

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0903038-7 A2**

(22) Data de Depósito: 19/08/2009
(43) Data da Publicação: 10/05/2011
(RPI 2105)



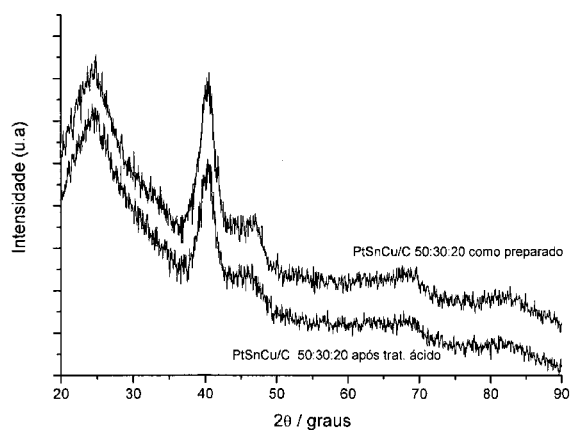
(51) *Int.Cl.:*
H01M 8/10

(54) Título: **LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO**

(73) Titular(es): Comissão Nacional de Energia Nuclear

(72) Inventor(es): Almir Oliveira Neto, Estevam Vitorio Spinacé,
Marcelo Linardi, Rudy Crisafulli

(57) Resumo: RESUMO DA PATENTE DE INVENÇÃO LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO. A presente patente de invenção refere-se à utilização de ligas metálicas nanoestruturadas suportadas em carbono e ativadas pela remoção de elementos de liga (do inglês: dealloying) para aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação.



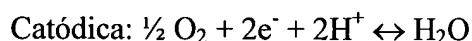
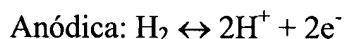


**RELATÓRIO DESCRITIVO DA PATENTE DE
INVENÇÃO “LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO
ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA
TEMPERATURA DE OPERAÇÃO”.**

5 A presente Patente de invenção refere-se à utilização de ligas metálicas nanoestruturadas suportadas em carbono e ativadas pela remoção de elementos de liga (do inglês: *dealloying*) para aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação, tais como: a célula a combustível de eletrólito polimérico sólido (do inglês: PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel
10 Cell), a célula a combustível de ácido fosfórico (do inglês: PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell) e a célula a combustível alcalina (do inglês: AFC – Alkaline Fuel Cell).

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa com alta eficiência, e apresentam grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro.

15 As células a combustível de baixa temperatura de temperatura operam, geralmente, oxidando hidrogênio com alto grau de pureza no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. A platina dispersa em carbono de alta área superficial é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores das células de baixa temperatura do tipo PEMFC e do tipo PAFC, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica,
20 elevando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o uso tecnológico destas células. Por outro lado, o alto custo da platina é uma das limitações da utilização em larga escala destas células a combustível. As reações catalisadas pela platina para o sistema H_2/O_2 são:



25 O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar, enquanto o hidrogênio é obtido principalmente pelo processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não). No processo de reforma certa quantidade de monóxido de carbono é formada como subproduto da reação. O monóxido de carbono,

mesmo em pequenas quantidades, leva a um envenenamento, pois se adsorve fortemente na superfície da platina (adsorção química). Desse modo, alguns ppm de CO na alimentação de hidrogênio levam a uma forte queda no desempenho da célula. Além disso, em certas aplicações, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Assim, a utilização de álcoois diretamente como combustível nas células (do inglês: DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell) tem sido bastante considerada. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados. No entanto, a reação de eletro-oxidação completa do metanol é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}). A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a adsorção de espécies que contem oxigênio (OH , H_2O). A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 e por isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como ligas platina-rutênio suportadas em carbono (Linardi, Química Nova, 2000, 25, 470). Outra possibilidade é o uso do etanol, o qual é um combustível renovável e atraente para a utilização diretamente nestas células. Além disso, o etanol é muito menos tóxico que o metanol e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis. No Brasil, o etanol tem sido produzido, distribuído e usado como combustível em veículos movidos por motores à combustão interna por mais de 20 anos. No entanto, a oxidação direta de etanol em células a combustível de baixa temperatura de operação é ainda mais complicada que a do metanol, pois envolve também a quebra da ligação carbono-carbono da molécula de etanol.

