

ANDRÉ YUKIO WATANABE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES
A BASE DE PLATINA / TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

SÃO PAULO

2009

ANDRÉ YUKIO WATANABE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES
A BASE DE PLATINA / TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros
(Escola Politécnica da USP)

Co-orientadora:
Profa. Dra. Christina Aparecida Leão
Guedes de Oliveira Forbicini
(Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares)

SÃO PAULO

2009

*Aos meus pais, **Milton e Neusa**,
que desde cedo ensinaram que o
maior legado a ser deixado é a sabedoria*

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros pela disponibilidade, experiência, paciência e principalmente caráter que demonstrou durante a orientação.

A Profa. Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini por ter acreditado em meu potencial e ter proporcionado essa grande experiência de vida.

Aos Prof. Dr. Almir Oliveira Neto e Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé pela sabedoria e ajuda inestimáveis.

A toda equipe do Centro de Pesquisas de Células a Combustível do IPEN pelo imenso auxílio e ótimo ambiente proporcionado durante todo o trabalho.

Aos colegas de curso de Engenharia de Materiais e Engenharia Metalúrgica pela amizade e descontração até mesmo nas horas mais difíceis.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio e ensinamentos.

RESUMO

Eletrocatalisadores Pt/C e Pt-terras raras/C (Terras Raras = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho and Er) foram preparados pelo método da redução por álcool utilizando etilenoglicol como agente redutor e solvente, sendo utilizado como suporte Vulcan XC 72. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), análises de difração de raios X (XRD) e microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

As análises por EDX mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução do álcool são bastante similares às composições nominais de partida. Em todos os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono e quatro outros picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina. Para os eletrocatalisadores Pt- terras raras/C também foram observadas fases nos difratogramas de raios X referentes aos óxidos de terras raras.

A eletro-oxidação de metanol e etanol foi estudada em ácidos moderados através de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando técnica de camada fina porosa. Eletrocatalisadores a base de PtEr/C, PtTb/C, PtLa/C, PtLu/C, PtDy/C e PtNd/C preparados através dessa metodologia mostraram-se superiores a Pt/C em temperatura ambiente. No caso do etanol, todos os eletrocatalisadores contendo terras raras se mostram superiores ao catalisador Pt/C.

Palavras-chave: Célula de Combustível, Terras raras, Catalisador.

ABSTRACT

Pt - Rare Earth/C electrocatalysts (Rare Earth = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho and Er) and Pt/C electrocatalysts were prepared by an alcohol reduction process using ethyleneglycol as reduction agent and solvent and Vulcan XC 72 as support. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM).

The EDX analysis showed that the atomic ratios obtained for all electrocatalysts were approximately similar to the ones used in the preparations. In all diffractograms, it was observed that a broad peak at about $2\theta=25^\circ$ was associated with the Vulcan XC72 support material and four peaks at approximately $2\theta=40^\circ$, 47° , 67° and 82° , which are associated with the (111), (200), (220), (311), and (222) planes, respectively, of the face-centered cubic (fcc) structure characteristic of platinum and platinum alloys. For the electrocatalysts with Rare Earth, it was observed peaks in the diffractograms due to Rare Earth oxides.

The electro-oxidation of methanol and ethanol was studied in acid medium by cyclic voltammetry and chrono amperometry using thin porous coating technique. PtEr/C, PtTb/C, PtLa/C, PtLu/C, PtDy/C and PtNd/C electrocatalysts prepared by this methodology showed superior performance for methanol electro-oxidation at room temperature compared to Pt/C. For ethanol, all the electrocatalysts showed superior to Pt/C.

Keywords: Fuelcell, Rare earth, catalyst.

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Células a Combustível	4
2.1.1. Célula com membrana polimérica (PEMFC)	7
2.1.2. Célula de Álcool Direto (DAFC)	9
2.2. As Terras Raras.....	12
2.2.1. Propriedades das Terras Raras.....	15
3. Objetivos.....	17
4. Materiais e Métodos.....	18
4.1. Materiais	18
4.2. Método da Redução por Álcool.....	19
4.3. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	21
4.3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	21
4.3.2. Análises de difração de raios X	21
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	22
4.4. Caracterização Eletroquímica	23
4.4.1. Voltametria Cíclica.....	24
4.4.2. Cronoamperometria.....	25
5. Resultados e Discussão.....	26
5.1. Caracterização Físico-Química.....	27
5.2. Caracterização Eletroquímica.....	31
6. Conclusões.....	37
7. Produção bibliográfica desta pesquisa:	37
8. Referências.....	38

1. Introdução

A busca por novas fontes de energia, consequência da prevista escassez de petróleo e da emissão de gases poluentes, tem conduzido as pesquisas ao desenvolvimento de novas tecnologias com menor impacto ambiental ^{1,2} e maior alcance social. Nos grandes centros urbanos, onde circulam diariamente grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes^{3,4,5}.

A diversificação e o uso racional e eficiente das matrizes de fornecimento de energia elétrica tentam atender à sua crescente demanda, que nas últimas décadas tem se mostrado superior à oferta. Neste contexto, as Células a Combustível (CC) surgem como uma opção promissora no campo de fontes de energia elétrica eficientes e de baixo impacto ambiental.

As CC foram inventadas há mais de 100 anos ^{6,7}, sendo que somente na década de 60, no programa espacial americano, ocorreu a sua aplicação prática, devido ao custo muito elevado. O grande desenvolvimento na área de materiais associado à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As Células a Combustíveis representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100kW) até plantas da ordem de MW de potência (unidades estacionárias)⁸. A grande e principal vantagem desta tecnologia é a baixa emissão de poluentes, associada a uma alta eficiência. Este aspecto pode garantir às CC um lugar de destaque num planejamento econômico/ecológico na matriz energética nacional ^{9,10,11}.

As células a combustível possuem valores de eficiência de conversão energética química/elétrica de até 65%, podendo chegar a mais de 80% com o reaproveitamento do calor gerado¹². Os motores a combustão, em oposição, estão limitados ao Ciclo de Carnot, não apresentando potencial para eficiências maiores que 40%, já os motores de combustão interna, utilizados em automóveis, geralmente aproveitam em torno de 20% do potencial energético do combustível^{13,14}.

O fato de um processo ser mais eficiente que outro significa que para uma mesma quantidade de energia elétrica gerada o consumo de combustível é menor. Com isso, a quantidade de poluentes que são lançados para o meio ambiente, como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida, podem ser reduzidos^{15, 16}.

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração^{17, 18}.

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

Desde 1998, foi criado no IPEN - CNEN/SP um grupo voltado para o estudo das CC. Tornou-se depois um programa institucional denominado Programa de Células a Combustível – PROCEL. Com seu desenvolvimento hoje é denominada um centro de pesquisa dentro do IPEN.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Células a Combustível

As Células a Combustível são, em princípio, baterias (pilhas) químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo.

Ao contrário dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot (que considera a dissipação de energia no motor a combustão na quantidade energia útil gerada), a eficiência teórica das CC é dada pelo quociente entre a energia livre de reação ΔG_r e a entalpia da reação ΔH_r , segundo a equação (1):

$$\eta_{\text{eletroquímico}} = \Delta G_r / \Delta H_r \quad (1)$$

A conversão de energia na célula a combustível ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no anodo e a redução de um oxidante no catodo.

Como principais componentes das células a combustível temos, então, o anodo, eletrodo do combustível onde ocorre sua oxidação. Ele fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz elétrons para o circuito externo. O catodo é o eletrodo do oxigênio onde ocorre a redução. Ele fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz elétrons do circuito externo até a reação catódica. O eletrólito transporta espécies iônicas envolvidas nas reações eletrolíticas e previne a condução eletrônica entre os eletrodos (curto circuito).

Outros componentes indispensáveis são as camadas difusoras; placas bipolares com canais de distribuição de gases e vedações compatíveis com os MEAs (Membrane Electrode Assembly).

A Fig.1 ilustra o funcionamento de uma célula a combustível ácida.

