

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DERACILDE SANTANA DA SILVA GRANJA

**Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de
Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo
método de redução por álcool.**

São Luís - MA
2013

DERACILDE SANTANA DA SILVA GRANJA

Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo método de redução por álcool.

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Isaide de Araujo Rodrigues

**São Luís - MA
2013**

Granja, Deracilde Santana da Silva.

Estudo da eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C, e PtIrSn/C preparados pelo método de redução por álcool / Deracilde Santana da Silva Granja – São Luís, 2013.

60 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador(a): Isaide de Araújo Rodrigues.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Etanol – catalisadores. 2. Eletro- oxidação. I. Título.

CDU 547.262

DERACILDE SANTANA DA SILVA GRANJA

**Estudo da Eletro-oxidação de Etanol sobre catalisadores
de Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C Preparados pelo
Método de Redução por álcool.**

Aprovada em: 19 / 02 / 2013

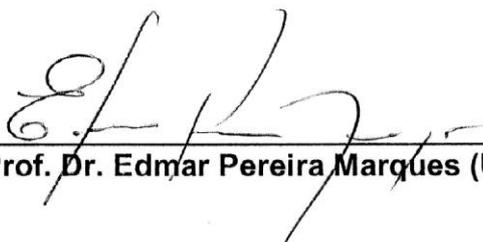
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Isaide de Araújo Rodrigues (Orientadora UFMA)



Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva (DQI/UFMS)



Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (UFMA)

A meu esposo Givanildo e meu filho Lucas Ariel, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, sendo meu refúgio e fortaleza, a quem eu dedico toda esta obra e agradeço pelo amor incondicional que me proporcionam.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter sido onipresente nos momentos difíceis, onisciente das minhas fragilidades e onipotente nas minhas realizações.

A professora Isaide de Araujo Rodrigues pela amizade, carinho e dedicação concedida durante a elaboração deste trabalho.

Ao professor Auro Atsushi Tanaka, pelo respeito, carinho e valiosos ensinamentos adquiridos no decorrer desta caminhada.

A meus pais, Lourival e Maria da Conceição, por terem me proporcionado a graça da vida, além do amor, carinho, dedicação, incentivo em todos os meus momentos. As minhas irmãs, Nilde, Nilce e Nilva, pela força e incentivo concedidos durante todo o curso.

Ao seu Gil e dona Marluce, pela dedicação a meu filho Lucas Ariel, nos momentos de luta e dedicação a este projeto.

A todos os meus colegas que fizeram parte da minha vida acadêmica, em especial, aos do LELQ, Quésia, Wanderson, Carol, Glaucia, Gliciane, Herbeth, Ana Luisa, Isaias, Jeovan, Bianca, Yausha, Jarlene, Pamella e Taylan. Agradeço de um modo especial, a Ubiranilson que me ajudou com os cálculos e as sínteses iniciais e a Helmara por sincera admiração e amizade, pela qual tenho muito respeito e carinho.

Ao Instituto de Química de Araraquara/UNESP e ao Instituto de Química de São Carlos/USP pela realização das análises de caracterização das nanopartículas.

À Universidade Federal do Maranhão, em especial ao Laboratório de Eletroquímica – (LELQ) e laboratório de Petróleo (LAPESC), por ter me recebido e me dado suporte para o meu crescimento científico.

Ao Programa de pós- graduação em química, ao CNPQ pela bolsa concedida durante todo o tempo de realização do trabalho, a FAPEMA e ao FINEP por auxílios prestados ao laboratório.

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

A - Ampere

CO_{ads} - Óxido de Carbono adsorvido

CFC- Cúbica de Face Centrada

CV - Carbono Vítreo

DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell

DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell

DEMS - Espectrometria de massas eletroquímica diferencial

DRX - Difração de Raios-X

EG - Etileno Glicol

ERH - Eletrodo de Referência de Hidrogênio

ECTDMS - Espectroscopia de massas de dessorção térmica eletroquímica

EDX - Energia Dispersiva de Raio-X

FTIRS - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ*

MEA - Membrane Electrode Assembly

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução “ Field emission electron gun”

PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Pt/C - Platina suportada

VC - Voltametria cíclica

V - Volt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível de etanol direto.....	16
Figura 2: Esquema da reação de eletro-oxidação de etanol.....	18
Figura 3: Célula utilizada para realização das medidas eletroquímicas.....	28
Figura 4: Esquema do preparo do eletrodo de trabalho	30
Figura 5: Voltamograma cíclico do carbono Vulcan XC-72 antes e após funcionalização com ácido nítrico HNO ₃ (5 mol L ⁻¹).....	36
Figura 6: Difractogramas dos eletrocatalisadores avaliados por DRX.....	38
Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores avaliados ..	43
Figura 8: MEV-FEG para os eletrocatalisadores Pt/C e PtIr/C	45
Figura 9: MEV-FEG para os eletrocatalisadores PtW/C e PtSn/C.....	45
Figura 10: MEV-FEG para o eletrocatalisador PtIrSn/C	45
Figura 11: Voltametria cíclica sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C Síntese, Pt ₈₀ Ir ₂₀ /C, Pt ₈₀ W ₂₀ /C, Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C, Pt ₆₀ Ir ₁₀ Sn ₃₀ /C, realizados em soluções aquosas H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ deaeradas com N ₂ . v = 10 mV/s	48
Figura 12: Varredura positiva dos VC's em soluções aquosas de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo EtOH 0,5 mol L ⁻¹ sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C, Pt ₈₀ Ir ₂₀ /C, Pt ₈₀ W ₂₀ /C, Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C, Pt ₆₀ Ir ₁₀ Sn ₃₀ /C, deaeradas com N ₂ . v = 10 mV/s.....	49
Figura 13: Curvas corrente vs. tempo para eletro-oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ EtOH em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ sobre os eletrodos de Pt/C 20% E-TEK, Pt/C, Pt ₈₀ Ir ₂₀ /C, Pt ₈₀ W ₂₀ /C, Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C, Pt ₆₀ Ir ₁₀ Sn ₃₀ /C em 0,4 V vs. ERH, deaeradas com N ₂	52
Figura 14: Curvas de polarização para os catalisadores avaliados. Com tempo de polarização de 10 minutos para cada potencial investigado	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Síntese dos eletrocatalisadores	27
Tabela 2: Avaliação da composição atômica por EDX.....	37
Tabela 3: Valores referentes às análises de DRX para os eletrocatalisadores avaliados.....	41
Tabela 4: Diâmetro das nanopartículas por MET.....	44
Tabela 5: Valores para reação de oxidação de etanol	50

