

ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM SOLUÇÕES H_2SO_4/CH_3OH SOBRE ELETRODOS $PtCr/C$ E Pt_3Cr/C PREPARADOS PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

**Jaldyr J. G. VARELA JÚNIOR (1); Hawbertt R. COSTA (2); Adilson L. P. SILVA (3);
Anderson A. RIBEIRO (4)**

(1) CEFET-MA/UNED-SANTA INÊS, Avenida Getúlio Vargas nº04 - Monte Castelo – São Luís, CEP: 65025-000, e-mail: jaldyr@sti.cefet-ma.br

(2) Universidade Federal do Maranhão, e-mail: hawbert@hotmail.com

(3) Universidade Federal do Maranhão, e-mail: adlpsilva@hotmail.com

(4) Universidade Federal do Maranhão, e-mail: aar@click21.com.br

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da reação de redução de oxigênio (RRO) sobre eletrodos $Pt-Cr/C$ preparados por impregnação de Cr sobre o catalisador comercial Pt/C (E-TEK) em soluções ácidas contendo metanol. Os diagramas de Tafel obtidos a partir das curvas de polarização da RRO na ausência de metanol mostraram que a adição de Cr à Pt não alterou o mecanismo da reação e a ordem na atividade eletrocatalítica encontrada foi $PtCr/C < Pt_3Cr/C < Pt/C$. A modificação do eletrodo Pt/C com diferentes quantidades de Cr não aumentou a atividade catalítica frente a reação de redução de oxigênio em soluções ácidas na ausência de metanol. Entretanto, em soluções contendo metanol, uma relação entre o sobrepotencial da reação com a concentração de metanol para uma corrente fixada $j = 0,50 \text{ mA cm}^{-2}$ mostrou um aumento pronunciado do sobrepotencial da RRO com o aumento da concentração de metanol para o eletrodo Pt/C e os eletrodos contendo Cr mostraram-se mais tolerantes à presença do metanol. A perda de voltagem da ordem de 250 mV para Pt/C , enquanto que sobre $PtCr/C$ e Pt_3Cr/C as perdas de voltagem foram da ordem de 180 mV, 220 mV, respectivamente.

Palavras-chave: oxidação de metanol; redução de oxigênio, efeito “methanol crossover”, célula a combustível.

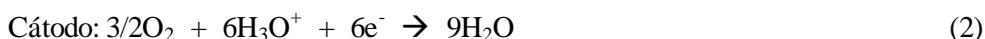
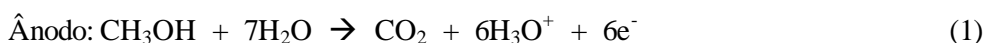
1. INTRODUÇÃO

1.1 - A Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)

Uma das principais forças motivadoras da pesquisa científica e tecnológica é procurar soluções para os problemas que afetam a sociedade, como, por exemplo, a geração de energia. Dessa forma, existe um grande interesse em se desenvolver sistemas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes, tendo em vista o controle da poluição ambiental (WATANABE e SHIBATA, 1994).

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química diretamente em elétrica, sem etapas intermediárias de calor, contornando as limitações termodinâmicas impostas pelo ciclo de Carnot às máquinas térmicas. Assim, esta tecnologia tem despertado muito interesse para aplicações em sistemas estacionários (de grande, médio e pequeno porte), portáteis (celulares, laptop's, etc...) e automotores, uma vez que oferece a oportunidade de um aproveitamento mais eficiente da energia primária de combustíveis, além de apresentar um funcionamento limpo e silencioso (KORDESCH, 1990).

Ao contrário do hidrogênio, o metanol é um combustível líquido, de baixo custo e alta eficiência, o que pode ser facilmente manuseado, estocado, transportado e distribuído, podendo-se utilizar a infra-estrutura existente para a gasolina. Assim, torna-se interessante o desenvolvimento de uma PEMFC (Próton Exchange Membran Fuel Cell) que utilizasse metanol como combustível, dispensando todas as etapas intermediárias de reforma e purificação, podendo operar à temperatura ambiente com as seguintes etapas envolvidas:



Outra vantagem da DMFC é que ela não requer complexos sistemas de aquecimento e humidificação como nas células PEMFC, porque a própria solução de metanol provoca humidificação e regulação térmica necessárias. Estas vantagens tem sido consideráveis, pois permitem a utilização de DMFC's em sistemas veiculares e portáteis. Além disso, Ren *et al* (2000) mostraram que não há uma diferença significativa entre as células H_2/ar e $\text{CH}_3\text{OH}/\text{ar}$ quando operam à temperatura ambiente. Dessa forma, diversos grupos de pesquisa têm se empenhado no desenvolvimento de DMFC's de baixa potência para aplicações em telefones celulares, computadores portáteis, câmeras portáteis e jogos eletrônicos. O objetivo inicial é desenvolver células capazes de substituir baterias recarregáveis de alto desempenho, num mercado de dispositivos eletrônicos portáteis de aproximadamente US\$ 6 bilhões. Teoricamente, o metanol possui uma densidade específica de energia (6000 Wh/Kg) superior à melhor bateria recarregável, à base de lítio (600 Wh/Kg) (DILLON *et al*, 2004). Com relação à conveniência do consumidor, uma outra vantagem significativa da DMFC sobre as baterias recarregáveis é o seu reabastecimento instantâneo. Ao contrário das baterias que requerem horas carregando, uma DMFC pode ter seu combustível substituído em minutos.

Entretanto, a célula de metanol direto apresenta como desvantagens: i) a toxicidade do metanol; ii) a cinética lenta de oxidação do metanol (IWASITA *et al*, 1998); iii) a permeabilidade da membrana que permite a passagem do metanol para o cátodo onde ocorre a oxidação de metanol e redução de oxigênio simultaneamente (*methanol crossover effect*) provocando perdas no desempenho da célula (DILLON *et al*, 2004); iv) o envenenamento dos catalisadores com intermediários reacionais, principalmente o CO (IWASITA *et al*, 1998).

1.2 - O efeito "Methanol Crossover"

A permeabilidade do metanol do compartimento anódico para o compartimento catódico através da membrana de Nafion® (Methanol Crossover) é um dos fatores importantes que diminuem o desempenho da célula, uma vez que a redução de oxigênio (RRO) e a oxidação de metanol (ROM) ocorrem simultaneamente. Com isso, as duas reações ocorrendo no compartimento catódico resultam num potencial misto causando perdas por despolarização no cátodo da DMFC, reduzindo o desempenho da célula (JUSYS e BEHM, 2004). Uma das estratégias para evitar este problema é o desenvolvimento de membranas com baixa

permeabilidade ao metanol ou modificação das membranas existentes. Jia *et al* (2000) impregnaram a membrana de Nafion[®] com poli-1-metilpirrol por polimerização *in situ*. A impregnação reduz a permeabilidade ao metanol, mas diminui também a condutividade protônica. Membranas-compósito tais como Nafion[®]/Sílica (STAITI *et al*, 2001), Nafion[®]/fosfato de zircônio (YANG *et al*, 2001) e Nafion[®]/íons de cério (TRICOLY, 1998) também tem sido estudadas. Para adquirir uma redução significativa na permeabilidade do metanol, o teor de óxido tem que ser elevado (por exemplo, 20% em peso de sílica no caso de Nafion[®]/sílica (STAITI *et al*, 2001)). Isto afeta além da condutividade de prótons a estabilidade mecânica da membrana. Dopando a membrana de Nafion[®] com íons cério a permeabilidade do metanol foi reduzida juntamente com a condutividade protônica, aumentando assim a resistência do eletrólito (TRICOLY, 1998). A utilização de um filme fino de Pd prensado entre membranas de Nafion[®] (*sandwiched*) (KIM *et al*, 2004) e a deposição de nanopartículas através de troca iônica seguida de redução química mostraram-se como alternativas para redução do cruzamento do metanol através da membrana. Entretanto, o filme de paládio aumenta a resistência total da célula a combustível e a troca iônica seguida de redução afeta a microestrutura da membrana, tendo como conseqüências perdas no desempenho e na estabilidade da célula.