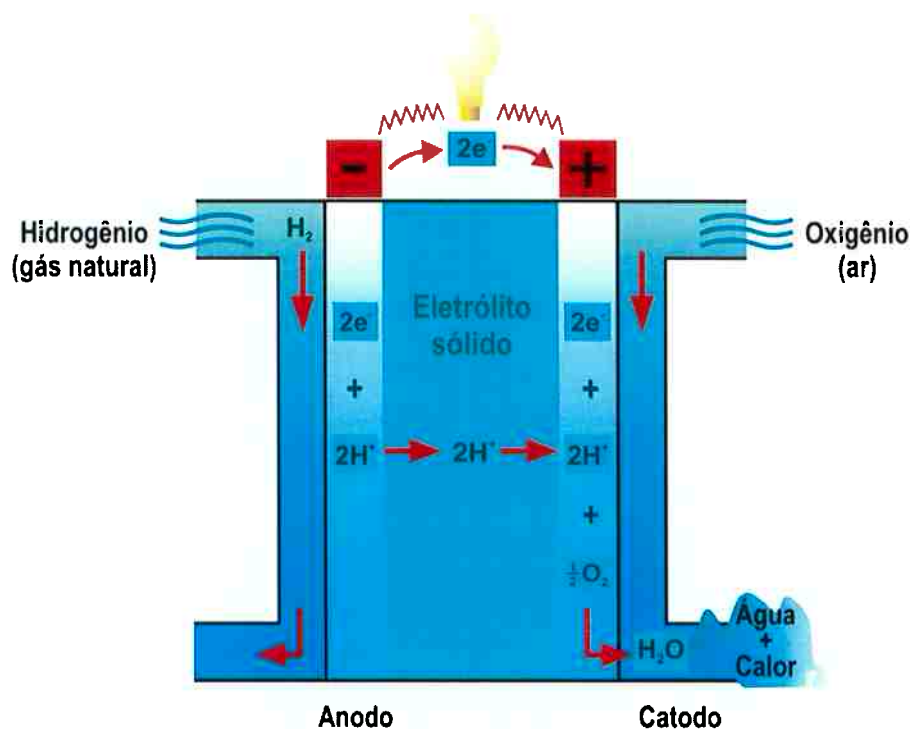


FIGURA 1. Esquema de funcionamento das células a combustível ácida ¹.
 FONTE: GRUPO ELECTROCELL (2009)

Durante o processo descrito na fig. 1 o hidrogênio perde elétrons no anodo formando H_3O^+ , que migra pela membrana em direção ao catodo. Posteriormente os elétrons livres atravessam um circuito externo enquanto o íon H_3O^+ se difunde pelo fino eletrólito. No catodo, os íons hidrônio (H_3O^+), elétrons e o oxigênio se combinam formando água.

A classificação das células a combustível pode ser feita de acordo com a temperatura de operação, o tipo do combustível, do oxidante e do eletrólito e da sua aplicação. Os vários tipos de células envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas.

As principais células de baixa temperatura de operação (até $200^\circ C$) são: a alcalina (AFC-Alkaline Electrolyte Fuel Cell), a de membrana polimérica (PEMFC–

Proton Exchange Membrane Fuel Cell), a de metanol direto (*DAFC–Direct Alcohol Fuel Cell*) e a de ácido fosfórico (*PAFC-Phosphoric Acid Fuel Cell*).

As principais de alta temperatura de operação (acima de 200°C) são: a de carbonatos fundidos (*MCFC–Molten Carbonate Fuel Cell*) e a de óxido sólido (*SOFC - Solid Oxide Fuel Cell*)²⁰.

Na tabela 1, um pequeno resumo das características dos principais tipos de células a combustível:

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

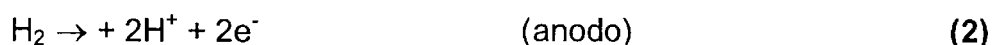
Tab. 1: Tipos de célula a combustível.²¹

A seguir uma breve descrição dos tipos de células a combustível mais relevantes para este trabalho.

2.1.1. Célula com membrana polimérica (PEMFC)

Esta célula vem sendo desenvolvida para propulsão de veículos automotores como automóveis e ônibus, espaçonaves e unidades estacionárias de pequeno (1 a 10 KW) e médio portes (100 a 250 KW).

As reações envolvidas nesta célula são (2, 3 e)



O eletrodo da PEMFC é constituído por partículas de carvão ativo (*carbon black*) com platina ancorada na sua superfície. Essas partículas de carvão são recobertas pelo próprio material da membrana, maximizando a interface trifásica, condução eletrônica, iônica e gás. Estes eletrodos são chamados de EDS (Eletrodos de Difusão Gasosa).

As vantagens desta célula compreendem a operação na faixa de 65°C a 90°C, que facilita aplicações portáteis e móveis, a alta densidade de potência e eficiência elevada e a operação flexível (fácil "liga e desliga"). Por ser robusta, é mais adequada para unidades móveis e mesmo utilizando ar como alimentação no catodo, apresenta emissão zero para NO_x.

Como desvantagens pode-se considerar o custo da membrana e do catalisador; a contaminação do catalisador por CO (sensível a CO acima de 10 ppm), exigindo etapas de purificação para hidrogênio proveniente de reforma de hidrocarbonetos e álcoois.

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

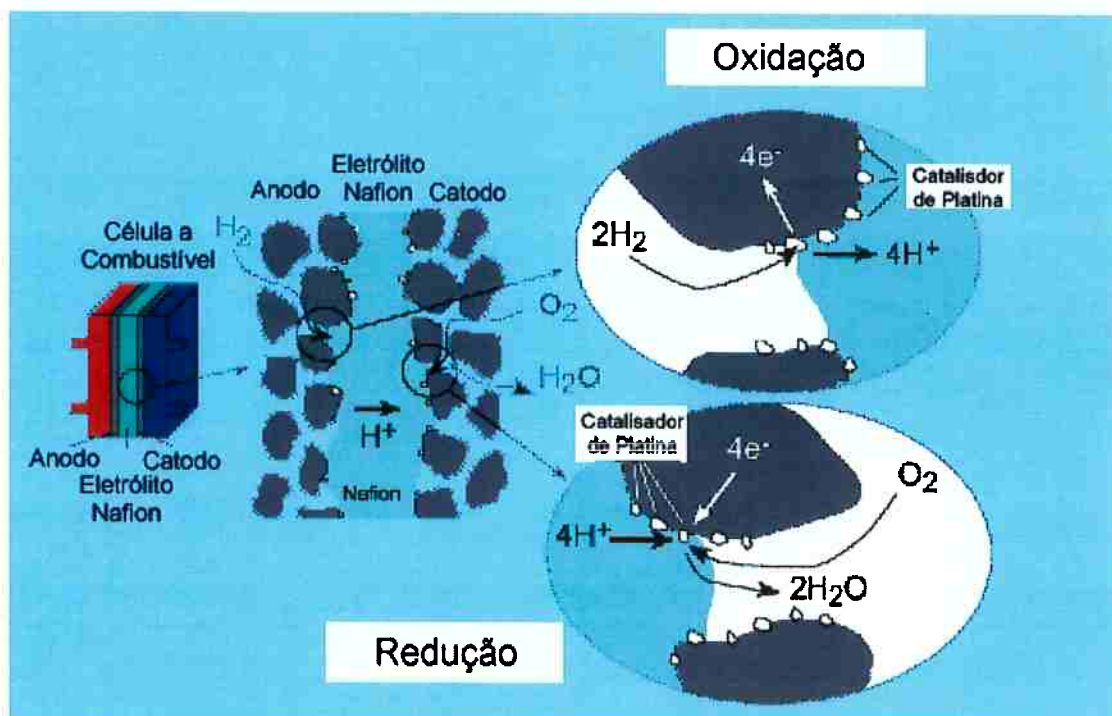


Figura 2: Esquema dos eletrodos de difusão gasosa²²

2.1.2. Célula de Álcool Direto (DAFC)

O uso de hidrogênio como combustível nas células a combustível do tipo PEM apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso ^{23,24}. Assim, nos últimos anos, as células que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vêm despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos²⁵.

As DAFCs têm seus componentes semelhantes à célula PEMFC. O combustível utilizado é o metanol ou etanol (sem reforma). Durante seu funcionamento ocorrem reações de oxidação direta do álcool. No entanto, os produtos de reações intermediárias provocam o envenenamento da Pt por CO, o que provoca uma significativa diminuição na densidade de corrente e potência elevada da célula.

O metanol tem sido o combustível mais estudado nos últimos anos e o que também apresenta os melhores resultados²⁶.

As reações que ocorrem em células a metanol direto²⁷ são (5 e 6):



A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão teórico da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (1,23 V) alimentada por hidrogênio. Entretanto, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais menores aos esperados²⁸. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a participação

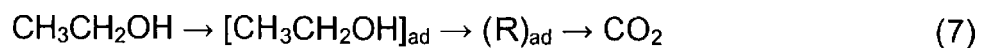
de espécies que contenham oxigênio (OH, H₂O), que devem também estar sendo formadas em sítios ativos do eletrocatalisador²⁹.

A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂, pois para a platina estas espécies são formadas em potenciais próximos a 0,7V³⁰. Uma alternativa a platina para a oxidação do CO a CO₂ é adição de um segundo metal a platina, como por exemplo as terras raras.

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

No Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é mais interessante do que o uso do metanol, pois este é produzido em larga escala, também possui uma alta densidade de energia que corresponde a 12 e⁻ por molécula na sua eletro-oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a CO₂ é o principal problema na eletrocatalise deste álcool devido a complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono³¹.

A completa oxidação do etanol acarreta na quebra da ligação C-C e na formação de duas ligações C-O do fragmento metil do etanol, além da oxidação do CO_{ads} formado do fragmento alcoólico. A eficiência na quebra da ligação C-C na oxidação de etanol é a chave para tornar o etanol um combustível viável para ser aplicado diretamente em células a combustível. Até o presente momento esta eficiência é relativamente baixa, e os principais produtos da oxidação direta são: acetaldeído, dióxido de carbono e ácido acético³². Desta maneira, a eletro-oxidação de etanol é uma reação complexa onde reações seqüenciais e paralelas tomam lugar. Os possíveis passos para a eletro-oxidação de etanol em solução ácida podem ser resumidos no seguinte esquema de reações paralelas³³:



onde $(\text{R})_{\text{ad}}$ representa os intermediários adsorvidos na superfície do catalisador.