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Tecnologias de célula a combustível	13
1.1.1 Células a combustível de etanol direto (DEFC)	15
1.2. A reação de eletro-oxidação de etanol	17
1.3. Eletrocatalisadores	179
1.4. Método de redução por álcool	20
1.5. O uso de Ir, W e Sn como eletrocatalisadores para a reação de oxidação de alcoóis	22
2. OBJETIVOS	25
2.1. Objetivo geral	25
2.2. Objetivos específicos	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1. Soluções e reagentes	26
3.2. Tratamento do carbono Vulcan XC-72	26
3.3. Síntese dos catalisadores	26
3.4. Eletrodos	277
3.5. Célula eletroquímica	28
3.5.1. Preparo do eletrodo de referência (ERH)	29
3.5.2. Pré-tratamento das superfícies dos eletrodos de carbono vítreo (CV)	29
3.5.3 Preparo da superfície do eletrodo de trabalho	29
3.6. Equipamentos	30
3.7. Limpeza das Vidrarias	30
3.8. Métodos de caracterização física e eletroquímica	30
3.8.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	31
3.8.2. Difração de raios-X (DRX)	31
3.8.3. Energia dispersiva de raios-X (EDX)	32
3.8.4. Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	33
3.8.5. Voltametria cíclica	343
3.8.6. Cronoamperometria	34
3.8.7. Curva de polarização	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Tratamento do carbono Vulcan XC-72	35
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS	36
4.2.1. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	36
4.2.2. Difração de Raios-X (DRX).....	37
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	42
4.2.4. Microscopia de varredura de alta resolução (MEV-FEG).....	444
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	46
4.3.1. Determinação da área eletroquimicamente ativa.....	46
4.3.2. Voltametria Cíclica	46
4.3.3. Voltametria cíclica para a eletro-oxidação de etanol.....	48
4.3.4. Cronoamperometria	501
4.3.5. Curvas de polarização.....	512
5. CONCLUSÃO	545
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

RESUMO

Eletrocatalisadores contendo platina, suportados em carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, foram sintetizados pelo método de redução por álcool e testados frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. Os materiais estudados foram Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, utilizando-se como padrão para comparação o catalisador comercial Pt/C 20% E-TEK. A caracterização física foi realizada utilizando técnicas de Energia dispersiva de raios-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de varredura de alta resolução por emissão de campo ("*Field emission electron gun*") (MEV-FEG). As análises de EDX mostraram que as composições teóricas para síntese são bem próximas dos valores experimentais. A partir dos resultados obtidos por difração de raios-X foi possível calcular o tamanho médio do cristalito e o parâmetro de rede das amostras estudadas. Todos os materiais apresentaram uma estrutura cristalina característica da estrutura cúbica de face centrada da platina com modificações do parâmetro de rede em função do metal adicionado. As análises de MET e MEV-FEG forneceram o tamanho de partícula bem como a distribuição e dispersão no suporte de carbono. Os resultados eletroquímicos frente a reação de oxidação de etanol mostraram que a adição de diferentes metais à platina aumentou a atividade catalítica dos eletrodos e dentre os materiais estudados o ternário mostrou melhor resposta nas condições analisadas.

Palavras-Chave: Eletro-oxidação, etanol, nanopartículas.

ABSTRACT

Electrocatalyst containing platinum supported on high surface area carbon Vulcan XC-72 were synthesized by the method of reduction by alcohol and tested in comparison of ethanol oxidation in acidic medium. The materials studied were Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C and Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, using as a standard for comparison the commercial catalyst Pt/C 20% E-TEK. Physical characterization was performed using techniques Energy dispersive X-ray (EDX), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and scanning electron microscopy for high-resolution field emission ("Field emission electron gun ") (SEM- FEG). The EDX analysis showed that the compositions theoretical synthesis are very close to the experimental values. From the results obtained by X-ray diffraction it was possible to calculate the average crystallite size and lattice parameter of the samples. All materials showed a crystalline structure characteristic of face centered cubic structure with platinum modifications of the lattice parameter as a function of added metal. Analysis of TEM and SEM-FEG provided the particle size and the distribution and dispersion in the carbon support. The results compared to electrochemical oxidation reaction of ethanol showed that the addition of different metals to platinum increased the catalytic activity of the electrodes and among the ternary materials studied showed best response under the conditions studied.

Keywords: Electrooxidation, ethanol, nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

A questão da sustentabilidade do meio ambiente tem sido um dos temas mais discutidos e estudados pelos meios acadêmicos. A explosão demográfica mundial associada ao modelo econômico capitalista tornou a degradação do meio ambiente não só uma questão ética, mas uma ameaça à qualidade de vida das pessoas (SARON, C. 2010). Estes fatores contribuíram para o descarte irregular no meio ambiente de substâncias ou produtos gerados durante a fabricação dos bens de consumo e no pós-consumo.

Diante dessas circunstâncias, as indústrias viram a necessidade de desenvolver processos que ofereçam conversão de energia mais eficiente e com a menor liberação de gases poluentes. A ideia principal para a minimização de riscos ao meio ambiente seria a produção de energia com um menor custo e menos poluição. Diversos processos já têm sido estudados para esta finalidade. Dentre estes, a célula a combustível tem sido foco de atenção por parte dos grupos de pesquisa mundiais. Esta tecnologia possui a propriedade de converter energia química em elétrica e térmica de forma direta, gerando para o meio ambiente vapor d'água e calor. Um tipo de célula a combustível que ganha destaque é a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que possui características versáteis apresentando-se viáveis, tanto para geração estacionária, quanto em aplicações portáteis e automotivas. (LINARDI, M. 2010).

1.1. Tecnologias de célula a combustível

A célula a combustível pode ser definida como um dispositivo que converte energia química em elétrica. É uma espécie de bateria que funciona em sistema contínuo através do processo de eletrólise de um combustível, geralmente, o hidrogênio. O hidrogênio pode ser obtido através de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa) e a partir da eletricidade, pela eletrólise da água, usando energia eólica, fotovoltaica, geotérmica, hidráulica e energia nuclear (LINARDI, M. 2010). Os recursos fósseis podem possuir uma mistura gasosa, cuja reação é chamada de gás de reforma e provém da transformação catalítica do gás natural ou metanol com vapor d'água. Estas reações exigem uma grande quantidade de energia. (FERNANDES, V.C. et al. 2012)

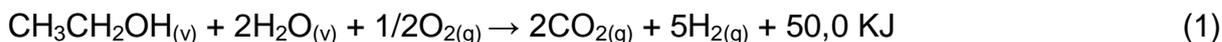
A tecnologia das células a combustível pode ser utilizada em diversas aplicações, como a geração de energia elétrica estacionária de potências moderadas (centenas de kW) e baixas (alguns kW); geração de energia elétrica para a propulsão de veículos como automóveis (70kW) e ônibus (250 kW) e a geração de energia elétrica portátil para o carregamento de baterias para celulares, laptops, etc. (LINARDI, M. 2010). A utilização de hidrogênio puro como combustível não é muito seguro, pois exige cuidados em sua armazenagem e manuseio nos cilindros de alta pressão. É necessário que o custo para a sua produção e comercialização seja diminuído, para que se possibilite o seu emprego em segmentos de transporte e a geração de energia elétrica. Sendo assim, tem-se optado pela utilização de rotas alternativas para a produção de hidrogênio, visto que o processo de eletrólise da água produz hidrogênio de elevada pureza, porém requer um alto custo nos eletrocatalisadores e na eletricidade. (FERNANDES, V.C. et al. 2012)

Para a aplicação da tecnologia das células a combustível do tipo PEMFC alguns desafios têm sido abordados como:

- Utilização de combustíveis alternativos geradores de hidrogênio, como os alcoóis.
- Utilizar membranas condutoras com baixa permeabilidade ao álcool;
- Desenvolvimento de células que operem a temperaturas superiores a 100°C para minimizar os efeitos com o envenenamento do catalisador Pt por CO ou utilizar catalisadores capazes de oxidar o combustível sem gerar subprodutos indesejáveis e comprometer sua eficiência.
- Aumentar a atividade catalítica de oxidação de H₂, provenientes de alcoóis e redução do O₂;
- Minimizar o custo de produção do conjunto ânodo/membrana/cátodo, denominado MEA (Membrane Electrode Assembly).