Portanto, existe a necessidade de se encontrar eletrocatalisadores mais eficientes para a oxidação anódica de diferentes álcoois, principalmente o metanol e, no caso do Brasil, o etanol (Wendt et al. Química Nova 2005, 28, 1066). Dessa forma, com o intuito de melhorar a eficiência dos eletrocatalisadores para as células a combustível de baixa temperatura de operação, novas metodologias de preparação e formas de utilização de eletrocatalisadores (nanopartículas metálicas suportadas em carbono) têm

sido desenvolvidas (Liao et al. CN1803292-A; Lo et al. US2007149396-A1; Zelenay et al. US2007082804-A1; Lin et al. US2007082137-A1; Kikuchi et al. WO2007011004-A1; Kwak et al. US2006099489-A1, JP2006140152-A, CN1783556-A; Cho KR2006104821-A; Cao et al. US2006116285-A1, WO2006056470-A1, EP1817105-A1; Choi et al. KR2005047913-A; KR520439-B; Yi et al. US2006142150-A1, KR2006072915-A; Figueroa et al. WO2005078833-A1, US2006024535-A1; Oliveira et al. BR200404730-A; Ruth et al. EP1260269-A; EP1266687-A; EP1260269-A1, Spinacé et al. BR200304121-A, BR200303471-A, BR200405676-A, BR200505416-A, PI0703887-9 e PI0800976-7).

O presente relatório de invenção caracteriza-se por tratar da utilização de ligas metálicas nanoestruturadas suportadas em carbono e ativadas pela remoção de elementos de liga (do inglês: *dealloying*) para aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação.

A seguir a patente em questão será descrita com referência as figuras abaixo relacionadas, nas quais:

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios-X do eletrocatalisador PtSnCu/C (20% em massa de metais e razão atômica Pt:Sn:Cu de 50:30:20) como preparado e submetido ao tratamento ácido para remoção do Cu e/ou Sn da liga nanoestruturada PtSnCu.

A Fig. 2 mostra os voltamogramas cíclicos [gráfico de corrente I (A_{gPt}^{-1}) versus potencial E vs ERH (V)] da eletro-oxidação de etanol utilizando como ânodo o eletrocatalisador PtSnCu/C (20% em massa e razão atômica Pt:Sn:Cu de 50:30:20) como preparado e submetido ao tratamento ácido.

A Fig. 3 mostra as cronoamperometrias [gráfico de corrente I (A_{gPt}^{-1}) versus tempo (min)] a um potencial fixo de 0.5 V vs. ERH da eletro-oxidação de etanol utilizando como ânodo o eletrocatalisador PtSnCu/C (20% em massa e razão atômica Pt:Sn:Cu de 50:30:20) como preparado e submetido ao tratamento ácido.

No presente invento a eletrooxidação de etanol foi estudada utilizando como ânodo o eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado e submetido ao tratamento ácido para remoção do Cu e/ou Sn da liga nanoestruturada PtSnCu. Como exemplo, a preparação do eletrocatalisador PtSnCu/C (Fig. 1) é efetuada da seguinte forma: adição

de ácido cloroplátinico (1 – 80% em massa em relação aos elementos da liga nanoestruturada), cloreto de estanho(II) (1 – 60% em massa em relação aos elementos da liga nanoestruturada) e cloreto de cobre(II) (1 – 70% em massa em relação aos elementos da liga nanoestruturada) em água. O suporte de carbono e então adicionado a
5 solução dos íons metálicos utilizando uma % em massa de metais variando entre 1 e 80%. A mistura resultante é mantida aquecida (temperatura entre 20 e 100°C) e sob agitação. Após uma quantidade de um agente redutor, neste caso boroidreto de sódio, é adicionada a esta mistura, a qual permaneceu sob agitação pelo período entre 30 e 120 min. O eletrocatalisador PtSnCu/C obtido é separado por filtração, lavado com excesso
10 de água e seco a temperatura entre 20 e 100°C pelo período de 30 a 120 min. Posteriormente, o eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado é submetido a um tratamento em meio ácido para a remoção do Cu e/ou Sn da liga metálica nanoestruturada PtSnCu/C. Isto é realizado através da adição do eletrocatalisador em uma solução aquosa de ácido nítrico (% massa do ácido nítrico variando entre 1 e 50). A
15 mistura resultante permaneceu sob agitação pelo período entre 5 e 300 min. O eletrocatalisador PtSnCu/C após o tratamento ácido é separado por filtração, lavado com excesso de água e seco a temperatura entre 20 e 100°C pelo período de 30 a 120 min. Os eletrocatalisadores PtSnCu/C como preparado e submetido ao tratamento ácido foram investigados por difração de raios-X (Fig. 1).

