

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS DE CATALISADORES TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA, ESTANHO
E MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM CARBONO PARA AS REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO DE METANOL E DE ETANOL**

São Luis – Ma

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS DE CATALISADORES TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA, ESTANHO
E MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM CARBONO PARA AS REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO DE METANOL E DE ETANOL**

Antonio Fernandes dos Santos Junior

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Química – Área de
Concentração: Química Analítica

São Luis – Ma

2012

Santos Junior, Antonio Fernandes dos

Estudo de catalisadores ternários à base de platina, estanho e molibdênio suportados em carbono para as reações de oxidação de metanol e de etanol/Antonio Fernandes dos Santos Junior – 2012.

54f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

1.Eletrooxidação 2.Metanol 3.Etanol I.Título

CDU 66.087.3

**ESTUDOS DE CATALISADORES TERNÁRIOS À BASE DE PLATINA, ESTANHO
E MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM CARBONO PARA AS REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO DE METANOL E DE ETANOL**

Antonio Fernandes dos Santos Junior

Aprovada em: 18 / 04 / 2012

Banca examinadora:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI – CCET-UFMA

Prof. Dr. José Pio Lúdice de Sousa
DQ-CCEN-UFPA

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg
DETQI-CCET-UFMA

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus, pois em todos os momentos estive ao meu lado me amparando nos momentos difíceis, e com sua mão poderosa me guiou.

Agradecimentos especiais à minha família, principalmente minha Mãe (dona Dinildes), que sempre se alegrou com minhas vitórias e também chorou em minhas derrotas, ao meu Pai (senhor Antonio), aos meus irmãos Silvia, Dilma, Jeferson e Jeves, e à minha esposa Francianne, que muito me ajudou nos momentos de dificuldade, compartilhando lutas e vitórias.

Também agradeço imensamente ao professor Dr. Auro Tanaka, não apenas por me disponibilizar condições para o desenvolvimento do trabalho ou orientações na condução do mesmo, de maneira a obter melhores resultados, mas agradeço principalmente por ter me acolhido em um momento tão difícil e por depositar em mim um voto de confiança.

Ao CNPq pela Bolsa de Mestrado concedida para a realização deste trabalho.

À FINEP, ao CNPq e à FAPEMA pelos auxílios financeiros concedidos ao Grupo de Eletroquímica da UFMA.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Química Analítica Inorgânica: Regina, Carlos Alexandre e Mônica. NARP: Darlan grande amigo, Thiessa, Raphael, Marcelle, Lia, Virginia, Ilmar e Helilma, LPQA: Raimunda. E não poderia deixar de mencionar meus irmãos da eletroquímica que muito me ajudaram: Newton, Geasi, Ana Paula, Fernanda, Carol, Ubiraniilson, Rafael e Glaucia.

Gostaria também de agradecer aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA, Dr. Hildo, Dr. Antonio Carlos, Dr. José Roberto e Dr. Roberto Batista que trouxeram palavras bastante pertinentes e encorajadoras.

À todas pessoas que participaram de forma direta ou indireta e que contribuíram na construção deste trabalho.

Muito obrigado!

Resumo

As atividades eletrocatalíticas de catalisadores trimetálicos à base de platina, estanho e molibdênio, suportados sobre o carbono Vulcan XC-72 pelo método de redução por álcool foram investigadas frente às reações de oxidação de metanol e de etanol, em soluções aquosas ácidas, com as técnicas de voltametria cíclica, curva de polarização de estado estacionário e cronoamperometria. Entre os catalisadores pesquisados $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, o melhor desempenho foi registrado com o $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, tanto para a eletrooxidação de metanol quanto de etanol. Além disso, mesmo quando comparado com os resultados obtidos sobre o catalisador Pt/C sintetizado pelo mesmo método quanto sobre uma amostra comercial da ETEK (Pt/C -ETEK), a atividade do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ mostrou-se superior.

Abstract

The electrocatalytic activities of trimetallic catalysts based on platinum, tin and molybdenum, dispersed on Vulcan XC-72 carbon using an alcohol reduction method, were investigated for methanol and ethanol oxidation reactions in acid solutions, with cyclic voltammetry, steady-state polarization curves and chronoamperometry. Among the catalysts $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ investigated, the best performance was recorded on $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ for the electrooxidation of metanol, as well as ethanol. In addition, such results when compared with those obtained on Pt/C sintesized by the same procedure, as well as on Pt/C -ETEK commercial sample, showed the higher electrocatalytic activity of the $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ catalyst.

Lista de Figuras

	p
Figura 1.1 Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do metanol.....	17
Figura 1.2 Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do etanol.....	19
Figura 3.1 Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas dos catalisadores : a – eletrodo de carbono vítreo, b – eletrodo auxiliar, c – eletrodo de referência, d – tampas de Teflon [®] , e – capilar de Luggin.....	27
Figura 4.1 Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com N ₂ . v= 50 mV s ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	30
Figura 4.2 Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK para a oxidação de metanol em solução em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	31
Figura 4.3 Cronoamperogramas dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK registrados sob um potencial de 600 mV em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	32
Figura 4.4 Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK para a oxidação de etanol em solução em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ CH ₂ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	33
Figura 4.5 Cronoamperogramas dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK registrados sob um potencial de 600 mV em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ CH ₂ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	34
Figura 4.6 Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt ₈ Sn ₁ Mo ₁ /C, Pt ₇ Sn _{1,5} Mo _{1,5} /C e Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com N ₂ . v= 50 mV s ⁻¹ . Temperatura ambiente..	35
Figura 4.7 Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores Pt ₈ Sn ₁ Mo ₁ /C, Pt ₇ Sn _{1,5} Mo _{1,5} /C e Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C para a oxidação de metanol em solução em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	37
Figura 4.8 Cronoamperogramas dos eletrodos Pt ₈ Sn ₁ Mo ₁ /C, Pt ₇ Sn _{1,5} Mo _{1,5} /C e Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura ambiente.....	39

Figura 4.9	Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ para a oxidação de etanol em solução em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo CH_3OH 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.....	40
Figura 4.10	Cronoamperogramas dos eletrodos $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente...	42
Figura 4.11	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com N_2 . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente.....	43
Figura 4.12	Comparação das curvas de polarização dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt -Etek para a oxidação de metanol em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo CH_3OH 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.....	44
Figura 4.13	Cronoamperogramas dos eletrodos $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo CH_3OH 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.....	45
Figura 4.14	Comparação das curvas de polarização dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt -Etek para a oxidação de metanol em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.....	46
Figura 4.15	Cronoamperogramas dos eletrodos $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.....	47

Lista de tabelas

	p
Tabela 1.1	Dados termodinâmicos dos alcoóis utilizados..... 15
Tabela 3.1	Composição dos eletrodos a base de Pt, Sn e Mo..... 26

Lista de Abreviaturas

ΔH°_c – Entalpia padrão de combustão

ΔG°_c – Energia livre de Gibbs para combustão

E° - Potencial padrão

MEA (Membrane electrode assembly) - Conjunto membrana-eletrodos

PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) - Célula a combustível de membrana trocadora de prótons.

DAFC (Direct alcohol fuel cell) - Célula a combustível de álcool direto

DEFC (Direct ethanol fuel cell) - Célula a combustível de etanol direto

DMFC (Direct methanol fuel cell) - Célula a combustível de metanol direto

Sumário

	p
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Dados termodinâmicos dos alcoóis pesquisados em eletrocatalise.....	15
1.2 Membrana trocadora de prótons em células a combustível (PEMFC).....	15
1.3 Células a combustível de metanol direto.....	16
1.4 Células a combustível de etanol direto.....	18
1.5 Desenvolvimento de catalisadores.....	21
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Sais precursores.....	25
3.2 Soluções.....	25
3.3 Pré-tratamento do Carbono Vulcan XC – 72.....	25
3.4 Sínteses dos eletrocatalisadores.....	26
3.5 Célula eletroquímica.....	27
3.6 Eletrodos.....	28
3.7 Suspensão do catalisador.....	28
3.8 Preparação do eletrodo de trabalho.....	29
3.9 Medidas eletroquímicas.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1 Voltametria cíclica com eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK.....	30
4.2 Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK.....	31
4.3 Cronoamperometria da eletrooxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK.....	32

4.4	Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK.....	33
4.5	Cronoamperometria da eletrooxidação de etanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK.....	34
4.6	Voltametria cíclica dos catalisadores a base de PtSnMo/C.....	35
4.7	Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores PtSnMo/C.....	36
4.8	Cronoamperometria da eletrooxidação de metanol sobre os catalisadores PtSnMo/C.....	38
4.9	Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores PtSnMo/C.....	40
4.10	Cronoamperometria da eletrooxidação de etanol sobre os catalisadores PtSnMo/C.....	41
4.11	Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, Pt/C e Pt/C-ETEK.....	43
4.12	Comparação das curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, Pt/C e Pt/C-ETEK.....	43
4.13	Comparação entre os cronoamperogramas da oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, Pt/C e Pt/C-ETEK.....	44
4.14	Comparação das curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, Pt/C e Pt/C-ETEK.....	45
4.15	Comparação entre os cronoamperogramas da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂ /C, Pt/C e Pt/C-ETEK.....	46
5	CONCLUSÕES.....	48
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

O interesse mundial por descobertas de tecnologias limpas, eficientes, que não prejudiquem a saúde humana e que não agredam o meio ambiente, de modo a conter o grande problema de poluição ambiental, tornou necessário o estudo e o desenvolvimento de sistemas conversores de energia competitivos e que venham substituir os convencionalmente utilizados.

Dentre os dispositivos em desenvolvimento, as células a combustível surgem com a capacidade de fornecer energia de forma renovável, limpa e eficiente. Células a combustível são dispositivos capazes de transformar energia eletroquímica, obtida por oxidação de um combustível no pólo negativo (ânodo) e redução de oxigênio no pólo positivo (cátodo), gerando corrente contínua através do suprimento contínuo do combustível e do oxidante (BONIFÁCIO, LINARDI, CUENCA, 2011; WENDT, LINARDI, ARICÓ, 2002; WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000).

A principal diferença entre os tipos de células a combustível em desenvolvimento é o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura empregada. Entre estes, destacam-se as células a combustível que utilizam como eletrólito uma membrana trocadora de prótons, sendo assim designadas como PEMFC, do inglês “proton exchange membrane fuel cell” (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000; VILLULAS, TICIANELLI, GONZÁLEZ, 2002; SPINACÉ et al. 2004 a; TICIANELLI, CAMARA, SANTOS, 2005), e operam a baixas temperaturas tornando mais simples sua utilização (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000; VILLULAS, TICIANELLI, GONZÁLEZ, 2002; SPINACÉ et al. 2004 a; TICIANELLI, CAMARA, SANTOS, 2005). Porém, como operam a baixas temperaturas, entre 25 e 100°C, requerem materiais com alta atividade catalítica de modo a compensar a deficiência cinética do sistema.

1.1 Dados termodinâmicos dos alcoóis pesquisados em eletrocatalise

Atualmente, estudam-se preferencialmente alcoóis de cadeia curta e consequente baixo peso molecular, particularmente metanol e etanol, como combustível. Alguns dados termodinâmicos destes alcoóis mais estudados são apresentados na Tabela 1.1 e mostram que os valores de ΔH°_c e de ΔG°_c para o etanol é quase duas vezes aos correspondentes do metanol. Além disso, o valor de E° do etanol é bem superior (cerca de cinco vezes) ao do metanol, fato este que pode ser explicado pelas ligações carbônicas que na molécula do etanol é maior, elevando assim o potencial padrão da célula.

O etanol ainda apresenta como características importantes sua produção a partir de biomassa, alta densidade elétrica, baixa toxicidade (NETO et al. 2007) e portanto possibilidade de ser manuseado, estocado e transportado com segurança (LAMY, BELGSIR, LÉGER, 2001; LIMA, 2006; ZHOU et al. 2005).