A utilização de etanol como fonte de H₂ tem sido bastante discutida devido às suas vantagens, tais como a menor toxidez em relação ao metanol, maior eficiência energética quando comparado ao hidrogênio obtido do metanol em célula a combustível em relação à queima direta do produto, viabilidade de distribuição desta matéria-prima no Brasil, etc. A obtenção do hidrogênio a partir do etanol é chamada reforma catalítica e pode acontecer por diferentes rotas, como: a reforma por oxidação parcial, que apresenta como vantagem o tempo rápido de resposta e reator mais compacto, e como desvantagem o risco de inflamabilidade; a reforma a

vapor, que apresenta como vantagem o alto rendimento do hidrogênio e como desvantagem o fato da reação ser altamente exotérmica; a reforma autotérmica, que apresenta como vantagem o alto rendimento e um ótimo balanço térmico como descrito na equação 1 (LINARDI, M. 2008).



Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam alcoóis diretamente como combustíveis (DAFC- Direct Alcohol Fuel Cell) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos. (S. GIDDEY et al. 2012).

1.1.1. Células a combustível de etanol direto (DEFC)

O metanol tem sido o álcool mais estudado para aplicação como combustível em células alimentadas diretamente com alcoóis devido à sua baixa complexidade molecular e também por apresentar os melhores resultados com o emprego de eletrocatalisadores de PtRu/C (N. TSIOUVARAS et al. 2010). No entanto, o uso de metanol apresenta alguns inconvenientes por tratar-se de um álcool tóxico, muito inflamável além de permear o eletrólito polimérico causando redução de desempenho da célula (fenômeno denominado de crossover) (N. TSIOUVARAS et al. 2010).

No caso do Brasil a utilização de etanol diretamente em células a combustível, é bastante importante, pois o etanol é produzido em grandes quantidades, sendo de fácil armazenamento e distribuição, possui uma menor tendência em inflamar quando comparado ao metanol, além da maior densidade teórica (aproximadamente $8,00 \text{ kW h kg}^{-1}$ contra $6,09 \text{ kW h kg}^{-1}$ do metanol) (V. AZATE e al. 2011). A reação completa de oxidação do etanol e redução de oxigênio resultando na formação de CO_2 e água (Equações 2-4) envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, com um potencial padrão igual a 1,145 V. Contudo, a eletro-oxidação incompleta leva à formação de muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação (N. NAKAGAWA et al.

2012). Apesar das vantagens do etanol, a sua oxidação na célula a combustível é lenta devido à dificuldade de quebra da ligação C–C (cerca de 347 kJ mol^{-1}). Outro fator negativo é a desativação ou envenenamento do catalisador pela formação de intermediários fortemente adsorvidos (N. NAKAGAWA et al. 2012).

O sistema de funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto pode ser representado pela Figura 1.

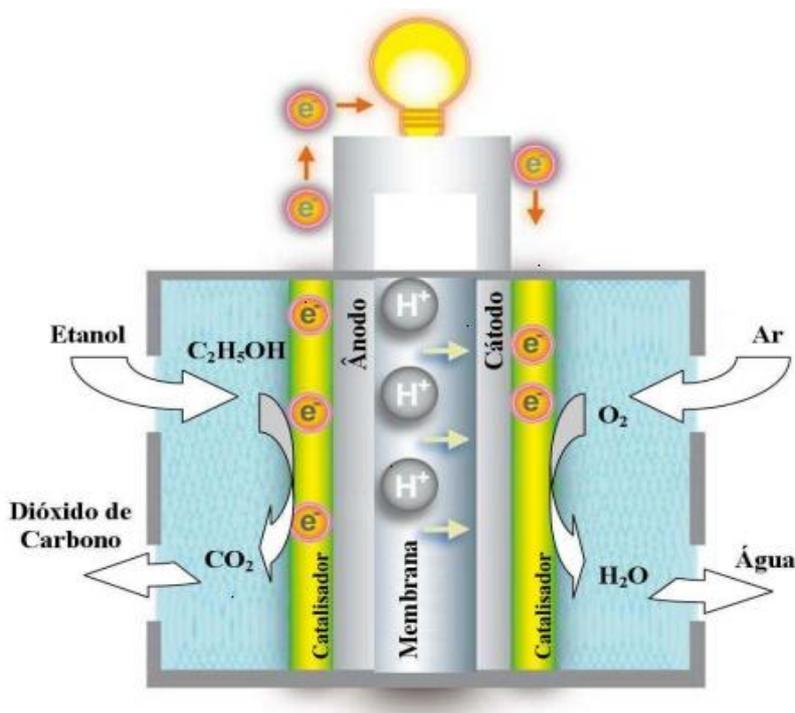
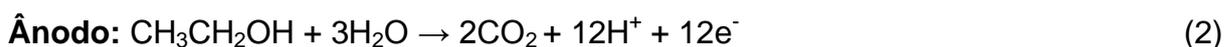


FIGURA 1: Esquema de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC). Fonte: adaptado (FERNANDES, V.C. et al. 2012)

O combustível é oxidado a CO_2 e libera prótons e elétrons no ânodo estes últimos são transportados por um circuito externo em direção ao cátodo segundo a reação:



A membrana catiônica será a responsável pelo transporte do próton até o eletrodo oposto, através do eletrólito. No cátodo, ocorre a reação de redução de oxigênio, com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo:



A importância deste processo reside na redução dos impactos ambientais, ocasionados pela minimização da emissão de gases poluentes, uma vez que a eficiência do processo é bem superior à combustão:



1.2. A reação de eletro-oxidação de etanol

O maior desafio para utilização de etanol em sistemas práticos é a busca por catalisadores que apresentem elevada eletroatividade frente à reação de oxidação do mesmo. Um combustível apropriado é aquele que apresenta uma oxidação completa para CO_2 , ou ainda um alto índice de conversão. Ao longo desses últimos anos, muitos estudos têm como seu principal objetivo a explicação de detalhes referentes ao mecanismo de eletro-oxidação do etanol (JUAN MA et al. 2011). Estudos realizados com o uso de técnicas como espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) (S. SUN et al. 2009), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* (FTIRS) (G.A. CAMARA et al. 2008) e espectroscopia de massas de dessorção térmica eletroquímica (ECTDMS) têm sido bastante utilizados, principalmente, no intuito de desvendar os intermediários adsorvidos no eletrodo e elucidar o mecanismo de reação de oxidação do etanol (R.M.S. RODRIGUES et al. 2011). Os principais produtos de oxidação parcial observados por estas técnicas são o acetaldeído (CH_3COH) e o ácido acético (CH_3COOH), com formação de intermediários que adsorvem sobre a superfície do catalisador envenenando-o e diminuindo sua eficiência, como o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2) (N.NACAGAWA et al. 2012). O mecanismo global de reação do etanol, em meio ácido, pode ser resumido de acordo com o esquema representado pela Figura 2 (T. IWASITA e G. A. CAMARA 2007; JUAM MA et al. 2011; N. NACAGAWA et al. 2012).

A oxidação direta de etanol ainda representa um desafio devido a uma série de dificuldades relacionadas à cinética de sua reação e aos intermediários de

reação que interferem diretamente na conversão completa do etanol (LAI e KOPER, 2008; N. NAKAGAWA, 2012).