20 A atividade dos eletrocatalisadores PtSnCu/C como preparado e submetido ao tratamento ácido foi testada na oxidação de álcoois, no caso etanol (Fig. 2), utilizando um eletrodo de camada fina porosa, o qual foi preparado da seguinte maneira: adição de 20 mg do eletrocatalisador e três gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultra-som por 10 min sob
25 agitação. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro HAWP04700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro e transferida para o eletrodo de camada fina porosa (eletrodo de trabalho), o qual foi acoplado em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio
30 em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1} de metanol com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O difratograma de raios-X (Fig. 1) do eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado mostra a presença de um pico largo em aproximadamente 25° o qual é proveniente do suporte de carbono, quatro picos de difração a aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, e são característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina e suas ligas (Spinacé et al., *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 365). Após o tratamento ácido observa-se ainda a presença dos quatro picos relativos a estrutura cúbica de face centrada de platina e suas ligas, ou seja, a estrutura cristalina das nanopartículas PtSnCu, apesar da remoção de Cu e/ou Sn, permanece a mesma.

Os resultados (Fig. 2) mostram que a eletro-oxidação do etanol inicia-se em 0,35 V para o eletrocatalisador PtSnCu/C submetido ao tratamento ácido, enquanto que, para o eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado a oxidação ocorre somente a partir de 0,40V. Além disso, o eletrocatalisador PtSnCu/C submetido ao tratamento ácido apresenta valores de intensidade de corrente maiores que os obtidos para o eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado em toda faixa de interesse de aplicação (0,2 - 0,7V) em células a combustível de baixa temperatura de operação utilizando etanol diretamente como combustível.

Os resultados (Fig. 3) confirmam mais uma vez a maior atividade do eletrocatalisador PtSnCu/C submetido ao tratamento ácido e que este possui estabilidade similar a do eletrocatalisador PtSnCu/C como preparado.

REIVINDICAÇÕES

1. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, utilizadas na forma nanoestruturada, caracterizadas pelo fato de estarem suportadas em carbono e ativadas pela remoção de elementos de liga para uso como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação.

2. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação dos eletrocatalisadores em células a combustível de membrana polimérica (do inglês: PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

3. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação dos eletrocatalisadores em células a combustível de ácido fosfórico (do inglês: PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell).

4. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação dos eletrocatalisadores em células a combustível alcalina (do inglês: AFC - Alkaline Fuel Cell).

5. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso na oxidação anódica de hidrogênio puro.

6. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo na oxidação de misturas hidrogênio/monóxido de carbono.

7. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de álcoois.

8. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 7, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de metanol.

9. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 7, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de etanol.

10. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 7, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de etileno glicol.

11. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 7, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de glicerol.

12. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 7, e caracterizado pelo uso na oxidação direta de 2-propanol.

13. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de platina (Pt) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

14. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de rutênio (Ru) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

15. **‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de paládio (Pd) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

‘LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de ródio (Rh) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

17. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de rênio (Re) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

5 **18. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de manganês (Mn) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

10 **19. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de ferro (Fe) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

15 **20. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de níquel (Ni) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

20 **21. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de cobalto (Co) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

22. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de cobre (Cu) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

25 **23. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de prata (Ag) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

30 **24. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de ouro (Au) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

25. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de osmio (Os) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

5 **26. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de irídio (Ir) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

10 **27. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de molibdênio (Mo) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

15 **28. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de cromo (Cr) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

20 **29. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de vanádio (V) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

30. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de tungstênio (W) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

25 **31. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de estanho (Sn) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

30 **32. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de titânio (Ti) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

33. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de zircônio (Zr) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

5 **34. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de urânio (U) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

10 **35. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de bismuto (Bi) como elemento presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

15 **36. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de elementos da série dos Lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) como elementos presente nas ligas metálicas nanoestruturadas.

20 **37. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela uso de uma combinação de dois, três ou mais elementos descritos em 13 a 36 como elementos presentes nas ligas metálicas nanoestruturadas.

25 **38. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de suportes de carbonos como negro de fumo (do inglês: carbon black).

30 **39. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de suportes de carbono como carbono grafitizado.

40. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo de suportes de carbono como grafite.

41. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso suportes de carbono como carbono ativado.

42. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de suportes de carbono como nanotubos de carbono.

43. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de suportes de carbono como nanofibras de carbono.

44. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de suportes de carbono como nanomolas de carbono (do inglês: carbon nanocoils).

45. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de ácidos (tratamento ácido) para a ativação dos eletrocatalisadores através da remoção de um ou mais elementos das ligas metálicas nanoestruturadas.

46. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 45, e caracterizado pelo uso de ácido nítrico.

47. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 45, e caracterizado pelo uso de ácido clorídrico.

48. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 45, e caracterizado pelo uso ácido sulfúrico.