Tabela 1.1 - Dados termodinâmicos dos alcoóis metanol e etanol

Álcool	ΔH°_c (kJ mol ⁻¹)	ΔG°_c (kJ mol ⁻¹)	E° (mV) vs. SHE
CH ₃ OH	-725,65	-701,69	18
CH ₃ CH ₂ OH	-1364,5	-1324,09	90

Fonte: LIMA (2006)

1.2 Membrana trocadora de prótons em células a combustível (PEMFC)

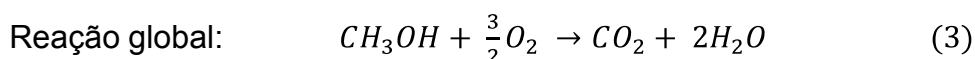
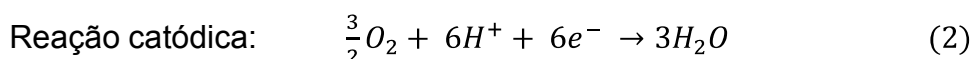
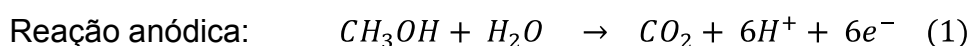
Uma PEMFC consiste em um conjunto membrana-eletrodos, designado como MEA (do inglês, Membrane Electrode Assembly) aonde a membrana é um eletrólito polimérico intercalado as camadas catalíticas dos eletrodos anodo e catodo. A PEMFC tem utilizado geralmente membrana Nafion[®] como eletrólito, e eletrodos de

difusão de gás, formado por uma camada catalítica de platina ou ligas de Pt com outros metais suportados em carbono (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000; LEE, 2000). Um fluxo de H_2 passa pela camada catalítica do anodo e sofre oxidação gerando prótons e elétrons. Enquanto os prótons são conduzidos através da membrana para o outro lado da célula (em direção ao catodo), elétrons fluem pelo circuito externo, gerando trabalho útil e após retornarem pelo circuito externo reagem com o O_2 e os prótons, formando água como produto.

1.3 Células a combustível de metanol direto

Nas ultimas décadas, esforços significativos tem sido dedicados para o desenvolvimento de células a combustível que possam utilizar combustíveis líquidos (SHENGZHOU, YE, LIN, 2010; LIU et al 2006; KIM et al. 2010). Entre estes, o combustível que tem apresentados melhores resultados e com inúmeros estudos visando viabilizar seu emprego direto em automóveis e outros equipamentos é o metanol.

Células a combustível de metanol direto com membrana trocadora de prótons (DMFC) que operam a baixas temperaturas (de 25° a $100^\circ C$) (SALGADO, GONZÁLEZ, 2003), são alimentadas por metanol líquido ou em vapor, e apresentam as seguintes reações:



O potencial termodinâmico para a reação da célula de metanol é de 1,21 V vs. SHE, comparável ao da célula de hidrogênio (1,23 V vs. SHE), porém a reação de

oxidação do metanol envolve 6 elétrons (Eq. 1), e a do hidrogênio 2 elétrons, evidenciando maior complexidade cinética na reação de oxidação de metanol, principalmente se o mecanismo associado envolver a formação de espécies intermediárias adsorvidas como o CO, que possui forte interação com a superfície, requerendo sobrepotenciais mais elevados para que ocorra a oxidação completa do álcool (KOPER, 2009; FERREIRA et al. 2010).

Algumas dificuldades são conhecidas pela baixa performance dos catalisadores no que se refere a promoção da oxidação completa do metanol a CO_2 em potenciais mais baixo possível. A utilização do metanol nas células a combustível enfrenta dificuldades na prática, pois a reação apresenta problemas cinéticos ainda não solucionados (IWASITA, 2003; MÜLLER et al; 2003, LAMY et al, 2001). Outros estudos (IWASITA,1990; XIA et al, 1996; HAMNETT, 1999) revelam que a reação pode seguir diferentes caminhos, e o que tem recebido mais atenção é o que produz monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) como intermediário e dióxido de carbono (CO_2) como produto final, conforme pode ser visualizado na Figura 1.1.

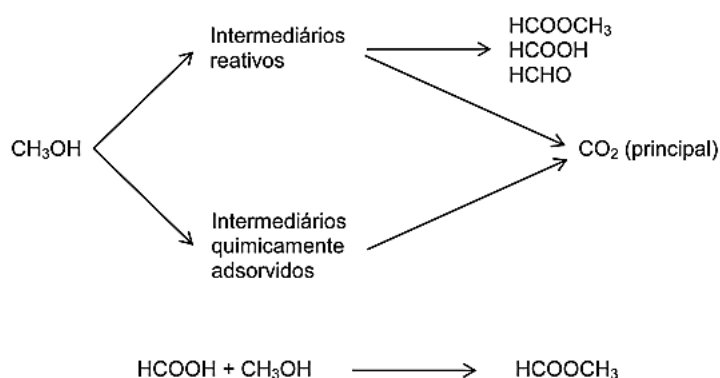


Figura 1.1 – Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do metanol.

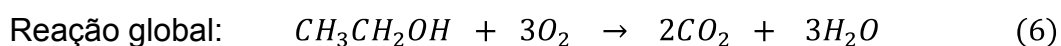
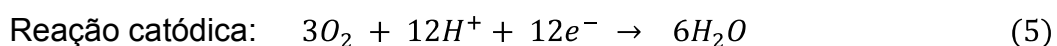
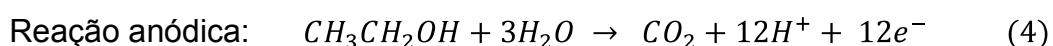
Os intermediários reativos estão fracamente adsorvidos enquanto os intermediários quimicamente adsorvidos estão fortemente ligados à superfície. O

principal produto da oxidação é o CO_2 que pode ser gerado tanto de intermediários reativos, que são oxidados em potenciais mais baixos, como de intermediários quimicamente adsorvidos que requerem potenciais mais elevados para que ocorra a oxidação completa. Da reação entre ácido fórmico e metanol pode ser formado o metilformiato, e o ácido fórmico pode ser formado através dos intermediários reativos e do formaldeído (BEDEN, LAMY, 1992). Estas reações demonstram a complexidade da oxidação do metanol.

1.4 Células a combustível de etanol direto

Assim como as células de metanol direto, também se tem estudado células a combustível de etanol direto (direct ethanol fuel cell - DEFC). A completa oxidação do etanol é mais difícil, pois além da possibilidade de formação de CO como intermediário adsorvido, envolve a quebra de ligações C-C (NETO et al. 2007; ZHOU et al. 2005; SPINACÉ et al. 2004 b; LI et al. 2011).

Embora já venha sendo investigada por mais de 20 anos (ZHOU et al. 2005; LAMY et al. 2002), o estado da arte das DEFC ainda não satisfaz completamente as necessidades exigidas. As barreiras principais no desenvolvimento das DEFC também envolvem a cinética lenta da reação anódica, o envenenamento dos catalisadores por formação de intermediários fortemente adsorvidos (ZHOU et al. 2005). As reações envolvidas numa célula DEFC são apresentadas a seguir:



Além do rompimento da ligação C-C, a Eq. 4 mostra que são liberados 12 elétrons na oxidação completa de etanol. Posteriormente á quebra das ligações, ocorre a formação de CO intermediário durante a adsorção do etanol em sítios do catalisador, sendo necessário uma remoção oxidativa (ZHOU et al. 2005; DELIME, L-EGE, LAMY, BELGSIR, 2001; LAMY et al. 2002).

O rompimento da ligação C-C fundamental para oxidação completa da molécula CO_2 ainda dificulta a oxidação completa do etanol. Pesquisas feitas com técnicas eletroquímicas e espectroscópicas mostram que além do dióxido de carbono são produzidos acetaldeído e ácido acético variando de acordo com a concentração de etanol (SNELL e KEENAN, 1981; IWASITA et al, 1989; IWASITA et al, 1994; SCHMIEMANN et al 1995). Estudos de oxidação do etanol sobre platina, através de espectroscopia de massas e infravermelho, mostram que este álcool é adsorvido principalmente de forma dissociativa, nas espécies CO e COH, e que somente uma pequena parte do adsorbato mantém a ligação C-C intacta favorecendo a formação de acetaldeído durante a oxidação (BITTINS-CATTANEO, 1988). A Figura 1.2 ilustra o esquema da oxidação do etanol e seus possíveis produtos intermediários.

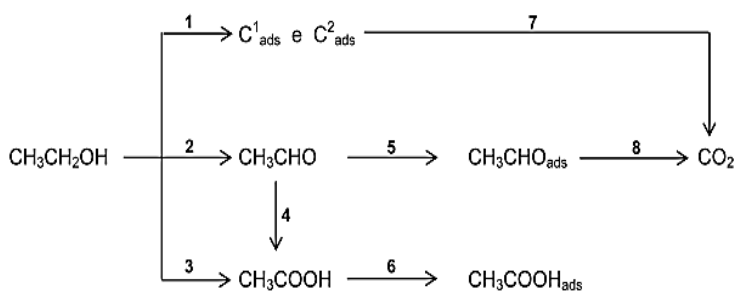


Figura 1.2 – Esquema ilustrativo de possíveis rotas reacionais da oxidação eletroquímica do etanol.

A formação de produtos (CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH) é confirmada por medidas cromatográficas e espectro – eletroquímicas (SHIN et al, 1996; IWASITA, 1994), sendo que a rota de formação do CO_2 deve passar pela formação de intermediários adsorvidos (XIA, 1997; SCHMIEMANN e BALTRUSCHAT, 1995) representados por C_{ads}^1 e C_{ads}^2 , para adsorbatos do etanol com 1 e 2 átomos de carbono, respectivamente. A etapa 5, que representa a adsorção do CH_3CHO , formado na etapa 2, é proposta com base no fato de que experimentos eletroquímicos confirmam sua adsorção sobre Pt. Os resultados de FTIR *in situ* mostram também a formação de CO_2 e CH_3COOH durante a eletrooxidação de CH_3CHO dissolvido em meio ácido. Evidentemente, a sequência de etapas 5 e 8 só deve ocorrer, em alguma extensão apreciável, em baixas concentrações de etanol, devido à competição com as etapas 1 e 7. A adsorção de CH_3COOH (etapa 6) foi proposta por SHIN et al (1996) com base nos resultados de FTIR *in situ*.

Apesar dos avanços na elucidação do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol, muitos aspectos relativos ao mecanismo geral apresentado na Figura 1.2 ainda necessitam de maior investigação. A formação de CH_3COOH , por exemplo, ainda é motivo de controvérsia se a etapa predominante é a oxidação direta (etapa 3) ou via uma reação consecutiva, sendo o CH_3CHO um intermediário, conforme as etapas 2 e 4. A natureza e a relação quantitativa das espécies adsorvidas também é um tema polêmico. Existem estudos que concluem pela predominância de espécies adsorvidas que preservam a ligação C–C do etanol intacta (SHIN et al 1996; McNICOL, 1981) (maior quantidade de espécies C_{ads}^2). Já outros trabalhos, concluem que os adsorbatos, predominantemente, devem conter apenas um átomo de carbono (BITTINS-CATTANEO, 1988; GOOTZEN et al 1996) (maior quantidade de espécies C_{ads}^1 , principalmente o CO_{ads}). Isto, de certa forma,

reflete a complexidade das etapas reacionais envolvidas durante a eletrooxidação do etanol.

Estas exigências fazem a eletrooxidação de etanol mais complexa que a de metanol e impõe a necessidade de busca por catalisadores mais ativos e seletivos.

1.5 Desenvolvimento de catalisadores

Nos últimos anos, diversos materiais de eletrodo têm sido avaliados como catalisadores em meio ácido, especialmente ligas contendo platina, que muitas vezes têm sido citadas na literatura especializada como as melhores opções para promover as reações de eletrooxidação de metanol e de etanol e por apresentarem a estabilidade requerida para aplicações práticas.

Neto et al (2007) alcançaram estabilidade na oxidação de metanol utilizando ligas PtSn 50:50. Em meio etanólico, Zhou et al (2005) utilizou a mesma liga e obteve boa atividade catalítica. Por outro lado, Li et al (2011) utilizando o método de preparo por micro emulsão variou a composição de Pt e Sn alcançando melhor resultado na proporção 3:1.

LIU et al. (2007) pesquisaram a preparação e caracterização de nanopartículas de Pt, PtSnO₂ e PtRu suportadas em carbono para as células a combustível de metanol direto. As nanopartículas foram preparadas através de um processo de poliol aquecido por microondas. Carbono Vulcan XC-72 foi selecionado como catalisador de suporte para as partículas de Pt, PtSnO₂ e PtRu, e os catalisadores foram caracterizados por MET, DXR e XPS. Os autores observaram em seus resultados através da análise de XPS que a maior parte dos átomos de Pt, Sn e Ru nas nanopartículas foram Pt (0), Sn (IV) e Ru (0). Testes preliminares em célula a combustível unitária de metanol direto (DMFC) indicaram que o catalisador

de PtSnO_2 apresentou o melhor comportamento catalítico entre os três catalisadores. O desempenho da célula foi baseado nas características das medidas de corrente de voltagem e na impedância de espectroscopia em célula unitária de combustível.

O catalisador PtMo/C foi estudado por NETO, LINARDI e GONZALEZ (2003) para a oxidação de metanol, mas não obteve-se resultados satisfatórios para o início do processo de eletrooxidação, todavia, o catalisador mostrou-se muito tolerante a espécies adsorvidas formadas durante o processo. Além disso, estudos com a liga PtMoO/C por OLIVEIRA, PROFETI e OLIVI (2005) confirmaram a alta tolerância da liga contendo Mo ao intermediário CO adsorvido nos sítios do catalisador Pt.

OLIVEIRA, A. et al. (2000) estudaram a eletrooxidação do metanol sobre ligas Pt:Mo dispersas em carbono, preparadas por um método próprio e suas análises foram por EDX, as quais segundo os autores confirmaram que a redução simultânea dos sais precursores de Pt e Mo levam à presença destes metais nas composições nominais inicialmente calculadas. Ainda segundo os autores, a adição do Mo sobre a platina causa um aumento na corrente de oxidação, mas não produz efeito catalítico para oxidação do metanol. Concluíram que o primeiro estágio da análise de espectroscopia de massa diferencial aplicada para este tipo de catalisador mostrou a formação de CO_2 , ácido fórmico e metil formados em potenciais que coincidem com o aumento da corrente de oxidação eletroquímica.

SANTIAGO et al. (2003) por sua vez, estudaram a tolerância ao CO em eletrocatalisadores de PtMo/C preparados pelo método do ácido fórmico. Os eletrocatalisadores foram avaliados quanto à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustível com eletrólito polimérico. Uma atividade eletrocatalítica muito alta foi observada para um anodo formado por PtMo/C (60:40) e alimentada com H_2 contendo 100 ppm de CO, o qual apresentou uma perda de

potencial de 100 mV a 1 A cm^{-2} comparado com o hidrogênio puro. Em todos os casos foi observado um ganho na atividade eletrocatalítica comparado ao eletrodo padrão de Pt/C. Os resultados mostraram que a tolerância ao CO é alcançada não apenas pelas reações eletroquímicas na superfície, mas também por uma reação química nos sítios Mo(IV), o qual reduz a concentração de CO nos canais do eletrodo de difusão a gás.

Assim sendo, o presente trabalho busca combinar a alta eficiência do catalisador a base de Pt contendo Sn e adicionar a alta tolerância do Mo a CO adsorvido, de modo a resultar um catalisador eficiente para a eletrooxidação de álcoois.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as atividades catalíticas de catalisadores ternários $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1$ suportados sobre carbono Vulcan XC-72 para as reações de eletrooxidação de metanol e etanol em meio ácido.

2.2 Objetivos específicos

1) Sintetizar os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1$ suportados sobre carbono Vulcan XC – 72 pelo método de redução de álcool;

2) Investigar o perfil voltamétrico dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ em soluções aquosas ácidas com a técnica de voltametria cíclica;

3) avaliar as propriedades dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ em soluções aquosas ácidas na presença metanol ou de etanol por meio de curvas de polarização de estado estacionário e cronoamperometria.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sais precursores

Cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dihidratado, Merck[®], molibdato de sódio dihidratado ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ISO FAR[®], iodeto de potássio (KI), ISO FAR[®] e ácido hexacloroplatinico(IV) hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), SIGMA-ALDRICH[®].

Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura proveniente do sistema de purificação de água, Human UP 900, 18.3 M Ω .Cm.

3.2 Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e posteriormente purificada num sistema Human UP 900 e utilizando reagentes de grau analítico.

Para o preparo das soluções eletrolíticas foram utilizados ácido sulfúrico 96%, Merck[®], metanol 99,8% Merck[®] e etanol 99,9% Merck[®].

3.3 Pré-tratamento do Carbono Vulcan XC – 72

1,0 g de carbono Vulcan XC-72 (Cabot, Billerica - MA, EUA) foi colocado em um balão de destilação contendo 250,0 mL de solução HNO_3 5,0 mol L⁻¹. A mistura foi colocada em refluxo por 5 horas sob uma temperatura de aproximadamente 80°C. Desligado o refluxo, a mistura foi filtrada e lavada com água até que o filtrado ficasse com o pH próximo ao da água utilizada. Finalizada esta etapa, o carbono foi transferido para uma placa de Petri e colocado numa estufa por aproximadamente

24 horas. Depois de seco, o carbono foi pulverizado e estocado num frasco de vidro âmbar.

3.4 Sínteses dos eletrocatalisadores

Os catalisadores à base de platina, estanho, e molibdênio suportados em carbono (com 20% em peso do metal) foram preparados em etapa única (co-redução de mistura de íons), na presença de carbono Vulcan XC-72, utilizando etileno glicol (75% v/v) em água como solvente e agente redutor (NETO et al. 2007; SPINACÉ, et al. 2004 b; SPINACÉ et al. 2003; SPINACÉ, LINARDI, NETO, 2005). As sínteses foram realizadas de forma que se pudesse obter catalisadores onde o conteúdo de Pt em % atômica variasse entre 60 e 80% e os outros metais (Sn e Mo) entre 10 e 20%, obtendo-se os catalisadores listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composições dos catalisadores à base de Pt, Sn e Mo

Catalisador	Composição em percentual atômico (%)		
	Pt	Sn	Mo
Pt ₆ Sn ₂ Mo ₂	60	20	20
Pt ₇ Sn _{1,5} Mo _{1,5}	70	15	15
Pt ₈ Sn ₁ Mo ₁	80	10	10

Num balão de destilação de 3 bocas foram adicionados 25 mL de água, 75 mL de etileno glicol (99,5% Merck®), 160,0 mg de carbono Vulcan XC-72 e alíquotas de soluções de Pt, Sn e Mo formando uma suspensão. Esta suspensão resultante é aquecida em refluxo sob uma temperatura de 80°C por duas horas

Após a filtragem e lavagem com água ultrapurificada, os catalisadores sintetizados foram colocados numa estufa a uma temperatura próxima a 80°C por cerca de 24 horas e, posteriormente, pulverizado e estocado em tubo Ependorf®.

3.5 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada em vidro Pyrex® contendo um compartimento principal (destinado aos eletrodos de trabalho e auxiliar) interligado ao compartimento do eletrodo de referência um capilar do tipo Luggin, como ilustrado na Fig 3.1.

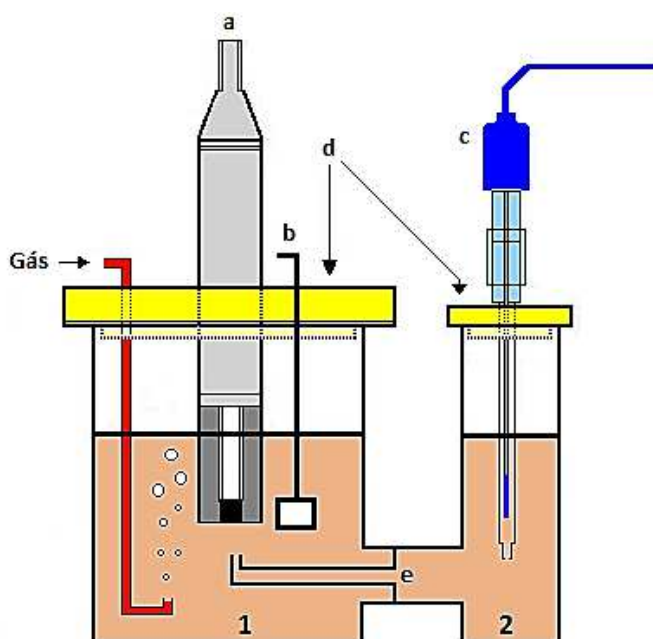


Figura 3.1 – Ilustração da célula eletroquímica de 2 compartimentos empregada nas medidas eletroquímicas dos catalisadores : a – eletrodo de carbono vítreo, b – eletrodo auxiliar, c – eletrodo de referência, d – tampas de Teflon®, e – capilar de Luggin.

3.6 Eletrodos

Os eletrodos de referência e auxiliar utilizados foram um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito de suporte, e uma placa de platina.

O substrato do eletrodo de trabalho utilizado foi um cilindro de carbono vítreo moldado com resina epóxi, de modo expor uma área geométrica circular de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$. A superfície do carbono vítreo era inicialmente polida com lixas de carbetto de silício, com granulações 600, 1200 e 2000 e posteriormente com suspensões aquosas de alumina $1,0 \text{ }\mu\text{m}$, $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. Entre as mudanças das lixas e das suspensões, o eletrodo era imerso em água e sônico por cerca de 10 minutos para remoções de partículas dos materiais de polimento possivelmente impregnadas na superfície.

3.7 Suspensão do catalisador

Para o preparo da suspensão do catalisador procedeu-se primeiramente a pesagem de 5 mg do pó catalisado em um frasco âmbar de aproximadamente 5 mL de capacidade total. Ao frasco foi adicionado 1,4 mL de água deionizada, 1,0 mL de metanol e 0,1 mL de uma solução 5% em Nafion[®]. Para homogeneização da solução, o frasco foi então levado ao banho ultrasônico Ultracleaner UNIQUE[®] por 30 minutos, até que a suspensão se tornasse homogênea. A solução homogeneizada foi preservada em geladeira até o momento de ser utilizada para deposição na superfície do eletrodo de trabalho. Antes de cada modificação da superfície do eletrodo de trabalho, a solução era novamente homogeneizada em banho ultrasônico.

3.8 Preparação do eletrodo de trabalho

A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo para a preparação do eletrodo de trabalho foi realizada adicionando-se 20 μL da suspensão do catalisador a ser testado. Posteriormente, o eletrodo era colocado em um dessecador ligado a uma bomba de vácuo por 5 minutos, após findar o tempo a bomba era desligada e o eletrodo de trabalho mantido sob vácuo até evaporação do solvente.

3.9 Medidas eletroquímicas

As medidas voltamétricas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato Autolab modelo 302N conectado a um microcomputador por meio do software GPES.

Os voltamogramas foram registrados entre o potencial inicial de 300 mV e final de 800 mV, a uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV s^{-1} , em soluções H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente, previamente desaeradas com gás N_2 por um mínimo de 15 minutos.

As curvas de polarização foram registradas em soluções H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo metanol ou etanol 0,5 mol L^{-1} , potencial inicial de 100 mV e final de 800 mV, degrau de potencial de 50 mV, potencial de repouso 75 mV, e tempo máximo de intervalo de 30 s, a temperatura ambiente.. E, os cronoamperogramas foram obtidos sob um potencial aplicado de 600 mV vs. ERH por 1800 s, com potencial de repouso 50 mV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltametria cíclica com eletrocatalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK

A Figura 4.1 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK na região de potenciais entre 50 mV a 800 mV, registrados em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , com uma velocidade de varredura do potencial de 50 mV s^{-1} . Entre 50 e 300 mV, o catalisador Pt/C mostra de forma bem mais acentuada, em contraste com o eletrodo Pt/C-ETEK, a presença dos picos característicos a processos de adsorção e dessorção de hidrogênio nos sítios de platina.

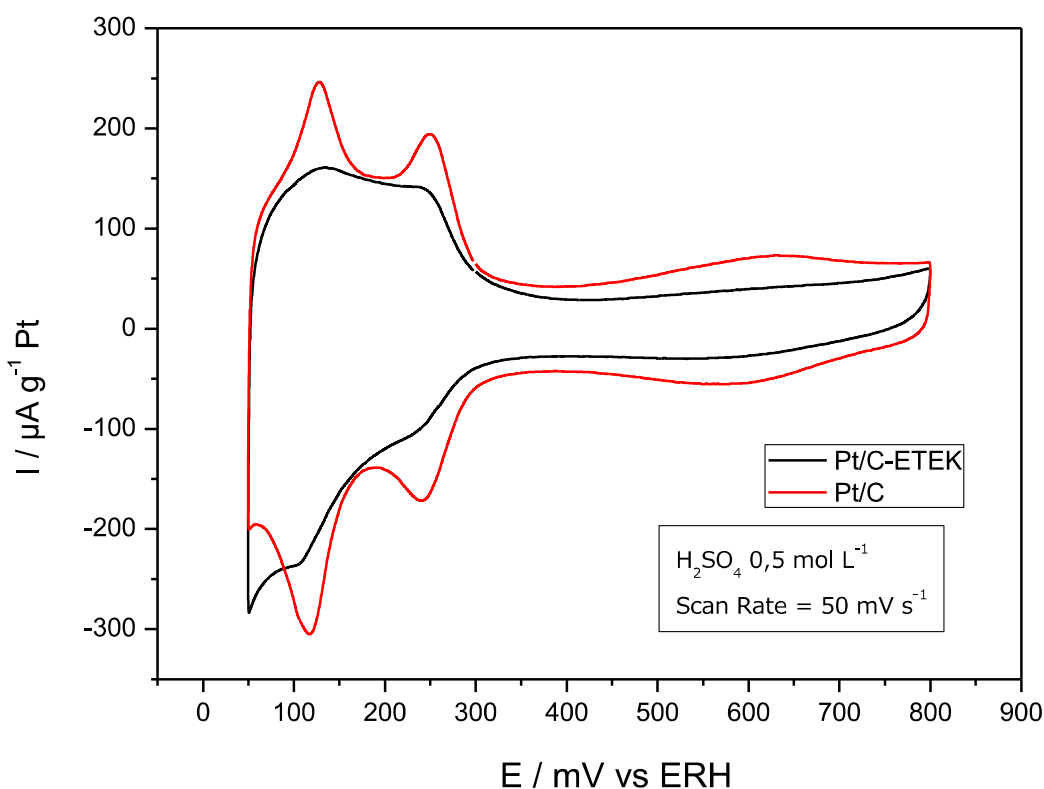


Figura 4.1 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com N_2 . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.2 Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK

As curvas de polarização de estado estacionário para a oxidação de metanol sobre os eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ são mostradas na Figura 4.2. O potencial inicial da reação de eletrooxidação do metanol foi observado em aproximadamente em 550 mV sobre ambos catalisadores. Polarizações dos eletrodos em potenciais mais positivos mostraram valores de corrente um pouco maiores sobre o eletrodo Pt/C. De qualquer modo estes resultados mostraram que o método de redução por álcool utilizado no presente trabalho é um método eficiente para a preparação de catalisadores para aplicações em células a combustível.

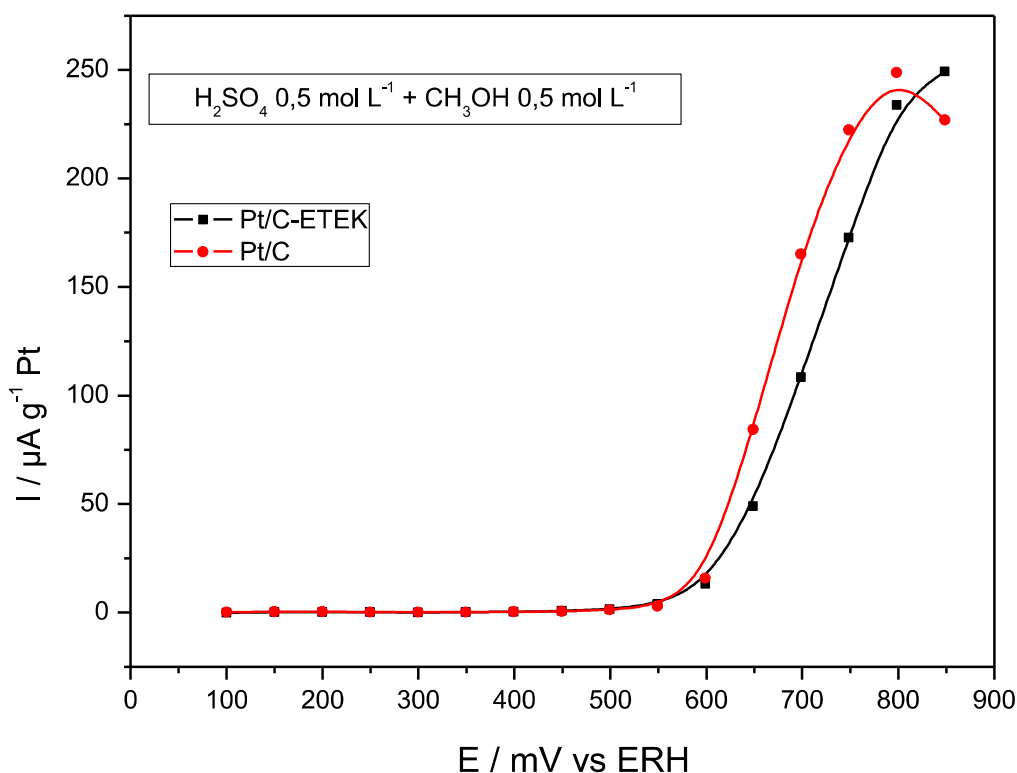


Figura 4.2 - Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK para a oxidação de metanol em solução em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.3 Cronoamperometria da eletrooxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK

A Figura 4.3 mostra os cronoamperogramas obtidos para a oxidação de metanol com os eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK, sob um potencial constante de 600 mV, em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à temperatura ambiente. Comparando as atividades entre os eletrodos, foi possível observar comportamentos parecidos dos catalisadores, em concordância com os resultados das curvas de polarização de estado estacionário.

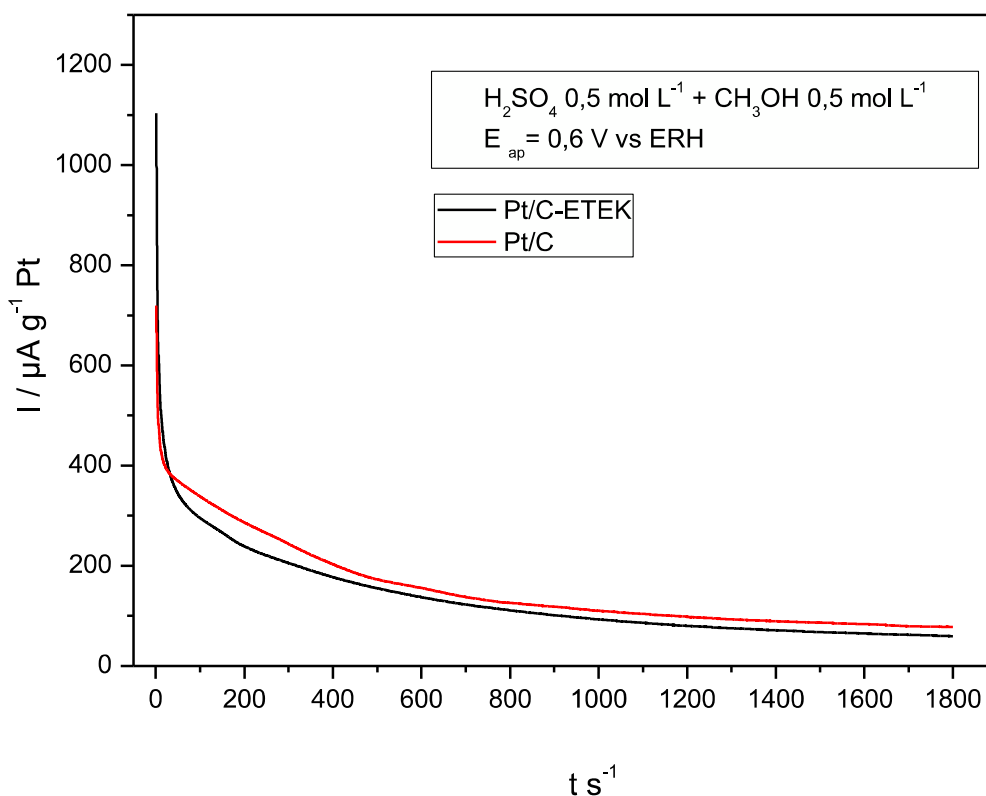


Figura 4.3 - Cronoamperogramas dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.4 Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK

Para a eletrooxidação de etanol, as curvas de polarização de estado estacionário registrados sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK são apresentados na Figura 4.4. Assim como observado para a oxidação do metanol, os resultados mostraram comportamentos eletrocatalíticos semelhantes entre o catalisador sintetizado Pt/C e o comercial Pt/C-ETEK. Além disso, o início da eletrooxidação do etanol inicia-se em torno de 450 mV, ou seja, cerca de 100 mV menos positivo que o valor registrado para o metanol.

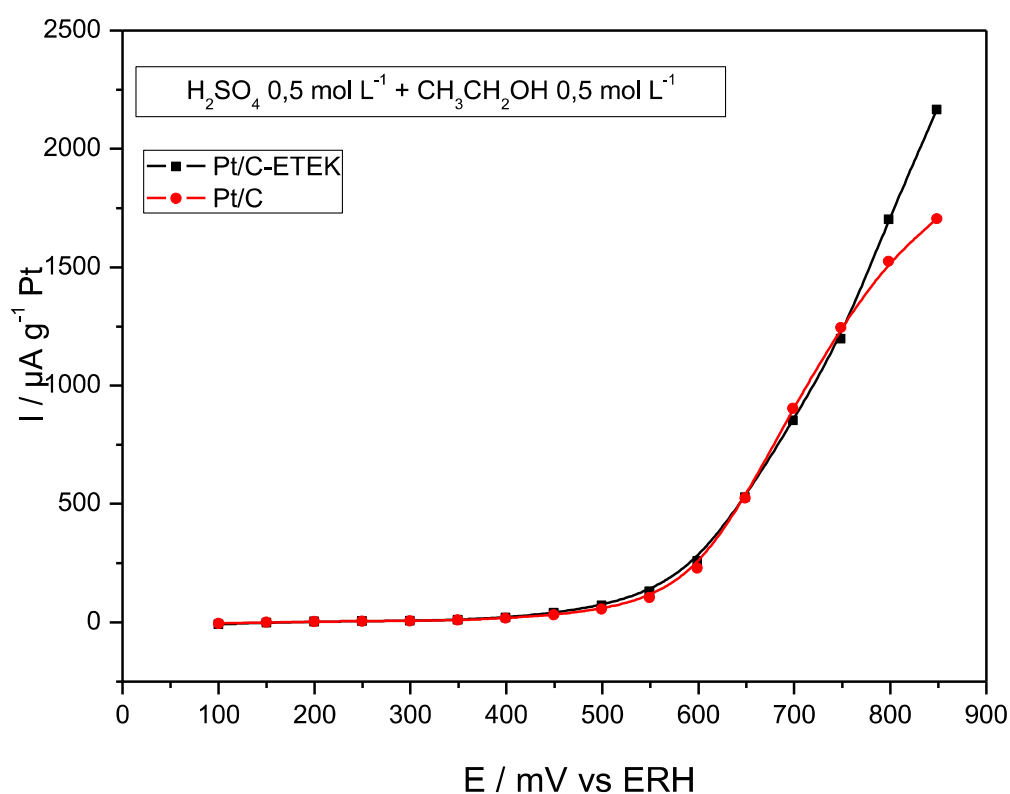


Figura 4.4 - Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK para a oxidação de etanol em solução em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.

4.5 Cronoamperometria da eletrooxidação de etanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK

Os cronoamperogramas da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK, sob um potencial fixo de 600 mV, em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (Figura 4.5) também mostraram comportamentos bastante parecidos, confirmando a eficiência do método utilizado neste trabalho para a síntese de catalisadores dispersos sobre o carbono Vulcan XC-72.

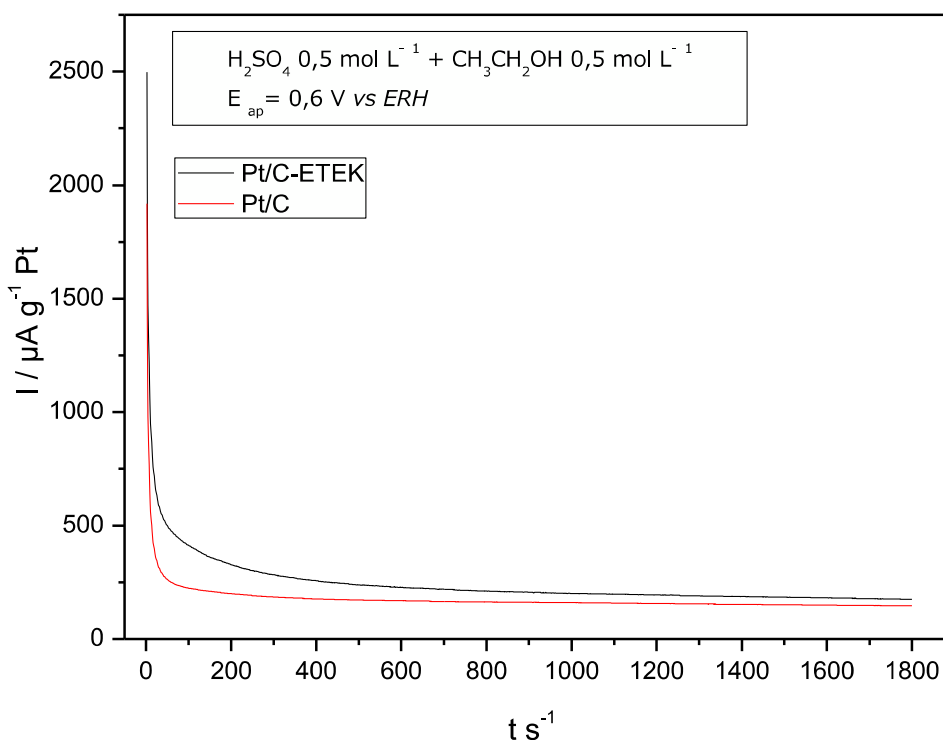


Figura 4.5 - Cronoamperogramas dos eletrodos Pt/C e Pt/C-ETEK registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.

4.6 Voltametria cíclica dos catalisadores a base de PtSnMo/C

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores à base de Pt contendo Sn e Mo em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com N_2 , registrados a uma velocidade de

varredura do potencial de 50 mV s^{-1} e na temperatura ambiente são apresentados na Figura 4.6. Podemos observar que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio não é bem definida quando comparadas com a do catalisador Pt/C (Figura 4.1). De acordo com SALGADO e GONZÁLEZ (2003), por se tratar de um material policristalino e formado por partículas de diversos tamanhos suportados em carbono, não se pode esperar picos bem resolvidos. Também pode ser notado um pequeno pico na região de 350 mV a 520 mV, sobre o eletrodo o $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, muito provavelmente relacionado com processos de oxidação e redução de óxidos de molibdênio, como discutido com base na literatura a seguir.

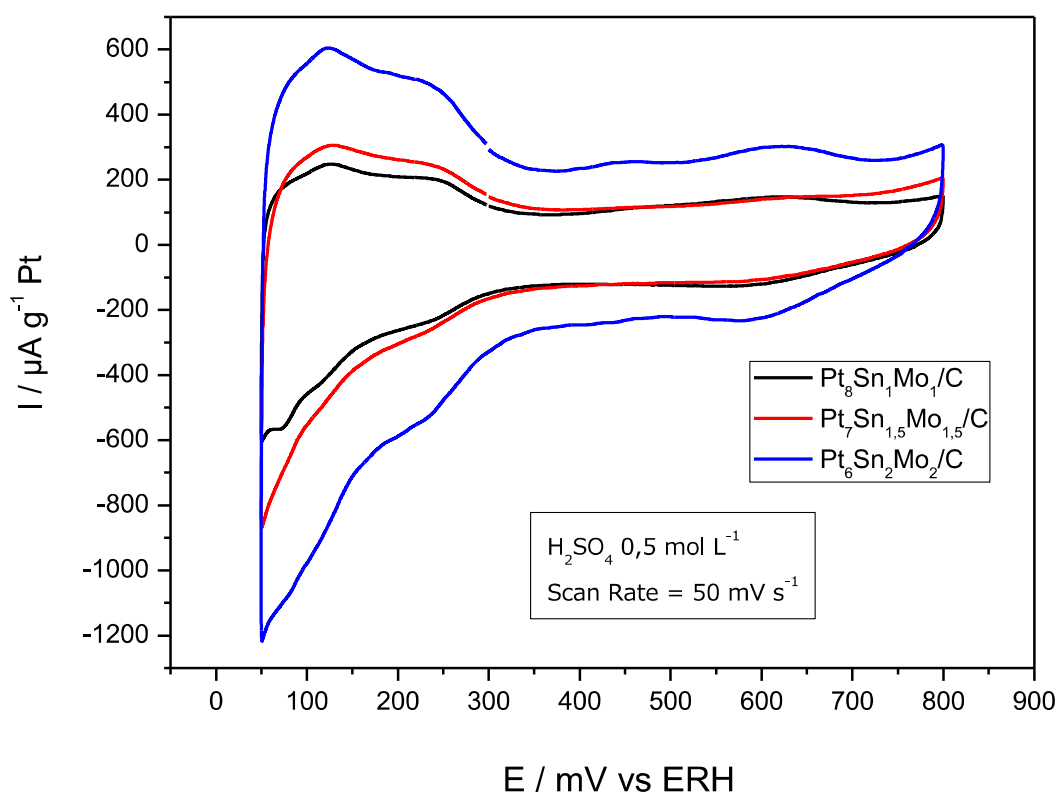


Figura 4.6 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com N_2 . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

OLIVEIRA, PROFETI e OLIVI (2005) realizaram estudos de voltametria cíclica com catalisadores binários PtSn/C e PtMo/C e comparando com o voltamograma de

seus respectivos óxidos, concluíram que o óxido de estanho não apresenta, enquanto o óxido de molibdênio apresenta um pico característico.

LEE, MURTHY e MANTHIRAM (2011) estudaram o efeito da adição de Mo a ligas de PtSn e concluíram que o catalisador PtSn não apresenta picos na região 350 a 520 mV, mas a medida que a quantidade de Mo foi aumentada o aparecimento de pico foi notado, bem como um aumento na área eletroquimicamente ativa.

LIM et al. (2009) e LEE, JEON e WOO (2009) também mostram que os voltamogramas cíclicos de ligas policristalina contendo Mo são bem complexos, e somente uma atribuição qualitativa de picos de oxi-redução entre Pt e Mo é possível. Desta forma, um pico observado em 450 mV na varredura anódica em 400 mV na varredura catódica foram atribuídos à transformações de oxidação e redução de Mo.

GRGUR et al (1997, 1998) realizaram estudos comparando eletroquimicamente ligas contendo PtMo e Mo, sugeriram que o Mo está na forma oxidada em toda a faixa de potencial aplicada, passando da forma Mo^{3+} para a Mo^{6+} à medida que ocorre um aumento no potencial.

4.7 Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores PtSnMo/C

No intuito de se avaliar as atividades eletrocatalíticas dos catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ para a eletrooxidação de metanol, foram obtidas curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol em solução em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo CH_3OH 0,5 mol L^{-1} , e são mostradas na Figura 4.7. Nota-se que o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ foi o que apresentou melhor atividade, com maiores correntes para potenciais mais positivos que 400 mV,

seguido do catalisador $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e, em seguida, do $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$. Considerando que a faixa de potencial utilizada em aplicações tecnológicas varia de 400 a 600 mV (NETO, LINARDI e GONZÁLEZ, 2003), podemos concluir que o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ foi o que atingiu os melhores resultados para a oxidação do metanol.

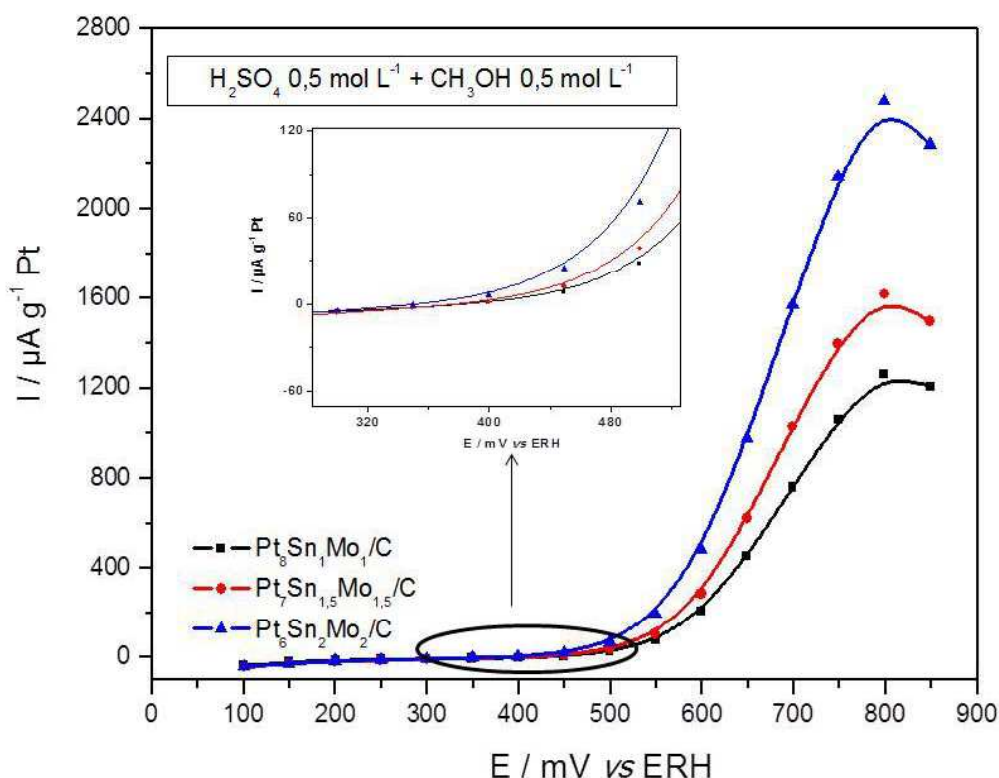


Figura 4.7 - Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ para a oxidação de metanol em solução em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

OLIVEIRA, PROFETI e OLIVI (2005) estudaram a oxidação do metanol sobre ligas binárias PtSnO_z/C e PtMo_z/C , preparadas com etileno glicol e ácido cítrico como agentes redutores, observaram o início da oxidação próximo a 400 mV para $\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_z/\text{C}$ e 550 mV para PtMoO_z/C . Potenciais acima 500 mV foram reportados por LIM et al. (2009) sobre catalisadores com diferentes proporções de Pt e Sn preparados por redução com borohidreto e posterior tratamento hidrotérmico. Além

disso, NETO, LINARDI e GONZÁLEZ (2003) utilizaram catalisadores a base de PtMo/C em diferentes proporções preparados pelo método do ácido fórmico e obtiveram valores de potencial próximos a 550 mV. Portanto, podemos inferir que a atividade eletrocatalítica do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, que apresentou um potencial de aproximadamente 450 mV para o início da eletrooxidação de metanol, é superior quando comparados a dos catalisadores binários PtSn e PtMo.

KANG et al (2010) estudaram a oxidação do metanol sobre catalisadores $\text{Pt}_5\text{Ru}_4\text{Mo}/\text{C}$ e $\text{Pt}_5\text{Ru}_4\text{Sn}/\text{C}$ e obtiveram valores iniciais de corrente do primeiro próximo a 500 mV e do segundo acima de 550 mV respectivamente. Ambos registrados em solução 1 mol/L^{-1} de CH_3OH , valores estes que estão acima dos registrados sobre o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ em solução $0,5 \text{ mol/L}^{-1}$ de CH_3OH . Entretanto, as atividades eletrocatalíticas de catalisadores $\text{Pt}_4\text{Ru}_3\text{Mo}_3/\text{C}$ e $\text{Pt}_5\text{Ru}_3\text{Mo}_2/\text{C}$ preparados por LEE, JEON e WOO (2009) onde ambos iniciam a eletrooxidação do metanol em potenciais superiores a 500 mV, não foram superiores a do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ que inicia por próximo a 450 mV.

Assim, a superioridade nos catalisadores PtSnMo/C para a oxidação de metanol em soluções ácidas pode estar relacionada com a adição de um terceiro metal numa liga catalítica à base de platina.

4.8 Cronoamperometria da eletrooxidação de metanol sobre os catalisadores PtSnMo/C

As curvas cronoamperométricas (Figura 4.8) da oxidação de metanol registradas sobre os catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, sob um potencial fixo de 600 mV, em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mostram um melhor desempenho do $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, seguido pelo desempenho do $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$. Estes

resultados estão concordantes com obtidos com as curvas de polarização de estado estacionário, que também demonstraram a superioridade do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ para promover a oxidação de metanol em soluções aquosas ácidas.

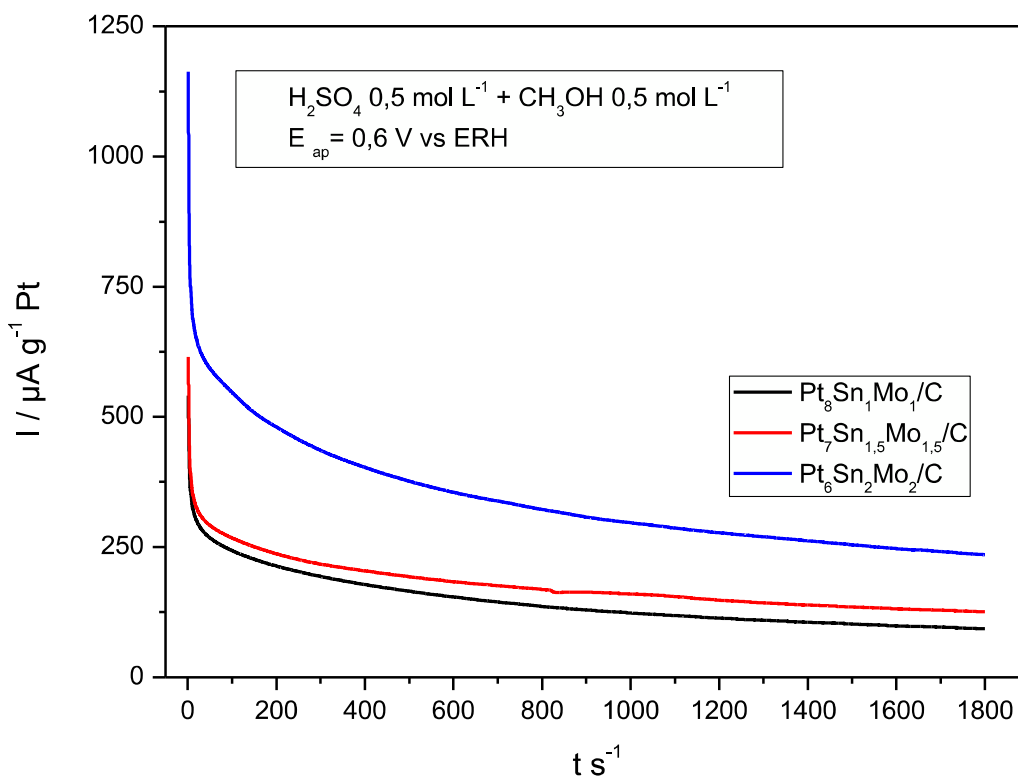


Figura 4.8 - Cronoamperogramas dos eletrodos $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo CH_3OH 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.

Comparado a eficiência dos catalisadores de PtSnMo/C com outros a base de PtRuFe/C e PtRuMo/C (LEE, JEON e WOO, 2009), podemos perceber a superioridade do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ em relação as taxas de corrente. Pois o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ se estabilizou em correntes maiores que os anteriormente citados. No trabalho de BARRANCO e PIERNA (2008), aonde foi observada a adição de (NiNb), Sn e Ru a Pt para eletrooxidação de CH_3OH 0,1 mol/ L^{-1} em HClO_4 0,1 mol/ L^{-1} não superou o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ em relação ao valor máximo de corrente e tempo de estabilização, sintetizado neste trabalho. Assim, ficou evidente

que o eletrocatalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ obtém estabilização de corrente em maiores potências em relação aos acima citados.

4.9 Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores PtSnMo/C

A eletrooxidação de etanol em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ inicia-se em potenciais próximos a 300 mV (Figura 4.9). Acima deste valor, podemos observar que a atividade eletrocatalítica do $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ é superior, com magnitudes de corrente cerca de três vezes superior, para um dado valor de potencial, aos registrados pelo catalisador que apresentou menor atividade, o $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$.

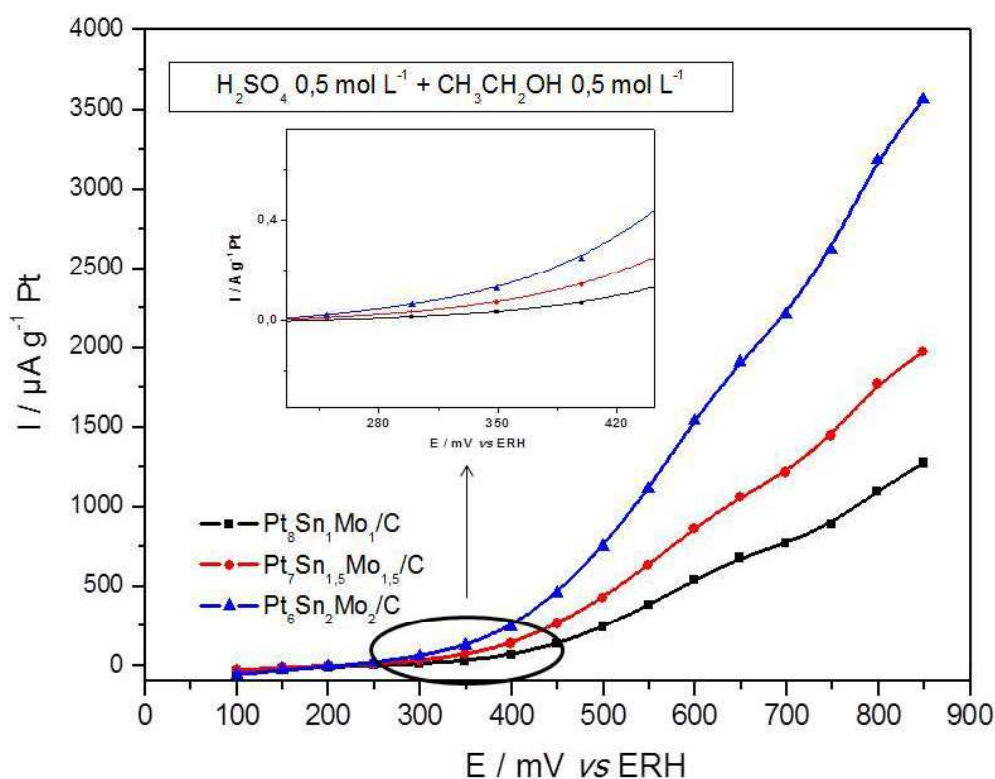


Figura 4.9 - Curvas de polarização de estado estacionários dos catalisadores $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_{1,5}\text{Mo}_{1,5}/\text{C}$ e $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ para a oxidação de etanol em solução em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

ZHOU et al. (2005) estudaram a oxidação de etanol $1,0 \text{ mol/L}^{-1}$ sobre catalisadores PtSn/C e observaram o início do processo em potenciais menores que 200 mV, contudo os valores das correntes máximas atingidas são menores as registradas no presente trabalho. Recentemente, catalisadores PtSnMo/C também foram estudados por LEE, MURTHY e MANTHIRAM (2011), que mantiveram constante a proporção de Pt e Sn, variando somente a razão atômica do conteúdo de Mo entre 0,4 e 0,6. O início do potencial de oxidação foi localizado próximo a 300 mV sobre o catalisador mais ativo com um conteúdo de Mo de 40%. Este valor de potencial inicial é bem próximo ao registrado sobre o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ (~300 mV), que em contraste também apresenta um conteúdo menor de Mo (20%) na sua composição, o dobro da concentração de metanol ($1,0 \text{ mol/L}^{-1}$) e temperatura de operação da célula superior ao utilizado no presente estudo.

4.10 Cronoamperometria da eletrooxidação de etanol sobre os catalisadores PtSnMo/C

A Figura 4.10 apresenta a comparação dos cronoamperogramas de oxidação de etanol registrados a um potencial fixo 600 mV dos catalisadores PtSnMo/C estudados. O catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ foi que apresentou maior valor de corrente no período de tempo testado (1800 s). Através da comparação entre os catalisadores podemos notar que a atividade de eletrooxidação do etanol decresce com o aumento da carga de platina. O valor de corrente do $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ mostra valores de correntes mais altos, confirmando um melhor desempenho.

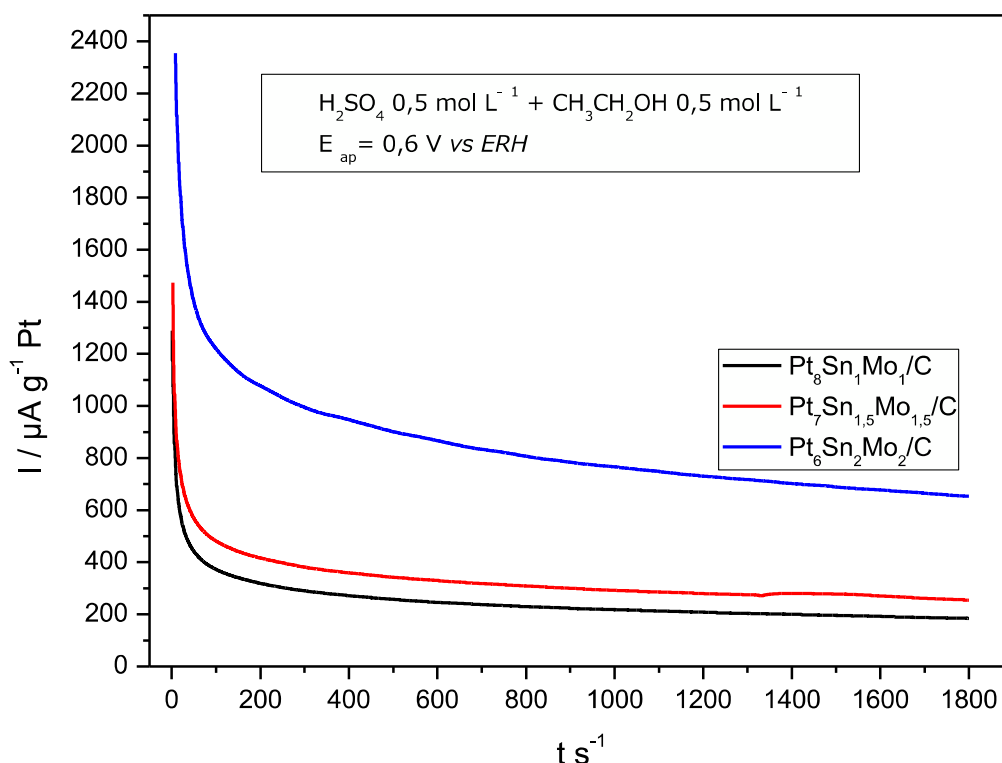


Figura 4.10 - Cronoamperogramas dos eletrodos Pt₈Sn₁Mo₁/C, Pt₇Sn_{1,5}Mo_{1,5}/C e Pt₆Sn₂Mo₂/C, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹. Temperatura ambiente.

SPINACÉ, LINARDI, NETO (2005;) estudaram a eletrooxidação de etanol 1,0 mol/L⁻¹ sobre ligas PtSn/C e PtSnNi/C em potenciais de 400 e 500 mV e obtiveram a estabilização da corrente. Em outros estudos (WANG, YIN, LIN, 2007), desta vez com nanopartículas de PtRuMo/C, onde a estabilização da corrente acontece por volta de 6 mA. De acordo com a literatura (LI et al. 2011; VIEGER et al. 2004, JIANG et al. 2005), a adição de Sn a Pt aumenta satisfatoriamente a atividade catalítica para oxidação do etanol, uma vez que Sn e seus óxidos aumentam a oferta de espécies com oxigênio para remoção de oxidativos intermediários, como o CO, produzidos durante a eletrooxidação do etanol.

4.11 Comparação entre os voltamogramas cíclicos dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK

A Figura 4.11 mostra a comparação dos voltamogramas cíclicos dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK e indica uma área eletroquimicamente ativa muito maior para o eletrodo $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$.

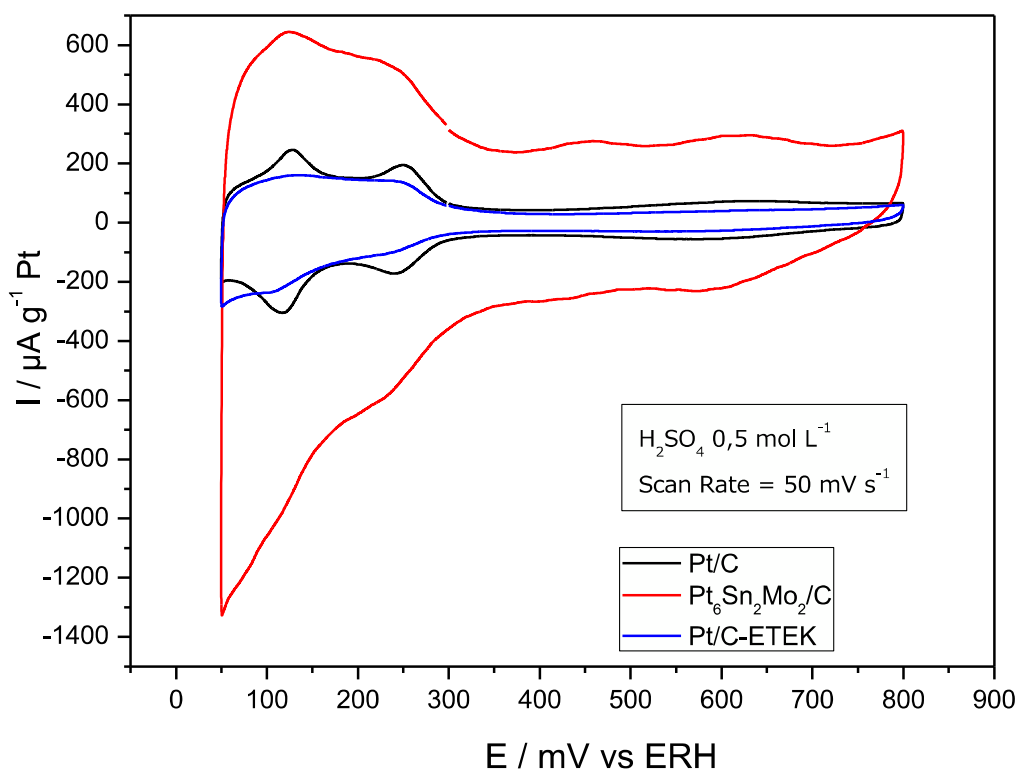


Figura 4.11 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK em solução H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ saturada com N_2 . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.12 Comparação das curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de metanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK

A Figura 4.12 mostra uma comparação entre curvas de polarização para a oxidação de metanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt -ETEK e Pt/C em uma solução H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ contendo CH_3OH 0,5 mol L⁻¹. Podemos observar que a

reação de oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ iniciou em torno de 400 mV e sobre os catalisadores Pt/C e $\text{Pt}/\text{C-ETEK}$ em torno de 500 mV, demonstrando a melhor atividade catalítica do catalisador ternário para a eletrooxidação de metanol em meio ácido.

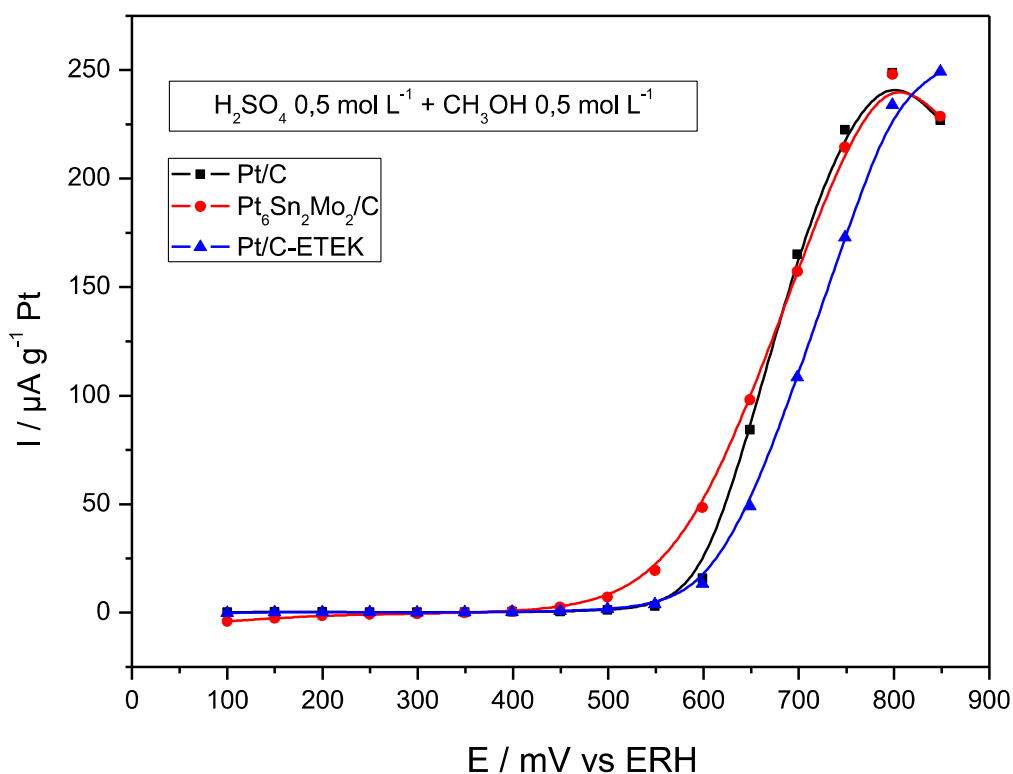


Figura 4.12 – Comparação das curvas de polarização dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt-ETEK para a oxidação de metanol em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.13 Comparação entre os cronoamperogramas da oxidação de metanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e $\text{Pt}/\text{C-ETEK}$

A Figura 4.13 mostra uma comparação entre os cronoamperogramas da oxidação de metanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e $\text{Pt}/\text{C-ETEK}$ em uma solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sob um potencial fixo de 600 mV. As maiores correntes registradas sobre o catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$

confirma o seu melhor desempenho em relação ao Pt/C e Pt/C-ETEK, como já mencionado por meio das curvas de polarização de estado estacionário (Figura 4.12).

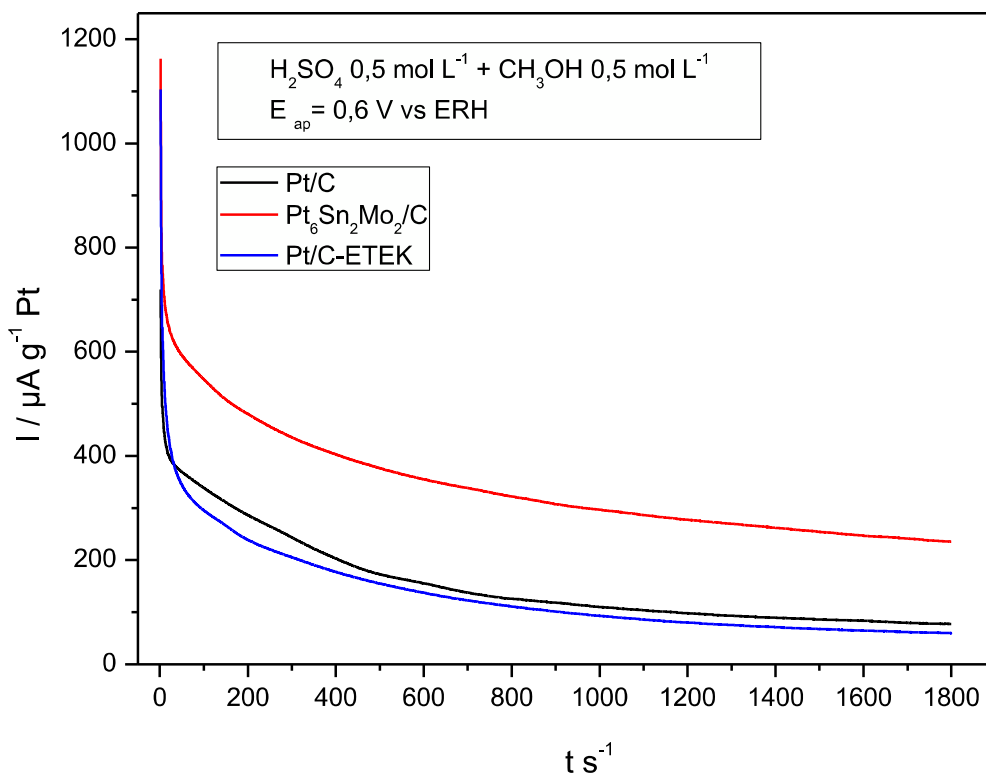


Figura 4.13 - Cronoamperogramas dos eletrodos Pt₆Sn₂Mo₂/C, Pt/C e Pt/C-ETEK, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ contendo CH_3OH 0,5 mol L⁻¹. Temperatura ambiente.

4.14 Comparação das curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt₆Sn₂Mo₂/C, Pt/C e Pt/C-ETEK

Uma comparação entre as curvas de polarização de estado estacionário registradas sobre os catalisadores Pt₆Sn₂Mo₂/C, Pt/C e Pt/C-ETEK em solução H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L⁻¹ é mostrada na Figura 4.14. Podemos observar que o início da eletrooxidação de etanol sobre o catalisador Pt₆Sn₂Mo₂/C inicia-se em potenciais próximos a 250 mV, enquanto que sobre Pt/C e

Pt/C-ETEK as correntes iniciais passam a ser observadas somente em potenciais mais positivos que cerca de 450 mV. A superioridade da atividade eletrocatalítica do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ torna-se ainda mais evidente no potencial de interesse prático para aplicações em DAFC (~600 mV), onde magnitude de corrente bem maiores podem ser observadas.

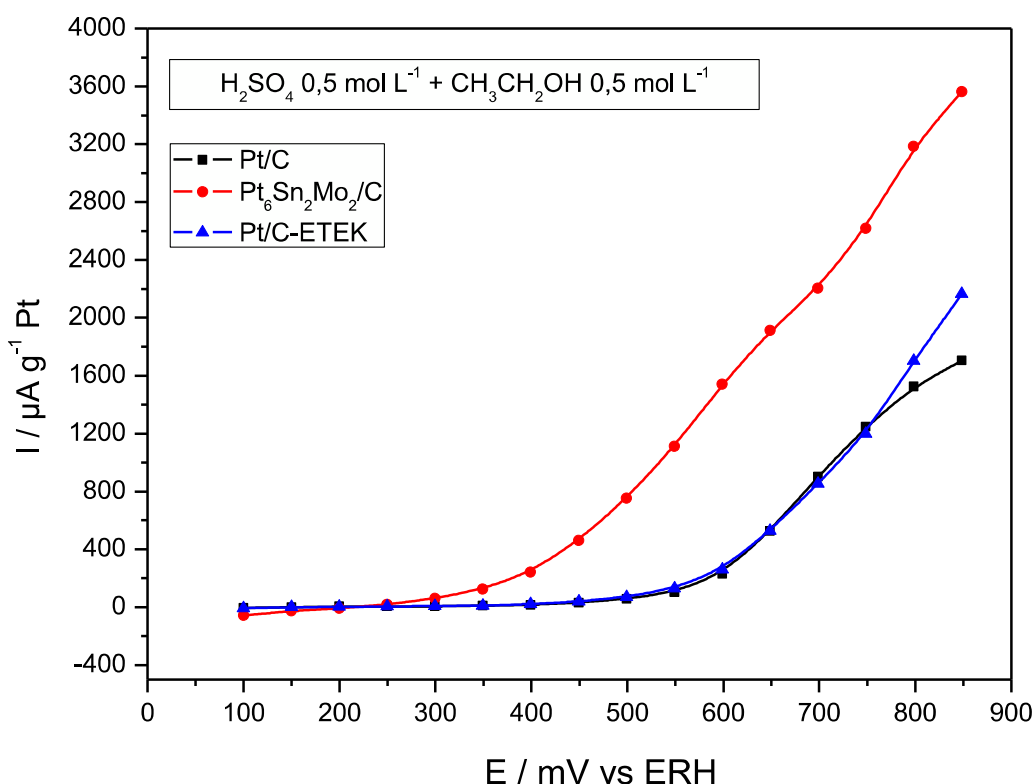


Figura 4.14 – Comparação das curvas de polarização dos catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt-ETEK para a oxidação de metanol em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.15 Comparação entre os cronoamperogramas da oxidação de etanol sobre os catalisadores $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C-ETEK

A atividade eletrocatalítica superior do catalisador $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$ em relação a Pt/C e Pt/C-ETEK para a oxidação de etanol em soluções ácidas ficou também evidenciada por meio da comparação entre os cronoamperogramas registrados sob

um potencial fixo de 600 mV, como mostrado na Figura 4.15, pela corrente estacionária bem maior registrada sobre $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$.

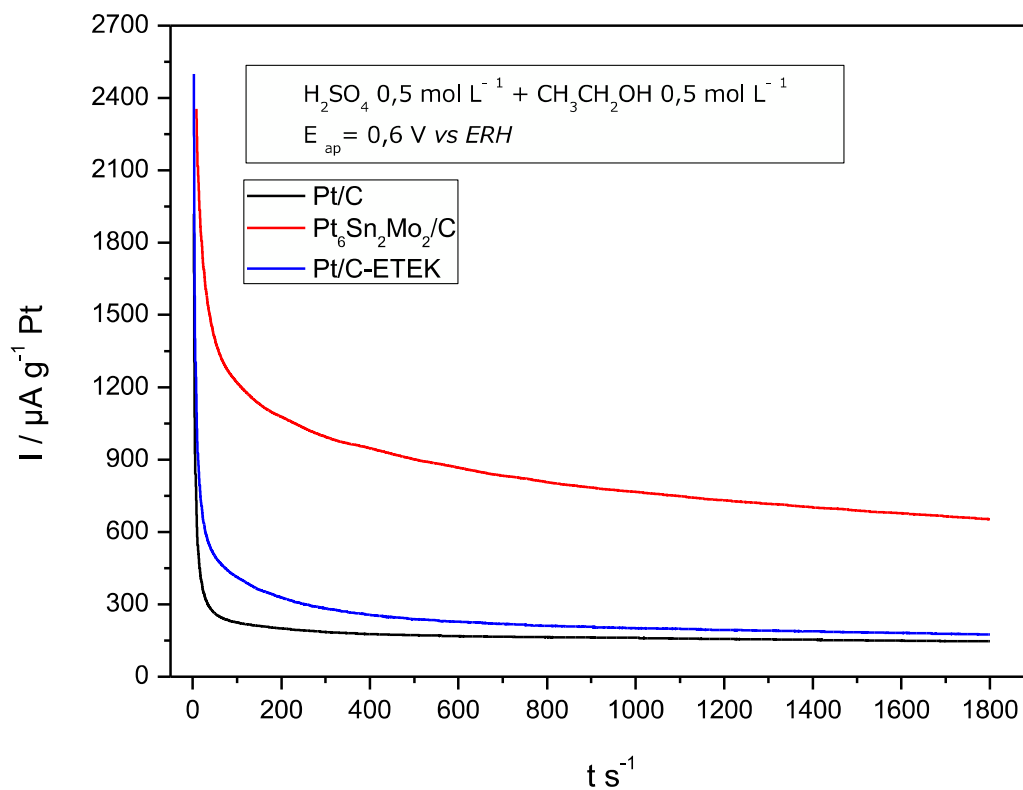


Figura 4.15 - Cronoamperogramas dos eletrodos $\text{Pt}_6\text{Sn}_2\text{Mo}_2/\text{C}$, Pt/C e Pt/C -ETEK, registrados sob um potencial de 600 mV em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Temperatura ambiente.

5 CONCLUSÕES

As reações de oxidação de metanol e de etanol foram estudadas em meio ácido sobre os catalisadores Pt/C, Pt₈Sn₁Mo₁/C, Pt₇Sn_{1,5}Mo_{1,5}/C e Pt₆Sn₂Mo₂/C preparados pelo método de redução por álcool, assim como sobre o catalisador comercial Pt/C-ETEK.

O comportamento eletroquímico do catalisador Pt/C frente as reações de oxidação dos álcoois estudados foi muito próximo ao do catalisador comercial Pt/C-ETEK, indicando que o método de redução por álcool utilizado no presente trabalho é adequado para a preparação de catalisadores a serem utilizados em DAFC.

As curvas de polarização de estado estacionário da eletrooxidação de metanol em soluções H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ mostraram que a reação sobre os catalisadores Pt/C e Pt/C-ETEK inicia-se em potenciais próximos a 500 mV vs. ERH, enquanto que em torno de 400 mV sobre os catalisadores PtSnMo. Experimentos similares realizados em soluções contendo etanol indicaram um potencial próximo a 400 mV para o início da eletrooxidação de etanol sobre Pt/C e Pt/C-ETEK, enquanto que cerca de 200 mV menos positivo sobre os catalisadores PtSnMo. Estes resultados foram confirmados comparando-se os cronoamperogramas registrados sob um potencial fixo de 600 mV vs. ERH, durante 1800 s, que também mostraram um desempenho superior do catalisador Pt₆Sn₂Mo₂/C dentre todos os catalisadores estudados, tanto para a eletrooxidação de metanol quanto de etanol.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar técnicas que permitam a identificação dos produtos formados durante as reações de oxidação dos alcoóis, tais como: FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) ou DEMS (Diferencial electrochemical mass spectroscopy);

Comparar as razões atômicas nominais com as reais, através de análises por EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy);

Estudar a composição da superfície dos catalisadores e os estados de oxidação das espécies superficiais, por meio da técnica de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

Realizar testes em células a combustível alimentadas diretamente com os alcoóis (etanol e metanol) sobre os melhores eletrocatalisadores para verificar a estabilidade e a atividade em função do tempo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties **Applied Catalysis B: Environmental**, v.74, p.337-350, 2007.
- BARRANCO, J.; PIERNA, A. R. On the enhancement of methanol and CO electro-oxidation by amorphous(NiNb)PtSnRu alloys versus bifunctional PtRu and PtSn alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.5153-5155, 2008.
- BEDEN, B.; LAMY, C. Electro-oxidation of small organic molecules. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, Plenum Press, 1992, v.22, p.97.
- BITTINS-CATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid solution. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft Physikalische Chemie**, v.92, p.1210-1218, 1988.
- BONIFÁCIO, R.N.; LINARDI, M.; CUENCA, R. Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. **Química Nova**, v.34, p.96-100, 2011
- CHEN, S.; YE, F.; LIN, W. Effect of operating conditions on the performance of a direct methanol fuel cell with PtRuMo/CNTs as anode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.8225-8233, 2010.
- CHU,Y-Y.; WANG, Z-B.; GU, D-M.; YIN, G-P. Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v.195, p.1799-1804, 2010.
- DELIME, F.; L-EGER, J-M.; LAMY, C. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: Half-cell study **Journal Applied Electrochemistry**, v.29, p.1249-1254, 1999.
- FERREIRA, Henrique Augusto Rodrigues. **Catalisadores binários e ternários a base de Pt, Sn e Mo para aplicações em células a combustível**.2011.107 f.Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- GRGUR, B. N. MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode. **Journal Physical Chemistry B**, v.102, p.2494-2501, 1998.
- GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v.12, p.5076-5082, 1996.
- GRGUR, B. N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface. **Journal Physical Chemistry B**, v.101, 3910-3913, 1997.
- HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v.51, p.5981-6000, 2003.

HAMNETT, A. Mechanism of methanol electro-oxidation. In: WIECKOWSKI, A. Eds. **Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges**. New York, Marcel Dekker, p.843-882, 1999.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A. DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v.39, p.531-537, 1994.

IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A sniftir study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v.34, n.8, p.1073-1079, 1989.

IWASITA, T. Progress in the study of methanol oxidation by in situ, ex situ and on-line methods. In: GERISCHER, H.; TOBIAS, Ch. Eds. **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Weinheim, VHC, v.1, p.127-170, 1990.

IWASITA, T. Methanol and CO oxidation. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. Eds. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, **Technology, Applications**. Chichester, Wiley, v.2, p.603-624, 2003.

JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, p.365-372, 2011.

JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v.50, p.5384-5389, 2005.

KANG, D. K.; NOH, C. S.; KIM, N. H.; CHO, S. H.; SOHN, J. M.; KIM, T. J.; PARK, Y. K. Effect of transition metals (Ni, Sn and Mo) in Pt₅Ru₄M alloy ternary electrocatalysts on methanol electro-oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.16, p.385-389, 2010.

KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁ – C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.82, p.89-102, 2010.

KOPER, M. T. M.; LAI, S. C. S.; HERRERO, E. Em Fuel Cell Catalysis – A Surface Science Approach. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, cap. 6.

LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohol: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal Applied Electrochemistry**, v.31, p.799-809, 2001.

LAMY, C.; LÉGER, J-M.; SRINIVASAN, S. Direct methanol fuel cells: from a twentieth century electrochemist's dream to a twenty-first century emerging technology. In: BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. Eds. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, Plenum Press, 2001, v. 34, p. 53-118.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; Léger, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v.105, p.283-296, 2002.

LEE, Eungje Development of anode catalysts for direct alcohol fuel cells. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculty of the Graduate School of the University of Texas, Austin, Texas, 2010.

LEE, E.; MURTHY, A.; MANTHIRAN, A. Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt–Sn–Mo/C for direct. ethanol fuel cells **Electrochimica Acta**, v.56, p.1611-1618, 2011.

LEE, K. R.; JEON, M K.; WOO, S. I. Composition optimization of PtRuM/C (M = Fe and Mo) catalysts for methanol electro-oxidation via combinatorial method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, p.428-433, 2009.

LI, L.; HUANG, M.; LIU, J.; GUO, Y. Pt_xSn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v.196, p.1090-1096, 2011.

LIMA, Roberto Batista. **Estudo da eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu**. 99 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LIMA, A., COUNTANCEAU, C., LÉGER, J. M, LAMY, C. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, **Journal of applied. Electrochemistry**, v.31, p.379-386, 2001.

LIM, D-H.; CHOI, D-H.; LEE, W-D.; LEE, H-I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89, p.484-493, 2009.

LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal Power Sources**, v.155, p.95-110, 2006.

LIU, Z.; HONG, L.; WEI, S. T., Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO₂ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells, **Materials Chemistry and Physics**, v.105 p.222, 2007.

McNICOL, B.D. Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.118, p.71–87, 1981.

MÜLLER, J.; FRANK, G.; COLBOW, K.; WILKINSON, D. Transport/Kinetic limitations and efficiency losses. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. Eds. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. **Chinchester**, Wiley, v. 4, p. 847-855, 2003.

NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal Power Sources**, v.166, p.87-91, 2007.

NETO, A. O.; LINARD, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v.28, p.55-62 2003.

OLIVEIRA, M. B.; PROFETI, L. P. R.; OLIVI, P. Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x (M=Sn, Mo, Os or W) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v.7, p.703-709, 2005.

OLIVEIRA, A.N; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalytic Oxidation of Methanol: Study with Pt:Mo Dispersed Catalysts, **J. Braz. Chem. Soc.**, v.11, p.39, 2000.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v.28, p.77-85, 2003.

SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v.48, p.3527, 2003.

SCHMIEMANN, U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethane, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v.40, n.1, p.99-107, 1995.

SHIN, J.; TORNQUIST, W.J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C.S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v.364, p.122-130, 1996.

SHENGZHOU, C.; YE, F.; LIN, W. Effect of operating conditions on the performance of a direct methanol fuel cell with PtRuMo/CNTs as anode catalyst. **International Journal of Hydrogen energy**, v.35, p.8225-8233, 2010.

SILVA, J. C. M.; SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.99, p.265-271, 2010

SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v.7, p.365-369, 2005.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. F.; LINARDI, M.; GONZÁLEZ, E. R. Métodos de preparação de nano partículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial como eletrocatalizadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v.27, p.648-654, 2004.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v.137, p.17-23, 2004.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2 (2003).

SNELL, K.D.; KEENAN, A.G. Chloride inhibition of ethanol electrooxidation at platinum in aqueous acid solution. **Electrochimica Acta**, v.26, n.9, p.1339-1344, 1981.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v.28, p.664-669, 2005.

VIEGER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.563, p.81-89, 2004.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n.15, 2002.

WANG, Z-B.; YIN, G-P.; LIN, Y-G. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.170, p.242-250, 2007.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, p.538-546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M.; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, p.470-476, 2002

XIA, X.H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, v.41, p.711-718, 1996.

ZHIANI, M.; REZAEI, B.; JALILI, J. Methanol electro-oxidation on Pt/C modified by polyaniline nanofibers for DMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.9298-9305, 2010.

ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v.140, p.50-58, 2005.