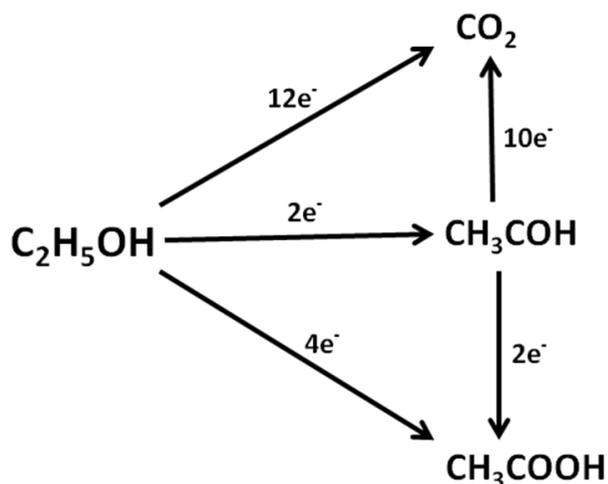


FIGURA 2: Esquema da reação de eletro-oxidação de etanol. Adaptado: T. IWASITA e G. A. CAMARA 2007.

Numa primeira etapa a molécula de etanol apresenta adsorção dissociativa sobre os sítios de Pt, gerando adsorbatos que contém ligações C-C. Estas espécies, por sua vez, poderiam ser convertidas a CO_2 , gerando 12e^- . Outras rotas também são observadas, gerando acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH). Mesmo nos melhores catalisadores encontrados atualmente, como é o caso dos materiais à base de Sn, os produtos majoritários da reação são essencialmente acetaldeído e ácido acético, o que implica a geração de 2 a 4e^- por molécula de etanol, respectivamente.

VIGIER et al. (2006) compararam os produtos formados quando se utiliza Pt/C ou PtSn/C como ânodo em células de etanol e chegaram à conclusão que quando se utiliza somente platina forma-se principalmente acetaldeído, enquanto o produto majoritário no caso da utilização de PtSn/C é o ácido acético.

1.3. Eletrocatalisadores

As nanopartículas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores mais estudados para a oxidação de alcoóis. (S. STEVANOVIĆ et al; S.PYLYPENKO et al; S. GIDDEY et al. 2012; J.R.C. SALGADO e GONZALEZ, 2003). Com a utilização destes eletrocatalisadores, a susceptibilidade dos sítios de platina ao intermediário CO é diminuída, pois o segundo metal ligado à platina pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, onde estas espécies oxigenadas oxidam o CO_{ads} a CO_2 através do mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico. O mecanismo bifuncional baseia-se no fato de que um metal, menos nobre que a platina, fornece espécies superficiais contendo oxigênio (oxi-hidróxidos) que atuam como um oxidante químico, oxidando CO a CO_2 e liberando o sítio catalítico de platina para uma nova adsorção (WATANABE, M. e MOTOO, S. 1975; WENDT et al. 2005; ROTH et al. 2008). O exemplo mais conhecido de metal que atua dessa forma é o rutênio, esse metal sofre oxidação em um potencial por volta de 0,2 V menos positivo que a platina pura. Assim, esse processo denomina-se mecanismo bifuncional porque a platina atua na quebra das ligações H–H, O–H, C–H e C–C, enquanto o rutênio, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação eletroquímica do CO fortemente adsorvido (R. RODRIGUES et al. 2011). Além do rutênio, muitos outros elementos (particularmente metais de transição) como molibdênio (Mo), tungstênio (W) e níquel (Ni), todos menos nobres que a platina, podem atuar pelo mecanismo bifuncional (WENDT et al. 2005).

O efeito eletrônico, por sua vez, resulta na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal causando um decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador. Explicando de forma mais específica, a modificação nas propriedades eletrônicas diz respeito ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula (E.ANTOLINI, J.R.C SALGADO, et al. 2005).

Deve-se chamar atenção ao fato de que não se pode inferir exatamente a forma pela qual um eletrocatalisador atua, nem mesmo a parcela referente a cada um desses efeitos durante o processo de remoção dos intermediários adsorvidos na superfície do eletrocatalisador.

Vários trabalhos são desenvolvidos com o objetivo de encontrar um material anódico catalítico, que oxide estes alcoóis em baixos sobrepotenciais com correntes significativas. Neste sentido, diversos eletrocatalisadores de platina (Pt) com rutênio (Ru), estanho (Sn), ródio (Rh), irídio (Ir), molibdênio (Mo), tungstênio (W), etc. tem sido testados.

O estudo e o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nano-estruturados e de baixo custo visando um melhor desempenho para células a combustível é crucial para o avanço desta tecnologia e para reduzir o custo de entrada no mercado. Na literatura, o desempenho dos eletrocatalisadores obtidos por diferentes metodologias é usualmente comparado aos eletrocatalisadores comerciais da empresa americana E-TEK, os quais são considerados como referência em termos de desempenho (T.S. ALMEIDA et al. 2012).

Muitos métodos são utilizados na preparação de catalisadores metálicos suportados em carbono de alta área superficial, alguns trabalhos vêm descrevendo a metodologia dessas sínteses, entre eles: método do ácido fórmico e ácido cítrico (E. SPINACÉ, et al., 2004; A. OLIVEIRA NETO et al. 2009 e 2010), método da deposição espontânea (J. P. MACDONALD et al. 2008; N. TSIIOUVARAS et al. 2010), método da decomposição dos precursores moleculares (J. TAYAL, 2011), método da decomposição dos precursores poliméricos (ou método de Pechini) (E. M. CUNHA et al. 2011; F.L.S. PURGATO et al. 2009; T.S. ALMEIDA; L. M. PALMA et al. 2012), método da redução via borohidreto (M. BRANDALISE, et al. 2009; S.G. RAMOS et al. 2012), método de redução por álcool (P.E. TSIKARAS, 2007; M. CARMO; J.M.S. AYOUB et al. 2011; BING-JIAN SU et al.; S. STEVANOVIĆ et al. 2012), entre muitos outros, cada um com seu grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nanopartículas produzidas (SALGADO e GONZALEZ, 2003).

1.4. Método de redução por álcool

Muito já se mencionou sobre a influência dos métodos de preparação dos eletrocatalisadores sobre a atividade catalítica do material estudado, no entanto o que determina a atividade catalítica de uma nanopartícula são suas propriedades intrínsecas (J. R. C. SALGADO; E. R. GONZALEZ, 2003). Os processos

eletrocatalíticos, apesar de serem governados por fenômenos de superfície, são influenciados por propriedades dos núcleos dos materiais. Neste sentido o tamanho das partículas dos metais suportados em carbono é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores bem como a distância existente entre partículas e seu grau de liga. A escolha do método de preparação dos catalisadores determina essas propriedades, que por sua vez desempenham um papel de grande importância na cinética da reação de oxidação de hidrogênio em termos de atividade eletrocatalítica (J.R.C. SALGADO; E.R. GONZALEZ, 2003). Logo, faz-se importante um breve comentário sobre o método de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial aqui proposto, que tem por finalidade possibilitar o controle de propriedades intimamente relacionadas com a atividade catalítica dos eletrocatalisadores avaliados.