Encontramos na literatura que há uma alta tolerância ao metanol para catalisadores baseados em metais não nobres baseados em calcogênicos (SCHMIDT *et al*, 2000) ou metaloporfirinas (JIANG e CHU, 2000). Estes catalisadores têm mostrado, presentemente, o mesmo comportamento na presença e na ausência de metanol. Entretanto, em solução livre de metanol, estes materiais não apresentaram a atividade da platina. Além disso, a estabilidade em longos períodos sob condições da célula a combustível deve ser ainda melhorada. Algumas ligas binárias baseadas em platina, tais como PtFe, PtCo, PtNi e PtCr, exibem atividade catalítica maior para a RRO em eletrólitos ácidos que a platina pura (PAFFET *et al*, 1988; TODA *et al*, 1999). O aumento na atividade catalítica pode ser explicado por fatores eletrônicos e/ou por efeitos geométricos. Ambos os efeitos devem realçar a velocidade da reação para a adsorção do oxigênio e a quebra da ligação O-O durante a reação da redução (TODA *et al*, 1999; STAMENKOVIC *et al*, 2002). Assim, este trabalho apresenta um estudo da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos PtCr/C e Pt₃Cr/C, preparados pelo método de impregnação, em soluções aquosas ácidas na presença e na ausência de metanol.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os eletrocatalisadores Pt-Cr com razões atômicas 1:1 e 3:1, respectivamente, foram preparados pela impregnação de Cr sobre Pt/C da E-TEK, onde quantidades desejadas de Pt/C foram adicionadas a soluções etanólicas de CrCl₃ e as suspensões formadas foram deixadas em banho ultra-som durante 2 horas. Depois disso, evaporou-se lentamente o etanol e os catalisadores obtidos foram tratados termicamente a 100°C por 1 hora em atmosfera de Ar e a 500°C durante 2 horas em H₂ (atmosfera redutora). Os eletrodos de trabalho foram preparados gotejando-se sobre um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo comercial (CV, Pine Instruments Company), com área geométrica circular de aproximadamente 0,385 cm², uma alíquota de 30 µL de uma suspensão contendo 2,5 mg de catalisador, 2,5 mL de água e 0,025 mL de Nafion[®]. Uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos foi utilizada nos experimentos. Um eletrodo de folha de platina, com uma área geométrica de aproximadamente 2 cm², soldada a um fio do mesmo metal e um eletrodo reversível de hidrogênio preparado com a mesma solução do eletrólito suporte utilizado como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas com auxílio de um potenciostato modelo CV-50W (Bioanalytical System) acoplado a um microcomputador. Para medidas com a técnica de eletrodo de disco rotatório (RDE), as velocidades de rotação dos eletrodos de trabalho foram controladas através de um sistema modelo AFASR (Pine Instruments Company). Os experimentos de eletrodo rotatório (RDE) na ausência e presença de metanol foram realizados varrendo-se no sentido catódico com $dE/dt = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ entre os potenciais 0,05 e 1,0 V vs. ERH. Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico, ácido sulfúrico (Merck), metanol (Merck) e Nafion[®] (Aldrich, solução a 5,5% em peso da Nafion[®] na forma H⁺ em ácoois alifáticos e 10% de água).

Para os estudos das propriedades superficiais dos eletrodos de trabalho e para a reação de oxidação de metanol sobre os eletrodos, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 Gases especiais da White Martins S.A. (São Luís, MA), para eliminação da interferência do oxigênio nas curvas corrente – potencial. Para as medidas de redução de oxigênio as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás O₂ 4.0 (White Martins).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Caracterização Física dos Catalisadores

A composição dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C preparados por impregnação foram determinadas por análises de EDX. Na Tabela 1 são apresentados os espectros de EDX dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C preparados pelo método de impregnação e mostra que os valores de composição média encontrados estão em boa concordância com os seus valores nominais.

Tabela 1 – Composição dos catalisadores preparados por impregnação

| Catalisador | Composição Nominal | Composição (EDX) |
|--------------------------|--------------------|------------------|
| Pt/C (E-TEK) | (100) | (100) |
| $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ | 75:25 | 73:27 |
| PtCr/C | 50:50 | 54:46 |

3.2 – Medidas de eletrodo de disco rotatório na ausência de metanol.

Na Figura 1(a) é apresentada uma comparação das curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C , $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C registradas a uma velocidade de rotação do eletrodo (f) de 900 rpm e velocidade de varredura do potencial de 5 mV s^{-1} em soluções aquosas H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com O_2 . Esta Figura mostra que a RRO atinge controle difusional em potenciais abaixo de $0,6 \text{ V}$ vs ERH sobre todos os catalisadores, e a ordem na atividade eletrocatalítica decresce na sequência $\text{Pt/C} > \text{Pt}_3\text{Cr/C} > \text{PtCr/C}$. As densidades de correntes difusionais encontradas para todos os catalisadores possuem a mesma magnitude que sobre Pt/C que é de aproximadamente $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Dessa forma, tendo em vista que a densidade de corrente difusional é proporcional ao número de elétrons envolvidos na reação, este resultado pode ser um indicativo que a RRO sobre $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C envolve o mesmo número de elétrons que sobre o eletrodo Pt/C .

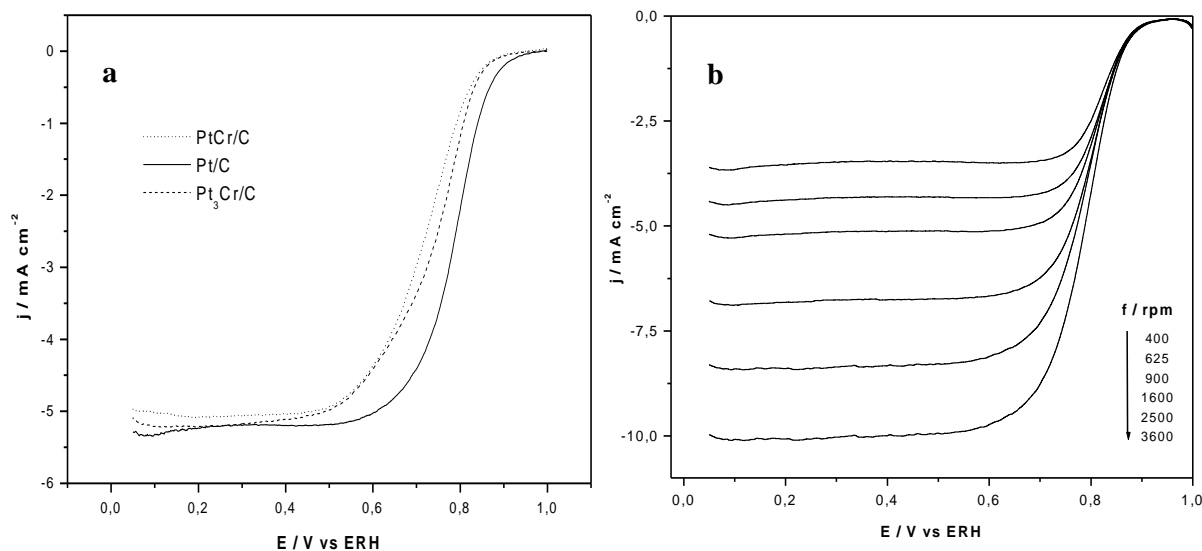


Figura 1: (a) Curvas de polarização para a RRO sobre os eletrodos Pt/C , $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $f = 900 \text{ rpm}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Curvas de polarização da RRO registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo Pt/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 1(b) são apresentadas curvas de polarização da reação RRO sobre o eletrodo Pt/C para as diferentes velocidades de rotação do eletrodo. A RRO sobre catalisadores suportados e ancorados sobre eletrodos de carbono vítreo com filmes de Nafion[®] foram analisados de acordo com uma cinética de primeira

ordem com relação ao oxigênio dissolvido, onde a densidade de corrente (j) observada no disco, num dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo (f) segundo a equação de Koutecky-Levich (BARD e FAULKNER, 1980):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_d^{filme}} + \frac{1}{j_d} \quad (4)$$

onde j é a densidade de corrente medida, j_K é a densidade de corrente cinética, j_d^{filme} a densidade de corrente limite de difusão no filme de Nafion® e j_d densidade de corrente limite de difusão na solução definido pela lei de Levich (BARD e FAULKNER, 1980):

$$j_d = 0,20 n F A D^{2/3} C_0 \nu^{-1/6} f^{1/2} = n B f^{1/2} \quad (5)$$

nesta equação n é o número de elétrons envolvidos na reação por molécula reagente que está difundindo pela camada difusa de Nernst, F a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), A é a área geométrica do eletrodo ($0,385 \text{ cm}^2$), D , C_0 e ν são, respectivamente, o coeficiente de difusão ($1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), a solubilidade da espécie eletroativa no seio da solução ($1,26 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$), e a viscosidade cinemática da solução ($1,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) e finalmente f a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm (STAMENKOVIC *et al*, 2002). A partir dos dados extraídos das curvas de polarização da RRO sobre o eletrodo Pt/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, gráficos do inverso da densidade de corrente (j^{-1}) em função do inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo ($f^{1/2}$) foram construídos em diferentes potenciais, bem como uma comparação entre eles entre 0,8 e 0,65V são apresentados na Figura 2 (a).

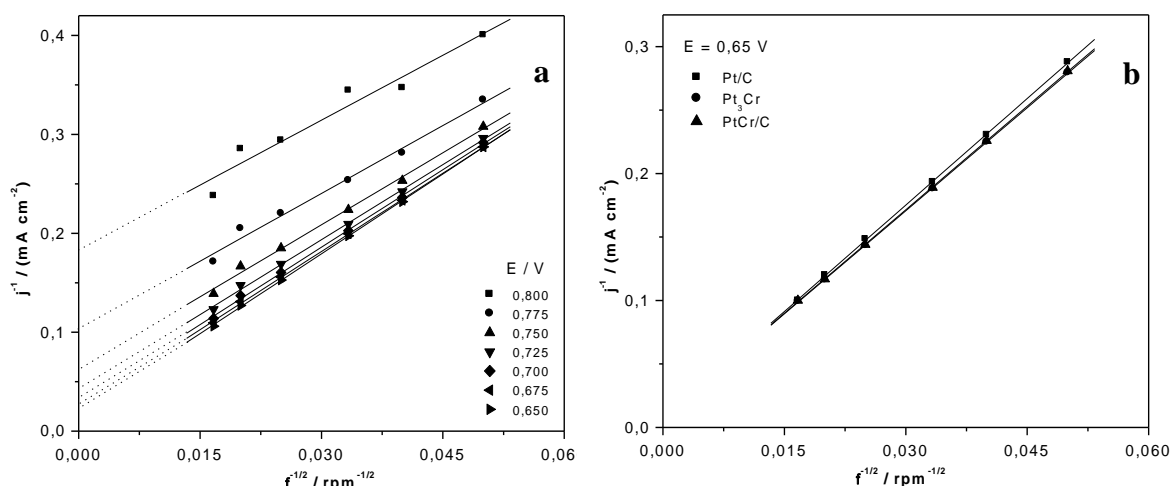


Figura 2: (a) Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre o eletrodo Pt/C em diferentes potenciais. (b) Gráficos de Koutecky-Levich para RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C no potencial 0,65 V vs ERH.

O valor de B (equação 5) encontrado através da inclinação do gráfico de Levich para a RRO sobre Pt/C em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi de aproximadamente $0,0393 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ e estão próximos dos valores calculados a partir dos parâmetros da equação 5. Na Figura 2(b) é mostrada uma comparação entre os gráficos de Koutecky-Levich obtidos a partir das curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C no potencial de 0,65 V vs ERH. Como a RRO sobre o eletrodo Pt/C processa-se majoritariamente através de um mecanismo envolvendo 4 elétrons por molécula reagente, o paralelismo entre as retas obtidas mostra que sobre as ligas $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C a reação de redução de oxigênio também ocorre envolvendo o mecanismo 4 elétrons, sendo o oxigênio molecular reduzido diretamente a água. Além disso, através dos interceptos com o eixo Y (correspondente a j^{-1}) dos gráficos de Kouteck-Levich com $f \rightarrow \infty$ podemos obter o valor de $(1/j_K + 1/j_d^{filme})$.

Dessa forma, em baixos sobrepotenciais, assumindo que o transporte de oxigênio no filme de Nafion[®] é muito mais rápido que a ativação e que a transferência de carga (PAULUS *et al*, 2002), e que a resistência do filme de Nafion[®] é suficientemente pequena, a sua contribuição para a densidade de corrente torna-se desprezível e a equação 4 pode ser simplificada para obtermos os diagramas de Tafel com uma ótima aproximação:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_d} \quad (6)$$

para altos sobrepotenciais ($\eta = E - E_{eq}$) a equação de Buttlar-Volmer torna-se (BARD e FAULKNER, 1980):

$$\eta = \frac{RT}{\beta nF} \ln j_0 - \frac{RT}{\beta nF} \ln j_K \quad (7)$$

que associada com a equação 4 torna-se:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{\beta nF} \log j_0 - \frac{2,303 RT}{\beta nF} \log \left[\frac{j_d j}{j_d - j} \right] \quad (8)$$