5 **49. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 45, e caracterizado pelo uso de soluções aquosas de ácidos com % em massa dos ácidos variando entre 1 e 90%.

10 **50. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo uso de tratamentos eletroquímicos para a ativação dos eletrocatalisadores através da remoção de um ou mais elementos das ligas metálicas nanoestruturadas.

15 **51. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 1, e caracterizado pelo de uso de agentes redutores químicos para a preparação das ligas metálicas nanoestruturadas suportadas em carbono.

20 **52. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de borohidreto de sódio como agente redutor.

53. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de álcoois e poliálcoois como agentes redutores.

25 **54. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de formaldeído como agente redutor.

30 **55. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO,** segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de hidrazina como agente redutor.

56. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de ácido cítrico como agente redutor.

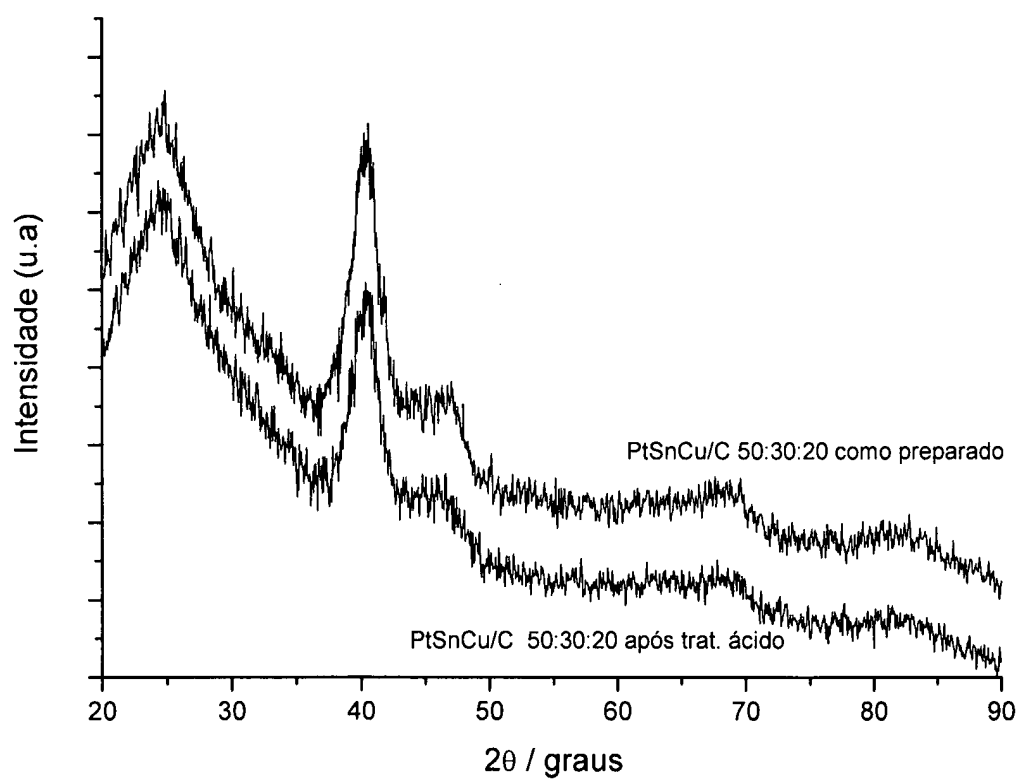
57. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 51, e caracterizado pelo uso de hidrogênio como agente redutor.