Um método bastante estudado e utilizado na síntese de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível é o método de redução por álcool ou método de Poliol, pois é de simples execução e relativamente reprodutível, além de não requerer temperaturas elevadas, e da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas de tamanho em torno de $\pm 2,5$ nm (J.M.S. AYOUB et al. 2011; M. BRANDALISE et al. 2010), que de acordo com alguns autores interferem diretamente na atividade catalítica do eletrocatalisador.

OLIVEIRA NETO et al. (2007) estudaram a preparação dos eletrodos de PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C utilizando o método de redução por álcool. Os autores deram ênfase ao fato de que o referido método provou ser efetivo para a produção de eletrocatalisadores ativos de PtSn/C, PtRu/C e PtSnRu/C para a oxidação de metanol e etanol. Observaram ainda que o eletrocatalisador de PtSnRu/C apresentou-se mais ativo do que PtRu/C na oxidação do etanol, entretanto, foi observado o contrário para oxidação do metanol. O catalisador PtSnRu/C, apresentou ainda um bom desempenho em uma célula unitária a 90°C, tendo sido, contudo, inferior ao desempenho apresentado por PtSn/C.

E.V. SPINACÉ et al. (2010) sintetizaram também por este método catalisadores de PtRh / C (90:10), PtRh / C (50:50), PtSn / C (50:50), e PtSnRh / C (50:40:10). Experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores PtSnRh/C e PtSn/C possuem desempenho semelhante para a oxidação de etanol à temperatura ambiente, enquanto que a atividade de PtRh/C foi

muito baixa. A 100°C em célula unitária PtSnRh/C mostrou um desempenho superior a PtSn/C e PtRh/C.

BING-JIAN SU et al. (2012) sintetizaram eletrocatalisadores PtSn/C para a reação de redução de oxigênio pelo método de redução por álcool e verificaram seu efeito quanto a atividade e durabilidade para o uso em células a combustível. O tamanho de partícula do eletrocatalisador de PtSn/C variou de 3,9 a 5,1 nm e apresentou melhor desempenho quando comparado ao comercial, demonstrando ter boa dispersão e homogeneidade sobre o suporte de carbono.

1.5. O uso de Ir, W e Sn como eletrocatalisadores para a reação de oxidação de alcoóis.

Para um catalisador do tipo Pt-M/C, a atividade catalítica bem como sua estabilidade não depende tão somente da natureza da platina, mas também da natureza dos metais adicionados aos catalisadores bimetálicos ou plurimetálicos. O Sn é bastante estudado em termos de reação de oxidação de hidrogênio (ROH) devido à sua elevada atividade catalítica, além de apresentar boa tolerância à corrosão (BING-JIAN SU et al; S.G. RAMOS et al; S. STEVANOVIĆ et al. 2012). O irídio, por ser um metal tão nobre quanto à platina, não leva vantagem em termo de redução no custo do catalisador, mas apresenta uma eficiência em termos de atividade catalítica, estabilidade, além da diminuição do potencial de início de reação de oxidação de etanol que acrescentados em pequenas quantidades junto à platina não encarecem o custo do catalisador e melhoram seu desempenho significativamente (S.G. RAMOS et al. 2012; J. TAYAL, 2011). De todos os metais em forma pura, o tungstênio tem o mais alto ponto de fusão (3.422°C), a menor pressão de vapor, o menor coeficiente de expansão térmica e, em temperaturas acima de 1.650°C, maior resistência à corrosão. O estado de oxidação mais comum do tungstênio é +6, porém exibe todos os estados de oxidação de -1 a +6. O tungstênio geralmente se combina com o oxigênio na forma estequiométrica trióxido de tungstênio (WO₃), Este metal de transição é muito estudado na reação de redução de oxigênio (RRO) (E. ANTOLINI e GONZALEZ, 2010; C. BEZERRA et al. 2007), mas é promissor em termos de ROH.

J.RIBEIRO et al. (2007) sintetizaram eletrocatalisadores binários e ternários de PtIr, PtSn e PtSnIr pelo método de Pechini-Adams e caracterizaram por

MET e DRX. Os resultados de DRX revelaram que os eletrocatalisadores apresentaram as características de Pt com valores de θ deslocados, sugerindo a formação de soluções entre os metais Pt/Ir e Pt/Sn. Os autores também comprovaram que o aumento da carga do Sn promove a separação de fases, com a formação de picos típicos de Pt_3Sn cúbico. Os resultados voltamétricos e cronoamperométricos obtidos à temperatura ambiente mostraram que PtSn/C e PtSnIr/C apresentaram melhor atividade eletrocatalítica para eletro-oxidação de etanol que PtIr/C e Pt/C, principalmente em baixos potenciais. O processo de oxidação também foi investigado por espectroscopia de reflectância de infravermelho in situ, para identificar as espécies adsorvidas. Foram encontrados CO adsorvidos linearmente, indicando que a quebra da ligação C-C no etanol ocorre durante o processo de oxidação. Eles mostraram que à 90°C, os eletrocatalisadores $Pt_{89}Sn_{11}/C$ e $Pt_{68}Sn_{9}Ir_{23}/C$ exibiram melhores resultados como ânodos em uma célula a combustível de etanol direto (DEFC).

J.TAYAL et al. (2011) estudaram a eletro-oxidação de etanol em meio ácido sobre eletrocatalisadores Pt/C, PtIr/C, PtSn/C e PtIrSn/C preparados pelo método de redução por impregnação em carbono Vulcan XC-72. Foi observado que a adição desses metais à platina resulta em um aumento da capacidade do catalisador em quebrar a ligação C-C. Eles mostraram que os catalisadores contendo estanho e irídio apresentam melhores desempenhos frente à oxidação de etanol quando comparados à platina pura, sendo que o ternário mostrou melhor resposta em termos catalíticos que os binários. A possível explicação para esse fato é que o metal que está sendo adicionado a platina favorece a adsorção de espécies oxigenadas, favorecendo o mecanismo bifuncional facilitando a oxidação do CO a CO_2 .

S.G. RAMOS et al. (2012) mostraram que o catalisador ternário PtSnIr sintetizado pelo método de Pechini aumenta a oxidação do etanol e metanol, quando comparado com PtSn e PtRu. De acordo com as análises físicas, o catalisador ternário PtSnIr/C contém óxidos de Sn e Ir. Estes óxidos fornecem átomos de oxigênio que promovem a oxidação de resíduos de álcool, um processo que pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional onde os óxidos de Sn e Ir atuam como fontes de oxigênio contendo espécies para a remoção de CO oxidativo. Outra contribuição para a melhoria da oxidação de álcoois pode estar relacionada com o menor tamanho de partículas e mais elevadas fornecidos pelo catalisador ternário,

descrito neste trabalho. Eles concluíram que o método de Pechini tem demonstrado ser adequado para preparar as partículas altamente dispersas sobre carbono, produzindo materiais com boa distribuição e tamanho uniforme. Verificaram ainda que os catalisadores ternários em comparação com binários apresentam melhor desempenho para a oxidação de etanol.