A viabilidade do uso de metanol e etanol como combustíveis de células PEMFC tem sido vastamente estudada e comprovada, empregando-se sistemas de catalisadores binários e ternários^{34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42}. Entretanto, o uso de terras raras como co-catalisadores, caracterizou o ineditismo deste estudo, cujo objetivo referiu-se à influência dos elementos Dy, Tb, La, Ce, Er, Eu, Pr, Nd e Sm, junto à Pt, em sistemas binários, para a eletro-oxidação do metanol e etanol e à redução do oxigênio.

2.2. As Terras Raras

Segundo a recomendação da IUPAC, o termo terras raras inclui os elementos lantanídeos (Cério ao Lutécio), o Lantânio e mais dois elementos: Ítrio e Escândio [7], compreendendo no total: Lantânio(La), Cério(Ce), Praseodímio(Pr), Neodímio(Nd), Promécio(Pr), Samário(Sm), Európio(Eu), Gadolínio(Gd), Térbio(Tb), Disprósio(Dy), Hólmio(Ho), Érbio(Er), Túlio(Tm), Itérbio(Yb), Lutécio(Lu), Escândio(Sc) e Ítrio(Y).

As terras raras (TR) são elementos químicos que, conforme a pureza, tem aplicações em diversas tecnologias de ponta e são considerados “materiais da terceira onda” sendo utilizados em vidros especiais, sondas de laser, catalisadores, energia nuclear, lâmpadas fluorescentes e fibras ópticas. A primeira grande fonte mundial destes elementos foi encontrada no Brasil. As terras raras no Brasil são provenientes da monazita e foram exploradas e processadas por muitos anos pela extinta NUCLEMON. O desenvolvimento de pesquisas com metais de terras raras vem sendo realizado no IPEN desde a década de 60 abrangendo desde a separação dos elementos até o desenvolvimento de técnicas analíticas para sua caracterização e quantificação. Em 1965, Brill e colaboradores⁴³, publicaram o primeiro trabalho no IPEN tratando da separação individual dos elementos constituintes das terras raras, desenvolvendo um processo de obtenção de ítrio e terras raras pesadas a partir da monazita industrializada pela Orquima S/A. Nesta época, segundo Brill, o Brasil ocupava no mercado mundial das terras raras a posição de um exportador tradicional, em função dos seus grandes depósitos de areia monazítica. Os trabalhos de separação e desenvolvimento de padrões espectrométricos de terras raras continuam sendo feitos no IPEN-CNEN/SP⁴⁴.

O termo terra rara foi usado, inicialmente, para descrever qualquer óxido de ocorrência pouco conhecida e até, aproximadamente, no ano de 1920, ThO_2 e ZrO_2 eram incluídos como terras-raras.

Depois de algum tempo, a denominação terras raras passou a ser empregada para os elementos e não mais para os seus óxidos. Esta classificação passou a ser mais restrita, sendo dada para elementos que dificilmente se separam.

Os elementos terras raras foram isolados a partir do século XIX, principalmente a partir de 1839, quando C. G. Mosander isolou o cério e o lantânio, que também isolou, em 1843, o ítrio, o térbio e o érbio. Outros 11 elementos foram isolados até o início do século XX, mas somente em 1945, que o promécio foi observado pois ele não ocorre nos minerais de terras raras, mas sim nos minérios de urânio. Ele foi isolado a partir de produtos de fissão do urânio-235, por cientistas americanos.

O que diferencia os elementos de terras raras dos elementos comumente usados como co-catalisadores (elementos de transição) são seus elétrons de valência f que são elétrons internos protegidos do ambiente químico.

Os valores muito negativos dos potenciais de redução das terras raras (da ordem de -2,3 em meio ácido e -2,8 em meio básico) fazem com que a obtenção de seus metais envolva processos de redução metalotérmica com flúor, cloro ou cálcio, ou ainda por métodos eletrolíticos empregando eletrólise ígnea com sais de metais alcalinos. Normalmente formam óxidos estáveis na presença de oxigênio.

Apesar de serem chamados de TR, os lantanídeos não são raros, sua abundância na litosfera é relativamente alta. O elemento menos abundante túlio é tão comum como o bismuto e mais abundante que o arsênio, cádmio, mercúrio e o selênio, elementos que não são considerados raros⁴⁵.

Na crosta terrestre, o Ce é o mais abundante seguido do Y, Nd e La, sendo que o Y se aproxima do La. Em geral, as propriedades nucleares fazem com que os elementos de número atômico par seja mais abundante que os de número atômico ímpar.

Dentre os minerais que contém TR, os que apresentam interesse comercial são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita, apatita e

lantanita. Este último é de ocorrência no Brasil, perto de Curitiba, Paraná, caracterizado como $(La, Y, Nd)_2(CO_2)_3 \cdot nH_2O$.

2.2.1. Propriedades das Terras Raras

A química das TR é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes.

O Y é considerado terra rara por apresentar íon trivalente positivo, com núcleo de gás nobre e raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy. Já o escândio do Grupo III, juntamente com o Y e o La, tem raio atômico menor e possui comportamento químico que permite situá-lo entre o Al e os lantanídeos.

Os elementos de TR possuem potenciais de ionização relativamente baixos, sendo altamente eletropositivos e essencialmente iônicos, formando cátions trivalentes. Alguns lantanídeos podem apresentar íons bivalentes ou tetravalentes, mas esses são sempre menos estáveis que os trivalentes.

Muitos lantanídeos apresentam íons coloridos, o que se deve às transições f-f. É interessante observar que as cores se repetem em duas séries, La a Gd e Lu a Gd.

Na tabela 2 mostra-se as cores dos íons trivalentes de TR.

<u>Íons</u>	<u>Cor</u>	<u>Íons</u>	<u>Cor</u>
La	incolor	Lu	incolor
Ce	incolor	Yb	incolor
Pr	verde	Tm	verde
Nd	lilás	Er	lilás
Pm	róseo, amarelo	Ho	róseo, amarelo
Sm	amarelo	Dy	amarelo
Eu	róseo claro	Tb	róseo claro
Gd	incolor	Gd	incolor

Tab.2: Cores dos íons trivalentes dos lantanídeos divididos em duas séries, do La ao Gd e do Lu ao Gd.

O estado trivalente é característico de todas as TR. Elas formam óxidos parecidos com os óxidos dos elementos alcalino-terrosos, ou seja do tipo R_2O_3 . Neste estado três elétrons são removidos do átomo deixando a configuração f^n ($n=0$ a 14). Três configurações são mais estáveis entre as TR. A do La^{3+} que tem a configuração do xenônio é a mais estável, seguida pelo Gd^{3+} que tem o orbital 4f semipreenchido (4f7) e a terceira é do Lu^{3+} que tem suborbitais preenchidos. Os óxidos são obtidos por calcinação dos oxalatos, nitratos, hidróxidos e sulfatos acima de 800°C. Absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, e os óxidos básicos mais fortes deslocam o NH_3 de sais de amônio.

3. Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho foram a preparação de sistemas de eletrocatalisadores por métodos já estabelecidos no IPEN, à base de Pt - terras raras, sendo os elementos das terras raras como co-catalisadores, para aplicação em eletrodos de células a combustível do tipo PEM, como também a caracterização físico-química dos sistemas produzidos, visando o estudo da cinética e mecanismos das reações envolvidas na oxidação de combustíveis diversos (anodo) e na redução do oxigênio (catodo). Foi estudado o efeito catalítico dos eletrodos de terras raras quando utilizado frente a oxidação do etanol e metanol e na redução do oxigênio.

4. Materiais e Métodos

Foram produzidas amostras de catalisadores consistindo da combinação entre Pt e as terras raras de interesse, para o estudo presente foi escolhida a proporção molar de 50:50 preparadas através do método de redução por álcool.

Os catalisadores foram produzidos sobre uma matriz de carbono e com uma porção de 20% em massa de metal (Pt e terra rara) utilizando o carbono VULCAN XC72 como suporte.

Também houve a produção de catalisadores sem a presença de Pt, somente com as terras raras, para a posterior análise de possíveis interações entre álcool e as terras raras.

4.1. Materiais

Os seguintes equipamentos e materiais foram utilizados no desenvolvimento do trabalho:

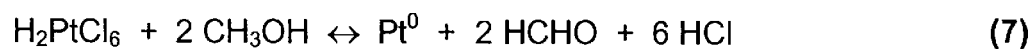
- ❑ Reagentes p.a.: etanol, etileno glicol, metanol, hidróxido de potássio, ácido cloroplátinico, cloretos de terras raras, carbono, teflon, ácido sulfúrico, gás N₂.
- ❑ Potenciostato/Galvanostato PGSTAT30, AUTOLAB.
- ❑ Eletrodo rotatório, AFSR com controle de velocidade, Pine Instruments.
- ❑ Célula eletrolítica em vidro.
- ❑ Placa aquecedora.
- ❑ Ultra-som.
- ❑ Bomba de vácuo.
- ❑ Vidraria em geral.

