

# Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para Células a Combustível a Membrana Polimérica Trocadora de Prótons.

- Colaboração IPEN e Universidade Técnica de Darmstadt



Agradecimentos especiais:

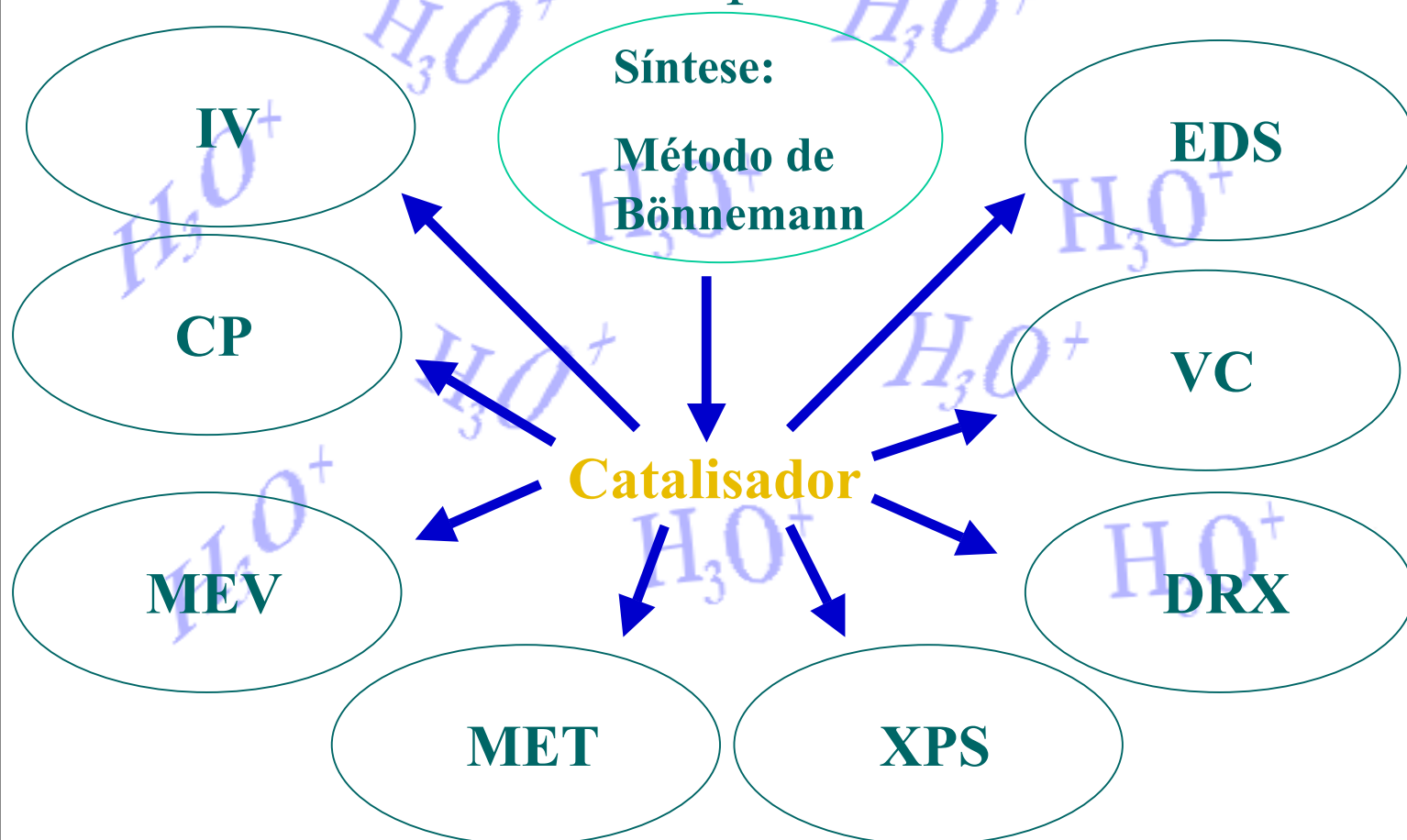
**Prof. Dr. Hartmut Wendt**

Dr. Christina Roth

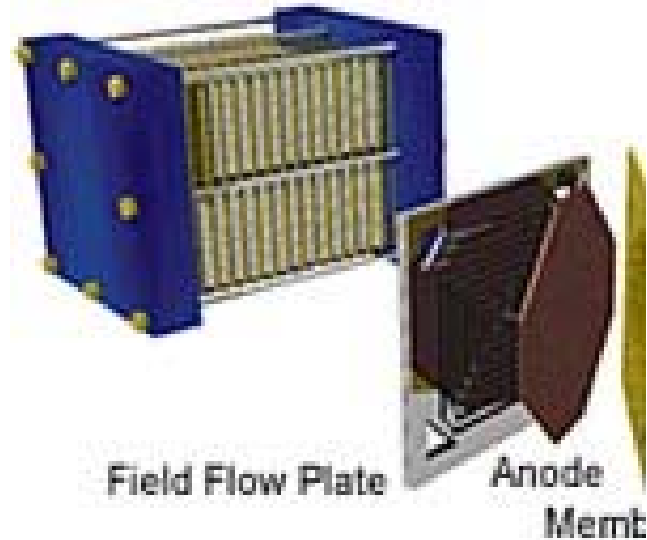
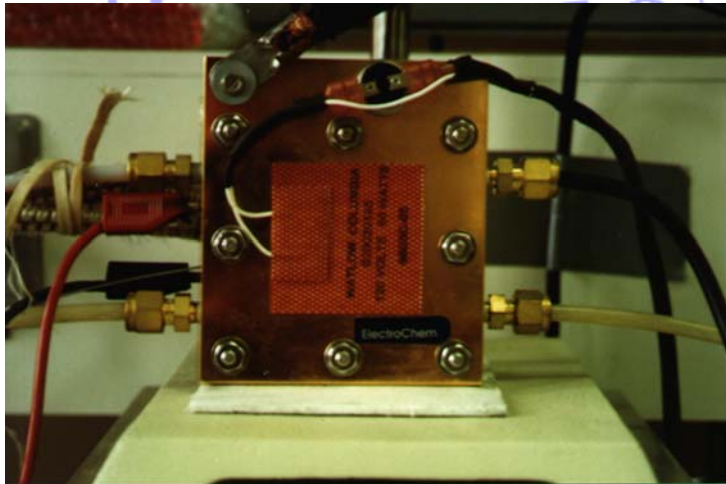
**Prof. Dr. Hartmut Fuess**

Dipl. Ing. Nathalie Martz

- Sintetizar e caracterizar electrocatalisadores para células a combustível tipo PEMFC



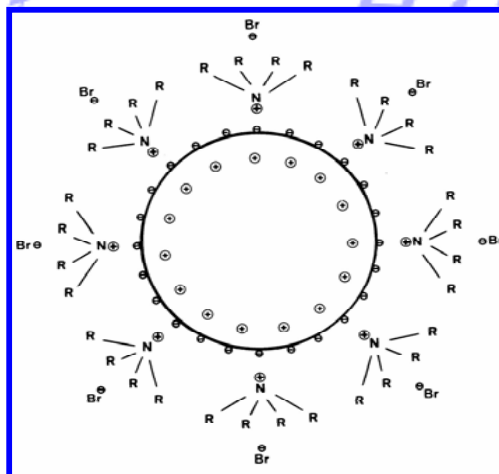
- Células a combustível de membrana trocadora de próton.