D.M. ANJOS et al. (2008) estudaram a oxidação de etanol sobre eletrodos de Pt-Sn e Pt-Sn-W preparados em forno a arco elétrico e utilizaram técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e cronoamperometria para avaliar a atividade catalítica desses materiais. As caracterizações físicas foram realizadas no intuito de desvendar o que acontece na superfície dos catalisadores estudados. O processo de eletro-oxidação também foi investigado por espectroscopia de reflectância de infravermelho *in situ* para determinar intermediários adsorvidos e produtos da reação. Os resultados experimentais indicaram que as ligas Pt-Sn e Pt-Sn-W são capazes de oxidar etanol principalmente para acetaldeído e ácido acético, mas também foi detectado CO adsorvido demonstrando algum do rompimento da ligação C-C na molécula de etanol durante o processo de oxidação. Adicionalmente, o CO adsorvido foi oxidado a CO₂, esse produto de reação foi claramente detectado por SNIFTIRS. O catalisador Pt-Sn-W mostrou um melhor desempenho eletroquímico que Pt-Sn e este, por sua vez, melhor do que Pt pura.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Entender a relação entre as atividades eletrocatalíticas dos catalisadores binários e ternário à base de Pt suportados em carbono de alta área superficial, Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, frente às reações de eletro-oxidação de etanol em meio ácido e correlacioná-las com suas propriedades estruturais e morfológicas.

2.2. Objetivos específicos

- ◆ Sintetizar os catalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, suportados por carbono de alta área superficial Vulcan XC-72, pelo método de redução de álcool;

- ◆ Caracterizar fisicamente os catalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, através dos métodos de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução “Field emission electron gun” (MEV-FEG).

- ◆ Investigar as propriedades eletrocatalíticas dos catalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, na presença e ausência de etanol, com as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC), Cronoamperometria e Curvas de polarização em soluções aquosas ácidas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Soluções e reagentes

O preparo das soluções e lavagem dos materiais foi realizado com água destilada em um destilador FANEM modelo 724 e purificada ($18,2\text{m}\Omega\text{cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q Academic (Millipore S.A).

Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico. Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck), cloreto de irídio trihidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Merck), ácido fosfotungstíco $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), Cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Merck), etileno glicol (Merck), etanol (Merck) e Náfion[®] 5% (Aldrich).

Para os estudos das propriedades superficiais dos eletrodos de trabalho e para a reação de oxidação de etanol, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 gases especiais, adquiridos da empresa White Martins S.A, para eliminação da interferência do oxigênio nas curvas de corrente – potencial.

3.2. Tratamento do carbono Vulcan XC-72

Com o objetivo de melhorar a atividade catalítica do carbono, foi realizado um tratamento com ácido nítrico (HNO_3 5mol L^{-1}) em um sistema de refluxo com a temperatura controlada entre 70°C e 80°C por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água destilada até atingir o pH da água que estava sendo utilizada (pH=5), em seguida, o sólido foi levado à estufa a 60°C por cerca de 24 horas, e armazenado em frascos adequados. O teste de ativação do Vulcan XC-72, foi realizado aplicando uma variação de potencial entre 0,05 V e 1,0 V sobre eletrodos, antes e após o tratamento.

3.3. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de Pt/C, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{10}\text{Sn}_{30}/\text{C}$, com uma carga de platina de 20%, suportados em carbono Vulcan XC-72, foram preparados pelo método de redução por álcool (P.E. TSIKARAS, 2007; M.CARMO, J.M.S. AYOUB, 2011; BING-JIAN SU; S. STEVANOVIĆ, 2012).

Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (E. SPINACÉ et al. 2004). Os catalisadores foram preparados pelo método de redução por álcool, utilizando ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de irídio trihidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72, tratado com HNO_3 5 molL⁻¹, como suporte. Os sais foram adicionados nas proporções desejadas, juntamente com o carbono tratado a uma solução de etilenoglicol / água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a um sistema de refluxo por 2h a uma temperatura controlada entre 70°C e 80°C. Ao final do processo, o sólido resultante foi lavado, filtrado e seco em estufa a 70°C por 24h, triturado e armazenado. A utilização do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etileno glicol, facilitou a formação de partículas pequenas e sua dispersão sobre o suporte de carbono Vulcan, porém é aceito que o tamanho das partículas é determinadas pela taxa de redução do metal precursor (J.R.C. SALGADO; E.R. GONZALEZ, 2003).

Tabela 1: Síntese dos eletrocatalisadores

Catalisadores	Composição das sínteses
Pt/C	Etileno glicol 75% + Carbono tratado + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
PtIr/C	Etileno glicol 75% + Carbono tratado + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
PtW/C	Etileno glicol 75% + Carbono tratado + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
PtSn/C	Etileno glicol 75% + Carbono tratado + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
PtIrSn/C	Etileno glicol 75% + Carbono tratado + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

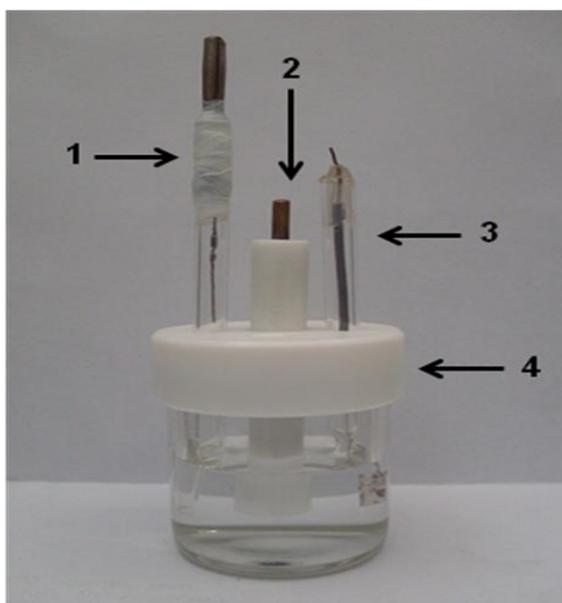
3.4. Eletrodos

O substrato do eletrodo de trabalho utilizado foi um disco de carbono vítreo (CV), da Pine Instruments Company. O carbono vítreo foi embutido em Teflon[®]

de modo a apresentar uma área geométrica circular de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$, conforme Figura 3. Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma placa de Pt de $2,0 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Um eletrodo de hidrogênio na mesma solução foi utilizado como eletrodo de referência (ERH).

3.5. Célula eletroquímica

Neste trabalho utilizou-se uma célula eletroquímica de compartimento único construída em vidro (Figura 3) para estudos das propriedades superficiais dos eletrodos e estudos da oxidação de etanol.



- (1) Eletrodo de referência (ERH)
- (2) Eletrodo de trabalho (CV)
- (3) Eletrodo auxiliar (Pt)
- (4) Tampas de teflon

FIGURA 3: Célula utilizada para a realização das medidas eletroquímicas.

3.5.1. Preparo do eletrodo de referência (ERH)

Injetou-se com uma seringa a solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ no suporte do eletrodo de referência e conectou-se no pólo negativo da fonte de corrente contínua para que ocorresse a redução do H^+ e formação da bolha de hidrogênio de modo a estabelecer contato entre as fases líquida (solução), gasosa (H_2) e a sólida (do fio de platina). O outro polo da fonte foi conectado ao eletrodo auxiliar. Ambos os eletrodos permanecem dentro da solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$.

3.5.2. Pré-tratamento das superfícies dos eletrodos de carbono vítreo (CV)

Os eletrodos de trabalho foram inicialmente polidos em suspensões aquosas de alumina com granulações decrescentes até $0,05 \mu\text{m}$. Após o processo de polimento, os eletrodos foram lavados com água purificada e imersos em banho de ultra-som por cerca de 10 minutos, para remoção de possíveis partículas provenientes do processo de polimento.

3.5.3. Preparo da superfície do eletrodo de trabalho

Para os testes eletroquímicos, os catalisadores foram homogeneizados em ultrassom por aproximadamente 20 min. Em seguida, foram depositados $20,0 \mu\text{L}$ desta suspensão sobre o substrato de carbono vítreo (CV) na superfície do eletrodo, na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta. O eletrodo já com a solução, foi colocado no dessecador por 20 min. para completar a evaporação do solvente, conforme pode ser observado na Figura 4. A suspensão catalítica gotejada na superfície do carbono Vítreo (CV), foi preparada pesando-se $5,0 \text{ mg}$ de pó do catalisador em um bécker, adicionando-se $1,4 \text{ mL}$ de água deionizada, $1,0 \text{ mL}$ metanol e $100 \mu\text{L}$ de Náfon (solução em isopropanol a $5,0\%$) e mantendo-se a mistura sob ultra-som por 25 min até a total homogeneização da suspensão.



FIGURA 4: Esquema do preparo do eletrodo de trabalho

3.6. Equipamentos

As medidas de voltametria cíclica, cronoamperometria e curvas de polarização foram realizadas com um potenciostato CV 50W, acoplado a um microcomputador.

3.7. Limpeza das Vidrarias

Antes de cada experimento, os materiais de vidro foram imersos em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ v:v) e posteriormente lavados com água purificada.

3.8. Métodos de caracterização física e eletroquímica

Os catalisadores foram caracterizados quanto relação ao tamanho e composição das partículas metálicas através de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução “Field emission electron gun” (MEV-FEG). A caracterização do comportamento eletroquímico se deu através da técnica de voltametria cíclica na presença e ausência de etanol, cronoamperometria e curva de polarização.

3.8.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas no Instituto de Química da UNESP - Araraquara utilizando o microscópio modelo CM-200 da Philips operando com 200 KV, para obtenção de informações a cerca da morfologia, do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas. Cerca de 200 partículas diferentes foram observadas para cada catalisador e empregadas para estimar a variação média entre seus tamanhos. A média aritmética do diâmetro das partículas (d) foi calculada utilizando a Equação 5, onde (n_i) é a frequência das partículas e (d_i) o diâmetro.

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

(5)

3.8.2. Difração de raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica de grande importância na análise estrutural das partículas, pois é possível estimar o diâmetro dos cristalitos, e ainda fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes da perfeição dos cristais. Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos no laboratório do Instituto de Química da UNESP - Araraquara em um difratômetro de raios-X Rigaku (modelo D Max2500 PC). As medidas foram realizadas com velocidades de varredura de 2°/min., com uma fonte de radiação Cu K α ($k = 1.5406 \text{ \AA}$), variando $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. A estimativa do diâmetro dos cristalitos foi feita tomando-se como base a Equação de Scherrer (6) (LIM et al. 2009), utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cfc da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 65° e 75° não há contribuições de outras fases.

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

(6)

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos (neste trabalho foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura a meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e é o ângulo de Bragg eq.(7) em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (220). A limitação da técnica de DRX na caracterização de eletrocatalisadores nanoparticulados reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além disso, somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma. O parâmetro de rede da fase cfc (estrutura cúbica de face centrada) da Pt pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular de θ_{max} na reflexão (220) dos difratogramas, de acordo com a equação (7) :

$$d = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\text{Sen}\theta}$$

(7)

3.8.3. Energia dispersiva de raios-X (EDX)

Esta técnica se baseia na observação da energia específica dos picos de raios-X característicos de cada elemento e conceito de família de picos de raios X. É usada para determinação de composições atômicas dos elementos de um determinado material. Para a determinação da composição atômica dos materiais fez-se uso de microscópio Philips CM-200 operando com 200 KV, acoplado a um espectrômetro de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX).

3.8.4. Microscopia Eletrônica de varredura de alta resolução (MEV - FEG)

A caracterização morfológica dos materiais é de fundamental importância para se definir seu comportamento. Sendo assim, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem se demonstrado essencial na observação e análise da microestrutura de superfícies. No entanto, o propósito neste trabalho é mostrar a dispersão e distribuição dos metais na superfície através de um sistema em escala nanométrica como é o caso do MEV-FEG. A fonte de emissão por efeito de campo tem como princípio básico de funcionamento a criação de campos elétricos intensos em formas pontiagudas e permite a ampliação da superfície em dezenas de milhares de vezes com uma pequena voltagem de aceleração de elétrons, reduzindo efeitos de acúmulo de cargas na superfície de materiais isolantes e a profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros. Esta última característica é particularmente útil no estudo de eletrocatalisadores nanoestruturados, pois faz com que a imagem de elétrons secundários seja formada por elétrons arrancados predominantemente das camadas superficiais do material, enquanto o MEV convencional acelera os elétrons por meio de um filamento de tungstênio. Após a emissão, os elétrons interagem com as amostras, são acelerados e novamente capturados por "lentes magnéticas" (bobinas), formando a imagem. Resumindo, o MEV convencional traduz às respostas em escala micrométrica, enquanto o MEV-FEG em escala nanométrica.

3.8.5. Voltametria cíclica

A técnica de voltametria tem sido muito usada para caracterização de catalisadores suportados em carbono, com o propósito de determinar a área ativa e suas atividades superficiais (TICIANELLI, E.A; GONZALEZ, E.R, 2005). A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório, permitindo assim, a comparação do desempenho catalítico para os diferentes sistemas preparados. Os eletrodos foram submetidos a vários ciclos até se obter voltamogramas estáveis sem presença de interferentes indesejáveis como óxidos e outras impurezas presentes na superfície do catalisador, o que poderia alterar as correntes de oxidação do álcool. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em soluções de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com nitrogênio na presença e ausência de etanol. Durante os

experimentos, o fluxo de nitrogênio foi deslocado para a superfície da solução e as curvas voltamétricas foram obtidas a uma determinada velocidade de varredura de potencial (10 mVs^{-1}). A faixa de potencial para o estudo foi entre $0,03 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$ com uma concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.8.6. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica muito difundida em eletroquímica, sua utilização tem como objetivo avaliar a estabilidade dos valores de corrente de um dado eletrodo em função do tempo. Seu princípio consiste basicamente em realizar um salto de potencial no eletrodo, a partir de um potencial onde não esteja ocorrendo circulação de corrente no sistema, e passando imediatamente para um potencial em que se deseja observar as reações. (TICIANELLI, E.A; GONZALEZ, E.R, 2005).

A técnica cronoamperométrica mostra a estabilidade durante o processo reacional onde se fixa um valor de um potencial com o intuito de se observar o comportamento da corrente em função do tempo, a qual, neste trabalho, foi de 1800 segundos, tempo suficiente para que se pudesse observar o comportamento estável do eletrodo. As medidas de cronoamperometria foram obtidas em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

3.8.7. Curva de polarização

As curvas de polarização foram obtidas dos cronoamperogramas com valor fixo de potencial na faixa de $0,1 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$. Para cada curva obtida estabeleceu-se um potencial fixo, com um valor estipulado de tempo de 600 segundos, a fim de observar a estabilidade da corrente com o tempo de processamento da reação. A curva de polarização foi obtida com os mesmos parâmetros de uma curva cronoamperométrica $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento do carbono Vulcan XC-72

O carbono, devido à sua elevada condutividade, excelente resistência a corrosão, estrutura de poros apropriados e sua alta área superficial é muito utilizado como suporte para os catalisadores nas células a combustível. As propriedades dos suportes de carbono são fortemente dependentes da natureza de seus precursores e das condições de preparação, tais como a temperatura de ativação e tempo de aquecimento. A superfície do carbono contém alguns grupos funcionais de oxigênio, tais como os carbonílicos, fenólicos, carboxílicos, anidros e etéreos (G.WANG, et al. 2005; GUHA, et al. 2007; S. KIM, S.J. PARK, 2007). Estes grupos funcionais podem afetar significativamente o desempenho dos eletrocatalisadores quanto a produção, distribuição e dispersão dos mesmos. Neste sentido, faz-se necessário a ativação do carbono por algum método de funcionalização para a melhoria da atividade do suporte.