sendo $\eta = |E - E_{eq}|$ o sobrepotencial catódico, j_0 a densidade de corrente de troca e β o fator de simetria. Assim, Diagramas de Tafel corrigidos para o transporte de massa foram construídos a partir das curvas de polarização da RRO sobre os eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C e os resultados são apresentados na Tabela 2. Em concordância com resultados de Antolini *et al* (2006) e Perez *et al* (1994) para a RRO sobre catalisadores baseados em Pt, duas regiões lineares (a 1ª acima de 0,85 V e a 2ª abaixo de 0,85V) são observadas para todos os catalisadores estudados. A mudança na inclinação de Tafel é explicada exclusivamente pela mudança na cinética e no mecanismo da redução de oxigênio sobre a superfície da platina. Acima de 0,85 V o grau de recobrimento da superfície por oxigênio adsorvido é elevado e a reação ocorre sob as condições da isoterma de Temkin (SEPA *et al*, 1981). Assim, a equação 8 prevê um coeficiente de Tafel ($\partial E / \partial \log j_K$) a 25 °C igual a 60 mV dec⁻¹. Em potenciais abaixo de 0.85 V o grau de recobrimento da superfície da platina é baixo ($\theta \rightarrow 0$) e a reação ocorre sob condições da isoterma de Langmuir (SEPA *et al*, 1981). O tratamento teórico do sistema prevê um coeficiente de Tafel, a 25 °C e $\beta = 0.5$, igual a 120 mV dec⁻¹, explicando, portanto, os valores experimentais encontrados. Na Tabela 2 é apresentada uma comparação entre os coeficientes de Tafel acima de 0,85 V e abaixo de 0,85 V. Dentro das aproximações realizadas, a inclinação de Tafel não apresentou nenhuma dependência com a composição ou parâmetros estruturais dos eletrocatalisadores. Assim, podemos confirmar de fato que a adição do cromo não altera o mecanismo da reação de redução de oxigênio sobre a superfície de platina.

Tabela 2 – Inclinações de Tafel para a RRO sobre Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C

| Eletrodo | $\partial E / \partial \log j_K (E > 0.85 V)$ | $\partial E / \partial \log j_K (E < 0.85 V)$ |
|----------------------|---|---|
| Pt/C | 68.1 | 122.4 |
| Pt ₃ Cr/C | 66.7 | 120.5 |
| PtCr/C | 62.4 | 128.0 |

3.3 – Medidas de eletrodo de disco rotatório na Presença de metanol.

Na Figura 3(a) são mostradas as curvas de polarização para a RRO em soluções H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturadas com O₂ contendo diferentes concentrações de metanol sobre Pt/C. Podemos observar o efeito do aumento da concentração de metanol em solução sobre a reação de redução de oxigênio, sendo este efeito muito mais pronunciado em elevadas concentrações de metanol. A redução de oxigênio é limitada por difusão

em potenciais abaixo de 0,4 V vs. ERH para todas as concentrações de metanol estudadas e as correntes limite de difusão independem da concentração de metanol em solução, mostrando que a reação de redução de oxigênio segue um mecanismo via 4-elétrons independentemente da reação de oxidação de metanol ocorrer paralelamente. Podemos observar um aumento do sobrepotencial de início da reação com o aumento da concentração de metanol, devido às reações de redução de oxigênio e de oxidação de metanol estarem ocorrendo simultaneamente, o que conduz à formação de um potencial misto.

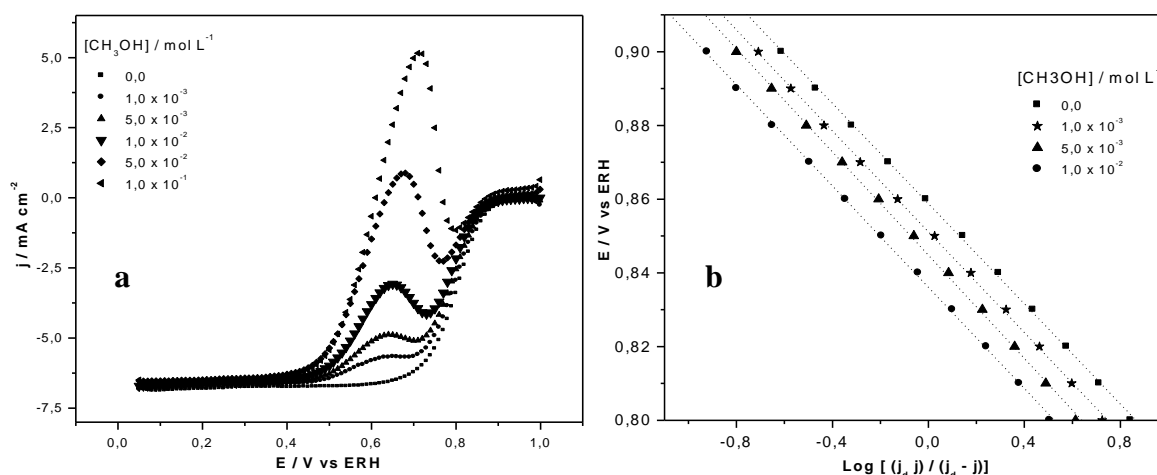


Figura 3: (a) Curvas de polarização para a RRO do eletrodo Pt/C em soluções H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes concentrações de metanol e saturados com O_2 , $v = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Diagramas de Tafel para a RRO sobre os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Dados extraídos da Figura 3(a)

Para confirmar que o mecanismo da RRO independe da concentração de metanol em solução, diagramas de Tafel foram construídos para a RRO em soluções contendo baixas concentrações de metanol e são mostrados na Figura 3 (b), bem como uma comparação para a RRO na ausência de metanol. Os diagramas foram construídos utilizando a equação 8, assumindo que a reação de oxidação de metanol é controlada somente pela ativação na faixa de potencial estudada, ou seja, não foi considerada nenhuma limitação cinética provocada pela difusão de metanol através da membrana de Nafion[®]. Assim, o paralelismo entre as retas para a primeira inclinação de Tafel demonstra que o mecanismo da reação de redução de oxigênio não é afetado pela presença de metanol em solução. Resultados similares foram encontrados para o estudo da RRO na presença de diferentes concentrações de metanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C (Dados não mostrados).

A Figura 4 mostra uma relação entre o sobrepotencial da reação com a concentração de metanol para uma densidade de corrente fixada $j = 0,50 \text{ mA cm}^{-2}$ (baixas densidades de corrente) e observamos um aumento pronunciado do sobrepotencial com o incremento da concentração de metanol para os eletrodos Pt/C, $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C em soluções H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de metanol. Podemos observar que o efeito da concentração de metanol sobre a RRO nos catalisadores é menor em comparação com o Pt/C e este efeito diminui com o aumento da quantidade de cromo no catalisador. A impregnação de Cr sobre Pt (componente ativo) pela formação do catalisador com um metal inerte altera a distribuição de sítios ativos, possibilitando diferentes caminhos de reação (GASTEIGER *et al*, 1994) e podem explicar a tolerância ao metanol encontrada nas ligas baseadas em Pt. A adsorção dissociativa de metanol requer a existência de conjuntos de no mínimo três sítios adjacentes de platina (GASTEIGER *et al*, 1994). Assim, como a probabilidade de se encontrar três átomos vizinhos de platina numa liga de platina é menor que em platina pura, o aumento da quantidade de cromo na composição do catalisador reduz a atividade eletrocatalítica frente a reação de oxidação de metanol, resultando numa maior tolerância ao metanol que Pt. Enquanto a adsorção de oxigênio requer no máximo dois sítios ativos vizinhos. Além disso, a velocidade da RRO sobre os sítios de platina nas ligas é maior que sobre os sítios de platina pura. Dessa forma, os catalisadores preparados pelo método de impregnação confirmaram-se mais tolerantes à presença do metanol em condições experimentais similares em comparação com a platina pura onde foi observado uma perda de

voltagem da ordem de 250 mV na presença de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto sobre $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C as perdas de voltagem foram da ordem de 220 mV e 180 mV, respectivamente. Estes resultados mostram uma maior viabilidade na aplicação como cátodos de células a combustível de metanol direto em comparação com o catalisador comercial Pt/C da E-Tek.

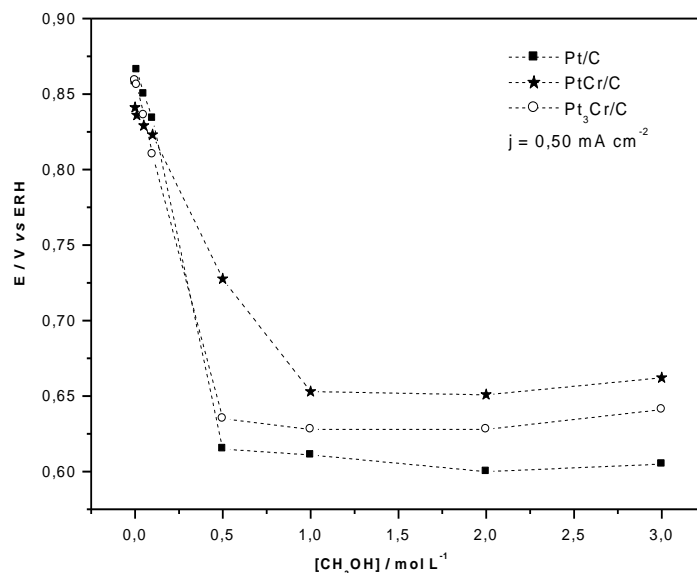


Figura 4: Dependência entre o sobrepotencial da RRO em soluções contendo diferentes concentrações de metanol, $j = 0,50 \text{ mA cm}^{-2}$.

4. CONCLUSÕES

As análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) mostraram que os catalisadores preparados pelo método de impregnação Pt/C , $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C (E-TEK) apresentam composição bem próximas das composições nominais; As caracterizações eletroquímicas mostraram que a área ativa dos catalisadores diminui com o incremento de cromo na liga com platina. Experimentos de RRO em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ mostraram que a reação de redução de oxigênio ocorre majoritariamente via um mecanismo envolvendo 4 elétrons e a adição de cromo à Pt não alterou o mecanismo da reação RRO sobre a superfície de Pt. A atividade eletrocatalítica decresce na seqüência $\text{Pt/C} > \text{Pt}_3\text{Cr/C} > \text{PtCr/C}$. Estudos de RRO em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de metanol mostraram que a RRO e ROM ocorrem paralelamente sobre a superfície de Pt e o mecanismo da RRO não é alterado devido à presença de metanol em solução. Os catalisadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ e PtCr/C possuem maior tolerância ao metanol em relação à Pt, pois o número de átomos vizinhos suficientes para adsorver dissociativamente o metanol é menor nos catalisadores quando comparado com Pt. Assim, estes catalisadores mostraram uma maior viabilidade na aplicação como cátodos de células a combustível de metanol direto em comparação com o catalisador comercial Pt/C da E-Tek que atualmente é o mais utilizado em cátodos de células a combustível.

REFERÊNCIAS

ANTOLINI, E., SALGADO J. R. C., SANTOS L. G. R. A., GARCIA, G., TICIANELLI E. A., PASTOR, E., GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cell, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 355-362, 2006.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.

DILLON, R.; SRINIVASAN, S; ARICÓ, A. S.; International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications, **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 112-126, 2004.

GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.

IWASITA, T.; HOSTER, H.; ANAKER, A. J.; LIN, W. F.; VESTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and PtRu atom distribution, **Langmuir**, v. 14, p. 1967-1970, 1998.

JIA, N.; LEFEBVRE, M.C, HALFYARD, J, QI, Z., PICKUP, P.G. Modification of Nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells, **Electrochemical Solid State Letters**, v. 3, p. 529-531, 2000.

JIANG, R.; CHU, D. Remarkably active catalysts for the electroreduction of O₂ to H₂O for use in acidic electrolyte containing concentrated methanol, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 4605-4609, 2000.

JUSYS, Z., BEHM, R. J. Simultaneous Oxygen reaction and methanol oxidation on carbon-supported pt catalyst and mixed potential formation-reversed, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3891-3900, 2004.

KIM, Y. J.; CHOI, W. C.; WOO, S. I., HONG, W. H. Evaluation of a palladinized Nafion™ for direct methanol fuel cell application, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3227-3234, 2004.

KORDESCH, K. The advancement of fuel-cell systems and spin-off battery technology, **Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94, p. 902-912, 1990.

PAFFET M. T., BEERY, J. G.; GOTTESFELD, S. Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened platinum, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 1431-1436, 1988.

PAULUS U.A.; WOKAUM, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; SATAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N; Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 4181-4191, 2002.

PEREZ, J.; TANAKA, A. A.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating-Disk Electrode, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. 431-436, 1994.

REN, X., ZELENAY, P., THOMAS, S., DAVEY, J., GOTTESFELD, S. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 111-116, 2000.

SCHMIDT, T. J; PAULUS, U.A.; GASTEIGER, H.A. ALONSO VANTE, N.; BEHM, R.J; Oxygen reduction on Ru_{1.92}Mo_{0.08}SeO₄, Ru/carbon, and Pt/carbon in pure and methanol-containing electrolytes, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 2620-2624, 2000.

SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; VRACAR, L. J. M.; DAMJONOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum-electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 269, p. 781-793, 1981.

SHIBATA, K. and WATANABE, K., Philosophies and experiences of PAFC field trials, **Journal of Power Sources**, v. 49, p. 77-102, 1994.

STAITI, P., ARICÓ A.S., BAGLIO V., LUFRANO F, PASSALACQUA E., ANTONUCCI V., Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells, **Solid State Ionics**, v. 145, p. 101-107, 2001.

STAMENKOVIC, V.; SCHMIDT T. J. , ROSS P. N., MARKOVIC N.M.; Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 11970-11979, 2002.

TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, p. 3750-3756, 1999.

TRICOLY, V. Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 3798-3800, 1998.

YANG, C.; SRINIVASAN, S.; ARICÓ, A. S.; CRETÍ, P.; BAGLIO, V.; ANTONUCCI, V. Composition Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, **Electrochemical Solid State Letters**, v. 4, p. A.31-A.34, 2001.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES pelo apoio financeiro