- Agente redutor:

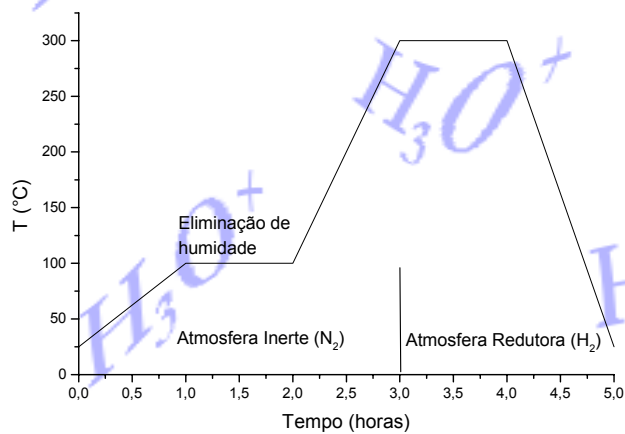


- Colóide:

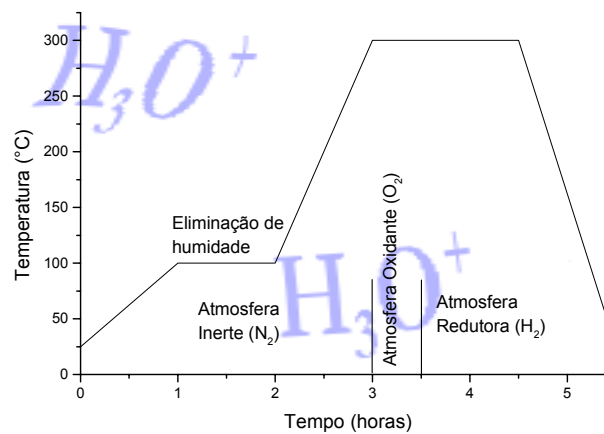


- Identificação de partículas adsorvidas através da técnica de espectroscopia no infravermelho.

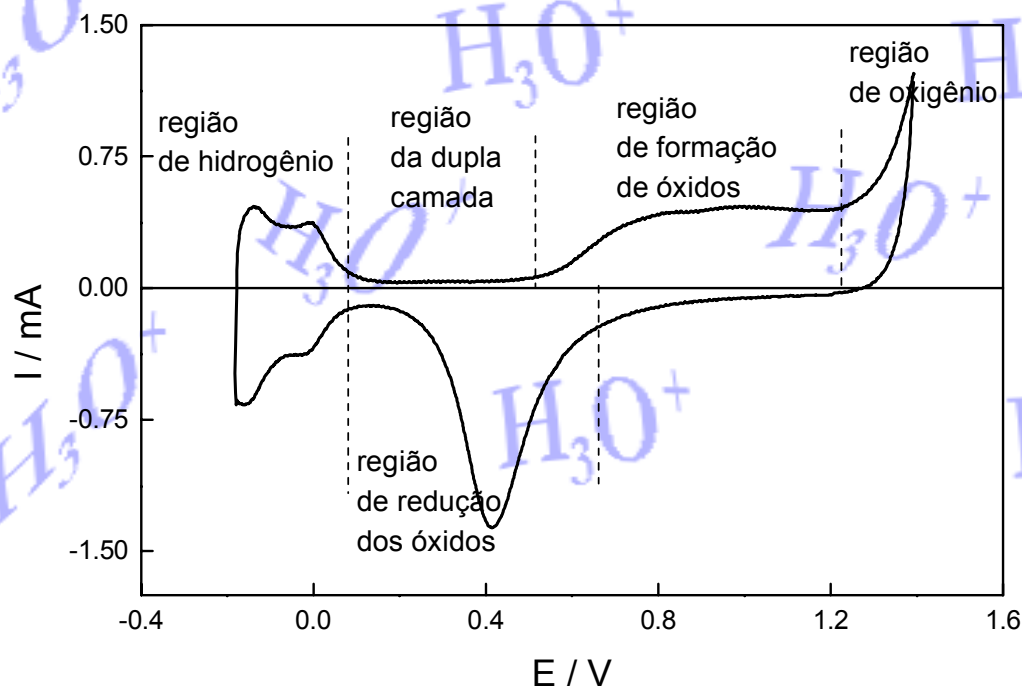
**Atmosfera:  
redutora**



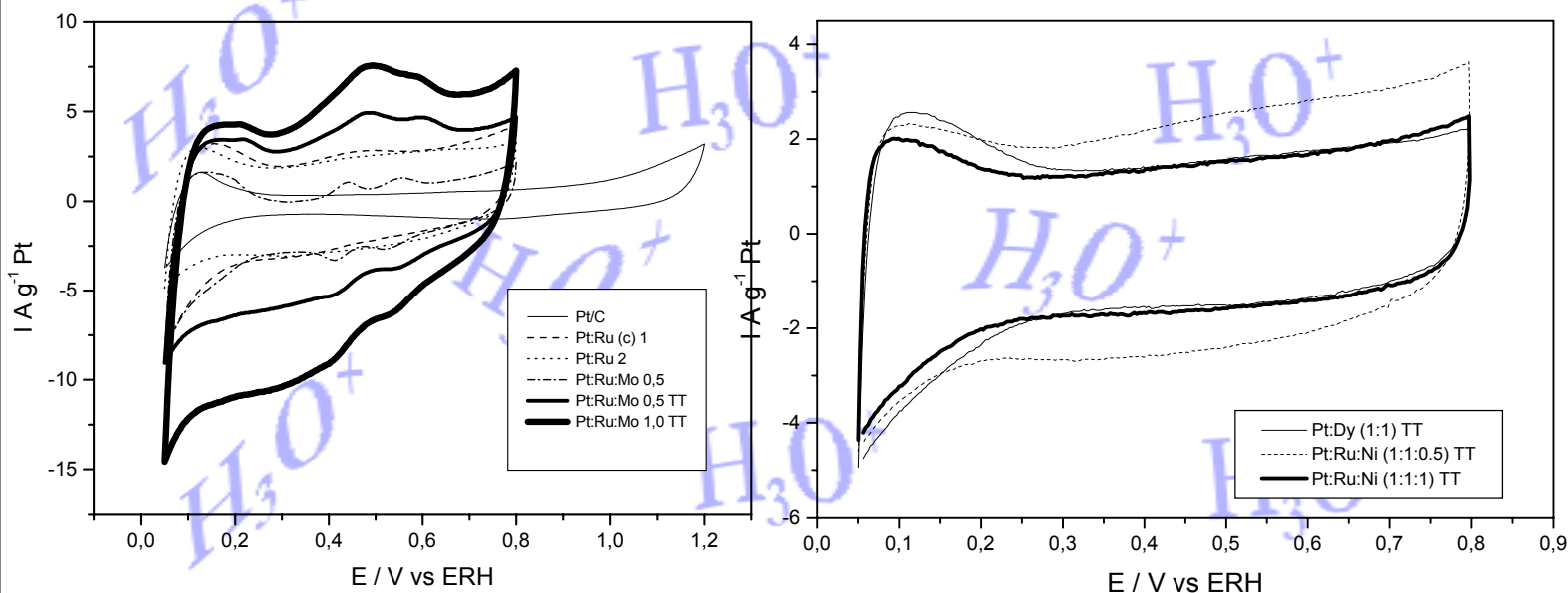
**Atmosfera:  
oxidante/redutora**



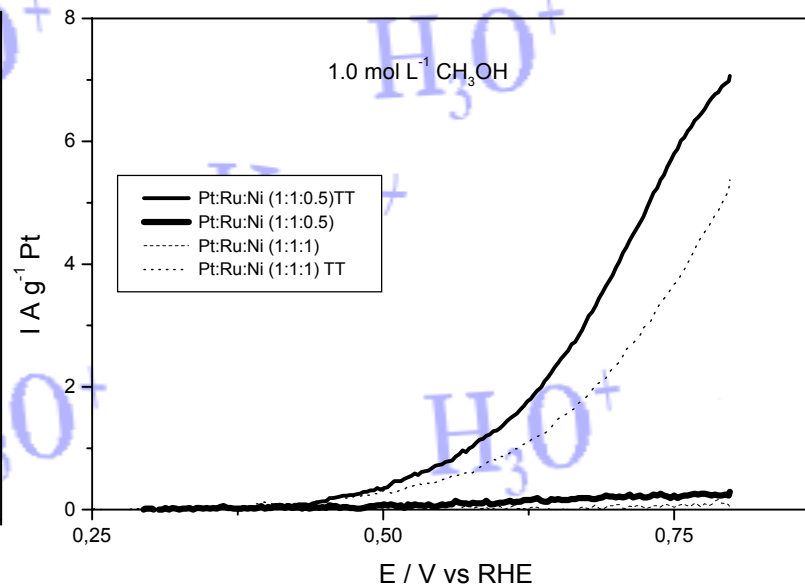
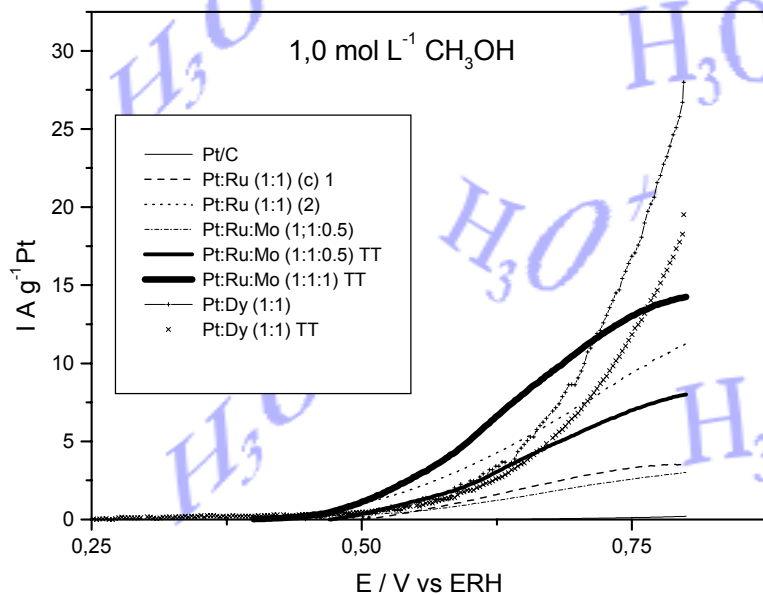
- Voltamograma de platina policristalina:
  - Realizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol l}^{-1}$
  - Velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$
  - Eletrodo de referência: prata/cloreto de prata.



- Voltamogramas dos diversos sistemas catalíticos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

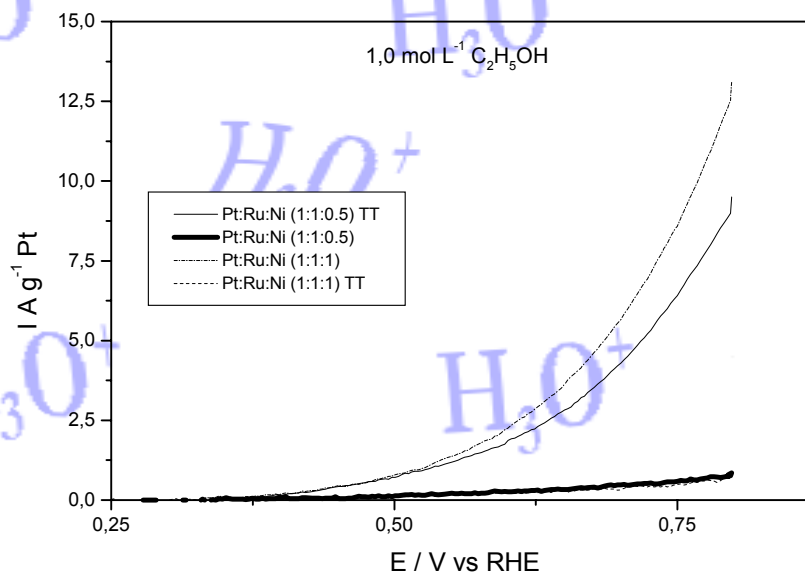
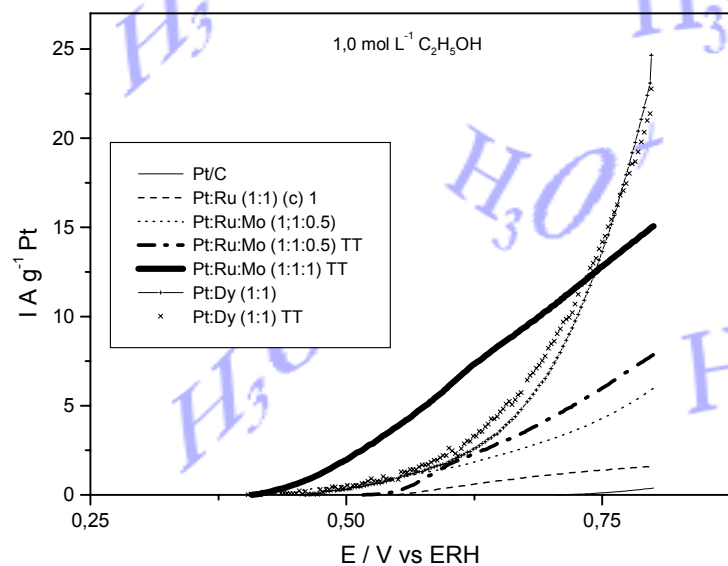


- Voltamogramas dos diversos sistemas catalíticos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em presença de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol e velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Somente a varredura anódica.

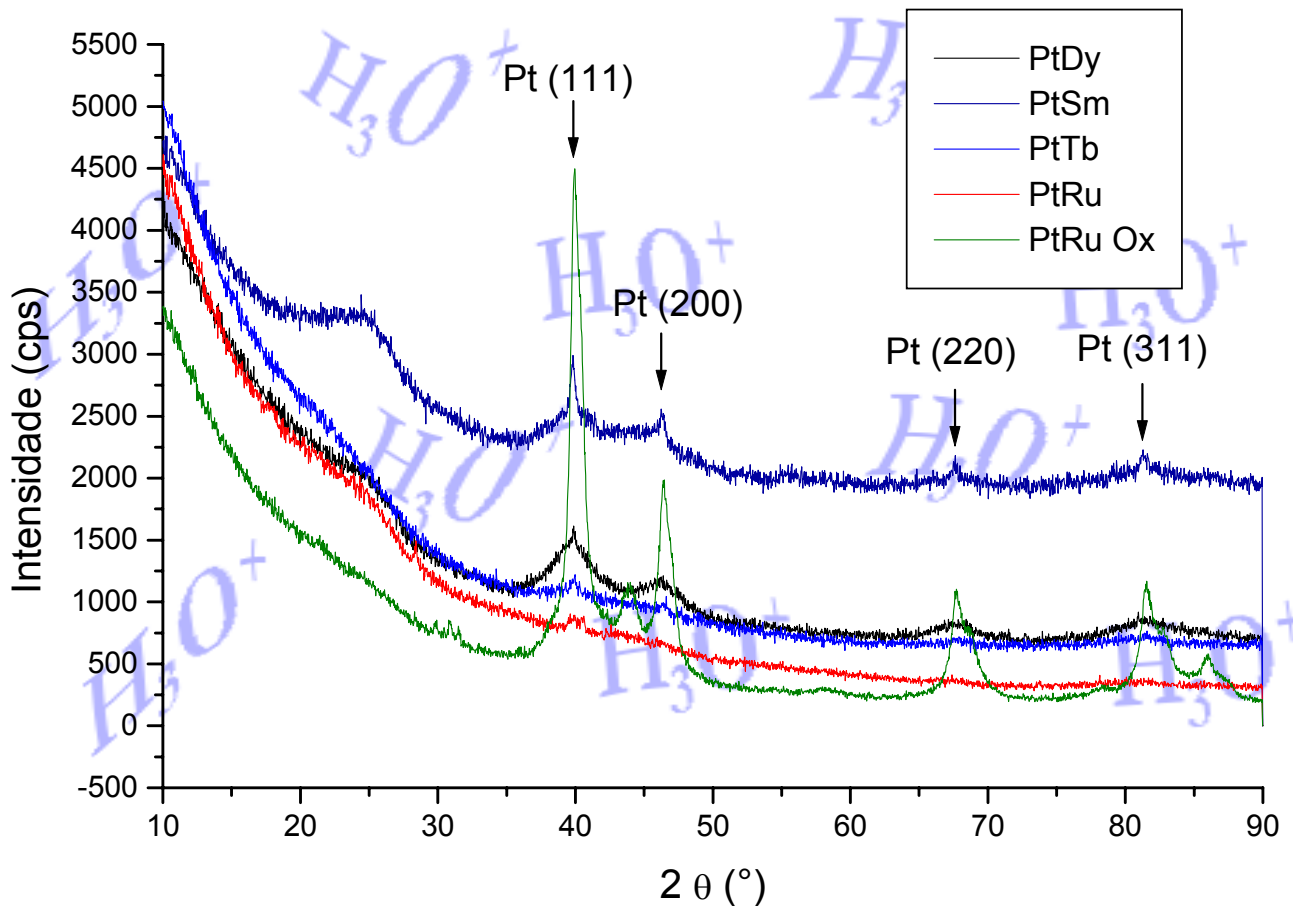




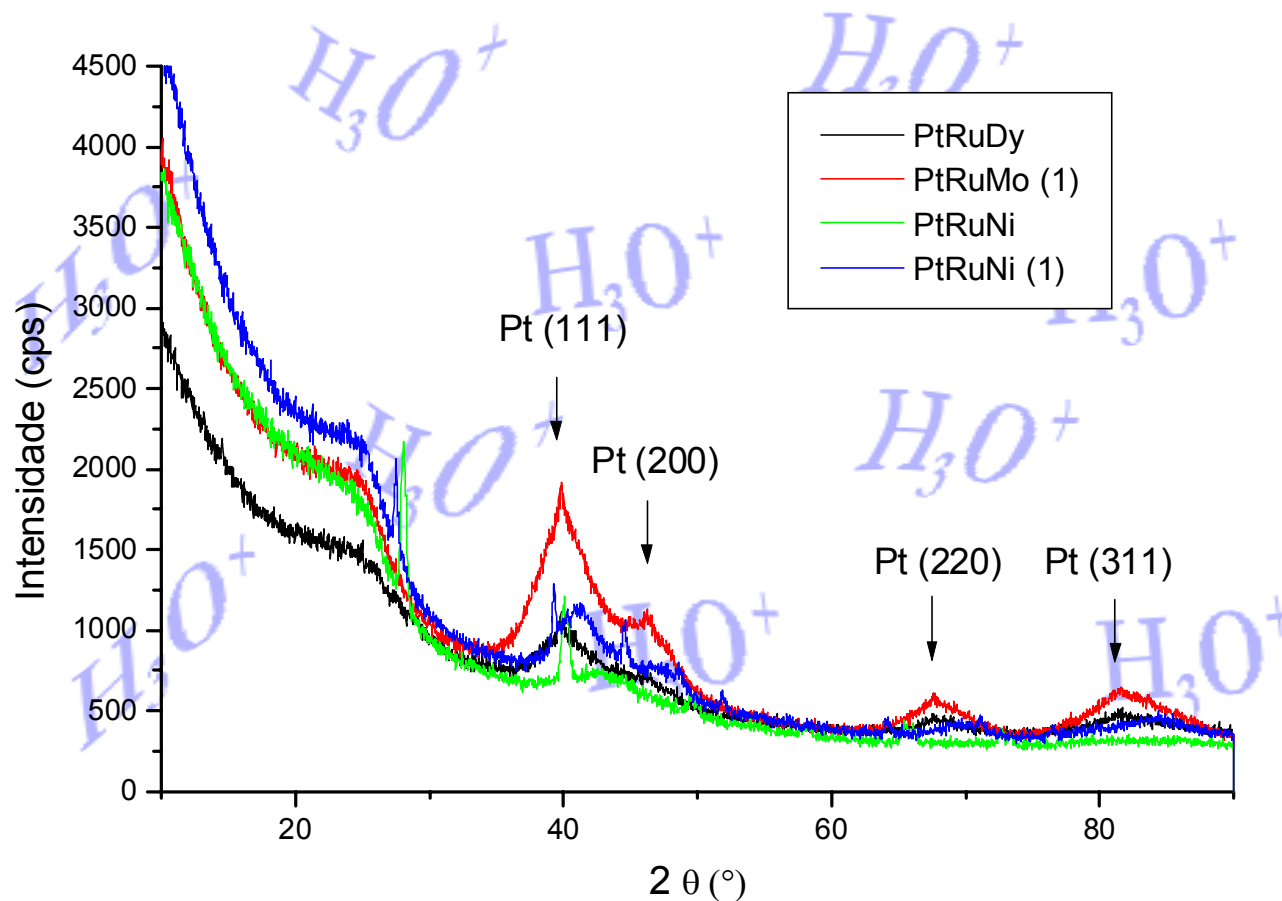
- Voltamogramas dos diversos sistemas catalíticos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em presença de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol e velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Somente a varredura anódica.



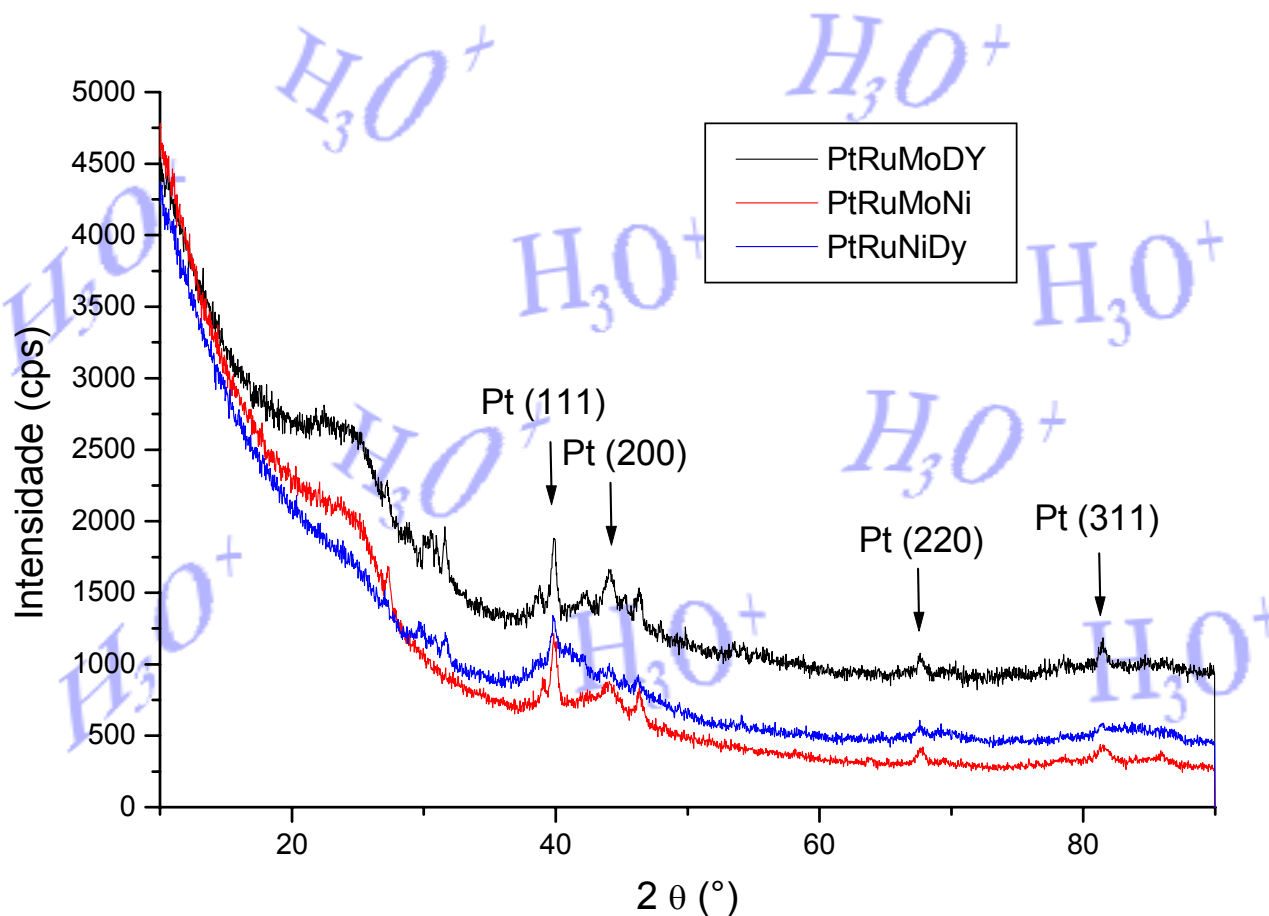
- Catalisadores binários:



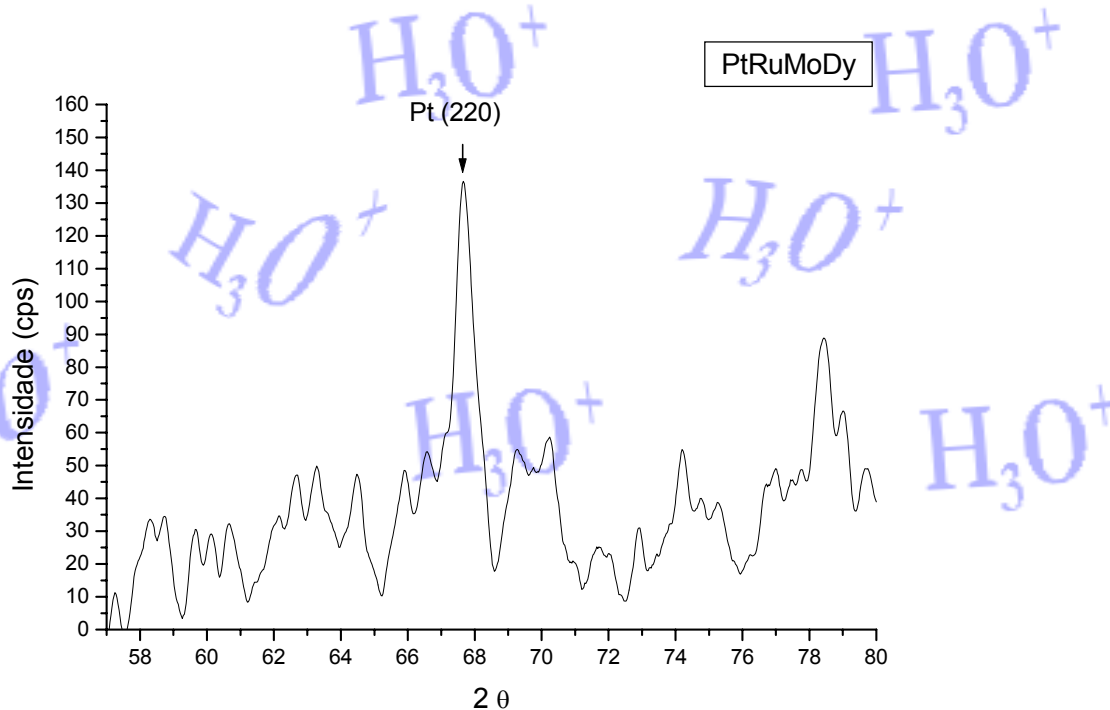
- Catalisadores ternários:



- Catalisadores quaternários:

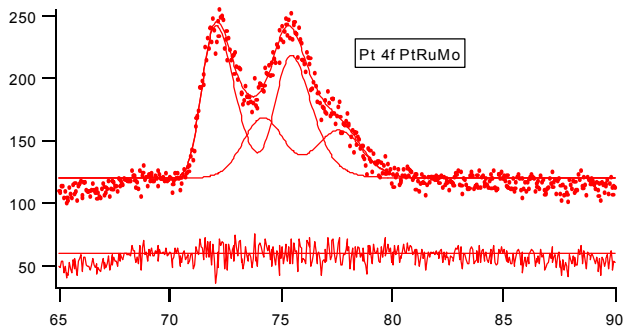


- Determinação do tamanho médio de cristalito:
  - Reflexão Pt (220)
  - Largura da meia altura da reflexão e fórmula de Scherer.



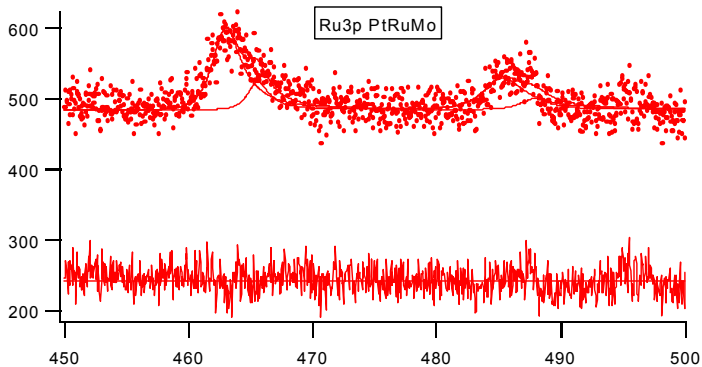
Cuk $\alpha$	Sistema	$2\theta$ max. (°)	cos $2\theta$ max.	$\beta 2\theta$		d (Å)	d (nm)	
				Graus	Radianos			
	PtRu (1)	67,51	0,382522	1,68	0,029322	123,6	12,4	
	PtRu (2)	67,72	0,379133	1,08	0,01885	194,0	19,4	
	PtRuMo (5)	Não identificado						
	PtRuMo (1)	67,63	0,380586	3,84	0,067021	54,4	5,4	
	PtRuNi (5)	Não identificado						
	PtRuNi (1)	Não identificado						
	PtRuDy (1)	67,57	0,381554	2,94	0,051313	70,8	7,1	
	PtRuMoDy	67,66	0,380102	0,84	0,014661	248,8	24,9	
	PtRuMoNi	67,72	0,379133	0,75	0,01309	279,4	27,9	
	PtRuNiDy	67,6	0,38107	0,72	0,012566	289,5	29,0	
	PtDy	67,45	0,383489	3,6	0,062832	57,5	5,8	
	PtSm	67,6	0,38107	0,93	0,016232	224,2	22,4	
	PtTb	67,54	0,382038	1,64	0,028623	126,8	12,7	

- Platina:



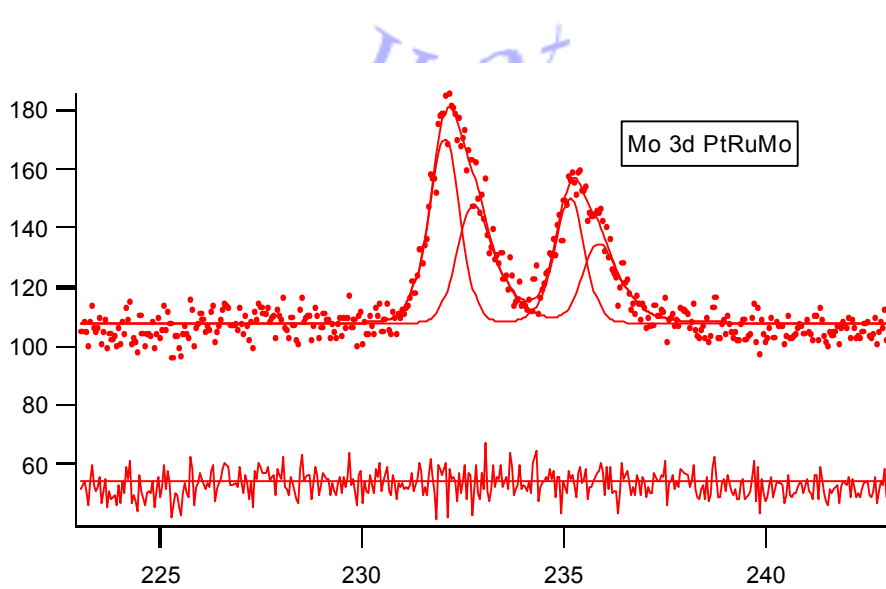
Platinum	
B.E. peak	State
72,1	Pt(alloy)
74,2	PtO <sub>2</sub>

- Rutênio:



Ruthenium	
B.E. peak	State
463,1	RuO <sub>2</sub>
465,6	RuO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O

- Molibdênio:

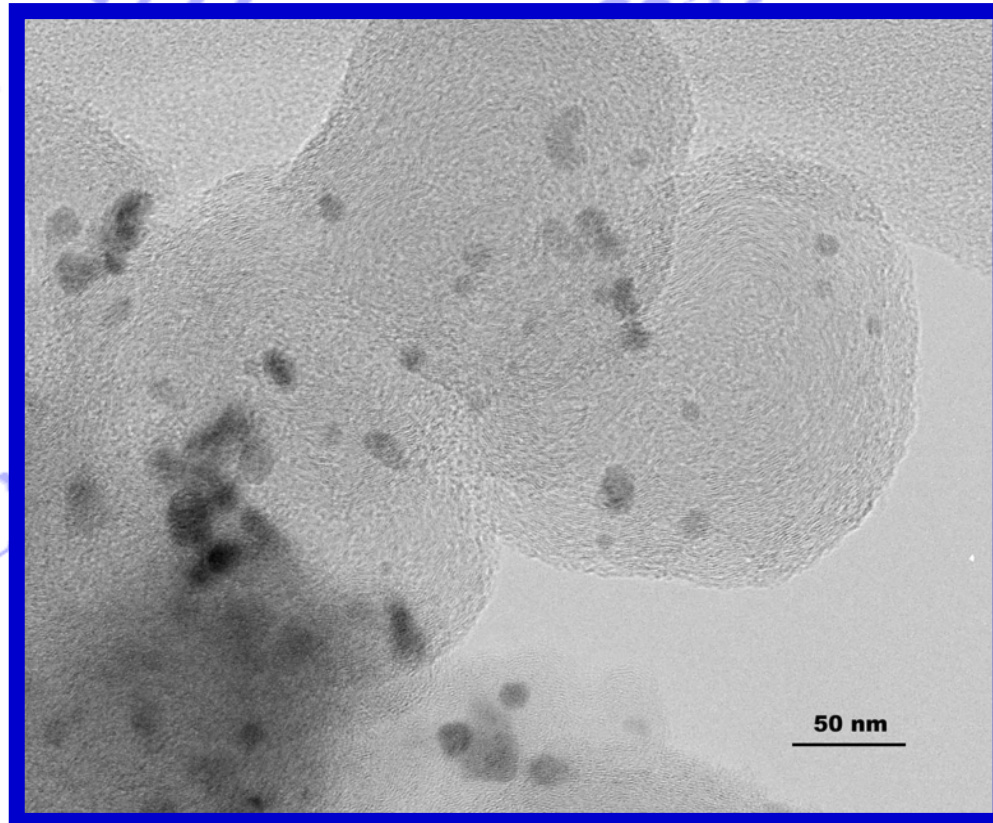


Molybdenum	
B.E. peak	State
232,1	$(\text{NH})_4 \cdot \text{MoO}_4$
232,8	$\text{MoO}_3$

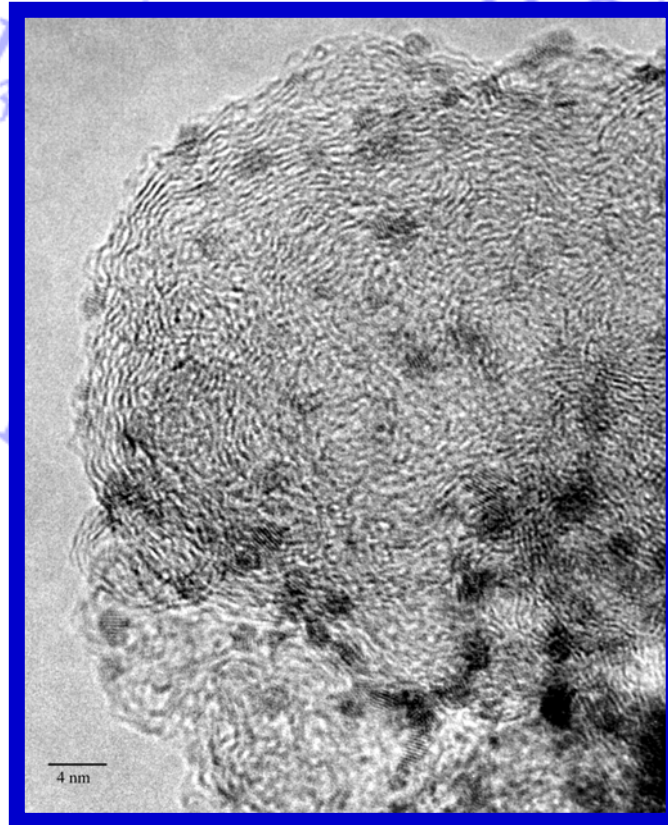
- Níquel: não detectado.



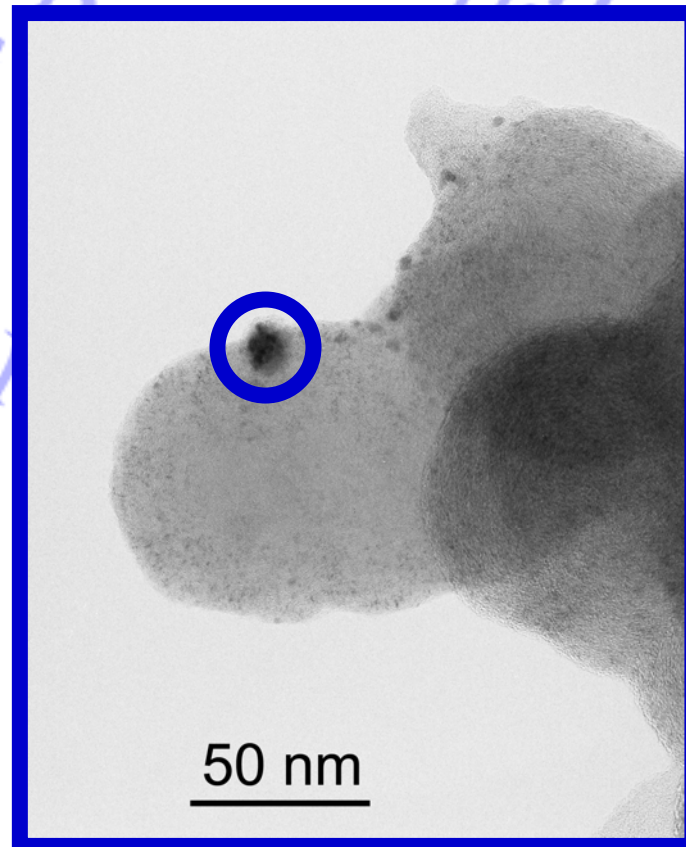
- Micrografia do catalisador PtRu tratado em atmosfera oxidante.



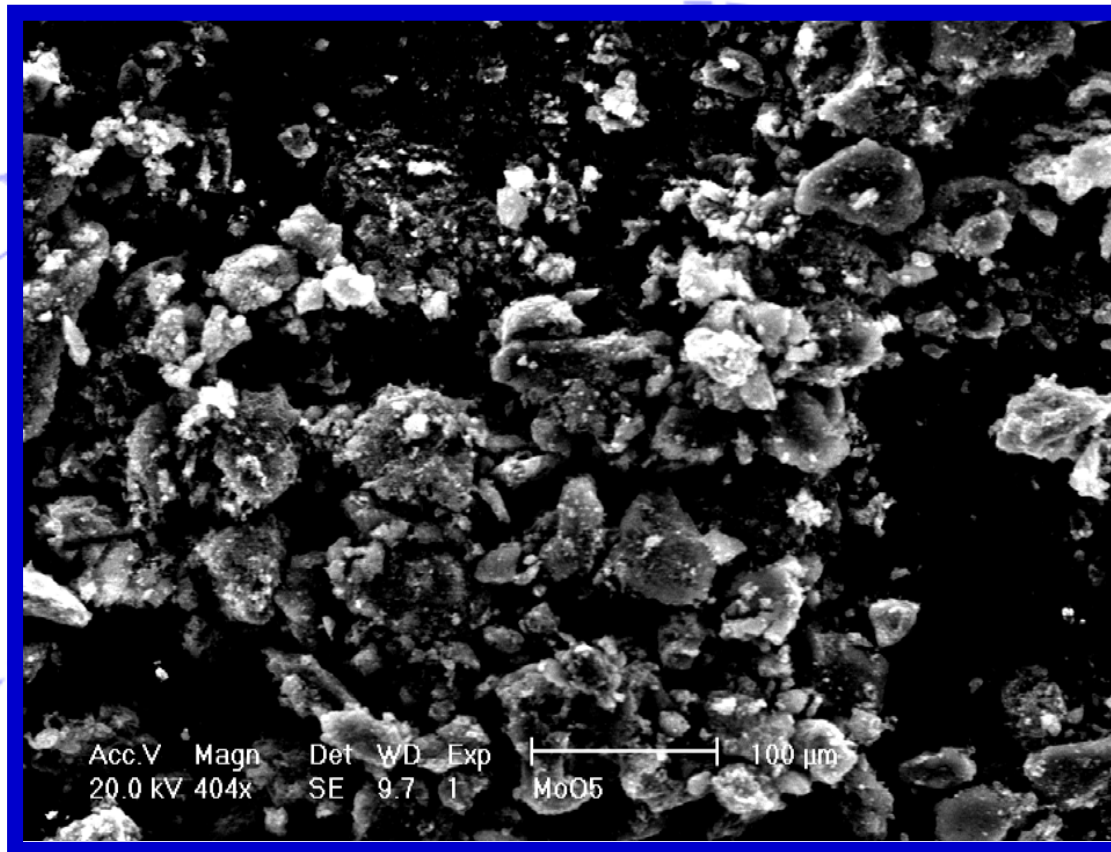
- Micrografia do catalisador ternário de PtRuMo (1:1:0,5).



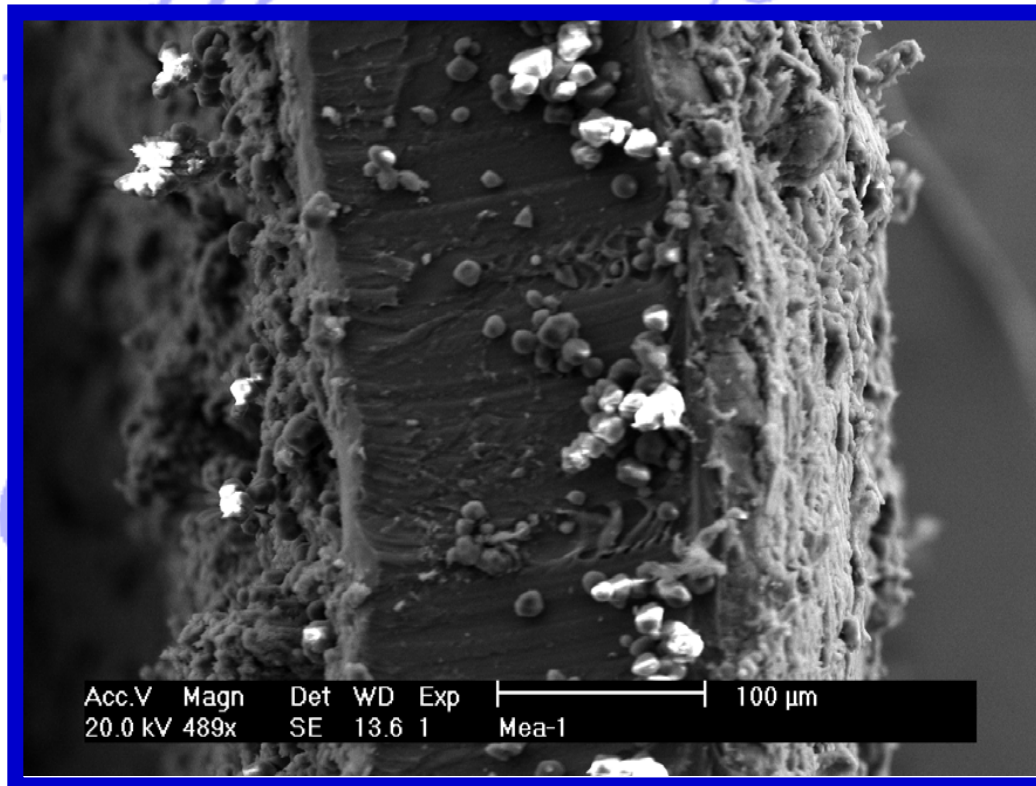
- Nanocristalito de Pt da ordem de 13,8 nm do sistema PtRuMoNi.



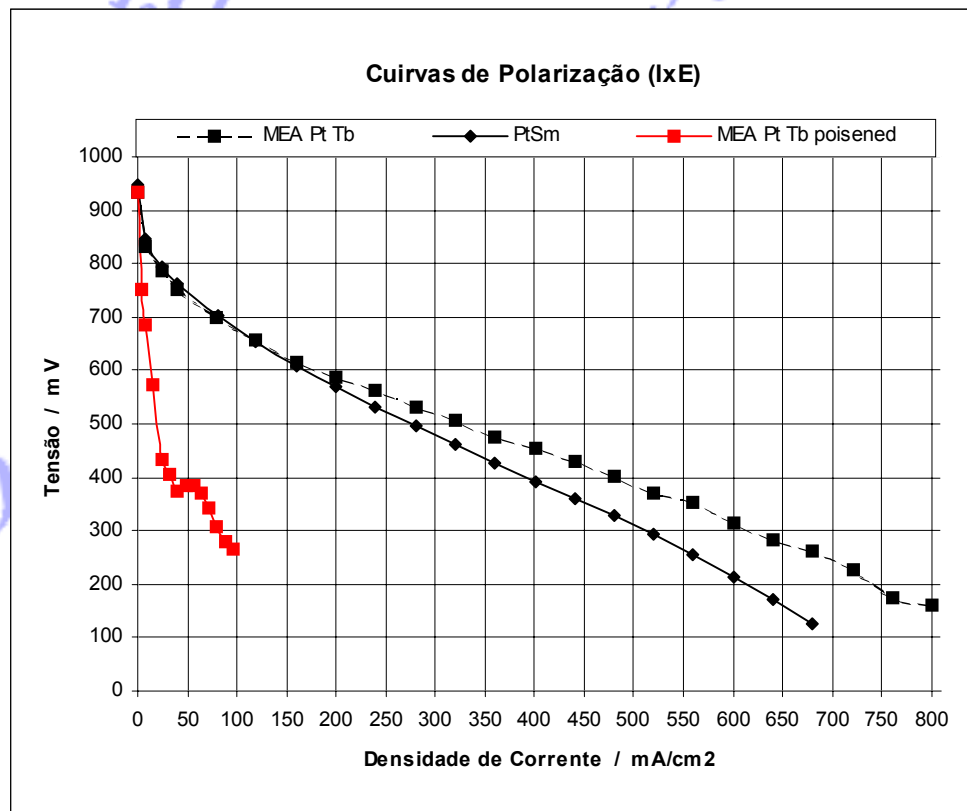
- Amostra de catalisador PtRuMo (1:1:0,5).



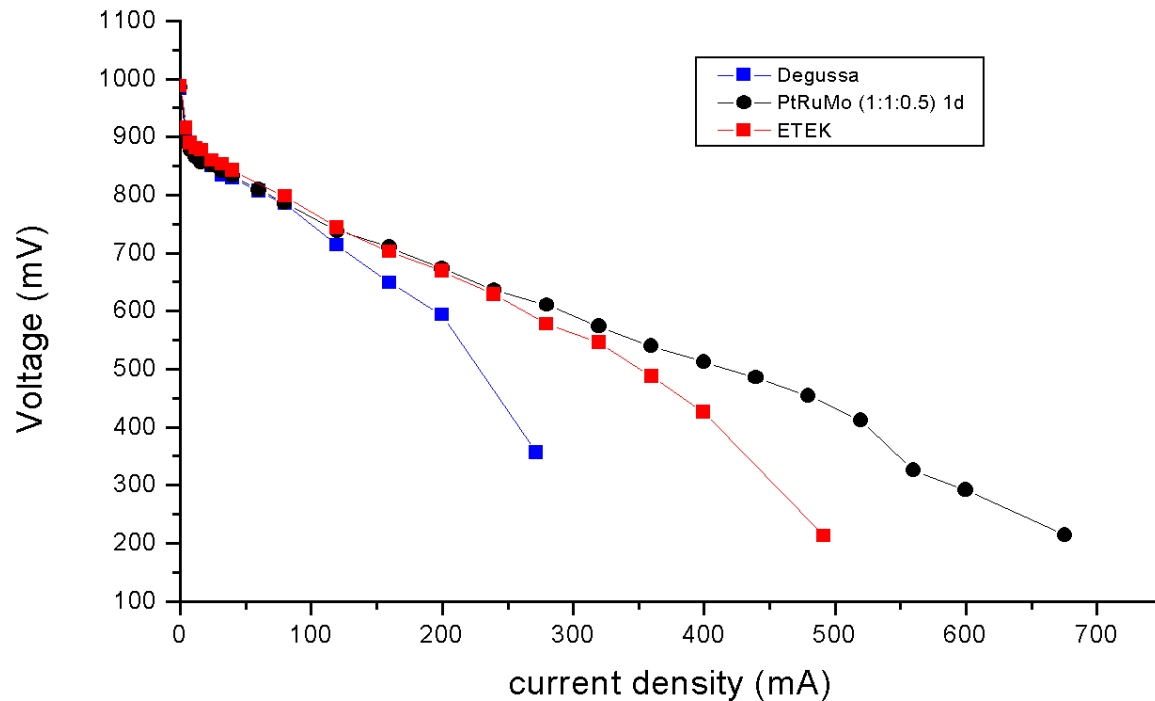
- MEA cortado apresentando a estrutura do eletrodo de difusão gasosa.



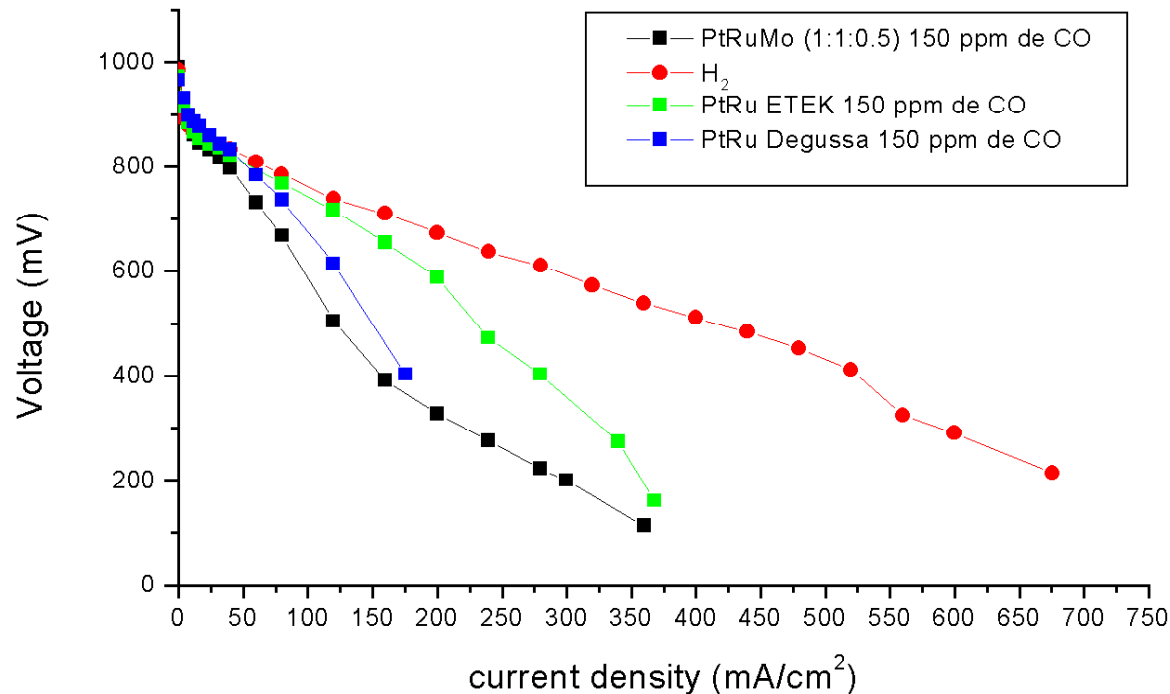
- MEA's PtTb e PtSm com H<sub>2</sub> e Pt Tb com a mistura H<sub>2</sub>/CO.



- MEA's Pt ETEK, Pt Degussa, PtRuMo (1:1:0,5) em H<sub>2</sub>.

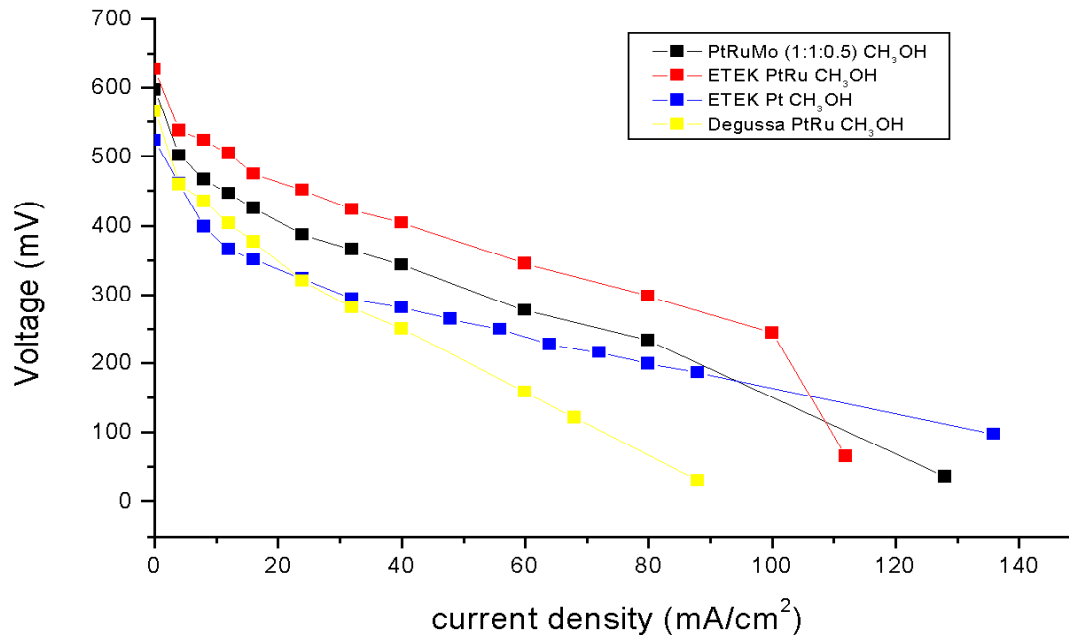


- MEA's Pt ETEK, Pt Degussa, PtRuMo (1:1:0,5) com a mistura H<sub>2</sub>/CO 150 ppm de CO.





- MEA's Pt ETEK, PtRuMo (1:1:0,5) em metanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>.



- O método de Bönemann mostrou-se efetivo para a preparação de catalisadores binários e ternários a base de platina e rutênio, utilizando-se como cocatalisadores molibdênio, níquel, disprósio, samário e térbio.
- As análises das voltametrias cíclicas indicam que o sistema ternário PtRuMo deve ser investigado com mais profundidade por apresentar a maior atividade eletrocatalítica.
- O sistema binário a base de disprósio pode apresentar um papel relevante em potenciais de oxidação superiores a 0,75 V.
- As análises dos difratogramas indicam que a formação de platina com estrutura CFC é predominante nos catalisadores desenvolvidos pelo método do colóide.
- A análise do tamanho médio de cristalito indica que o mesmo aumenta com a adição de cocatalisadores e para as amostras quaternárias este aumento torna-se relevante.

- A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X não pode detectar níquel na superfície do catalisador, mas os demais elementos foram encontrados na forma metálica, oxidada e oxidada e hidratada.
- O resultado obtido com a análise das curvas de polarização vem corroborar as indicações iniciais das análises de voltametria cíclica que indicavam o sistema PtRuMo como o mais promissor para oxidação direta do metanol.