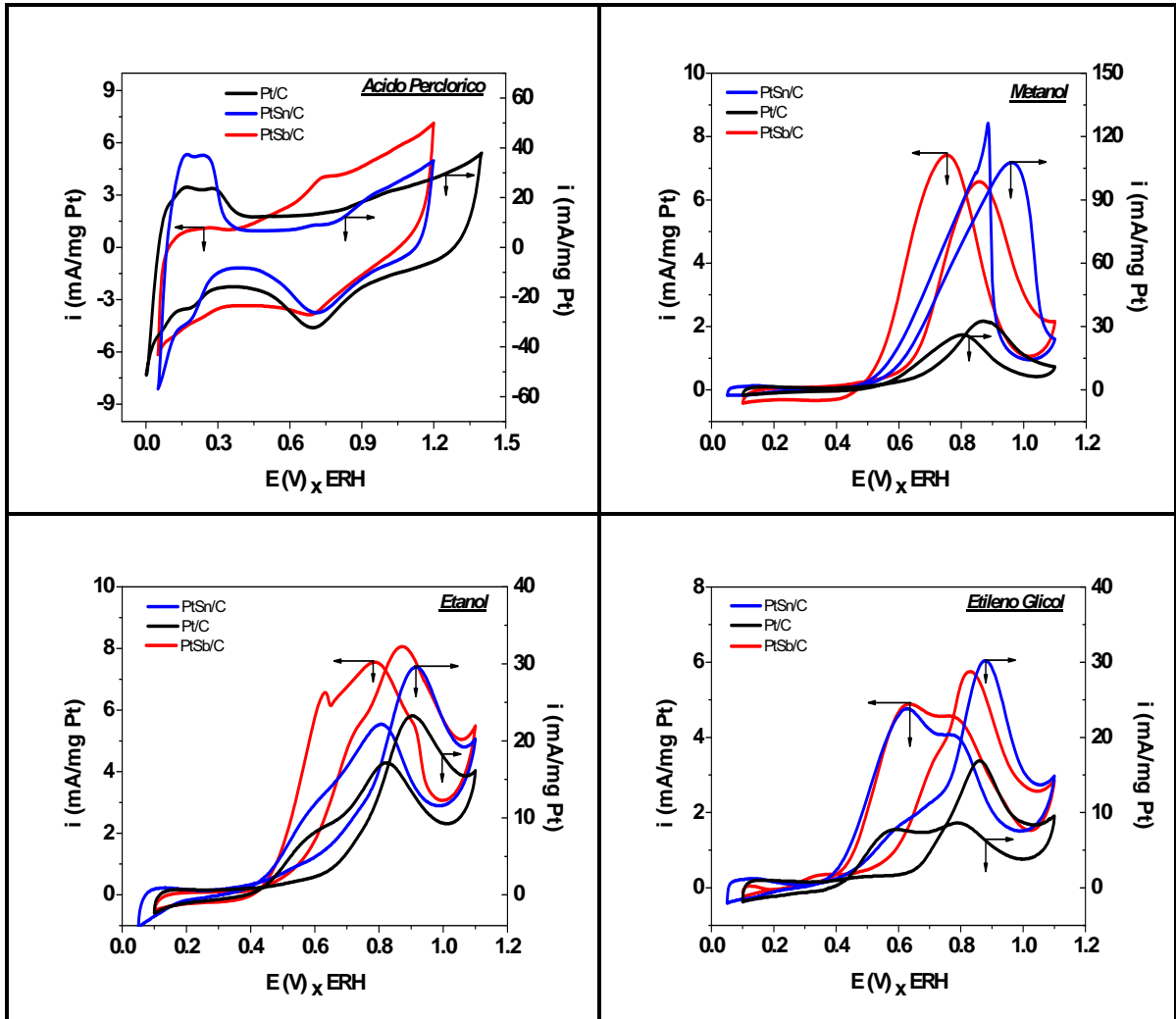


Figura 21: Comparação entre os Voltamogramas Cíclicos dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e PtSb/C em diferentes combustíveis.

Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos dos compostos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C e da Pt/C.

Materiais	Combustíveis Orgânicos											
	Metanol				Etanol				Etileno Glicol			
	i_p (mA/mgPt)	E_p (mV)	OP (mV)	i_p (mA/mgPt)	E_p (mV)	OP (mV)	i_p (mA/mgPt)	E_p (mV)	OP (mV)	i_p (mA/mgPt)	E_p (mV)	OP (mV)
Pt/C	32.51	868	647	23.32	905	668	16.91	862	659			
PtSn/C	108.53	964	520	29.64	918	602	30.04	880	477			
PtSb/C	6.60	858	630	8.09	873	471	5.76	830	526			

Tabela 08: Comparação entre as correntes máximas de oxidação dos combustíveis sobre diferentes materiais em relação a Pt/C.

Materiais	ip %		
	Metanol	Etanol	Etileno Glicol
PtSn/C	334	127	178
PtSb/C	20	35	34

A partir dos resultados obtidos, ilustrados nas Tabelas 07 e 08, observa-se que o intermetálico PtSn/C demonstrou ser o melhor eletrocatalisador frente à oxidação do metanol, pois o mesmo apresentou densidade de corrente máxima de oxidação aproximadamente 16 vezes superior a Pt/C, ou seja, 334 % a mais no valor de i_p . Apesar desta elevada densidade de corrente, o mesmo apresenta um potencial de corrente máxima de oxidação a 96 mV mais positivo que a Pt/C e 106 mV mais positivo que o intermetálico PtSb/C. Em termos de potencial de início de oxidação (OP), o intermetálico em questão apresentou um potencial menos positivo que os demais materiais. Estes três parâmetros eletroquímicos são de fundamental importância para avaliar a potencialidade eletroquímica de um material, não somente para aplicações em sistemas reais de células a combustível, mais sim em qualquer sistema eletroquímico de interesse. Em contraste, o intermetálico PtSb/C apresentou uma menor densidade de corrente máxima de oxidação, 5 vezes menos que a Pt/C, ou seja, 80 % a menos no valor de i_p . Porém, apesar da baixa densidade de corrente, o mesmo apresentou um potencial de corrente máxima de oxidação em valores menos positivos que os demais materiais. Acredita-se que esta baixa eletroatividade, em termos de densidade de corrente, está relacionada com o tamanho de partícula de tal material, visto que o mesmo apresentou um tamanho médio de partícula superior em relação à platina suportada e o intermetálico PtSn/C, como evidenciado pelas técnicas de DRX (equação de Scherrer) e MET. No caso deste intermetálico, a diminuição da área eletroquimicamente ativa, ou seja, partículas com tamanho superior aos demais materiais, foi o fator preponderante para esta baixa eletroatividade. Pois em termos de potencial de corrente máxima de oxidação, ele foi o melhor material para todos os combustíveis analisados, além de apresentar um potencial de início de oxidação (OP)

em valores menos positivos que a Pt/C em todos os combustíveis e para o PtSn na oxidação do etanol. No entanto, como em um sistema real de células a combustível o potencial ideal localiza-se em aproximadamente 500 mV, o intermetálico PtSb/C aparece como um promissor material para ser implantado nestes sistemas.

As Figuras 19 e 20 ilustram os voltamogramas cíclicos para os catalisadores intermetálicos PtSn/C e PtSb/C, respectivamente, frente à eletroxidação do etanol. O etanol apresenta processos de oxidação sobre a superfície da Pt policristalina bem conhecidos e caracterizados por dois picos de oxidação (CHEN e SCHELL, 1999; OLIVEIRA et al., 2005). O primeiro pico do voltamograma cíclico aparece em potenciais onde a ligação Pt-OH é formada rapidamente através do aumento gradual de corrente subsequente à dessorção de hidrogênio. A espécie OH⁻ formada possui um papel importante para oxidação do etanol, pois pode facilitar um mecanismo bi funcional, através da quebra da ligação C-C, produzindo CO₂ via CO adsorvido sobre a Pt e CO presente na solução. Assim, a produção de CO₂ e ácidos carboxílicos é responsável pelos picos na região de óxidos do voltamograma cíclico da Pt (CHEN e SCHELL, 1999; LEMOS et al., 2007). O segundo pico de oxidação aparece na varredura catódica em aproximadamente 700 mV e está relacionado à redução de óxidos de Pt, formados na varredura anódica, e a re-oxidação de adsorbatos remanescentes que ficam na superfície (IWASITA e PASTOR, 2004).

Processos idênticos ao que ocorrem na superfície da Pt/C frente à oxidação do etanol, Figura 18, também ocorrem na superfície dos intermetálicos PtSn/C e PtSb/C como evidenciado pelos perfis voltamétricos. Ambos os catalisadores apresentam um pico de oxidação bem característico na varredura anódica, referente a eletroxidação do etanol. Os catalisadores intermetálicos PtSn/C e PtSb/C apresentaram OP em valores

menos positivos que a Pt/C, devido à antecipação do mecanismo Bi funcional pela formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos causado pela presença de um metal mais oxofílico que a Pt. Apesar do intermetálico PtSn/C apresentar um valor de E_p mais positivo, o mesmo apresentou um maior valor de i_p quando comparado a Pt/C, ou seja, 127 % superior, como observado na Tabela 08. Neste caso, acredita-se que a elevada área ativa do material, ou seja, um menor tamanho de partícula, é o principal fator responsável para este valor de i_p superior aos demais materiais. Como observado na eletroxidação do metanol, o intermetálico PtSb/C se apresenta também como um promissor material na eletroxidação do etanol, pois apesar do baixo valor de i_p , ou seja, 65 % inferior a Pt/C, o mesmo apresentou valores de OP e E_p menos positivos quando comparado aos demais materiais.

Com relação à varredura catódica, todos os materiais apresentam um pico de oxidação característico em aproximadamente 800 mV, ou seja, 100 mV mais positivos que a platina policristalina (IWASITA e PASTOR, 2004). Porém, após este pico de oxidação na varredura catódica, aparece um outro pico (um pequeno incremento na densidade de corrente) de oxidação em aproximadamente 600 mV. Acredita-se que este segundo pico esteja associado a formação de diferentes espécies oxigenadas durante a varredura anódica, sendo que cada uma destas espécie necessitam de energias (potenciais) diferentes para se reduzirem.