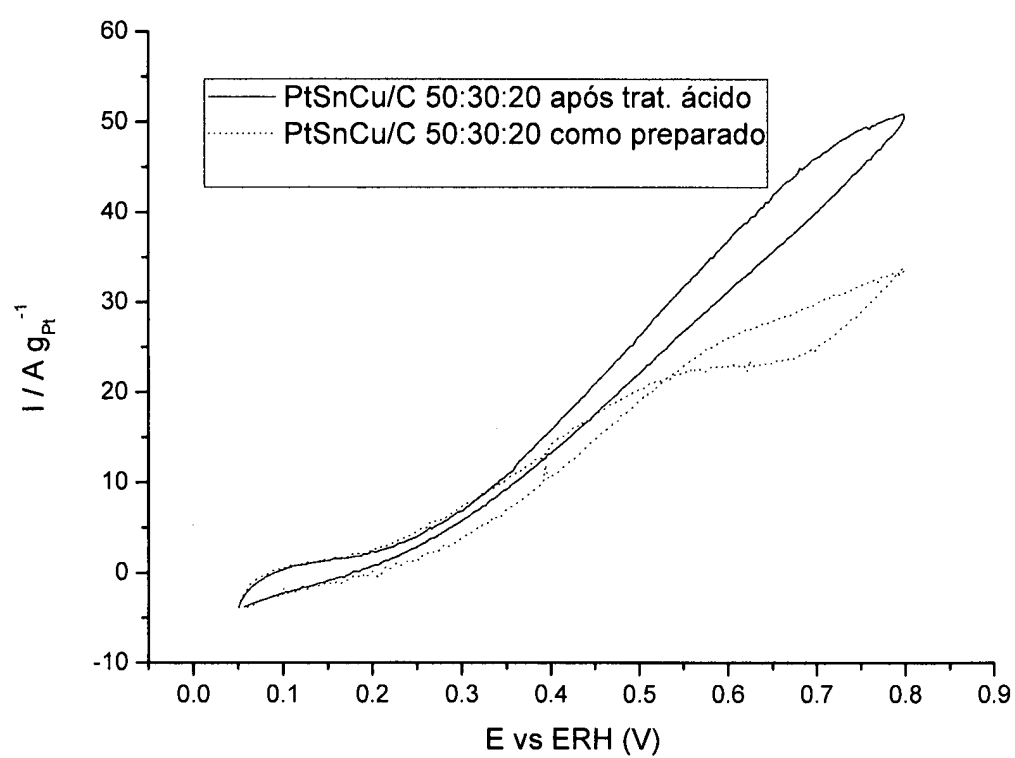
58. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação das células a combustível, resultantes do uso destes materiais, como eletrotração.

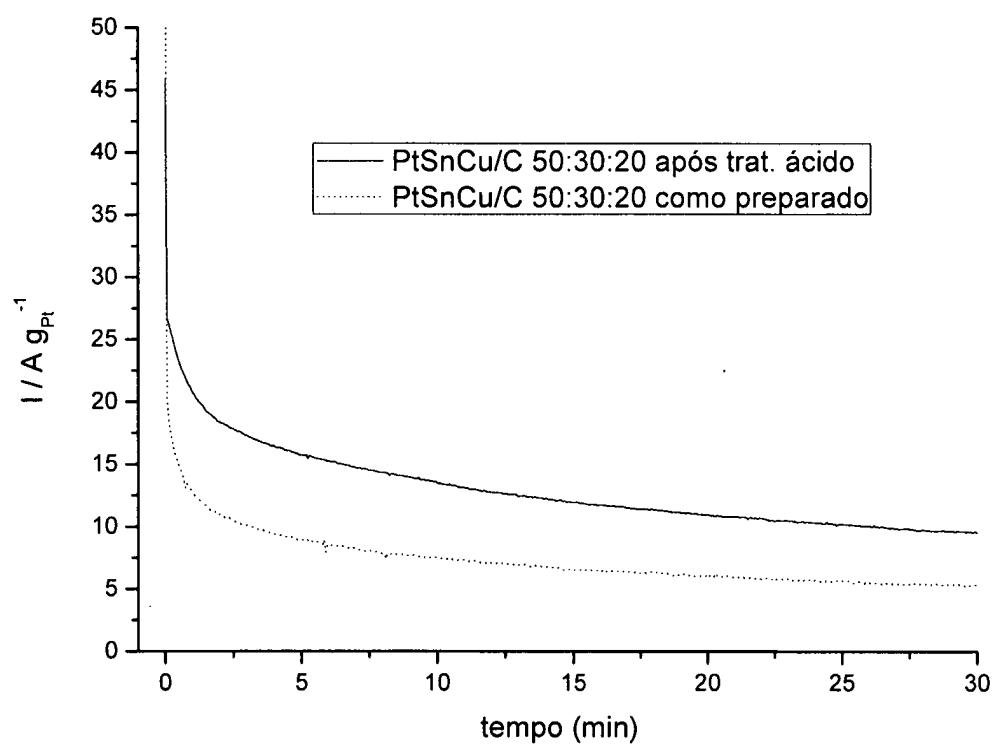
59. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação das células a combustível, resultantes do uso destes materiais, como baterias em equipamentos portáteis (micro-células a combustível).

60. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação das células a combustível, resultantes do uso destes materiais, como fonte estacionária.

61. 'LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, segundo reivindicado em 1, e caracterizado pela aplicação das células a combustível, resultantes do uso destes materiais, como *no-breaks*.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

RESUMO**RESUMO DA PATENTE DE INVENÇÃO “LIGAS METÁLICAS PARA USO COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO”**

5 A presente patente de invenção refere-se à utilização de ligas metálicas nanoestruturadas suportadas em carbono e ativadas pela remoção de elementos de liga (do inglês: *dealloying*) para aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação.