

# Alternativa para produção de energia limpa utilizando eletrocatalisadores de Pt/Ni

*Alternative for clean energy production using electrocatalysts Pt / Ni*

**Ana Maria dos Santos**  
(IFMA)  
anamaria@ifma.edu.br

**Antonio Ernandes  
Macedo Paiva**  
(IFMA)  
ernandes@ifma.edu.br

**Ernesto Rafael Gonzalez**  
(USP-IQSC)  
gonzalez@iqsc.br

## Resumo

Um dos maiores consumo dos recursos naturais é na geração de energia. Embora praticamente todos os tipos de geração de energia, de alguma forma, tragam impactos negativos ao meio ambiente, a energia precisa continuar sendo gerada. Um dos poucos combustíveis que atualmente apresentam resultados encorajadores para sua oxidação em eletrodos é o metanol. Porém, o método de preparação, a relação atômica, o custo e o benefício são fatores importantes. Portanto, o objetivo deste estudo é preparar eletrocatalisadores de Pt:Ni suportados em carbono utilizando o método de redução do borohidreto para aplicação em células a combustível que operam diretamente com metanol. As caracterizações de raios X e EDX confirmaram os picos característicos da forma FCC e as composições nominais dos metais. Os eletrocatalisadores foram analisados por voltametria cíclica e curva de polarização de estado estacionário. Os resultados mostraram que o eletrocatalisador binário Pt:Ni é promissor para utilização na oxidação do metanol para a geração de energia limpa.

**Palavras-chave:** Energia. Eletrocatalisador. Metanol. Ambiente.

## Abstract

One of the biggest consumption of the natural resources is presented in the energy generation. Although, practically, all energy generation brings negative impacts to the environment, the energy needs to continue being generated. One of the fuels that currently present encouraged results for its oxidation in electrodes is the methanol. Therefore, the preparatory method, the atomic relation, the cost and the benefits of these electrocatalysts are important factors. This work has as objective synthesizes and to characterize the Pt:Ni/C by borohidrete method to application direct methanol fuel cell. The analyses of X-ray diffractions and DRX confirmed the nominal composition of the metals and showed the face-centered cubic fcc form. The electrocatalysts were characterized by cycle voltammetry and stead state polarization curves. The outcomes present the binary electrocatalysts Pt:Ni as promising choice to be used in methanol oxidation for clean energy generation.

**Keywords:** Energy. Electrocatalyst. Methanol. Environment.

## 1 Introdução

Nas últimas décadas, muitos esforços estão voltados para o desenvolvimento de células a combustível. Kadoshin e Nishiyama (2000) e Kordesch *et al.* (1990) justificam pelo incremento do consumo mundial de energia produzida com combustíveis fósseis, que gera um alto índice de contaminação ambiental. Um dos desafios nesses trabalhos está centrado na procura de materiais catalíticos alternativos, mais eficientes e baratos para uso em células a combustível que usam metanol diretamente como combustível (*direct methanol fuel cell* – DMFC). A DMFC é um sistema eletroquímico conversor de energia química em energia elétrica. Suas vantagens são: conveniência do combustível, alta densidade de energia, facilidade de manuseio quando comparada com a células de hidrogênio, opera desde a temperatura ambiente

até 100 °C, oxida um combustível líquido, não tóxico e de fácil armazenamento. Por esses motivos, é indicada para aplicações em sistemas portáteis, estacionários e automotivos.

A DMFC é formada pelo conjunto membrana-eletródo, sendo o eletródo responsável pela transformação de energia química em energia elétrica, por meio das reações de oxidação do combustível e redução do comburente, promovidas pelo catalisador, conforme mostram as reações abaixo. O metanol atravessa o eletródo de difusão anódico e encontra os sítios ativos do catalisador na camada catalítica onde é oxidado a CO<sub>2</sub>. Os elétrons são transportados pelo circuito externo e os prótons migram através da membrana até o cátodo, onde reagem com o oxigênio para formar água.



O funcionamento da célula resulta em perdas de potencial e, como consequência, a potência gerada pela célula é baixa.

O catalisador utilizado para oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas é a platina. Entretanto, Frelink *et al.* (1995) e Hogarth *et al.* (1997) mostraram que esse metal possui sobrepotencial relativamente alto para oxidação de orgânicos e é rapidamente desativado por bloqueio dos sítios ativos pelos intermediários fortemente adsorvidos, especialmente CO. Para Shen e Tseung (1994), dentre os vários catalisadores estudados, a maioria utiliza a platina com um segundo metal suportado em carbono. A função do segundo metal é promover a oxidação de intermediários como CO<sub>ads</sub> nos sítios da Pt até a formação de CO<sub>2</sub>. Outro inconveniente nesses sistemas é a permeação da mistura CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O através da membrana de Náfon<sup>®</sup> do ânodo para o cátodo, causando perda de atividade da Reação de Redução de Oxigênio (ORR) e diminuindo o desempenho da célula. No entanto, Kelley *et al.* (1999) e Gasteiger *et al.* (1993) mostram que o melhor catalisador, o qual tem apresentado níveis de energia e que despertam interesse para uso em DMFC, é Pt:Ru. Porém, o alto custo e a pobre abundância do Ru são desvantagens desse material para uso prático.

O trabalho de Park *et al.* (2002) com catalisadores de Pt (pura), Pt-Ni (1:1), Pt-Ru-Ni (5:4:1) e Pt-Ru (1:1) para a eletro-oxidação de metanol mostrou que as ligas Pt-Ni e Pt-Ru-Ni tiveram excelente atividade catalítica se comparadas com Pt (pura) e ligas de Pt-Ru. Essa melhora foi atribuída à presença de Ni metálico, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH, Ru metálico, RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>3</sub> e à mudança na estrutura eletrônica da platina na liga.

Drillet *et al.* (2002) também estudaram catalisadores de Pt e Pt<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> para a redução de oxigênio em solução ácida de metanol. A liga Pt<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> mostrou-se mais ativa em relação à Pt pura para a redução de oxigênio, evidenciando que o catalisador tem uma alta tolerância ao metanol para aplicação em células a combustível com membranas permeáveis ao metanol.

Para Toda (1999), algumas ligas de Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe e Pt-Cr têm demonstrado uma melhor atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio – reação que acontece no cátodo da célula – do que Pt pura em eletrólito ácido puro. No entanto, a atividade catalítica dos materiais particulados depende fortemente do método de preparação e da relação atômica usada. Portanto, com o objetivo de melhorar o desempenho e diminuir o custo dos eletrocatalisadores, fez-se necessária a preparação de eletrocatalisadores de Pt:Ni, na forma de nanopartículas suportadas em carbono, para a eletro-oxidação direta de metanol.

Neste trabalho, foram feitos estudos voltamétricos em meias células com eletrodos de Pt e Pt:Ni com duas composições, utilizando o sistema de eletródo de camada fina porosa (ECP) e rotatório, e, também, o desempenho em sistemas operacional, usando uma célula de eletrólito polimérico sólido com solução de metanol, comparando com o eletródo 20% de Pt/C da E-TEK.

## 2 Metodologia

### 2.1 Preparação dos Eletrocatalisadores

Os catalisadores de Pt:Ni foram preparados usando o método convencional do borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), proposto por Kinoshita *et al.* (1996) a partir dos precursores da platina H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O e sal de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,

reduzidos à temperatura ambiente sobre suporte de carbono XC-72 pré-tratado com argônio por 5 horas a 850 °C para eliminação de impurezas.

Os eletrocatalisadores de Pt:Ni apresentam 20% em peso sobre carbono de alta área superficial da E-TEK e as composições atômica analisadas foram de Pt:Ni (90:10 e 70:30).

## 2.2 Análise de Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro universal de raios X, URD6 Carl Zeiss-Jena, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ) gerada a 40KV e 20 mA, velocidade de varredura de  $3^\circ$  ( $2\theta/\text{min}$ ). Essas análises serviram para determinar a estrutura cristalina dos materiais e estimar o tamanho médio das partículas usando o pico (220) associado à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina nos valores entre  $60^\circ$  e  $80^\circ$ .

## 2.3 Medidas Eletroquímicas: Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas foram feitas em uma célula com três eletrodos, à temperatura ambiente, usando a técnica de voltametria cíclica para a construção das curvas de corrente em função do potencial de estado estacionário. O eletrodo de referência utilizado foi o de hidrogênio (ERH), o eletrodo de trabalho utilizado foi o de camada fina porosa (ECP) e o contraeletrodo utilizado foi o eletrodo de Pt ( $2\text{ cm}^2$ ). As medidas foram feitas em soluções de  $0,5\text{ molL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $0,1$ ;  $0,5$  e  $1,0\text{ molL}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$  saturadas com  $\text{N}_2$ , com velocidade de varredura de  $10\text{ mVs}^{-1}$ , utilizando uma célula confeccionada em vidro Pyrex, conectada a um potenciostato 273 A (EGG Princeton Applied Research). Todas as medidas de voltametria cíclica e corrente em função potencial de estado estacionário foram normalizadas por grama de platina.

## 2.4 Medidas Eletroquímicas na Célula a Combustível

As medidas no sistema operacional foram feitas em uma célula unitária do Grupo de Eletroquímica (IQSC-USP), através dos levantamentos das curvas correntes em função do potencial. O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo foi preparado por prensagem ( $125\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ atm}$ ,  $2\text{ min}$ ). Os eletrocatalisadores 20% Pt/C (E-TEK) e Pt/Ni (90:10 e 70:30) foram usados no ânodo e o Pt/C E-TEK foi usado no cátodo. Os eletrodos têm uma área geométrica de  $4,62\text{ cm}^2$  e foram preparados com uma camada catalítica contendo  $1\text{ mg}$  de Pt e 35% de massa de Náfion<sup>®</sup> (Aldrich), com camadas difusoras contendo 15% de PTFE, segundo Paganin *et al.* (1996). As curvas de potencial da célula, em função da densidade de corrente, foram obtidas galvanostaticamente, usando uma solução de  $2\text{ mol L}^{-1}$  de metanol (Merck p.a), com um fluxo de  $2,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  no ânodo; no cátodo, foi utilizado oxigênio (White Martins) umidificado a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de  $\text{O}_2$  de  $1\text{ atm}$ . Em todos os casos, foi usada membrana de Náfion<sup>®</sup> 117 como eletrólito.

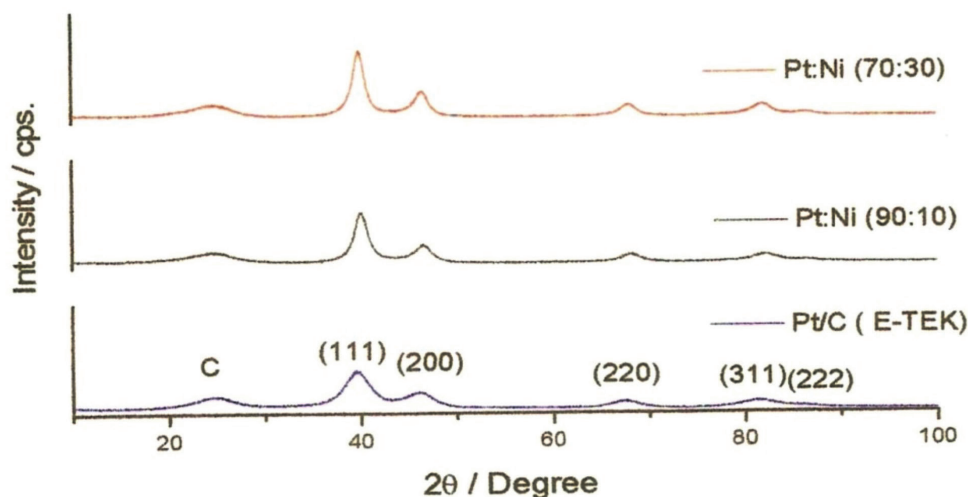
# 3 Resultados e Discussão

## 3.1 Caracterização Física dos Catalisadores de Pt:Ni

Os resultados das composições das amostras utilizadas estão na Tabela 1. As composições dos materiais preparados estão bem próximas às composições nominais confirmadas pela análise de EDX, mostrada na Figura 1.

**Tabela 1:** Resultados das análises de EDX para as ligas de Pt:Ni preparadas

Composição nominal para os catalisadores Pt:Ni	EDX Quantidade atômica de Pt(%)	EDX Quantidade atômica de Ni (%)
Pt:Ni (90:10)	86,19	13,81
Pt:Ni (70:30)	71,02	28,98



**Figura 1:** Difratograma de raios X para Pt:Ni preparada pelo método de borohidreto de sódio e Pt/C E-TEK, a  $0,05^{\circ}\text{s}^{-1}$

As análises demonstraram as características dos picos da estrutura fcc da Pt e do Ni, indicando que as ligas de Pt:Ni preparadas em laboratório apresentam uma estrutura bastante similar à da platina. O primeiro pico é associado com o suporte de carbono. Os picos (111) dos  $2\theta$  para Pt:Ni (90:10), Pt:Ni (70:30) e 20% Pt/C (E-TEK) têm medidas da altura dos ângulos de  $40.12^{\circ}$ ,  $40.08^{\circ}$  e  $39.60^{\circ}$ , respectivamente. Assim, também mostram as medidas da altura do pico (220), que são  $68.08^{\circ}$ ,  $67.96^{\circ}$  e  $67.38^{\circ}$ . Esses resultados sugerem que os materiais são soluções sólidas verdadeiras com a estrutura fcc da Pt, porque não se observam picos associados a outras espécies químicas que podem estar presentes em formas amorfas, as quais são indetectáveis às análises por DRX. Observa-se também que o pico do plano (220) para os eletrocatalisadores de Pt:Ni encontra-se um pouco afastado do  $2\theta = 67^{\circ}$ .

A Tabela 2 ilustra uma estimativa dos tamanhos médios das partículas dos eletrocatalisadores obtidos usando-se a equação de Scherrer, Kullity (1980).

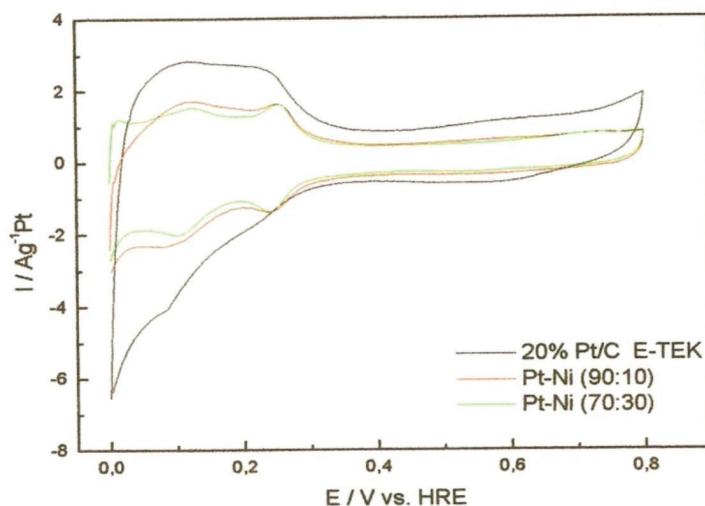
**Tabela 2:** Resultado do tamanho médio de partículas da análise de EDX para as ligas de Pt:Ni preparadas

Composição nominal para os catalisadores	Média do tamanho de partícula (nm)	Parâmetro de rede (Å)
Pt/C E-TEK	3,93	3.9244
Pt:Ni (90:10)	4.14	3.8923
Pt:Ni (70:30)	4.64	3.8975

Os tamanhos médios de partículas mostrados na Tabela 2 foram estimados a partir da largura do pico correspondente ao plano (220). Os valores dos tamanhos médios de partículas obtidos neste trabalho estão entre 3,93 e 4,64 nm. Esses diferentes valores podem estar relacionados com o agente redutor utilizado e com a técnica utilizada. Park *et al.* (2002) prepararam catalisadores de Pt/Ni, Pt/Ru e Pt/Ru/Ni pelo método do borohidreto modificado e encontraram tamanho médio de partículas entre 3 e 4 nm, enquanto Pattabiraman *et al.* (1993) usaram o mesmo método de preparação de catalisadores e encontraram tamanhos de partículas de 14 nm. Portanto, os tamanhos médios de partícula estimados pela técnica de raios X para os catalisadores de Pt:Ni, nas composições 10:90 e 70:30, estão próximos aos valores encontrados na literatura, segundo Park *et al.* (2002).

### 3.2 Medidas Eletroquímicas: Voltametria Cíclica

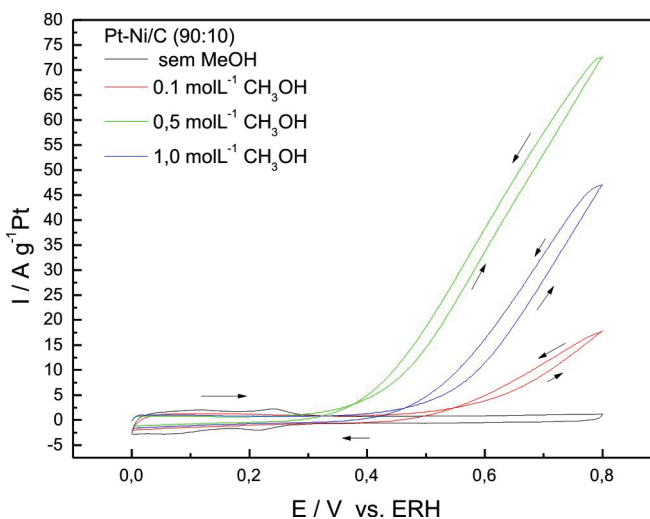
A Figura 2 mostra os resultados de voltametria cíclica para Pt:Ni e Pt/C E-TEK.



**Figura 2:** Voltamogramas cíclicos das ligas Pt e Pt:Ni em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saturados com  $\text{N}_2$  à temperatura ambiente e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV/s}$ .

As ligas de Pt:Ni e Pt/C foram analisadas em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , à temperatura ambiente, na ausência de metanol, usando um eletrodo de camada fina porosa. Os resultados mostram, para o catalisador Pt/C E-TEK, uma maior área superficial, se comparada com os catalisadores de Pt:Ni, porém, sem nenhuma definição das regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio. Os catalisadores Pt:Ni (90:10 e 70:30) preparados mostram uma maior definição dos picos característicos de adsorção/dessorção de hidrogênio, característicos da Pt e Ni, porém, com menor área superficial em relação ao catalisador Pt/C E-TEK. O aumento da concentração de Ni não alterou significativamente a variação na corrente.

A Figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos da Pt:Ni (90:10) para oxidação de metanol em diferentes concentrações.

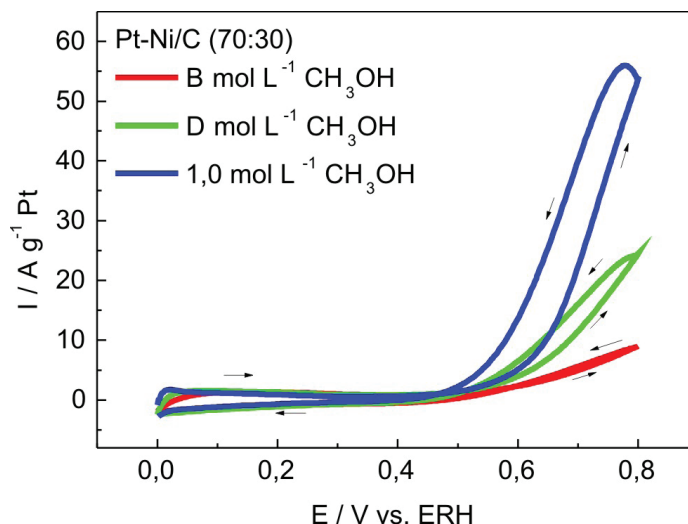


**Figura 3:** Voltamogramas cíclicos de Pt:Ni (90:10) em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saturados com  $\text{N}_2$  à temperatura ambiente e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV/s}$  na presença de metanol.

Com os resultados encontrados para a eletro-oxidação de metanol sobre a liga Pt:Ni (90:10), mostrados no gráfico da Figura 3, nas concentrações de  $0,1$ ;  $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol, observa-se que, para a concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol, a oxidação inicia-se em  $0,42 \text{ V}$ . Na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol, a oxidação inicia-se em  $0,28 \text{ V}$ , e para  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a oxidação inicia-se em  $0,35 \text{ V}$ . Um aumento da corrente de oxidação é observado na concentração de metanol de  $0,1$  para  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e uma diminuição da corrente de oxidação é observada quando se aumenta a concentração de metanol de  $0,5$  para  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Esse fato é explicado, porque, quando se aumenta a concentração de metanol, há uma ocupação muito maior dos sítios ativos da Pt, faltando sítios ativos para as espécies oxigenadas em baixos potenciais,

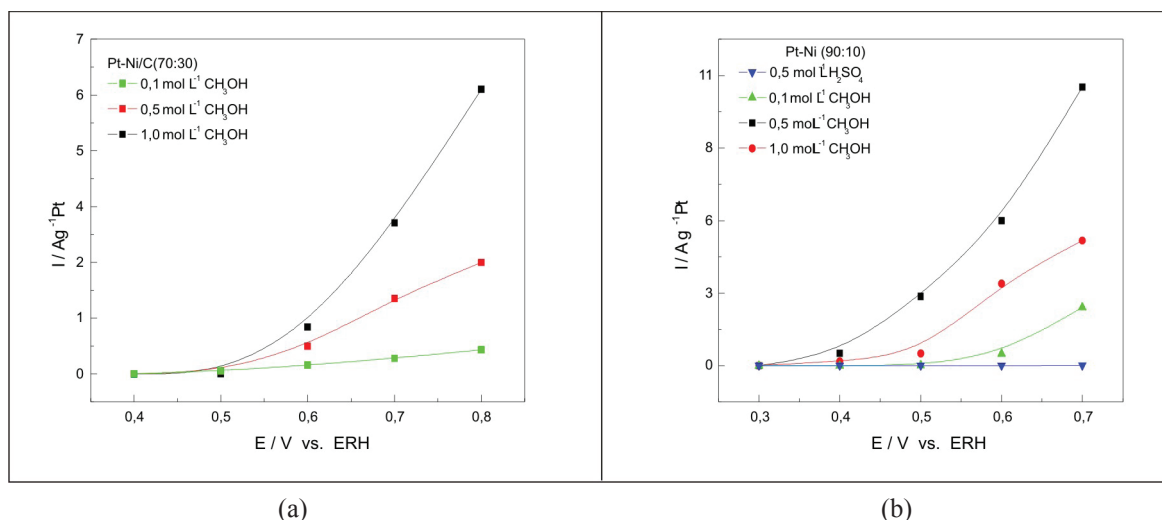
fazendo com que a corrente diminua. Observa-se também nos voltamogramas cíclicos de 0,5 mol L<sup>-1</sup> e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol um bloqueio na região de adsorção/dessorção de hidrogênio. Isso pode ser devido à formação de espécies fortemente adsorvidas sobre a superfície da platina em baixos potenciais, fazendo com que a oxidação dessas espécies aconteça em potenciais baixos quando comparados com a Pt pura, como pode ser visto na Figura 3 (região de adsorção/dessorção de hidrogênio, 0,0 a 0,35 V).

A Figura 4 mostra a eletro-oxidação de metanol sobre a liga de Pt:Ni (70:30) em diferentes concentrações de metanol.



**Figura 4:** Voltamogramas cíclicos da liga de Pt:Ni (70:30) em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturados com N<sub>2</sub> à temperatura ambiente, com velocidade média de 10mV/s, na presença de várias concentrações de metanol.

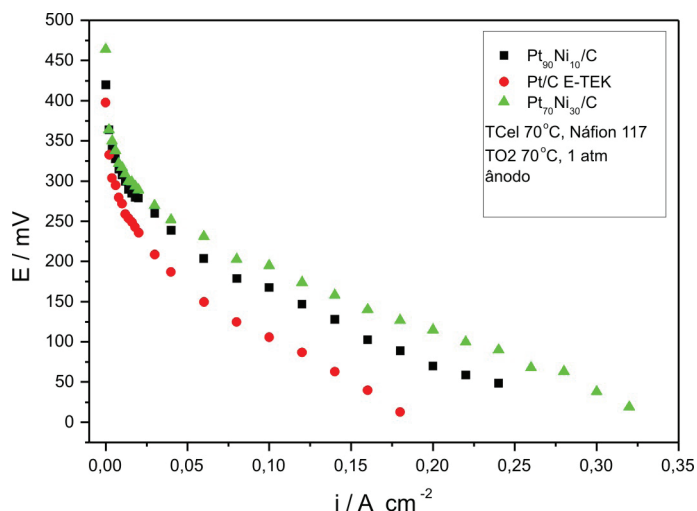
Observa-se, na Figura 4, que há um aumento da corrente de oxidação quando a concentração de metanol passa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> para 0,5 mol L<sup>-1</sup> e de 0,5 mol L<sup>-1</sup> para 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol, diferentemente dos catalisadores Pt:Ni (90:10) mostrados na Figura 3, em que se observa um aumento de corrente de 0,1 mol L<sup>-1</sup> para 0,5 mol L<sup>-1</sup>, mas não de 0,5 mol L<sup>-1</sup> para 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Esse fenômeno nos leva a crer que, nas ligas Pt:Ni com uma composição maior de Ni, não se observa o processo de envenenamento com o aumento da concentração de metanol.



**Figura 5:** Comparação da curva de densidade de corrente em função do potencial em diferentes concentrações de metanol em (a) Pt:Ni (70:30) e (b) Pt:Ni (90:10) em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturados com N<sub>2</sub>, à temperatura ambiente e velocidade de 10 mV/s.

Os resultados apresentados na Figura 5 para os catalisadores (a) Pt:Ni (70:30) e (b) Pt:Ni (90:10) confirmam os resultados mostrados na voltametria cíclica para a oxidação de metanol – Figura 3 e Figura 4. Em ambos os casos, a corrente foi normalizada por grama de platina referente ao eletrodo. Observa-se, na Figura 3, que o catalisador Pt:Ni (90:10) tem melhor atividade catalítica em relação ao catalisador Pt/C E-TEK em baixos potenciais. O catalisador Pt:Ni (70:30) apresentou densidades de correntes menores para a oxidação do metanol do que o catalisador Pt:Ni (90:10). A região de adsorção/dessorção de hidrogênio, mostrada nas Figuras 3 e 4 para os catalisadores Pt:Ni, está inibida em relação ao catalisador Pt/C E-TEK.

Na Figura 6, mostram-se os resultados obtidos nos experimentos realizados em célula a combustível operando diretamente com 2,0 mol L<sup>-1</sup> metanol.



**Figura 6:** Curvas de potencial em função da corrente em uma DMFC usando 2,5 mLmin<sup>-1</sup> de 2 mol L<sup>-1</sup> de solução de metanol e 70 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, umidificado a 70° C e pressão atmosférica. Anodo: Pt:Ni (90:10 e 70:30) e Pt/C E-TEK; no cátodo: Pt/C E-TEK. Eletrodos com 1 mg de Pt cm<sup>-2</sup> e 20 % de metal/C.

Os resultados mostrados na Figura 6 são expressos como diferenças de potenciais de célula em função da densidade de corrente. As análises mostram que a liga Pt:Ni (70:30) é mais ativa para oxidar o metanol nesse sistema do que a liga Pt:Ni (90:10) e, conseqüentemente, melhor do que a liga Pt/C E-TEK. O que nos leva a acreditar que as ligas preparadas com níquel podem ser melhoradas e pode-se levar em conta o método de preparação dos catalisadores, considerando que os catalisadores utilizados de Pt:Ni foram preparados pelo método do borohidreto de sódio. Acredita-se que essa melhora foi atribuída à presença de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> e NiOOH, que são excelentes espécies para oxidar, principalmente o CO adsorvido na superfície dos catalisadores. Salienta-se que o método de preparação influencia no tamanho de partícula, ou seja, a forma como os átomos são distribuídos para formar a liga, assim como a composição e a concentração dos reagentes, é de fundamental importância. Os catalisadores de Pt:Ni são promissores para oxidação de metanol, que gera energia limpa, sendo de suma importância para o meio ambiente.

## Conclusão

O método convencional do borohidreto utilizado neste trabalho mostrou-se adequado para a preparação de ligas de Pt:Ni suportadas sobre carbono, com baixa porcentagem do segundo metal, pois as proporções obtidas são próximas às desejadas.

Os tamanhos de partículas estão entre 3,93 e 4,64 nm, estimados com os resultados de raios X.

A liga de Pt:Ni (90:10) apresentou melhor atividade catalítica para a eletro-oxidação de metanol usando o eletrodo de camada fina porosa, principalmente em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de metanol em relação à composição Pt:Ni (70:30) e Pt/C E-TEK, conforme mostram os resultados de voltametria cíclica. Para a composição Pt:Ni (70:30), a melhor atividade catalítica para oxidação do metanol foi a concentração de 1,0 molL<sup>-1</sup> de metanol.

As medidas em sistema operacional mostram que a liga Pt:Ni (70:30) seria a melhor composição para a eletro-oxidação de metanol.

Acredita-se que o método de preparação associado à composição influencia o resultado da oxidação do metanol.

Os resultados experimentais sugerem que o Ni tende a formar espécies oxigenadas em baixos potenciais, as quais provavelmente devem ser NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> e NiOOH, para favorecer a eletro-oxidação do metanol em célula a combustível, de acordo com a literatura de Park *et al.* (2002).

O níquel tem a vantagem de ser razoavelmente barato em relação aos outros metais, podendo preparar catalisadores com uma carga menor de metais nobres e, conseqüentemente, a baixo custo.

As preocupações ambientais são fortíssimas impulsionadoras para o estudo de qualquer fonte de energia alternativa, seja solar, eólica ou mesmo célula a combustível. O grande diferencial é que a célula a combustível permite uma interação entre o mundo atual de energia, buscando alternativas com materiais baratos e que não causem desequilíbrio ambiental.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo – FAPESP, ao FINEP, à Coordenação de Apoio à Pesquisa – CAPES, ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Maranhão – FAPEMA.

## Referências

- CULLITY, B. D. *Element of X-ray diffraction: readings*. New York: Addison -Wesley, 1980.
- DRILLET, J. F. et al. Oxygen reduction at Pt and Pt<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH. *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 1983-1988, 2002.
- FRELINK, T. et al. Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru-promoted and Sn-promoted Pt. *Electrochim. Acta*, v. 40, p. 1537-1543, 1995.
- GASTEIGER, H. A. et al. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru. *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 12020-12029, 1993.
- HOGART, M. P. et al. A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems. *J. Power Sources*, v. 69, p. 113-124, 1997.
- HOGART, M. P. et al. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2. Vapour-feed systems. *J. Power Sources*, v. 69, p. 125-36, 1997.
- KADOSHIN, S.; NISHIYAMA, T.; ITO, T. The trend in current and near future energy consumption from a statistical perspective. *Appl. Energy*, v. 67, p. 407-417, 2000.
- KELLEY, S. C.; DELUGA, G. A.; SMYRL, W. H. Carbon-supported Pt–Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells *Electrochem. Solid-State Lett*, v. 3, p. 407, 1999.
- KINOSHITA, K.; STONEHART, P. *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1996.
- KORDESCH, K. The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology. *Berlin Bun. Fur Phy. Chem.*, v. 94, p. 902-912, 1990.
- PAGANIN, V. A. Desenvolvimento e caracterização de eletrodo de difusão de gás para células a combustível contendo Náfon® como eletrólito. 1997. 120 f. Tese (Doutorado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- PARK, K. W. et al. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *J. Phys. Chem. B.*, v. 106, p. 1869-1877, 2002.
- TSEUNG, A. C. C.; SHEN, P. K.; Chen, K. Y. Precious metal/hydrogen bronze anode catalysts for the oxidation of small organic molecules and impure hydrogen. *Journal of Power Sources*, Amsterdam, v. 61, n. 1-2, p. 223-225, 1996.
- TODA, T. et al. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.*, Solon, OH, USA, v. 146, n. 10, p. 3750-3756, 1999.



## DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

### **Ana Maria dos Santos**

Licenciada em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1999). Mestre em Química, área Físico-Química, pela Universidade de São Paulo – IQSC (2003); Técnica em Educação pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA. Doutoranda do Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

### **Antonio Ernandes Macedo Paiva**

Engenheiro Mecânico pela Universidade Estadual do Maranhão – UEMA (1987). Mestre em Engenharia de Materiais, área de Engenharia Metalúrgica, pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1996). Professor de Ensino Técnico Básico do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA. Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de Engenharia Cerâmica, pela Universidade Federal de São Carlos (2002). PhD em Materiais pela UFSCar (2008).

### **Ernesto Rafael Gonzalez**

Doutor em Físico-Química pela Universidade de Buenos Aires. Professor Titular da Universidade de São Paulo – USP - IQSC.