As Figuras 18, 19 e 20 ilustram os voltamograma cíclicos dos materiais PtSn/C, PtSb/C e Pt/C respectivamente, frente à eletroxidação do etileno glicol. A caracterização através de voltametria cíclica para o processo de oxidação de etileno glicol sobre a superfície da Pt policristalina não está tão bem elucidado quanto para o metanol e etanol. KELAIDOPOULOU e colaboradores (KELAIDOPOULOU et al., 1998)

verificaram a presença de 2 picos de oxidação, 750 mV e 1200 mV sobre platina policristalina. Um pico de oxidação na varredura catódica também é observado e começa logo após o início da redução de óxidos, sendo este um comportamento comum na oxidação de compostos orgânicos sobre a Pt, na qual a reação necessita de sítios livres de óxidos para ocorrer. O primeiro pico da varredura anódica mostra a oxidação do etileno glicol em um potencial onde ainda não há espécies OH^- fortemente adsorvidas por isso a superfície pode ser bloqueada por CO fortemente adsorvido resultante da adsorção dissociativa do etileno glicol sobre a superfície da Pt. Estas espécies são oxidadas a CO_2 através de espécies oxigenadas formadas, podendo esta oxidação ser a responsável pelo segundo pico da varredura anódica.

Os intermetálicos PtSn/C e PtSb/C, e a Pt/C apresentaram processos semelhantes frente a eletroxidação do etileno glicol, como evidenciado pelos perfis voltamétricos. Ambos os catalisadores apresentaram um pico de oxidação bem característico na varredura anódica, com potencial de início de oxidação em valores mais positivos que a platina policristalina (KELAIDOPOULOU et al., 1998) e dois picos de oxidação na varredura catódica. Os intermetálicos PtSn/C e PtSb/C apresentaram outro pico de oxidação não muito definido na varredura anódica, em aproximadamente 600 mV e 700 mV respectivamente. Este primeiro pico de oxidação na varredura anódica pode estar relacionado com o bloqueio superficial pelos intermediários da reação, ou seja, o etileno glicol vai sendo oxidado até o momento que os sub produtos da reação de oxidação do mesmo bloqueiam a superfície. Em seguida, um aumento de corrente é observado, pois as espécies oxigenadas começam a desbloquear os sítios ativos superficiais oxidando os intermediários da reação, deixando a superfície livre para o combustível em questão. Com relação à varredura catódica, ambos os materiais

apresentam dois picos característicos de oxidação, como verificado para a platina policristalina (KELAIDOPOULOU et al., 1998).

Na eletroxidação do etileno glicol, os resultados da Tabela 08 mostram que o intermetálico PtSn/C apresentou maior valor de i_p (30.04 mA/mg Pt), ou seja, 178 % superior a Pt/C e um potencial de inicio de oxidação menos positivo, 180 mV e 50 mV, que PtSb/C e Pt/C respectivamente. O intermetálico PtSb/C, apesar do baixo valor de i_p (5.76 mA/mg Pt), ou seja, 66 % inferior a Pt/C, apresentou um potencial de corrente máxima de oxidação (E_p) em valores menos positivo que PtSn/C e Pt/C e um potencial de inicio de oxidação 130 mV deslocado para valores menos positivos de potencial que a Pt/C.

De modo geral, os intermetálicos em questão apresentaram excelente desempenho frente aos combustíveis testados, quando comparados com a Pt/C sintetizada pelo mesmo método. O intermetálico PtSn/C apresentou maior valor de densidade de corrente máxima de oxidação (i_p), e o intermetálico PtSb/C apresentou um potencial de inicio de oxidação (OP) e um potencial de corrente máxima de oxidação (E_p) em valores menos positivos, ou seja, ambos favoráveis a uma aplicação em sistemas reais de células a combustível do tipo PEMFC utilizando diretamente álcoois como combustíveis.

5.4.2 Células Unitárias

A confecção dos MEA's, para os ensaios de desempenho em uma célula unitária, foi elaborado utilizando os dois intermetálicos PtSn/C e PtSb/C. O intermetálico PtSb/C não apresentou eletroatividade quando testado na célula unitária. Após a estabilização da célula, ou seja, após uma hora a 700 mV, o intermetálico em questão apresentou uma densidade de corrente extremamente baixa, impossibilitando o prosseguimento dos ensaios de desempenho. Diante disso, os resultados referente à célula unitária foram obtidos apenas com o intermetálico PtSn/C e comparados com a Pt/C comercial da E-TEK. Acredita-se que a eletroinatividade do PtSb/C quando testado em uma célula unitária seja decorrente da baixa dispersão do material sobre o suporte, como observado pela técnica MET.

Os resultados obtidos na célula unitária H_2/O_2 estão ilustrados na Figura 22. Nesta configuração de célula foi utilizado o intermetálico PtSn/C no anodo e Pt/C comercial da E-TEK no catodo e uma membrana Nafion[®] 117 (175 μm de espessura) como eletrólito.

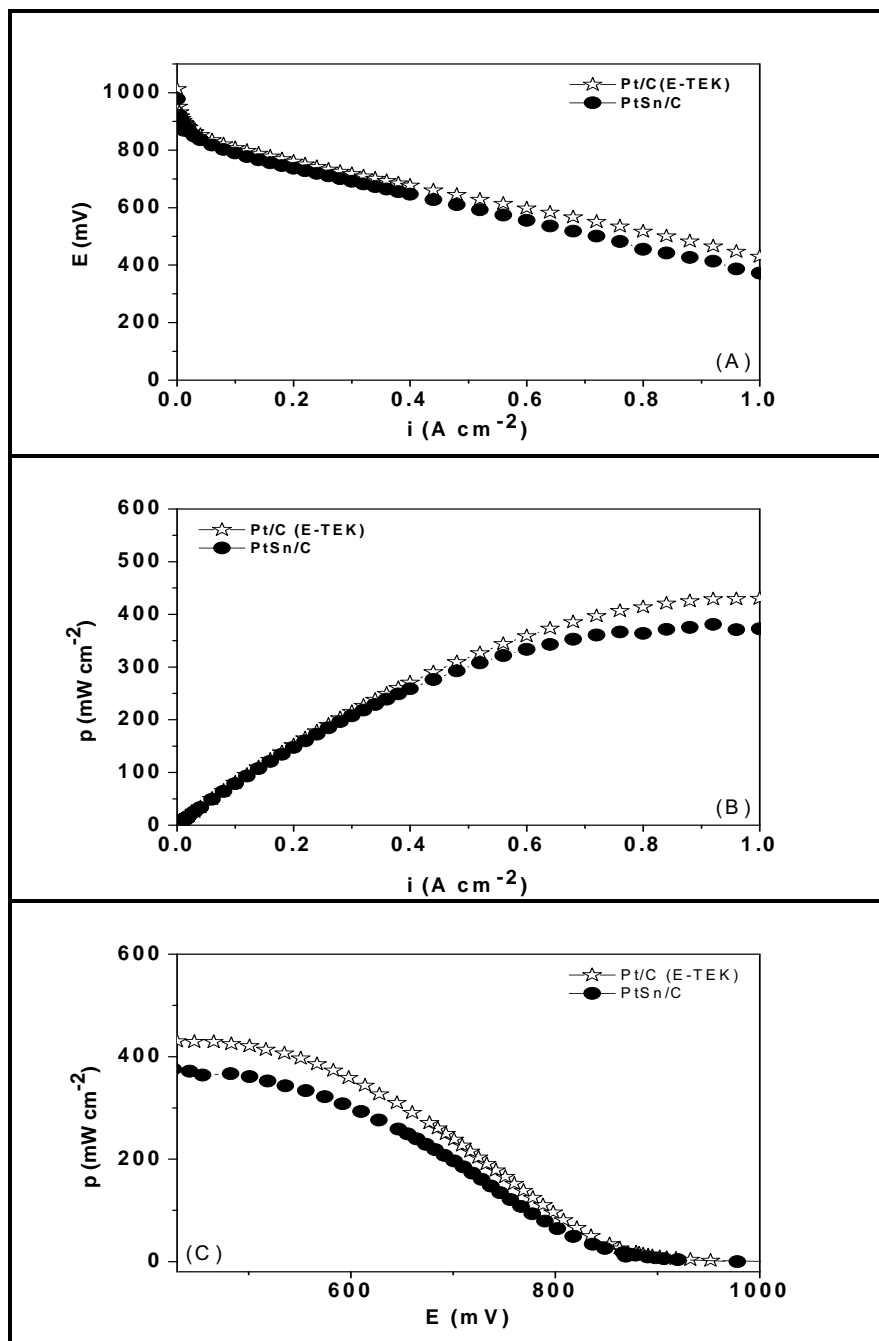
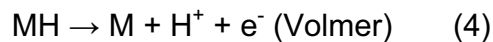
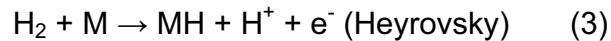


Figura 22: (A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a 80 °C. Os gases hidrogênio e oxigênio foram umidificados nas temperaturas de 95 e 85°C, respectivamente. Eletrodos com 0.4 mg Pt cm⁻². Membrana de Nafion® 117.

Segundo INNOCENTE e ÂNGELO (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006) a oxidação de hidrogênio sobre o intermetálico PtSn (Bulk) segue o mecanismo Tafel/Heyrovsky – Volmer, sendo Volmer a etapa determinante da velocidade. O mecanismo da reação de oxidação de hidrogênio sugerido pelos autores acima estão descritos pelas equações 2, 3 e 4.



Esta reação de oxidação é extremamente rápida e produz elevadas densidades de corrente quando se utiliza hidrogênio puro como combustível e platina pura no anodo da célula. Porém, quando se utiliza hidrogênio proveniente de reforma catalítica, a eficiência da célula decresce bruscamente devido às impurezas presente no combustível, bloqueando os sítios ativos da platina (TICIANELLI et al., 2005). Neste sentido, os compostos intermetálicos são mais eficientes, pois oxidam os bloqueadores superficiais através do mecanismo bi funcional (INNOCENTE e ÂNGELO, 2008) e praticamente tem o mesmo desempenho que a Pt/C comercial da E-TEK, como verificado pelas curvas de polarização da Figura 22 (A).

A reação que ocorre no catodo deste tipo de célula, ou seja, a reação de redução de oxigênio, não possui um mecanismo de reação tão simples, pelo contrário, é extremamente complexa (TICIANELLI et al., 2005).

A Figura 22 (A) ilustra as curvas de polarização para a célula em questão. O potencial de circuito aberto ($E_{C.A.}$) da célula, ou seja, o potencial a corrente zero obtido foi de 980 mV e 1013 mV para o intermetálico PtSn/C e para a Pt/C comercial da E-TEK respectivamente. Este valor de potencial indica que o intermetálico em questão apresenta ótima eletroatividade nesta configuração de célula a combustível, apresentando um potencial de circuito aberto muito próximo ao da Pt/C da E-TEK.

Analisando as curvas da Figura 22 (A), observa-se que em baixos valores de densidade de corrente aparece uma queda brusca de potencial. Este fenômeno típico de uma curva de polarização de uma célula H_2/O_2 é devido à lenta reação de redução de oxigênio que ocorre no catodo da célula. Esta região da curva de polarização é freqüentemente chamada de regime cinético (VIELSTICH et al., 2005). RALPH e HOGARTH (RALPH e HOGARTH, 2002) mostram o drástico impacto que o catodo causa no desempenho da célula quando se utiliza hidrogênio puro no anodo. O autor menciona que dezenas de mV são perdidos no anodo e mais de 300 mV são perdidos no catodo devido a lenta cinética da reação de redução de oxigênio.

Em moderados valores de densidade de corrente, a curva de polarização passa a ter um comportamento linear, ou seja, o potencial da célula passa a variar linearmente com a densidade de corrente. Esta região da curva é chamada de regime ôhmico (VIELSTICH et al., 2005).

Uma outra região típica de uma curva de polarização aparece em elevados valores de densidade de corrente. Uma acentuada queda de potencial é observada quando vai aumento a densidade de corrente na célula. Este processo é chamado de resistência por transporte de massa ou ainda limitação por transporte de massa. No gráfico da Figura 22 (A) são observadas apenas as duas primeiras regiões, ou seja, o

regime cinético e o regime ôhmico (VIELSTICH et al., 2005). No caso da célula unitária em questão, utilizando o intermetálico PtSn/C no anodo, Pt/C da E-TEK no catodo e uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont, esta terceira região provavelmente apareceria em valores de densidade de corrente acima de 1 A/cm^2 .

Na região de regime cinético, observa-se uma pequena diferença entre as duas curvas de polarização em termos de potencial, isto indica que praticamente não há distinção entre os processos eletrocinéticos que ocorrem nos dois materiais anódicos. Na região que compreende o regime ôhmico, uma diferença um pouco maior em termos de potencial é observado. Isto indica, que o intermetálico em questão apresenta uma queda ôhmica maior que a Pt/C no conjunto eletrodo membrana, apresentando um desempenho levemente inferior do que o material comercial da E-TEK.

A Figura 22 (B) e (C) ilustra as densidades de potências (p) da célula unitária H_2/O_2 , em função da densidade de corrente e do potencial de célula respectivamente. Pelo gráfico da Figura 22 (B) observa-se que a densidade de potência máxima da célula é alcançada em aproximadamente 1 A/cm^2 de corrente para ambos os materiais e que a Pt/C da E-TEK apresenta aproximadamente 55 mW cm^{-2} de densidade de potência a mais que o PtSn/C. Pelo comportamento das curvas de potência, em densidades de correntes acima de 1 A/cm^2 a densidade de potência da célula começa a diminuir novamente. Este decréscimo na densidade de potência da célula ocorre devido a uma diminuição dos sítios ativos livres do material anódico em questão. Em termos de potencial da célula, Figura 22 (C), observa-se que em aproximadamente 400 mV a célula atinge a sua densidade máxima de potência para os dois materiais anódicos em questão, sendo que a platina comercial apresenta uma maior densidade de potencia na

faixa de potencial prático de operação de uma célula típica PEMFC. Analisando o comportamento das curvas de densidade de potência \times potencial da célula, observa-se uma região onde ocorre um salto de densidade de potência. Este comportamento é semelhante ao regime cinético da curva de polarização, devido à lenta reação de redução de oxigênio no catodo da célula. Os parâmetros eletroquímicos de desempenho da célula unitária H_2/O_2 estão ilustrados na Tabela 09.

Tabela 09: Parâmetros de desempenho da célula unitária H_2/O_2 .

PMFC		$E_{C.A.}$ (mV)	$p_{max.}$ (mW cm ⁻²)
Anodo	Catodo		
Pt/C	Pt/C	1013	430
PtSn/C	Pt/C	980	375

De modo geral, os resultados preliminares utilizando o intermetálico PtSn/C como material anódico em uma configuração real de célula a combustível do tipo PEMFC se mostraram amplamente satisfatórios, alcançando uma potência máxima em um potencial de aproximadamente 400 mV, ou seja, um potencial próximo ao esperado para aplicações práticas nestes sistemas. Além de apresentar uma densidade de potência dentro dos limites práticos de uma célula PEMFC, quando comparado com a Pt/C comercial.

Após os testes de desempenho em uma configuração de célula a combustível do tipo PEMFC, utilizando o intermetálico PtSn/C no anodo, Pt/C comercial da E-TEK

no catodo e uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont como eletrólito, o sistema em questão foi desligado, até a célula atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a célula foi ajustada para uma configuração de célula a combustível do tipo DMFC, ou seja, célula a combustível de metanol direto. Nesta configuração de célula, o mesmo MEA's (conjunto eletrodo membrana) foi utilizado. Os ensaios de desempenho foram realizados em duas temperaturas diferentes de operação da célula, 70 °C a 1 atm e 90 °C a 3 atm.

Com o objetivo de se obter uma melhor performance da membrana Nafion[®] 117, a célula unitária foi estabilizada por aproximadamente 1 hora com um potencial de 300 mV. Este procedimento é necessário para uma melhor hidratação da membrana, pois a mesma apresenta uma melhor condutividade protônica quando saturada com água (PAGANIN et al., 1997).

As Figuras 23 e 24 mostram os resultados de desempenho obtidos na célula unitária metanol/O₂, com a célula operando 70 °C e 90 °C respectivamente. Uma solução de metanol (Merck p.a.) 2 mol L⁻¹ foi injetado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Uma mistura ar/O₂ foi injetada no catodo da célula em temperatura ambiente. Normalmente, os ensaios de desempenho em uma célula DMFC são realizados utilizando uma membrana Nafion[®] 115 da Du Pont como eletrólito, pois a mesma é mais fina que a membrana Nafion[®] 117, facilitando a permeabilidade dos prótons oriundos da oxidação do metanol e diminuindo problemas de queda ôhmica na célula como um todo. No entanto, devido ao curto período de tempo destinado aos ensaios de desempenho, não foi possível montar outro MEA's com uma membrana Nafion[®] 115 para os ensaios com metanol e etanol. Utilizou-se então o mesmo conjunto eletrodos/membrana da célula unitária PEMFC.

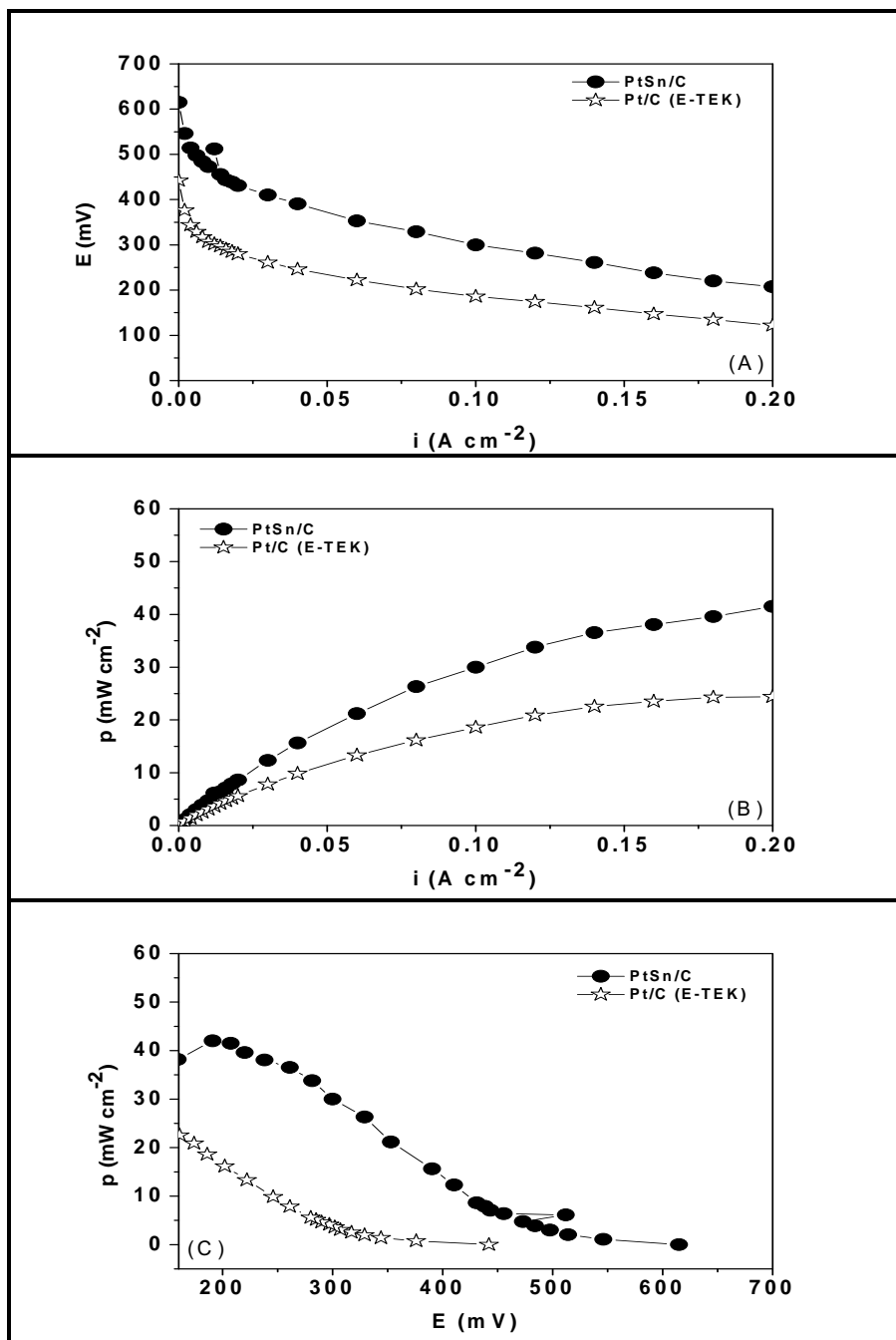


Figura 23: (A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Metanol 2 mol L^{-1} alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio umidificado foi alimentado no catodo a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e Oxigênio foi alimentado a frio com 1 atm de pressão. A carga de catalisador foi normalizada com 0.4 mg Pt cm^{-2} . Uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito.

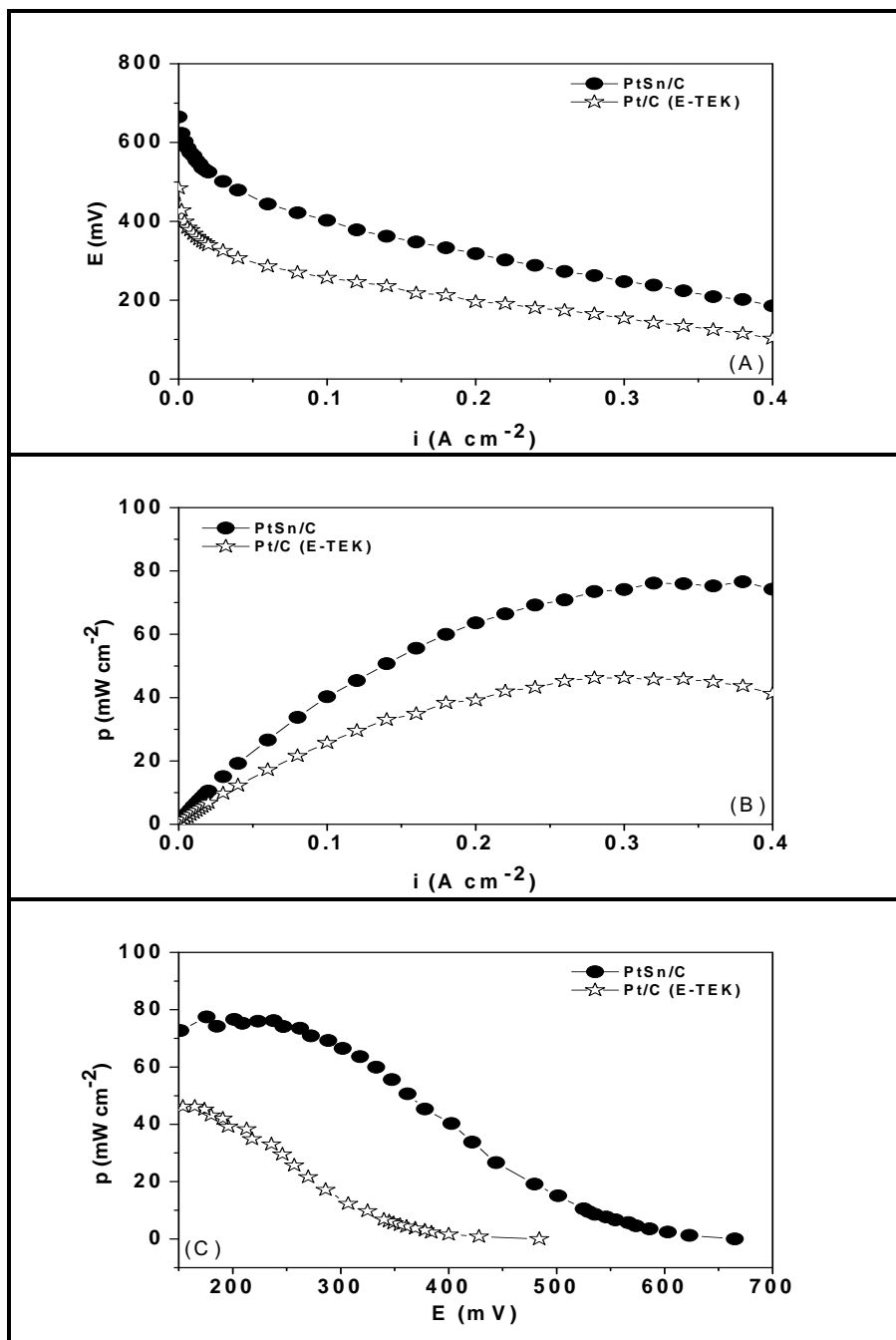


Figura 24: (A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a 90 °C. Metanol 2 mol L⁻¹ alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio umidificado foi alimentado no catodo a 90 °C e Oxigênio foi alimentado a frio com 3 atm de pressão. A carga de catalisador foi normalizada com 0.4 mg Pt cm⁻². Uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito.

O potencial de circuito aberto da célula unitária DMFC obtido foi de 615 mV e 665 mV nas temperaturas de operação da célula em 70 °C e 90 °C respectivamente, com o intermetálico PtSn/C implantado no anodo da célula. Em comparação com a Pt/C da E-TEK como material anódico, o mesmo apresentou desempenho superior com 173 mV e 180 mV a mais no potencial de circuito aberto. Este maior valor de potencial em comparação a Pt/C comercial indica que o intermetálico em questão apresenta ótima eletroatividade nesta configuração de célula a combustível.

Observa-se que nas duas temperaturas de operação da célula metanol/O₂, Figura 23e 24 (A), o comportamento da curva de polarização é bastante semelhante ao comportamento da curva de polarização da célula H₂/O₂ com as duas regiões características, região de regime cinético e região de regime ôhmico. Porém, nas duas regiões, a curva de polarização da célula com o intermetálico PtSn/C implantado no anodo apresenta um maior valor de potencial quando comparado com a curva de polarização da Pt/C como material anódico. Neste caso, o baixo valor de potencial ao longo da curva de polarização da platina é devido a grande susceptibilidade da mesma aos intermediários da reação de oxidação de metanol, principalmente o monóxido de carbono, diminuindo a eficiência da célula como um todo. Já o intermetálico PtSn/C, a susceptibilidade frente aos intermediários de reação é extremamente baixa, pois os mesmos são oxidados através do mecanismo bi funcional, liberando os sítios ativos da platina para a oxidação do metanol.

Analisando os gráficos da Figura 23 e 24 (A), observa-se que a célula DMFC em questão, operando a 70 °C, alcançou 200 mA cm⁻² de corrente gerando um potencial da célula em aproximadamente 210 mV, 90 mV a mais que a Pt/C comercial. Acima deste valor de densidade de corrente, o potencial da célula cai bruscamente,

devido ao bloqueio superficial dos sítios ativos livres do material anódico em questão pelos sub produtos da reação de oxidação do metanol. Quando a célula DMFC é operada a 90 °C e com uma pressão de 3 atm no catodo , a mesma alcança o dobro de corrente, aproximadamente 500 mA cm⁻². Neste caso, um aumento na temperatura da célula favorece a cinética da reação de oxidação do metanol e também facilita o desbloqueio dos sítios ativos do material anódico pelos intermediários de reação.

O metanol, por ser uma molécula pequena, possui uma elevada permeabilidade através da membrana Nafion. A espessura da membrana é um fator preponderante para evitar este problema. Em ensaios de desempenho com células DMFC normalmente se utiliza uma membrana Nafion[®] 115, por ser mais fina, ela facilita a permeabilidade dos íons H⁺, oriundos da oxidação do metanol, até o catodo da célula, proporcionando uma melhor performance da célula como um todo. Porém, este tipo de membrana também facilita o cruzamento do metanol até o catodo da célula, diminuindo drasticamente a performance do sistema. Com o intuito de impedir o cruzamento do metanol pela membrana, normalmente se utiliza uma pressão adicional no catodo da célula.

Outro parâmetro a ser considerado quando se utiliza uma célula DMFC é a carga de catalisador a ser utilizada. Nesta configuração de célula, a carga de catalisador utilizada é normalizada em relação à carga de platina, utilizando 1 mg de Pt cm⁻². No presente trabalho, a carga de catalisador utilizada foi normalizada em relação a uma carga de 0.4 mg de Pt cm⁻², abaixo dos padrões normais para uma célula DMFC. Apesar da baixa carga de catalisador, o intermetálico em questão mostrou excelente desempenho na oxidação do metanol como evidenciado pelas curvas de polarização

das Figuras 23 e 24. Os parâmetros de desempenho da célula unitária metanol/O₂ estão ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de desempenho da célula unitária metanol/O₂.

DMFC		70 °C		90 °C	
Anodo	Catodo	E _{C.A.} (mV)	p _{max.} (mW cm ⁻²)	E _{C.A.} (mV)	p _{max.} (mW cm ⁻²)
Pt/C	Pt/C	442	24	485	47
PtSn/C	Pt/C	615	42	665	78

Os resultados obtidos estão de acordo com os testes realizados em eletrodos de camada ultrafina, como verificado anteriormente, onde o PtSn/C apresentou elevada densidade de corrente frente a oxidação de metanol, em comparação com a Pt/C preparada pelo mesmo método. As densidades de potência da célula obtidas foram de aproximadamente 42 mW cm⁻² e 78 mW cm⁻² com a célula operando a 70 °C e 90 °C respectivamente. Valores estes superiores ao Pt/C da E-TEK como material anódico. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com alguns resultados já obtidos por outros grupos de pesquisas utilizando ligas metálicas de PtSn/C (LIU et al., 2006; COLMATI et al., 2005), observa-se que os resultados obtidos neste trabalho são mais significativos, ou seja, melhores, pois apresentam maiores valores de densidade de potência, mesmo utilizando uma menor carga de catalisador e uma membrana Nafion mais espessa como eletrólito. LIU e colaboradores (LIU et al., 2006) obtiveram aproximadamente 40 mW cm⁻² de densidade de potência utilizando uma liga metálica

PtSn/C como material anódico em uma célula unitária DMFC operando a 80 °C e com uma carga de catalisador de 4 mg Pt cm⁻². COLMATI e colaboradores (COLMATI et al., 2005) obtiveram aproximadamente 40 mW cm⁻² e 85 mW cm⁻² de densidade de potência em uma célula unitária operando a 70 °C e 90 °C respectivamente, utilizando uma liga metálica Pt₇₅Sn₂₅/C como material anódico e uma membrana Nafion[®] 115 (125 μ de espessura).

Após os testes de desempenho na célula unitária metanol/O₂, o sistema em questão foi desligado, até a célula atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi injetado água no anodo da célula com o objetivo de remover alguns intermediários da reação de oxidação do metanol, remanescentes na superfície do anodo da célula.

Com a finalidade de avaliar o comportamento e a estabilidade do material anódico após os testes de desempenho nas células PEMFC e DMFC, foram realizadas algumas voltametrias cíclicas diretamente na célula unitária por intermédio de um micro computador, interfaciado a um Potenciostato da Autolab ECO CHEMIE, modelo PGSTAT30, juntamente com uma fonte de corrente Current Booster 10 A da Autolab ECO CHEMIE. As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente, em diferentes velocidades de varredura. No anodo da célula (PtSn/C), neste caso funcionando como eletrodo de trabalho, foi injetada água e no catodo da célula (Pt/C) foi injetado hidrogênio gasoso. Nesta configuração, o catodo da célula formava o eletrodo de referência, ou seja, o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 25.

Analisando o gráfico da Figura 25, observa-se que a região de hidrogênio, 50 mV a 400 mV, está pouco definida como evidenciado pelas varreduras anódicas e catódicas, correspondendo a adsorção/dessorção de hidrogênio. Este comportamento é característico de ligas metálicas suportadas em carbono a base de platina (PtM/C) e de platina suportada em carbono Pt/C (Perez et al., 1998).

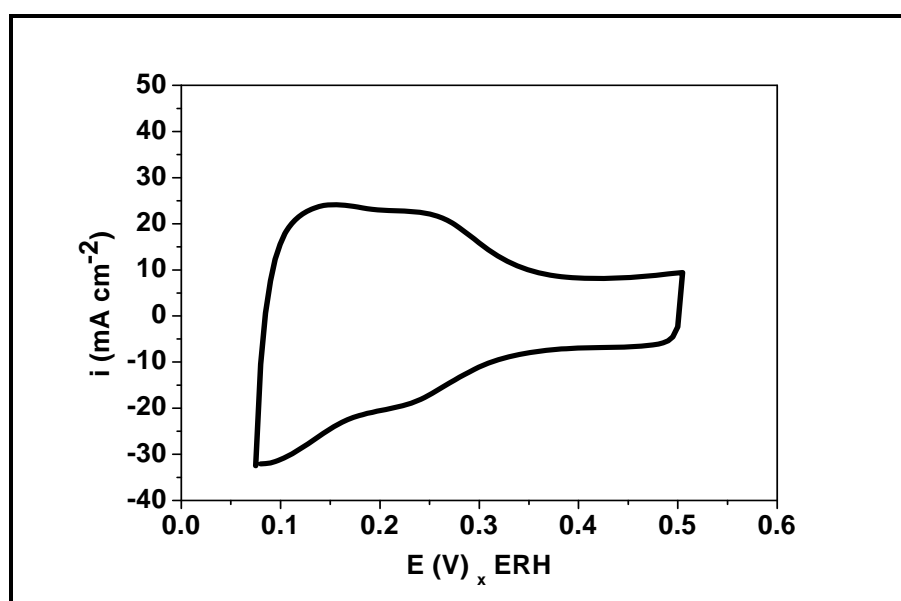


Figura 25: Voltametria cíclica realizada na célula unitária em temperatura ambiente com velocidade de varredura a 50 mV s^{-1} . No anodo da célula era injetado água e no catodo hidrogênio gasoso. A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

A Figura 26 mostra alguns resultados de voltametria cíclica frente à oxidação do metanol em diferentes temperaturas. Como observado pelas curvas de polarização mostradas anteriormente, a reação de oxidação do metanol é favorecida pelo aumento de temperatura, onde os processos cinéticos são mais eficientes. Em comparação com

os testes em eletrodo de camada ultrafina, observa-se que na célula unitária o potencial de início de oxidação é deslocado para valores menos positivos de potencial. Este deslocamento de potencial é devido a elevada temperatura de operação da célula, já que os ensaios em eletrodos de camada ultrafina foram realizados em temperatura ambiente.

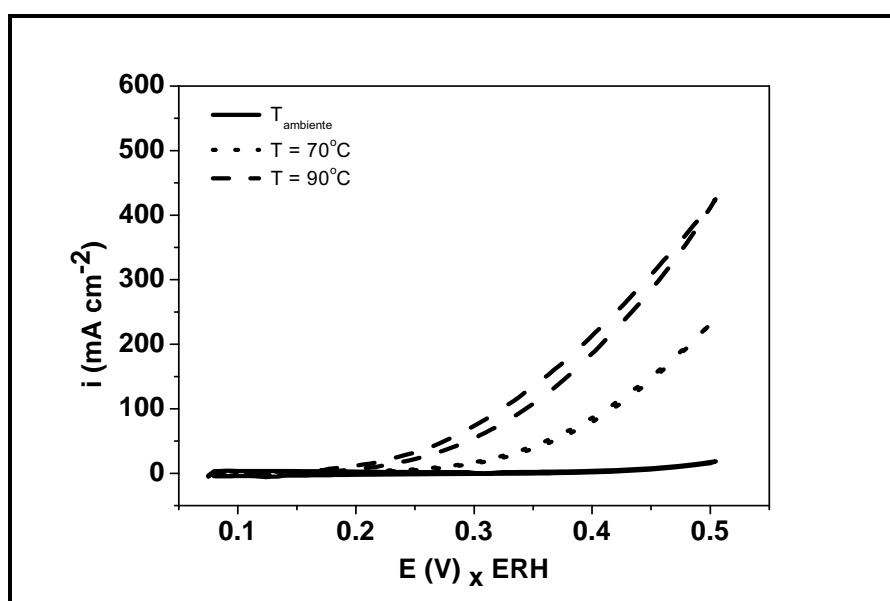


Figura 26: Voltametrias cíclicas realizadas na célula unitária em diferentes temperaturas com velocidade de varredura a 50 mV s^{-1} . No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

A estabilidade do material anódico da célula unitária em questão foi avaliada por cronoamperometria. Os resultados foram obtidos utilizando um potencial de 400 mV versus o potencial do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). As curvas de crono, Figura 27, mostram que mesmo após os ensaios de desempenho nas células unitárias

PEMFC e DMFC, o material anódico (intermetálico PtSn/C) continua eletroativo como observado pelas densidades de correntes obtidas, além de uma certa estabilidade, como verificado pelo comportamento linear da curva em questão. Estas pequenas oscilações na curva de corrente no tempo são oriundas do fluxo de combustível, 12 gotas por minuto, ao qual a célula era alimentada.

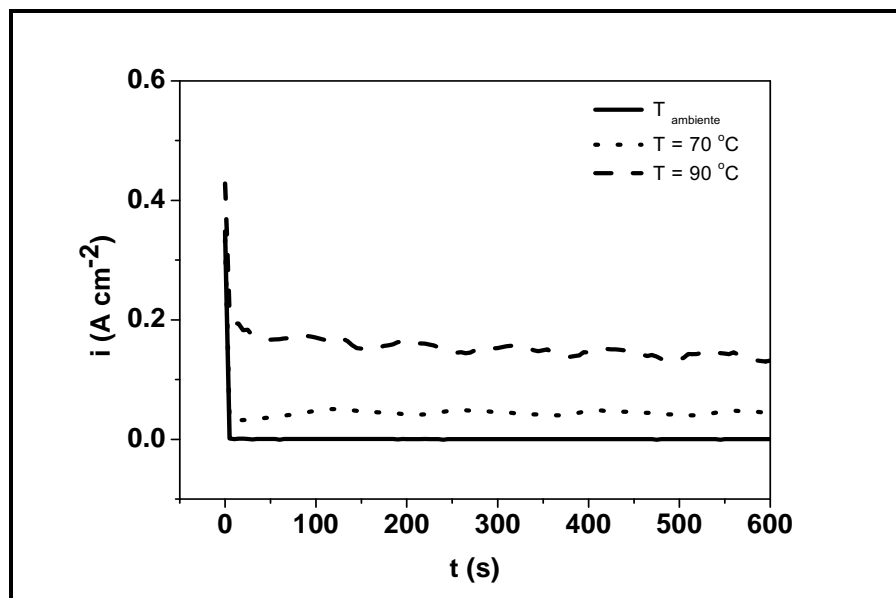


Figura 27: Curvas cronoamperométricas obtidas diretamente na célula unitária a 400 mV_x ERH em diferentes temperaturas. No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo.

Um teste alternativo para avaliar o desempenho do material anódico em questão, ou seja, o intermetálico PtSn/C, frente a eletroxidação do metanol em uma situação de estado estacionário, foi realizar uma voltametria linear ponto a ponto diretamente na célula unitária e uma voltametria linear a 0.5 mV s^{-1} diretamente na célula unitária com o auxílio de um potenciostato da da Autolab ECO CHEMIE, modelo

PGSTAT30, juntamente com uma fonte de corrente Current Booster 10 A da Autolab ECO CHEMIE. Os ensaios foram realizados com a célula unitária metanol/ O_2 operando a $90\text{ }^\circ\text{C}$. A voltametria linear ponto a ponto obtida diretamente na célula unitária através de multímetros comerciais, fornece uma curva de corrente \times potencial em uma situação de estado estacionário, onde as densidades de correntes obtidas são governadas pelo processo de difusão. Em contraste, a voltametria linear potenciodinâmica realizada diretamente na célula unitária com o auxílio do potenciostato fornece uma curva de corrente \times potencial referente à concentração de espécies na superfície eletrocatalítica. A Figura 28 ilustra o comportamento das duas curvas voltamétricas.

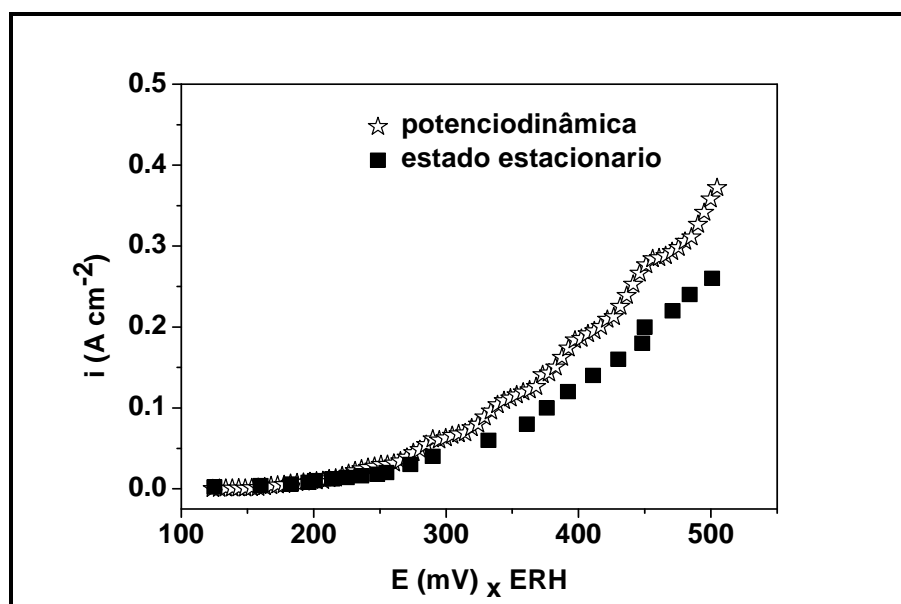


Figura 28: Curvas de estado estacionário realizadas diretamente na célula unitária a $90\text{ }^\circ\text{C}$. No anodo da célula era injetado metanol 2 mol L^{-1} em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/ O_2 . A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. Eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência.

Analisando as curvas da Figura 28, observa-se que as mesmas se sobrepõem na região de ativação, ou seja, região de potencial onde ocorre a adsorção e início da oxidação do combustível em questão. Isto indica a ótima eletroatividade do material, pois a oxidação do metanol se inicia no mesmo valor de potencial de uma situação de estado estacionário, como ilustrado pela voltametria cíclica a 90 °C na Figura 26 e pela voltametria linear da Figura 28. Porém, acima de 250 mV as duas curvas se afastam uma da outra, ou seja, a curva potenciodinâmica apresenta maiores valores de densidade de corrente. Este afastamento de uma curva em relação à outra ocorre por que em uma situação de estado estacionário, existe um tempo de relaxação para que ocorra a oxidação de determinado combustível, enquanto que em uma situação potenciodinâmica, praticamente não existe este tempo de relaxação, o que gera uma corrente de oxidação maior que a de estado estacionário.

Após os ensaios com metanol, curvas de polarização, voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria linear, a estação de teste foi desligada. Depois de aproximadamente duas horas, após a temperatura da célula unitária em questão atingir a temperatura ambiente, a célula foi ajustada para uma configuração de célula a combustível de etanol direto (DEFC). Para estes ensaios, foi utilizado o mesmo conjunto de eletrodos e membrana (MEA's) utilizado anteriormente. Antes de iniciar os experimentos, foi injetada água no anodo da célula com o objetivo de retirar algumas impurezas adsorvidas na superfície do intermetálico, oriundas da reação de oxidação do metanol. Com o objetivo de se obter uma melhor performance da membrana Nafion[®] 117, a célula unitária foi estabilizada por aproximadamente 1 hora com um potencial de 300 mV, mesmo potencial utilizado para estabilizar a célula unitária de metanol direto.

As Figuras 29 e 30 mostram os resultados de desempenho obtidos na célula unitária etanol/O₂. Uma solução de etanol (Merck p.a.) 1 mol L⁻¹ foi injetada a frio no anodo da célula unitária em questão, em um fluxo de 12 gotas por minuto. Uma mistura ar/O₂ foi injetada no catodo da célula nas mesmas temperaturas de operação da célula, ou seja, 70 °C e 90 °C.

A reação de oxidação do etanol já foi bastante estudada na literatura, tanto sob a superfície da platina policristalina (CHEN e SCHELL, 1999; OLIVEIRA et al., 2005) quanto sob a superfície de ligas bimetálicas (LIU et al., 2006; ANTOLINI et al., 2007; LI et al., 2007) e com menor frequência sob a superfície de compostos intermetálicos (SCACHETTI, 2007). Como mencionado anteriormente, o intermetálico PtSn/C apresentou excelente desempenho frente a oxidação de etanol em um eletrodo de camada ultrafina, Figura 18. Porém, nesta configuração de célula unitária, o intermetálico em questão apresentou baixo desempenho frente a oxidação de etanol, como ilustrado nas Figuras 29 e 30, gerando aproximadamente 3 mW cm⁻² de potência a 70 °C e aproximadamente 7 mW cm⁻² a 90 °C. Estes baixos valores de densidade de potência se apresentam em contraste com os já existentes na literatura, utilizando ligas bi metálicas como superfícies anódicas (LIU et al., 2006; ANTOLINI et al., 2007; LI et al., 2007). Como mencionado anteriormente, os ensaios de desempenho foram realizados com o mesmo conjunto de eletrodos/membranas (MEA's) utilizado para a célula PEMFC e DMFC. Isto, de certa forma causou um desgaste no material anódico, como evidenciado pelos baixos potenciais de circuito aberto nas duas temperaturas de operação da célula, 515 mV e 550 mV a 70 °C e 90 °C respectivamente, apesar de que os testes de estabilidade, realizado através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, mostraram que o material em questão estava em boas condições.

Além deste desgaste do material anódico e da célula unitária como um todo, a oxidação do etanol gera uma quantidade de intermediários de reação bem superior aos intermediários da oxidação do metanol, causando um maior bloqueio dos sítios ativos superficiais. Porém, quando comparado com a Pt/C comercial da E-TEK, o intermetálico em questão apresentou melhores resultados, tanto em termos de potencial de circuito aberto quanto em densidade de potência, como ilustrado na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de desempenho da célula unitária etanol/O₂.

DEFC		70 °C		90 °C	
Anodo	Catodo	E _{C.A.} (mV)	p _{max.} (mW cm ⁻²)	E _{C.A.} (mV)	p _{max.} (mW cm ⁻²)
Pt/C	Pt/C	438	2,5	424	5,3
PtSn/C	Pt/C	515	3,0	530	6,7

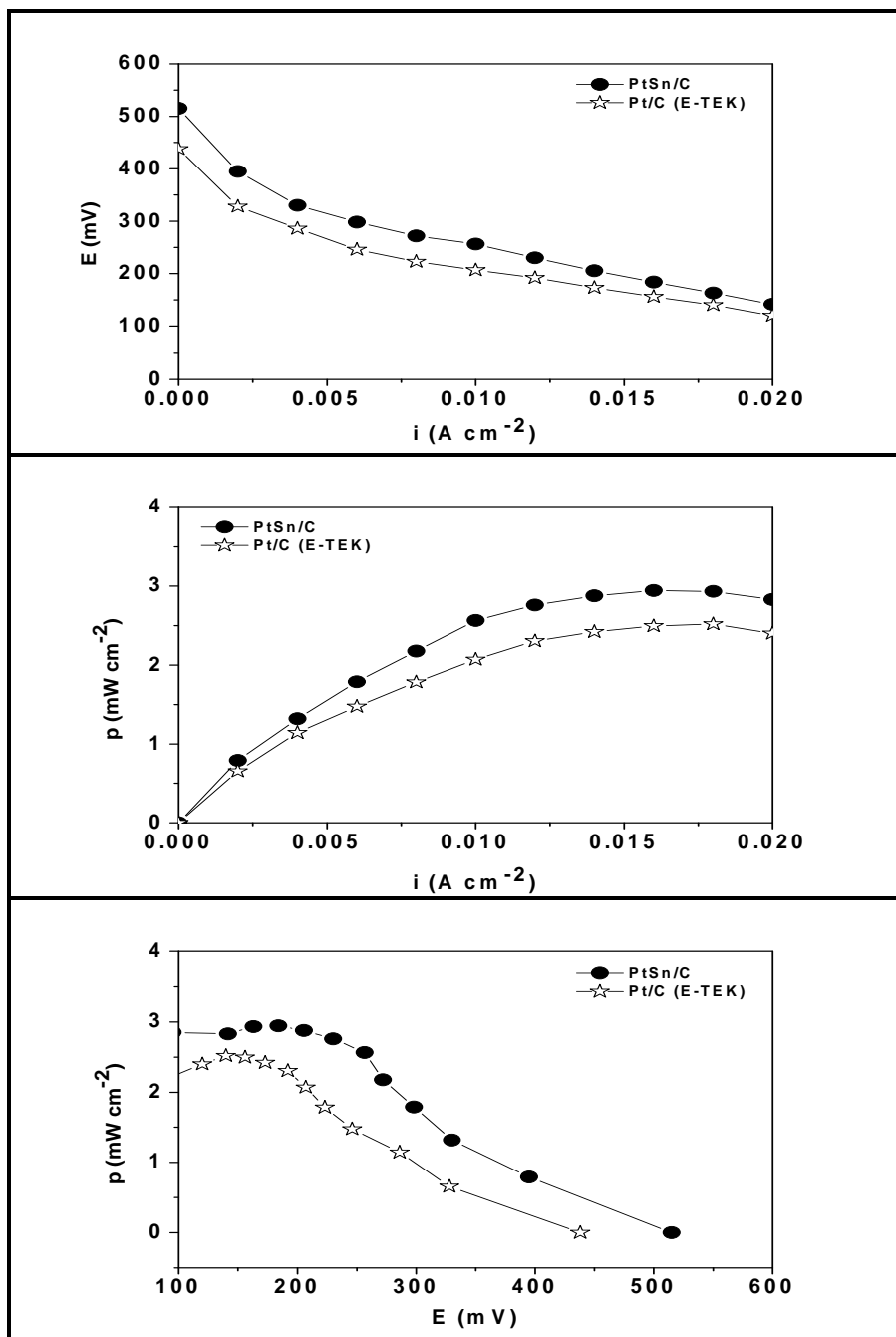


Figura 29: (A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a 70 °C. Etanol 1 mol L⁻¹ foi alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio foi alimentado a frio e Oxigênio foi alimentado a 70 °C com 1 atm de pressão, ambos no catodo. A carga de catalisador foi normalizada com 0.4 mg Pt cm⁻². Uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito.

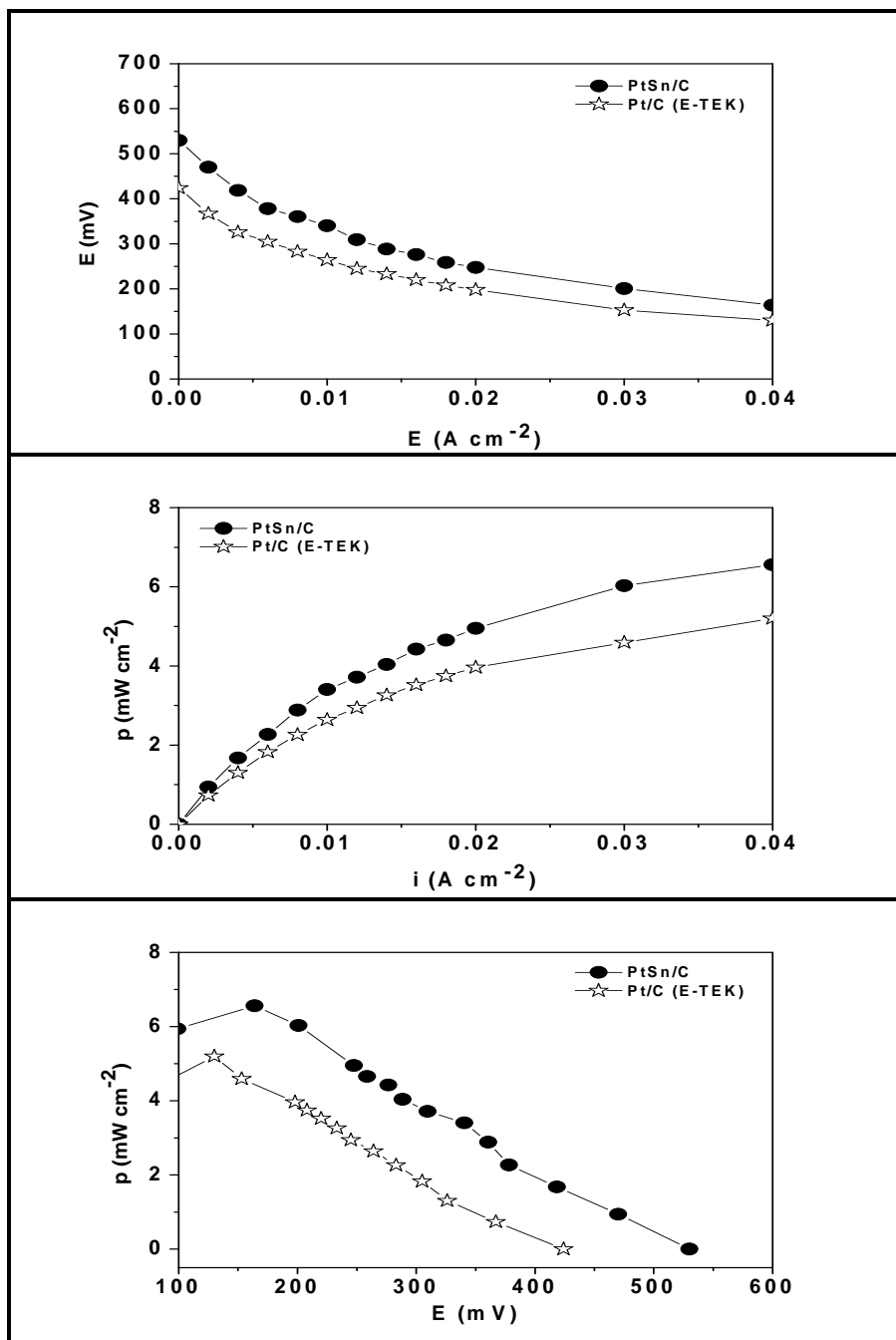


Figura 30: (A) Curva de polarização, (B) e (C) densidade de potência da célula unitária operando a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Etanol 1 mol L^{-1} foi alimentado a frio no anodo da célula em um fluxo de 12 gotas por minuto. Hidrogênio foi alimentado a frio e Oxigênio foi alimentado a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ com 3 atm de pressão, ambos no catodo. A carga de catalisador foi normalizada com 0.4 mg Pt cm^{-2} . Uma membrana Nafion[®] 117 da Du Pont foi utilizada como eletrólito.

Após os ensaios de desempenho na célula unitária etanol/O₂, a estação de teste foi desligada, até a temperatura da célula atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi injetada água no anodo com o objetivo de tentar retirar alguns subprodutos bloqueadores superficiais, oriundos da oxidação do etanol. Convém lembrar que este procedimento não é o mais adequado para uma limpeza da superfície anódica, e sim realizar algumas voltametrias cíclicas em intervalos de potenciais pré-estabelecidos. Este procedimento não foi efetuado devido ao curto período de tempo estabelecido para utilização do laboratório de eletroquímica do Instituto de Química da USP de São Carlos.

Para finalizar os estudos com a célula etanol/O₂, foram realizadas duas voltametrias lineares ponto a ponto diretamente na célula unitária a 70 °C e a 90 °C, como ilustrado na Figura 31. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados obtidos pelas Figuras 28 e 29, referentes às curvas de polarização e densidade de potência, apresentando baixa eletroatividade frente a oxidação do etanol.

É importante salientar que os testes com etanol foram realizados no mesmo conjunto de eletrodos/membrana (MEA's) que foi utilizado para a célula PEMFC e DMFC. Acredita-se que o mesmo experimento realizado com um MEA's montado apenas para tais testes, os resultados seriam melhores, ou seja, apresentaria uma maior eletroatividade. No entanto, apesar da baixa densidade de potência apresentada, a célula unitária em questão poderia ser aplicada em sistemas específicos onde se utilizam baixas potências, como é o caso de celulares, laptops, etc. Substituindo assim, as convencionais baterias constituídas por metais pesados, diminuindo os impactos ambientais causados por tais elementos.

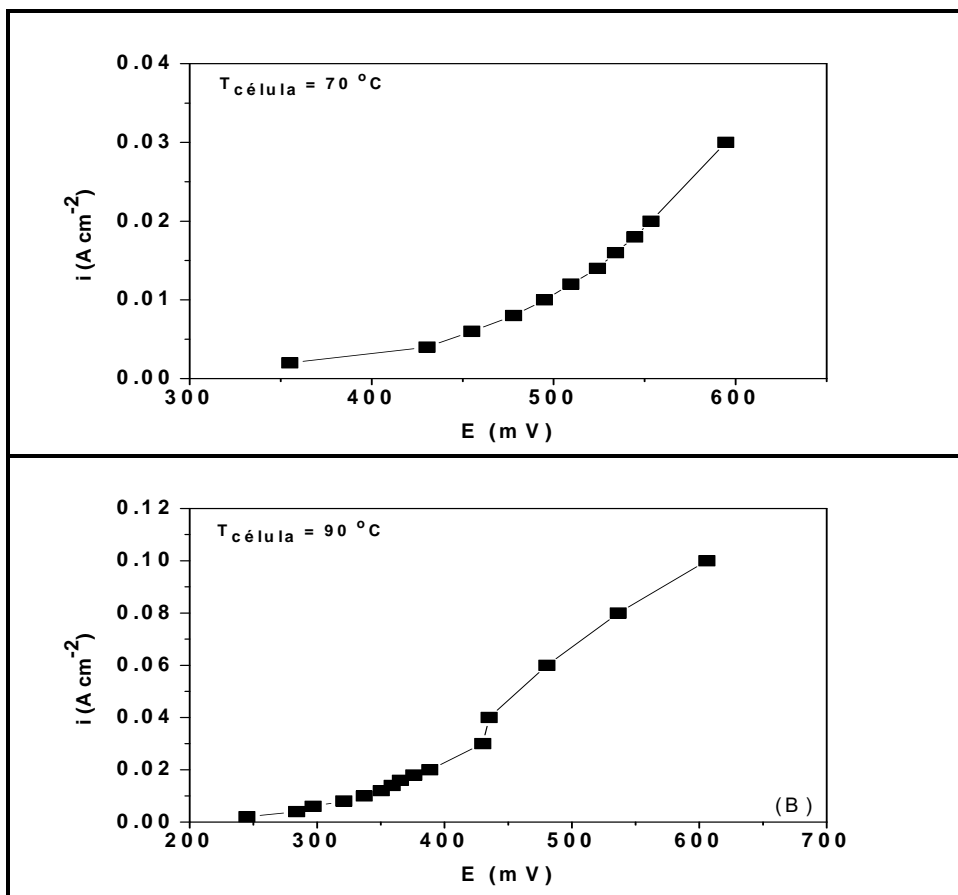


Figura 31: Voltmetrias lineares ponto a ponto realizadas diretamente na célula unitária a 70 °C e 90 °C. No anodo da célula era injetado etanol 1 mol L⁻¹ em um fluxo de 12 gotas por minuto e no catodo a mistura ar/O₂. A platina do catodo funcionava como contra eletrodo. Eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizado como eletrodo de referência.

6 CONCLUSÕES

A síntese dos compostos intermetálicos ordenados nanoparticulados PtSn e PtSb suportados e não suportados, obtidos via processo poliol, se mostrou bastante eficiente como evidenciado pelas técnicas físicas de caracterização. A análise de Difração de Raios-X mostrou tratar-se de materiais cristalinos e atestaram a natureza do produto final como sendo composto predominantemente pelas fases intermetálicas ordenadas PtSn e PtSb. Os materiais sintetizados se encontram dentro da escala nanométrica, como verificado pela equação de Scherrer, através dos respectivos espectros de difração. Imagens MEV realizadas para estes intermetálicos nanoparticulados não suportados mostraram a formação de aglomeradas da ordem de micrometros uniformemente distribuídos, atestando a homogeneidade do material. Imagens TEM mostraram que os materiais PtSn/C e Pt/C estão distribuídos de forma bastante homogênea, altamente disperso sobre o suporte, apresentando um tamanho de partícula de 3.5 nm e 7.8 nm respectivamente. O material PtSb/C apresentou baixa dispersão sobre o suporte, formando regiões com micro agregados de partículas e um tamanho de partícula maior que PtSn/C e Pt/C. Ensaio de EDX mostraram que os intermetálicos suportados e não suportados estão dentro da estequiometria desejada (1:1), comprovando a eficiência do processo poliol.

Ambos os materiais se mostraram eletrocataliticamente ativos frente à oxidação dos combustíveis orgânicos metanol, etanol e etilenoglicol, quando comparados com a Pt/C preparada pelo mesmo método, sendo que o intermetálico

PtSn/C apresentou melhor desempenho em termos de i_p e o intermetálico PtSb/C nos parâmetros E_p e OP, em um eletrodo de camada ultrafina.

Ensaio de desempenho realizados em células unitárias PEMFC, utilizando o intermetálico PtSn/C e a Pt/C comercial da E-TEK como materiais anódicos, mostraram que o intermetálico em questão apresentou resultados superiores ao material comercial. A célula unitária PEMFC, utilizando hidrogênio como combustível, apresentou valores de densidade de potência similares entre os dois materiais anódicos. Em uma configuração de célula unitária DMFC e DEFC, utilizando metanol e etanol, respectivamente, como combustíveis, o intermetálico PtSn/C apresentou valores de densidade de potência superiores ao material comercial.

7 REFERÊNCIAS

AMBIENTE ENERGIA. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acessado em: 04 Jan. 2008.

ÂNGELO, A. C. D. Micro-produção de energia elétrica: solução para o Brasil? **Jornal da Ciência**. 2002. Disponível em: <<http://www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=3003>>. Acessado em: 05 Jan. 2008.

ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt – Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**. v.09, p.398-404. 2007.

ANTONIASSI, B. S. **Estudo da eletrocatalise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M(M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**. 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

BAUER, J. C.; CHEN, X.; LIU, Q.; PHAN, T-H.; SCHAAK, R. E. Converting nanocrystalline metals into alloys and intermetallic compounds for applications in catalysis. **J. of Mater. Chem.** v.18, p.275-282. 2008.

BIRDI, K. S. **Scanning Probe Microscopes – Applications in Science and Technology**. CRC Press LLC, Florida, 2003.

BLASINI, D. R.; ROCHEFORT, D.; FACHINI, E.; ALDEN, R. L.; DISALVO, F. J.; CABRERA, C. R.; ABRUÑA, H. D. Surface composition of ordered intermetallic compounds PtBi and PtPb. **Surface Science**. v.600, p.2670-2680. 2006.

BORCHERT, H.; SHEVCHENKO, E. V.; ROBERT, A.; MEKIS, I.; KORNOWSKI, A.; GRUBEL, G.; WELLER, H. Determination of Nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles. **Langmuir**. v.21, p.1931-1936. 2005.

CABLE, R. E.; SCHAAK, R. E. Low-temperature solution synthesis of nanocrystalline binary intermetallic compounds using the polyol process. **Chem. Mater.** v.17, p.6835-6841. 2005.

CAHN, R. W. Intermetallics: new physics. **Contemporary Physics**. v.42, n.06, p.365-375. 2001.

CAMPBELL, C. J.; LAHERRÈRE, J. H. The end of cheap oil. **Scientific American**. v.60, p.78-83. 1998.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. **Fuel Cells – Fundamentals and Applications**. v.01, n.01, p.5-6. 2001.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v.04, p.193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VAZQUEZ-ALVAREZ, T. ; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p.4043-4049. 2004.

CHEN, S.; SCHELL, M. **J. Electroanal. Chem.** v.478, p.108-117. 1999.

COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R.; Pt – Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**. v.50, p.5496-5503. 2005

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Third Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2001.

DIAT, O.; GEBEL, G. Fuel cells proton channels. **Nature Materials**. v.07, p.13-14. 2008.

GLEITER, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**. v.06, p.3-14. 1995.

GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da Eletrooxidação de etileno glicol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Sb e Sn)**. 2007. 42f. Monografia (Curso de Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. v.23, n.02, p.262-266. 2000.

HIRSCHENHOFER, J. H. Fuel cell status: 1996. **IEEE AES Systems Magazine**. p.23-28. 1997.

HYUNG-SUK, O.; JONG-GIL, O.; YUNG-GI, H.; HANSUNG, K. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**. v.52, n.25, p.7278-7285. 2007.

INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: kinetic and mechanistic studies. **Journal of Power Sources**. v.162, p.151-159. 2006.

INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO. **J. of Power Sources**. v.175, p.779-783. 2008.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**. v.47, p.3663-3674. 2002.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A. **Electrochimica Acta**. v.39, n.04, 531-537. 1993.

JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; ZHOU, W.; XIN, Q.; Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**. v.93-95, p.665-670. 2004.

KELAIDOPOULOU, A.; ABELIDOU, E.; PAPOUTSIS, A.; POLYCHRONIADIS, E.K.; KOKKINIDIS, G. Electrooxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts dispersed in polyaniline. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.28, p.1101. 1998.

KORDESCH, K. V.; SIMADER, G. R. Environmental impact of fuel cell technology. **Chem. Rev.** v.95, p.191-207. 1995.

LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**. v.31, p.799-809. 2001.

LEE, D.; HWANG, S.; LEE, I. A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(1:1) anode catalyst for PEMFC. **J. of Power Sources**. v.145, p.147-153. 2005.

LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J.; Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochimica Acta**. v.44, p.3283-3293. 1999.

LEMOES, S. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. **Journal of Power Sources**. v.163, 695 -701. 2007.
Lao 9971

LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**. v.52, p.6622-6629. 2007.

LIDE, D. R. **CRC Hand book of chemistry and physics**. 84TH edition, CRC Press LLC, Boca Raton. p8-26 e 8-27. 2003-2004.

LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**. v.08, p.83-90. 2006.

MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International: The Materials Information Society. v.03. 2 ed. 1990.

MCLNTYRE, N. S.; DAVIDSON, R. D.; RAMAMURTHY, S.; WALZAK, M. J.; BIEINGER, M. C. Characterization of coatings by surface analytical techniques. **Metal Finishing**, p.18-24. 1997.

- MOTOO, S.; OKADA, T. The effects of Cu, Sn, Bi and As ad-atoms on hydrogen oxidation reactions on Pt electrodes in sulfuric acid. **J. of Electroanalytical Chemistry**, v.157, n.01, p.139-144. 1983.
- NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **J. of Power Sources**. v.166, p.87-91. 2007.
- NETO, A. O.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**. v.31, n.01, p.81-88. 2006.
- NICOLAI, A. L. **Estudo da adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre as fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Pb, Sb e Sn)**. 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.
- OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. **Journal Electroanal. Chem.** v.575, p.177-182. 2005.
- OXFORD CRYOSYSTEMS. New commercial products – Crystallographica Search-Match. **J. Appl. Cryst.** v.32, p.379-380. 1999.
- PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Rev. Sci. Instrum.** v.68, n.09, p.3540-3543. 1997.
- PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochimica Acta**. v.44, p.1329. 1998.
- PINTO, L. C. M.; SILVA, E. R.; CARAM, R.; TREMILOSI-FILHO, G.; ÂNGELO, A. C. D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**. v.16, p.246-254. 2008.
- POZIO, A.; DE FRANCESCO, M.; CEMMI, A.; CARDELLINI, F.; GIORGI, L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. **J. of Power Sources**. v.105, p.13-19. 2002.
- POZIO, A.; GIORGI, L.; ANTOLINI, E.; PASSALACQUA, E. Electrooxidation of H₂ on Pt/C and Pt – Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. **Electrochim. Acta**. v.46, p.555-561. 2000.
- RALPH, T. R.; HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells – Part 1: The cathode challenges. **Platinum Metals Rev.** v.46, n.01, p.03-14. 2002.

REIS, L. B. **Geração de Energia Elétrica – Tecnologia, Inserção Ambiental, Planejamento, Operação e Análise de Viabilidade**. 3 ed. Barueri-SP: Manole, 2003.

ROMÁN – MARTÍNEZ, M. C.; MARCIÁ – AGULLÓ, J. A.; VILELLA, I. M. J.; CAZORLA – AMORÓS, D.; YAMASHITA, H. State of Pt in Dried and Reduced PtIn and PtSn Catalysts Supported on Carbon. **J. Phys. Chem. C**. v.111, n.12, p.4710-4716. 2007.

ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; MUTOLO, P. F.; ABRUÑA, H. D.; DISALVO, F. J. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi Nanoparticles Prepared by the Polyol Process. **Chem. Mater.** v.17, p.5871-5876. 2005.

ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; ZELDOVICH, V. B.; WARREN, S. C.; MUTOLO, P. F.; BALLESTEROS, M.; WIESNER, U.; ABRUÑA, H. D.; DISALVO, F. J. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi and PtPb nanoparticles prepared by borohydride reduction in methanol. **Chem. Mater.** v.18, p.3365-3372. 2006.

SCACHETTI, T. P. **Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas PtM (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**. 2007. 100 f. Dissertação de Mestrado. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2007.

SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature Materials**. v.07, p.75-83. 2008.

SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**. v.08, p.184-188. 2006.

SIMÕES, F. C.; DOS ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J-M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **J. of Power Sources**. v.167, p.1-10. 2007.

SOUTHOFF, G.; Multiphase intermetallic alloys for structural applications. **Intermetallics**. v.08, p.1101-1109. 2000.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanoparticulas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**. v.27, n.04, p.648-654. 2004.

SRA, A. K.; SCHAAK, R. E. Synthesis of atomically ordered AuCu and AuCu₃ nanocrystals from bimetallic nanoparticle precursors. **J. Am. Chem. Soc.** v.126, n.21, p.6667-6672. 2004.

- TESIAKARAS, P.E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. **J. of Power Sources**. v.171, p.107-112. 2007.
- TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A. SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**. v.28, n.04, p.664-669. 2005.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: Principios e Aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005.
- VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications**. John Wiley & Sons Ltd, v.01, p.47-49. 2005.
- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. v.15, p.28-34. 2002.
- WATANABE, M.; SHIBATA, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms : Part XII. Enhancement of carbon monoxide oxidation on platinum electrodes by oxygen adsorbing ad-atoms. **J. of Electroanalytical Chemistry**, v.187, n.01, p.161-174. 1985.
- WEE, J.-H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v.11, p.1720-1738. 2006.
- WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. v.23, n.04, p.538-540. 2000.
- WHITE, P. S.; RODGERS, J. R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Cryst.** v.B58, p.343-348. 2002.
- XIA, D.; CHEN, G.; WANG, Z.; ZHANG, J.; RUI, S.; GHOSH, D.; WANG, H. Synthesis of Ordered Intermetallic PtBi₂ Nanoparticles for Methanol-Tolerant Catalyst in Oxygen Electroreduction. **Chem. Mater.** v.18, p.5746-5749. 2006.
- ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for ethanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**. v.252, p.2191-2195. 2006.