4.2. Método da Redução por Álcool

Os sistemas Pt-terras raras /C (TR = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho, Er, Eu e Pr) foram preparados pelo método de redução por álcool em uma única etapa, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, sais de platina e terras raras como fonte de metais e Carbono Vulcan XC72 como suporte. Devido ao potencial de redução dos íons de terras raras ser de aproximadamente 3,5V mais negativo que o dos íons Pt, não é possível reduzir os íons de terras raras nas condições utilizadas no método de preparação, pois o etileno glicol é um redutor fraco. Dessa forma, os eletrocatalisadores Pt-terras raras/C foram preparados em meio alcalino para depositar os íons de terras raras no suporte de carbono na forma de óxidos e/ou hidróxidos, enquanto que os íons Pt foram reduzidos pelo etileno glicol em meio alcalino, como platina metálica. Os catalisadores Pt-terras raras/C foram, inicialmente, preparados na composição (50:50), devido ao fato destas composições serem as mais ativas para os estudos realizados com a metodologia da redução por álcool.

Os eletrocatalisadores Pt-terras raras/C foram preparados por esse método, com 20% em massa de metal em lotes de 200mg.

O método da redução por álcool foi desenvolvido, inicialmente, para preparar dispersões coloidais de nanopartículas que apresentassem tamanhos e distribuições uniformes. Neste método o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (EQUAÇÃO 7).



Neste estudo os eletrocatalisadores Pt-terras raras/C foram preparados, empregando-se $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{TRCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de

metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. As fontes de metais e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água (75/25,v/v) e, posteriormente, foi feita a adição de uma solução de KOH 1 mol L⁻¹ (razão KOH/PtM = 8). A mistura resultante foi, então, submetida a refluxo por três horas e, ao final do processo, o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e submetido a processo de secagem por duas horas na estufa a 70°C.

Os eletrocatalisadores foram produzidos pelo método de redução por álcool descrito em “Processo de preparação de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons”. Spinacé, E.V.; Vasconcelos, T.R.R., Oliveira Neto, A.; Linardi, M., INPI N°: 0304121-2, 2003³.

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

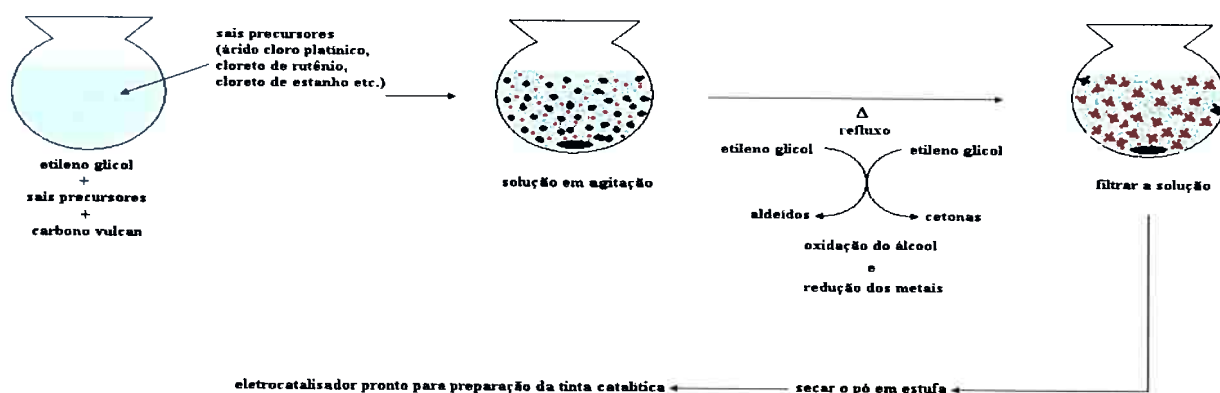


Figura 3: Esquema do método de redução por álcool (síntese dos eletrocatalisadores)³.

O próprio suporte de carbono funciona como um agente estabilizante das nanopartículas metálicas formadas. O método apresenta como vantagens a não necessidade do uso de agentes estabilizantes e posterior tratamento térmico para remoção dos mesmos. O método da redução por álcool descrito resulta em dispersões coloidais de nanopartículas de tamanho e distribuição bem uniformes.

4.3. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

4.3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As razões atômicas Pt-terras raras foram obtidas por análises de EDX por meio de um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20keV com microanalisador EDAX DX-4. A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é uma técnica analítica semi-quantitativa, usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador era compactada e colada por fita dupla face sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico de varredura. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e, o resultado final correspondeu a uma média destes pontos.

4.3.2. Análises de difração de raios X

As análises dos difratogramas de raios X permitiram a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do catalisador, pela equação de Scherrer. As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° à 90° e com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador, cerca de 5mg, foi compactada em um suporte de vidro que foi inserido no difratômetro. Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador, foi utilizado o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não houve contribuição de outros picos. A Equação 8 de Scherrer é representada a seguir:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms K é uma constante que depende da forma dos cristalitos.

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

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise em MET foi preparada uma suspensão de cada catalisador em álcool isopropílico, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultra-som, posteriormente uma alíquota da amostra foi depositada sobre a grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Estas grades de cobre eram colocadas nos portas amostras para serem visualizadas no microscópio eletrônico de transmissão. Em média, foram tomadas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas digitalmente cerca de 300 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e cálculo do tamanho médio de partícula.

4.4. Caracterização Eletroquímica

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

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

Um esquema deste eletrodo é mostrado na Figura 4.

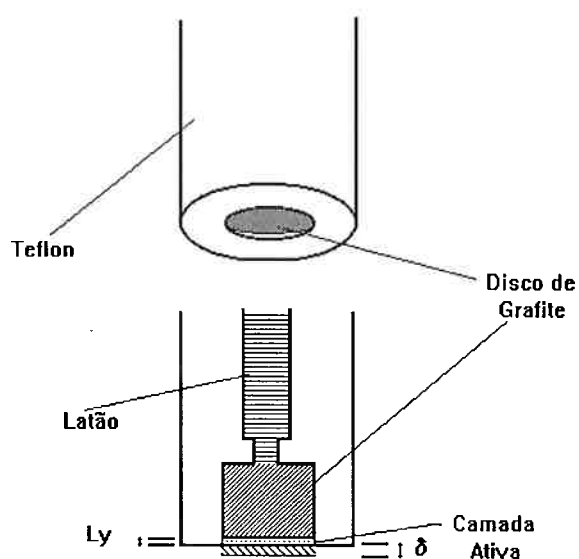


Figura 4. Diagrama do eletrodo rotatório com camada fina porosa

4.4.1. Voltametria Cíclica

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

4.4.2. Cronoamperometria

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

5. Resultados e Discussão

Os sistemas Pt-terras raras /C (TR = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho, Er, Eu e Pr) foram preparados pelo método de redução por álcool em uma única etapa, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, sais de platina e terras raras como fonte de metais e Carbono e Vulcan XC72 como suporte.

Os eletrocatalisadores preparados foram sintetizados em meio alcalino a fim de se depositar os íons de terras raras no suporte de carbono na forma de óxidos e/ou hidróxidos, enquanto que os íons Pt(IV) foram reduzidos a platina metálica.

Os catalisadores Pt-terras raras/C foram, inicialmente, preparados na composição (50:50), devido ao fato destas composições serem as mais efetivas para os estudos anteriores realizados com a metodologia da redução por álcool. Esse foi um estudo preliminar visando identificar os principais metais do grupo das Terras Raras para posterior estudo, dessa forma todas as amostras foram analisadas de uma maneira geral comparando-se com Pt/C (eletrocatalisador comercial E-TEK).

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (XRD), microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e estudos eletroquímicos frente a reações de redução de oxigênio, oxidação de COads, metanol e etanol (por voltametria cíclica e para os dois últimos cronoamperometria).

5.1. Caracterização Físico-Química

A Tabela 3 ilustra os resultados de EDX obtidos para os eletrocatalisadores Pt-terras raras /C, preparados pelo método da redução por álcool. As análises de EDX mostraram que a razão atômica Pt/terras raras obtida foi similar à composição nominal de partida.

As diferenças obtidas para os diferentes eletrocatalisadores preparados estão relacionadas às limitações da técnica de EDX, quanto à determinação da composição nominal das terras raras, ou seja, os sinais das terras raras são próximos ao da platina, dificultando a quantificação exata das composições nominais para estes catalisadores, além dos padrões utilizados indicarem uma razão máxima (60:40), mesmo para os catalisadores com razões atômicas (50:50).

Eletrocatalisadores	Razão Atômica - EDX (Pt : TR)
PtLa / C	60:40
PtCe / C	59:41
PtNd / C	62:38
PtSm / C	55:45
PtHo / C	64:36
PtTb / C	67:33
PtEr / C	65:35
PtDy / C	60:40
PtPr / C	70:30

Tabela 3: Razões atômicas Pt:TR para os eletrocatalisadores de platina-terras raras através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X efetuada com microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20keV com microanalisador EDAX DX-4.

Os eletrocatalisadores de Pt-Terras Raras/C foram submetidos a testes de difração de raios-X cujos resultados são exibidos na Figura 5. Nos resultados pode-se identificar o Vulcan XC72 através do pico em torno de $2\theta = 25^\circ$. Também

podemos associar os picos em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° , que são associados respectivamente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) correspondentes à estrutura CFC característica da platina. O tamanho médio das partículas foi calculado através da equação de Scherrer utilizando o pico de Pt (220) resultando em valores que variaram de 6 a 10 nm.

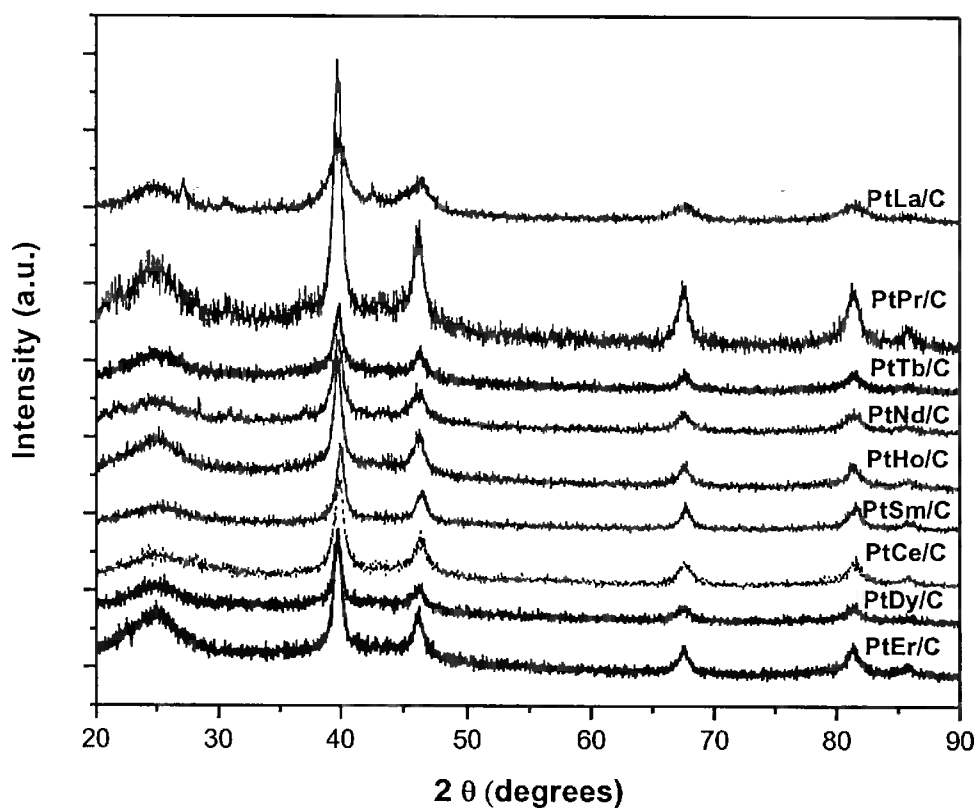


Figura 5: Difratoograma de raios-X de eletrocatalisadores Pt Terra Rara/C

Eletrocatalisadores	Tamanho de Grão (nm)
PtLa / C	6
PtCe / C	10
PtNd / C	10
PtSm / C	7
PtHo / C	10
PtTb / C	10
PtEr / C	10
PtDy / C	10
PtPr / C	10
Pt/C E-TEK	3

Tabela 4: Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores obtido a partir do plano cristalino (220), utilizando a equação de Scherrer.

Na Figura 6 não se pode distinguir quais são as nanopartículas de Pt e de La_2O_3 , pois não foi avaliada a composição de cada nano partícula presente, este fato é decorrente ainda da implementação desta técnica no IPEN e aos problemas operacionais do equipamento ainda não resolvidos. Em consideração a micrografia dos eletrocatalisadores de PtLa/C uma possibilidade seria que as nano partículas menores poderiam estar relacionadas a platina, enquanto que as maiores nano partículas aos óxidos de terras raras, sendo que foi possível observar tamanhos de partícula de $6.5 \text{ nm} \pm 2.5 \text{ nm}$.

É importante destacar que através da metodologia da redução por álcool foi possível preparar eletrocatalisadores de PtLa/C, onde estes apresentaram uma razoável distribuição dos tamanhos das nano partículas no suporte de carbono, mas ainda indicando que mudanças nas sínteses poderiam ser introduzidas a fim de que se possa obter uma melhor distribuição. Os resultados de TEM estão de acordo com os resultados de difração de raios X obtidos neste trabalho.

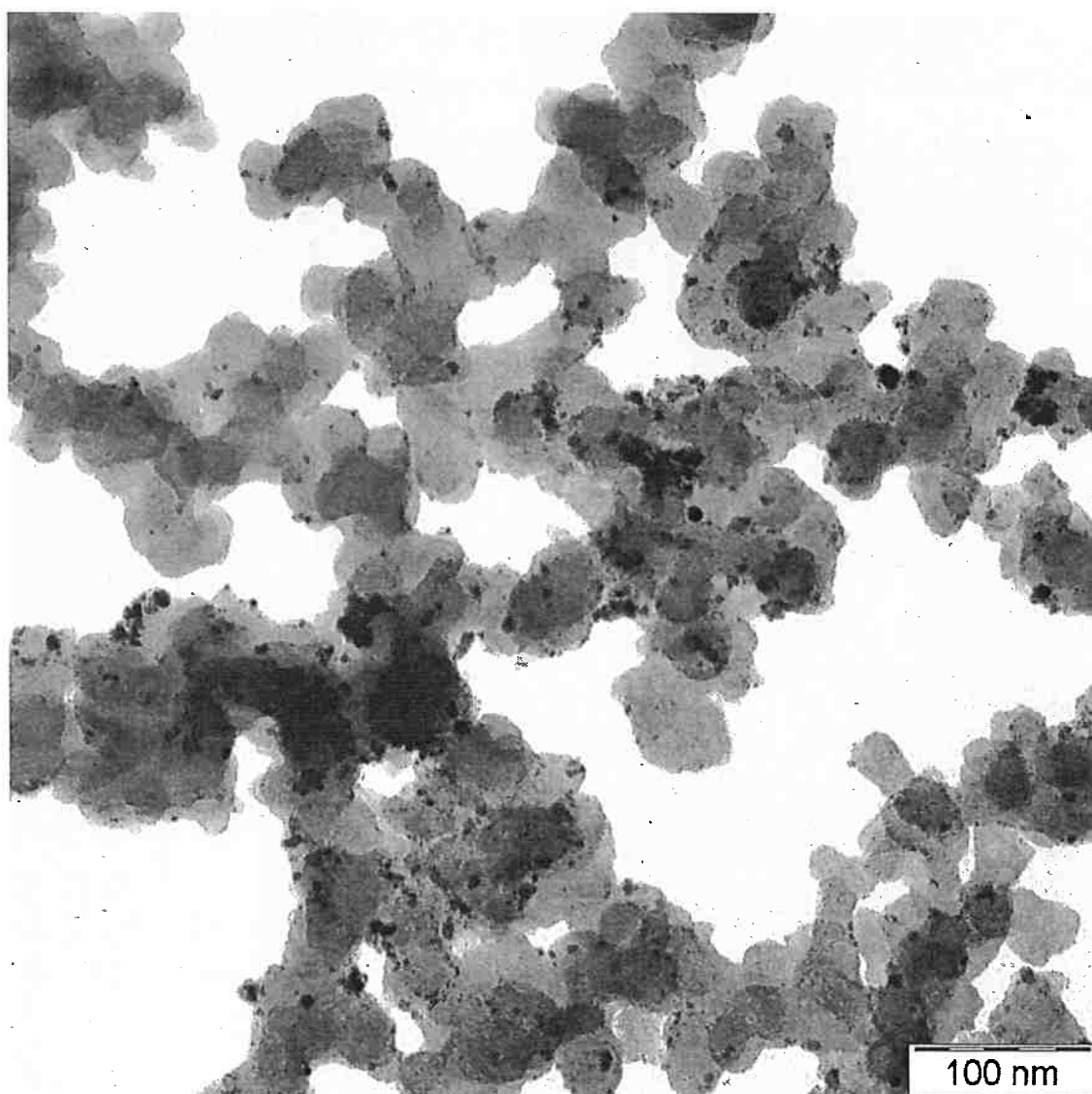


Figura .6: Microscopia de transmissão eletrônica efetuada com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV) para amostra de eletrocatalisador.

5.2. Caracterização Eletroquímica

As curvas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtLa/C, PtRu/C, PtEr/C e PtTb/C em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de metanol são mostradas na Figura 7 e as curvas de voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtLu/C, PtEr/C, PtDy/C e PtTb/C em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de etanol são mostradas na Figura 8.

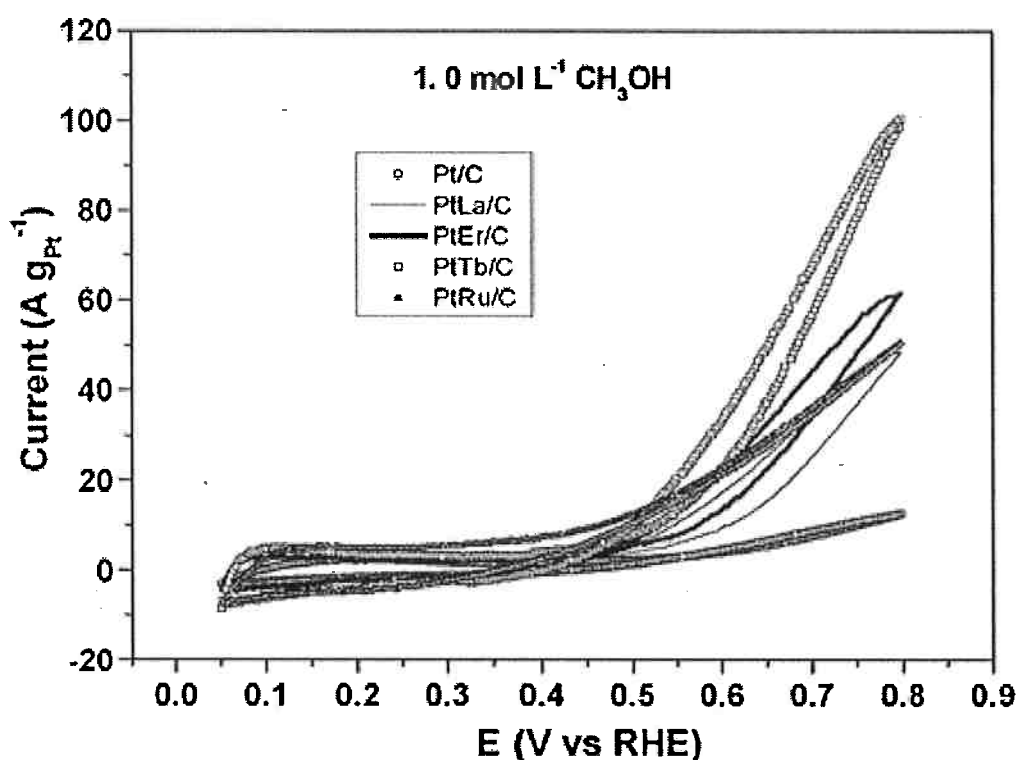


Figura 7: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pt/C E-TEK, PtLa/C, PtTb/C e PtEr/C em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de metanol com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

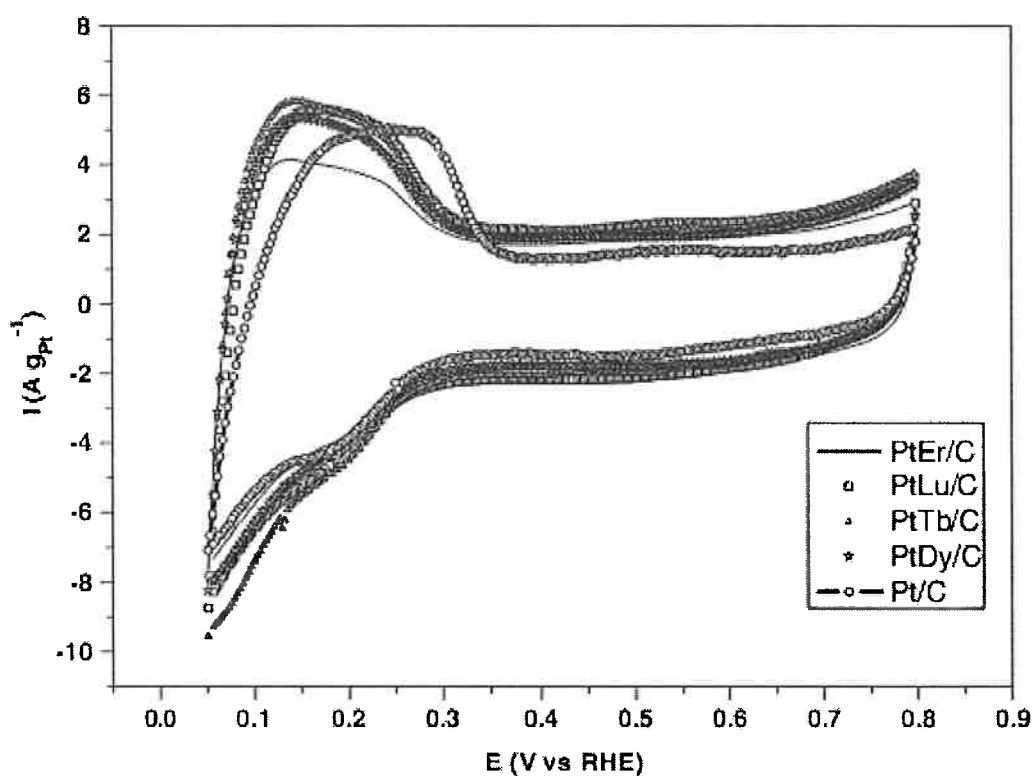


Figura 8: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores Pt/C E-TEK, PtLu/C, PtEr/C, PtDy/C e PtTb/C em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de **etanol** com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

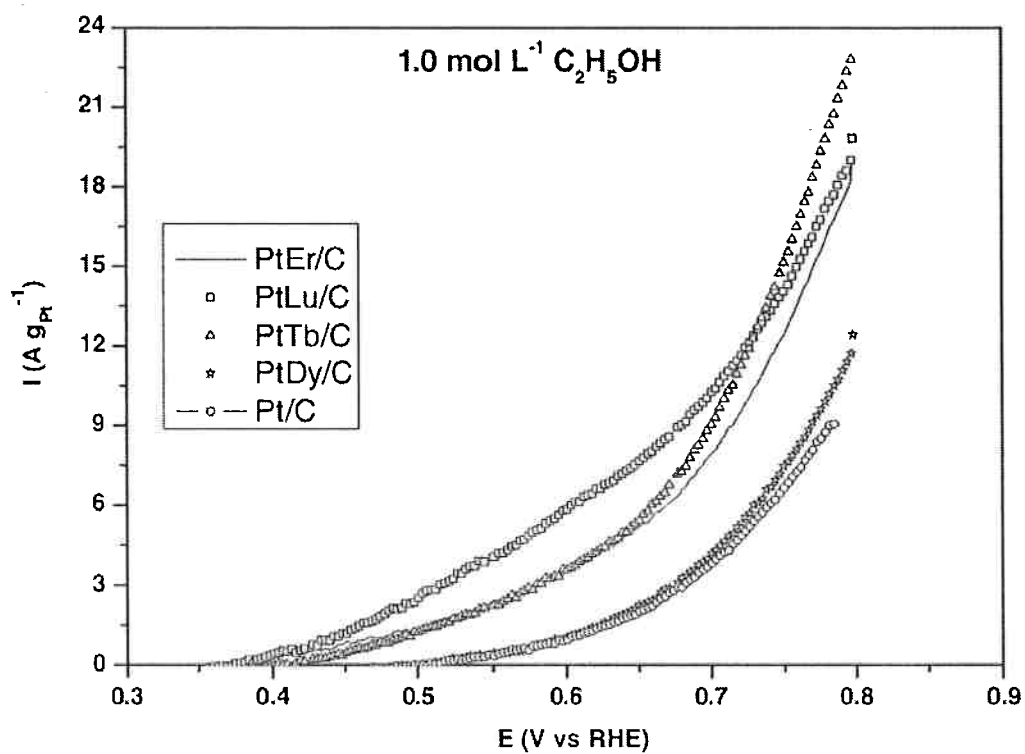


Figura 9: Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pt/C E-TEK, PtLu/C, PtEr/C, PtDy/C e PtTb/C em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de **etanol** com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Somente varredura anódica

Em eletrocatalisadores Pt Terras Raras/ C, a oxidação do **metanol** iniciou-se a aproximadamente 0,5V e os valores de corrente observados se mostraram superiores ao eletrocatalisador Pt/C. A composição **PtTb/C** apresentou melhor performance que os eletrocatalisadores PtEr/C e PtLa/C.

No caso da oxidação do **etanol**, podemos observar no ciclo completo que o processo de oxidação inicia-se entre 0,7V e 0,8V . Os catalisadores que apresentam melhores resultados foram respectivamente **PtTb/C**, PtLu/C e PtEr/C, como podemos observar no detalhe revelado na figura 9.

A estabilidade eletroquímica dos eletrocatalisadores Pt Terras Raras foi examinada através de testes de cronoamperometria (Figuras 10 e 11).

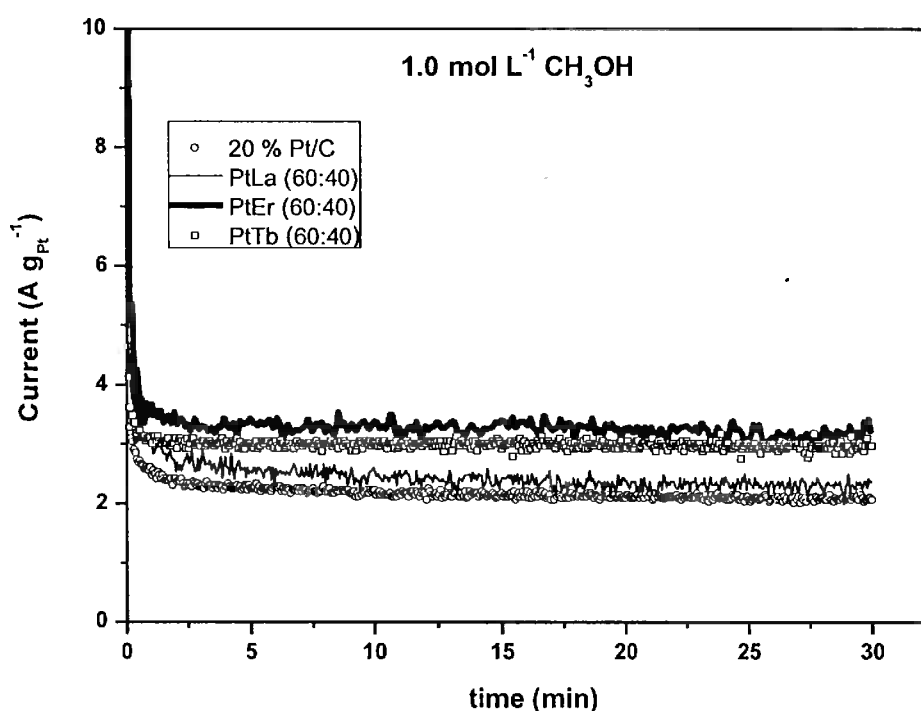


Figura 10: Curvas de corrente em relação ao tempo a 0.5 V em 1mol L⁻¹ de solução de **metanol** em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para eletrocatalisadores de Pt/C E-TEK, PtLa/C, PtEr/C e PtTb/C.

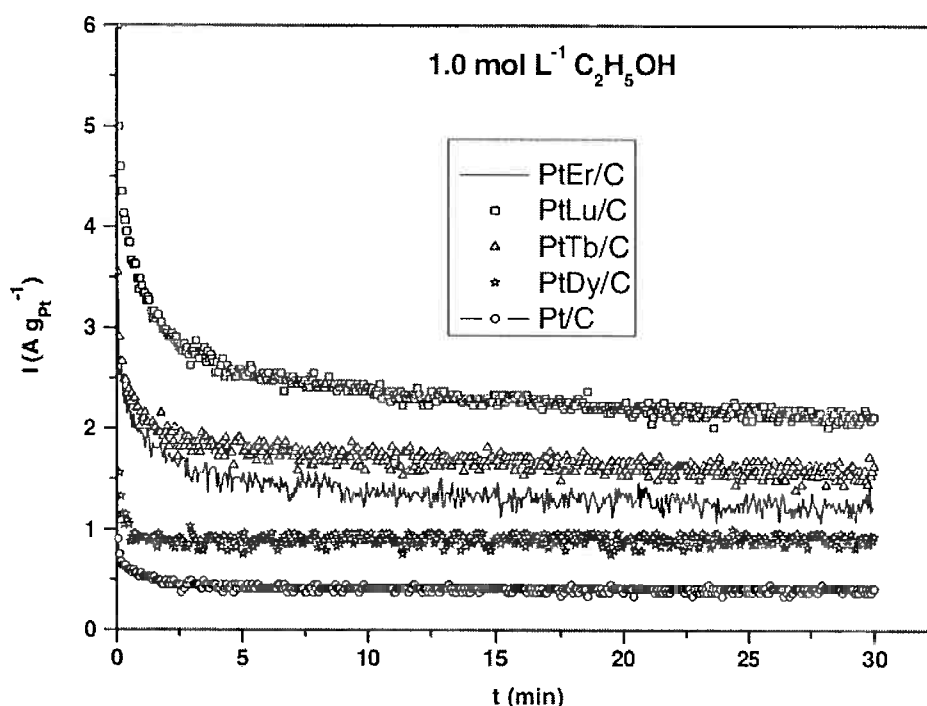


Figura 11: Curvas de corrente em relação ao tempo a 0.5 V em 1 mol L⁻¹ de solução de **etanol** em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para eletrocatalisadores de Pt/C E-TEK, PtLu/C, PtEr/C, PtDy/C e PtTb/C.

Os resultados foram obtidos em 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1.0 mol L⁻¹ de CH₃O em um potencial anódico de 0,5V versus RHE. Esse valor de potencial foi escolhido por ser o potencial de interesse para aplicação em células a combustível de metanol. Em todas as medidas realizadas houve uma ligeira queda na corrente nos primeiros 2 minutos comparando com os valores iniciais, e então a corrente se manteve praticamente constante até 30 minutos.

No caso do metanol, os valores obtidos para eletrocatalisadores com PtEr/C, PtTb/C e PtLa/C sempre apresentaram resultados superiores ao obtido com PtLa/C confirmando assim os resultados dos testes de voltametria cíclica.

O mesmo ocorreu com o etanol, que manteve PtTb/C, PtLu/C e PtEr/C entre seus melhores resultados durante a cronoamperometria, assim como na voltametria cíclica.

Os valores de corrente ao final de 30 minutos dos testes de cronoamperometria são apresentados na Figura 12 pra o metanol e na Figura 13 para o etanol.

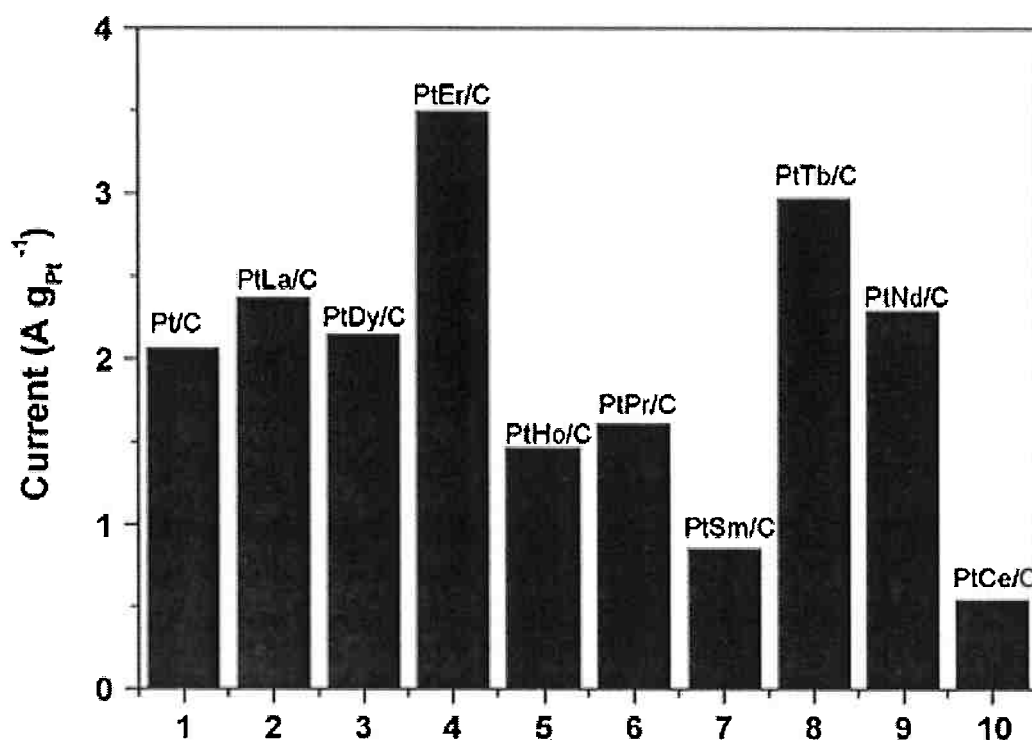


Figura 12: Valores de densidade de corrente durante 1800 segundos em testes de cronoamperometria para eletrocatalisadores Pt/C E-TEK e Pt Terras Raras/C em solução de metanol.

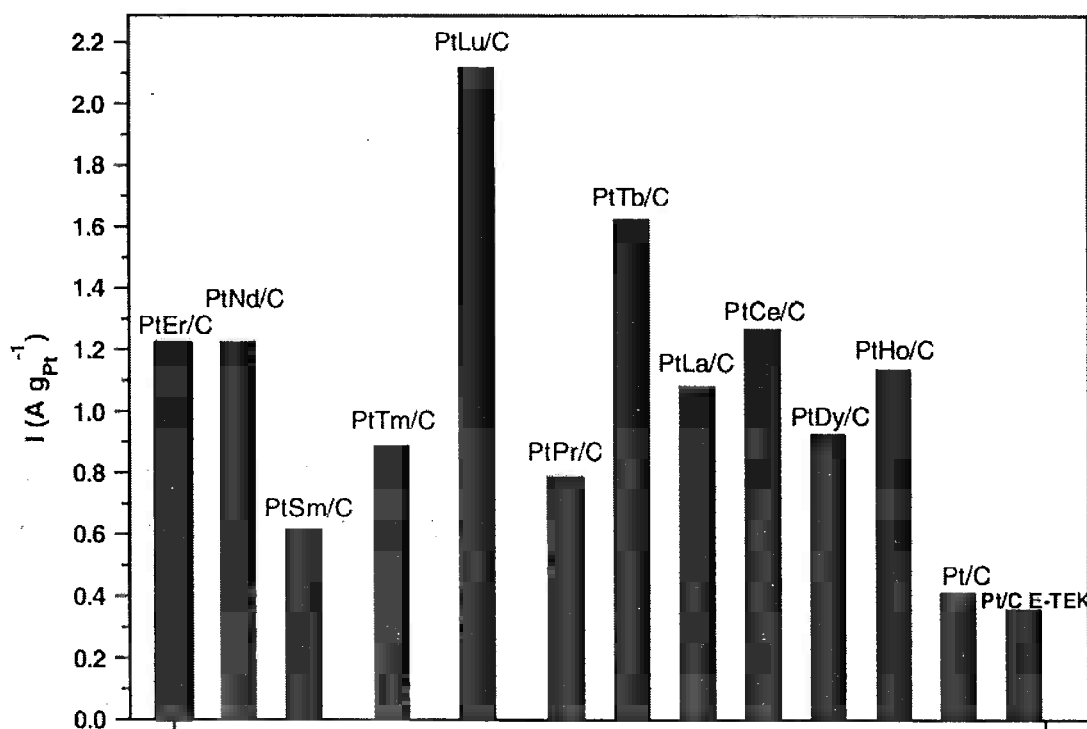


Figura 13: Valores de densidade de corrente durante 1800 segundos em testes de cronoamperometria para eletrocatalisadores Pt/C E-TEK e Pt Terras Raras/C em solução de etanol.

Os valores de corrente apresentados após 30 minutos de cronoamperometria a 0,5V versus RHE mostram os eletrocatalisadores de PtEr/C, PtTb/C e PtLa/C com os melhores resultados para a solução de metanol melhores inclusive que o eletrocatalisador Pt/C.

Após 30 minutos de cronoamperometria a 0,5V versus RHE mostram os eletrocatalisadores PtLu/C e PtTb/C como destaque sendo que, nesse caso, todos os eletrocatalisadores a base de TR mostraram-se superiores ao catalisador Pt/C.

6. Conclusões

Eletrocatalisadores com Pt Terras Raras/C para oxidação de metanol e etanol foram produzidos com sucesso através do método de redução por álcool. As amostras de eletrocatalisadores de PtEr/C, PtTb/C, PtLa/C, PtNd/C e PtDy/C resultaram em maiores valores de corrente se comparados ao Pt/C na faixa de potencial de interesse para células à combustível com metanol.

Para células com etanol, destacaram-se PtLu/C, PtTb/C e PtEr/C, que apresentaram valores de corrente muito superiores.

As terras raras se mostraram um eficiente co-catalisador junto a Pt no processo de oxidação de metanol e etanol em células a combustível, inclusive abrindo as portas para novas pesquisas baseadas nos metais com melhor performance, trabalhando em variáveis como síntese e proporção atômica entre Pt e terras raras.

7. Produção bibliográfica desta pesquisa:

Este trabalho de pesquisa rendeu as seguintes publicações, as quais foram mencionadas no corpo deste texto:

- A.O. Neto, A.Y. Watanabe, R.M.S. Rodrigues, M. Linardi, C.A.L.G.O. Forbicini, E.V. Spinacé; M. Brandalise, M.M. Tusi; Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation; Journal of Alloys and Compounds; V. 476; 2009, Pgs 288-291 ⁴⁶
- A.O. Neto, A.Y. Watanabe, R.M.S. Rodrigues, M. Linardi, C.A.L.G.O. Forbicini, E.V. Spinacé; Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth–Celectrocatalysts prepared by an alcohol reduction process; Ionics; V. 14, Number 6; 2008 ⁴⁷

8. Referências

- 1 V. F. Krapivin, L. P. Vilkova. Model estimation of excess CO₂ distribution in biosphere structure. *Ecological Modelling*, v. 50, p. 57-78, 1990.
- 2 R. Vidil, C. Marvillet. The innovation process in the energy field. *Energy*, v. 30, p. 1233-1246, 2005.
- 3 E.V. Spinacé, A.O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 4 H. Wendt, M. Götz, M. Linardi. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- 5 C. Song. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century. *Catalysis Today*, v. 77, p. 17-49, 2002.
- 6 W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley & Sons, England, 2003..
- 7 H. Wendt, M. Götz. Brennstoffzellentechnik, *Chemie in unserer Zeit*, 6 (1997) 301-309.
- 8 H. Wendt, B. Rohland. Electricity generation by fuel cells, *Kerntechnik* 56,3 (1991) 161-166.
- 9 Industrieseminar Brennstoffzellen des Zentrums für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung. Neu – Ulm, Alemanha, 25-26 Jan. 1994
- 10 R. H. Williams. The clean machine, *Technology Review*, April (1994) 20-30

-
- 11 Hydrogen as an alternative automotive fuel. Fuel cell engines for vehicles. Cleaner cars. Automotive Engineering Review Out. (1994); Fev. (1997) e Jun. (1997).
- 12 Kordesch, K.; Simader, G. Fuel Cells and Their Applications, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- 13 C. K. Nascimento, J. P. Braga, J. D. Fabris. Reflexões sobre a contribuição da Carnot à Primeira Lei da Termodinâmica. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 513-515, 2004.
- 14 E. A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. Células a Combustível: Uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. Química Nova, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.
- 15 R. H. Camparin, L. A. C. Meleiro, R.M.M. Jorge, M.P. Cantão, P.R. Impinnisi. Avaliação da Eficiência de uma célula a combustível estacionária de ácido fosfórico. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1523-1528, 2007.
- 16 *Global Warming - The Complete Briefing de John Houghton* – Third Edition- Cambridge University Press - 2004.
- 17 *Fuel Cell Handbook* Seventh Edition, 2004.
- 18 M. A. J. Cropper, S. Geiger, D. M. Jollie. Fuel cells: a survey of current developments. Journal of Power Sources, v. 131, p. 57-61, 2004.
- 19 S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang. Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century. Annu. Rev. Energy Environ, v. 24, p. 281-328, 1999.

20 S. M. Haile. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5981-6000, 2003.

21 H. Wendt, M. Götz, M. Linardi, TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL. *QUIMICA NOVA* v.23(4) pg. 238, 2000.

22 P. Brault, S. Rouald'es, A. Caillard, A. L. Thomann, J. Mathias, J. Durant, C. Coutanceau, J. M. Léger, C. Charles, R. Boswell. Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review. *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 34, p. 151-156, 2006.

23 B.C.H. Steele, A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v. 414, p. 345-352, 2001.

24 L. Shlapbach, A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v.414, p. 353-358, 2001.

25 C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger. Recent Advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.

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

27 V. M. Barragán, A. Heinzl. Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 104, p. 66-72, 2002.

28 J. H. Choi, K. W. Park, I. S. Park, W. H. Nam, Y. E. Sung. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 787-790, 2004.

-
- 29 W. Tokarz, H. Siwek, P. Piela, A. Czerwiński. Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys. *Electrochimica Acta*. v. 52, p. 5565-5573, 2007.
- 30 L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, v. 156, p. 171-182, 2006.
- 31 A. O. Neto, R. R. Dias, M. M. Tusi, M. Linardi, E. V. Spinacé. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 87-91, 2007.
- 32 A. O. Neto, R. R. Dias, V. A. Ribeiro, E. V. Spinacé, M. Linardi. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química*, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- 33 Camara, G.A; Iwasita, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, p. 315-321, 2005.
- 34 FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *J Electroanal Chem*, 472(2):120-5, 1999.
- 35 HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O. *A kinetic, analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid-medium*. *Electrochim Acta*, 39:407-15, 1994.
- 36 OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W.T.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. Electrooxidation of methanol on binary platinum based catalysts. In: IIIrd INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN ELECTROCATALYSI. Workshop

Electrocatalysis in Indirect and Direct Methanol PEM Fuel Cells. Portoroz, Slovenia, 1999. p. 83-6.

37 OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The Electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high surface area carbon. *J Electrochem Soc*, 149(3):A272-79, 2002.

38 HABLE, C.T.; WRIGHTON, M.S. *Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix*. *Langmuir*, 9(11):3284-90, 1993.

39 WASMUS, S.; WANG, J.-T.; SAVINELLI, R.F. *Real-time mass-spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell*. *J. Electrochem Soc*, 142(11):3825-33, 1995.

40 FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. Formulação de novos eletrocatalisadores pelo método de Bönnemann para a oxidação da mistura H₂/CO e metanol em células PEM. In: XII SIBEE - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 22-26 abr, Gramado-RS. Proceedings, 2001.

41 FRANCO, E.G.; ARICO, E.; LINARDI, M.; ROTH, C.; MARTZ, N.; FUESS, H. *Synthesis and characterization of eletrocatalyst powders for application in PEM fuel cells*. *Advanced Powder Technology III, Materials Science Forum*, 416:4-10, 2003.

42 GÖTZ M.; WENDT H. *Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas*. *Electrochim Acta*, 43(24):3637-44, 1998.

43 Brill, J.K.; Federgrün, L.; Lourenço, S.A., Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA-Pub.-116).

44 Queiroz, C. A. S., Vasconcellos, M. E., Rocha, S. M. R., Seneda, J. A., Pedreira, W. R., Sarkis, J. E. S., Forbicini, C. A. L. G. de O., ABRÃO, A. Produção de lantânio de alta pureza para aplicações em P&D. VI ENAN, Rio de Janeiro, Brasil, 11-16 Ago, 2002. (CD-ROM).

45 Haxel G, Hedrick J, Orris J. 2006. Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 08702

46 A.O. Neto, A.Y. Watanabe, R.M.S. Rodrigues, M. Linardi, C.A.L.G.O. Forbicini, E.V. Spinacé; M. Brandalise, M.M. Tusi; Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation; Journal of Alloys and Compounds; V. 476; 2009, Pgs 288-291

47 A.O. Neto, A.Y. Watanabe, R.M.S. Rodrigues, M. Linardi, C.A.L.G.O. Forbicini, E.V. Spinacé; Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth–Celectrocatalysts prepared by an alcohol reduction process; Ionics; V. 14, Number 6; 2008