O voltamograma cíclico do eletrodo com carbono Vulcan XC-72 sem tratamento, Figura 5, é caracterizado por uma ampla faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, sugerindo correntes puramente capacitivas. Este comportamento ocorre porque o Vulcan XC-72 possui uma estrutura altamente cristalina composta de planos de anéis aromáticos empilhados e não porosos, dificultando a transferência de cargas (YE, J. et al., 2005). Após o tratamento com ácido nítrico (HNO_3 , 5 mol L^{-1}), o voltamograma apresentou um pico característico próximo a 0,6 V, resultante da formação de óxidos na superfície devido ao par redox Hidroquinona-Quinona (HQ-Q), ainda na Figura 5. Com o ataque do ácido ocorreu uma quebra da ligação C-C dos planos citados acima, dando um caráter ácido ao carbono e permitindo com isso o deslizamento das moléculas entre as camadas, apresentando características porosas (WANG, J. et al. 2007). Estas características, aliadas aos agentes redutores amenos e às altas temperaturas, favorecem a deposição homogênea de metais sobre o carbono (GUHA, et al. 2007).

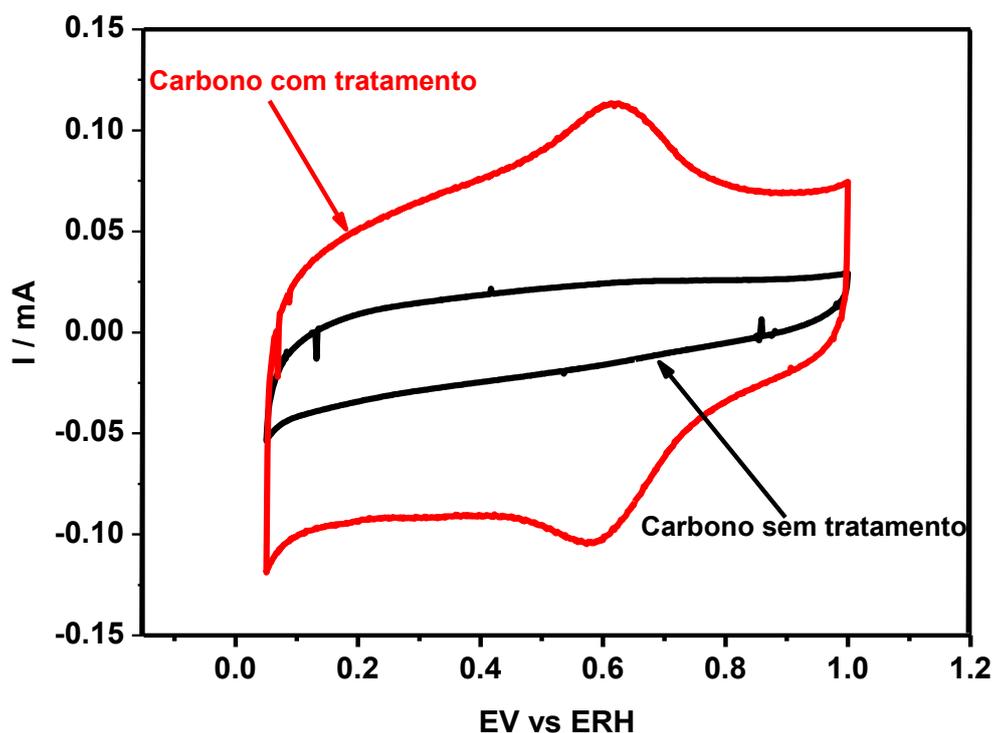


FIGURA 5: Voltamograma cíclico do carbono Vulcan XC-72 antes e após funcionalização com ácido nítrico HNO_3 (5 mol L^{-1}), $v = 10 \text{ mV/s}$.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS

Os catalisadores de Pt/C, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{10}\text{Sn}_{20}/\text{C}$ foram caracterizados fisicamente por técnicas de EDX, DRX, MET e MEV-FEG, com a finalidade de conhecermos as propriedades intrínsecas dos materiais. Como já mencionado anteriormente, isto faz-se necessário, pois os processos eletrocatalíticos, apesar de serem governados por fenômenos de superfície, são influenciados por propriedades dos núcleos dos materiais. (J.R.C. SALGADO; E.R. GONZALEZ, 2003)

4.2.1. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A composição atômica dos catalisadores preparados foi caracterizada por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Esta técnica permite determinar quantitativamente as proporções atômicas médias dos elementos presentes nos

eletrocatalisadores e assim verificar se as proporções entre os metais sintetizados estão conforme aquelas desejadas. Foram realizadas medidas em três pontos distintos na amostra a fim de se verificar a homogeneidade dos eletrocatalisadores. Na Tabela 2 constam os resultados obtidos por EDX.

TABELA 2: Avaliação da composição atômica dos catalisadores por EDX.

catalisadores	Composição atômica	
	Nominal (%)	Experimental (%) (EDX)
PtIr/C	80-20	79-21
PtW/C	80-20	78-22
PtSn/C	80-20	82-18
PtIrSn/C	60-10-30	61-12-27

Pode-se observar que os valores médios de composição atômica determinado por EDX mostraram-se próximos aos das composições nominais (Tabela 2). A análise em diferentes microrregiões mostrou que os catalisadores possuem composição com boa formação e distribuição elementar homogênea.

4.2.2. Difração de Raios X – DRX

A técnica de DRX é de fundamental importância na determinação da natureza dos materiais obtidos.

Na determinação do tamanho médio dos cristalitos para materiais suportados em carbono, geralmente é utilizada a reflexão referente ao plano (220) da platina, visto que no intervalo de 2θ em que ele ocorre (entre 65° e 75°) a contribuição do padrão de difração devido ao suporte (carbono Vulcan) é minimizada. Por outro lado, pode-se argumentar que o plano (220) não seria o mais adequado para a determinação, visto que não é o mais intenso. Mesmo assim, tendo em vista as considerações aqui expostas, foram utilizados para a determinação do tamanho médio do cristalito, os planos (220) aplicados à equação de Scherrer, para se conhecer a ordem de grandeza do tamanho médio dos

cristalitos. Aplicando essa equação ao valor da largura à meia altura do plano (220) para Pt/C, que possui a menor interferência do substrato de carbono Vulcan, encontra-se o valor de aproximadamente 3,3 nm (Tabela 3). Este valor fornece informações aproximadas, mas serve como estimativa, se considerarmos que o alargamento instrumental seria desprezível frente ao alargamento devido ao tamanho do cristal. A Figura 6 mostra todos os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores avaliados.

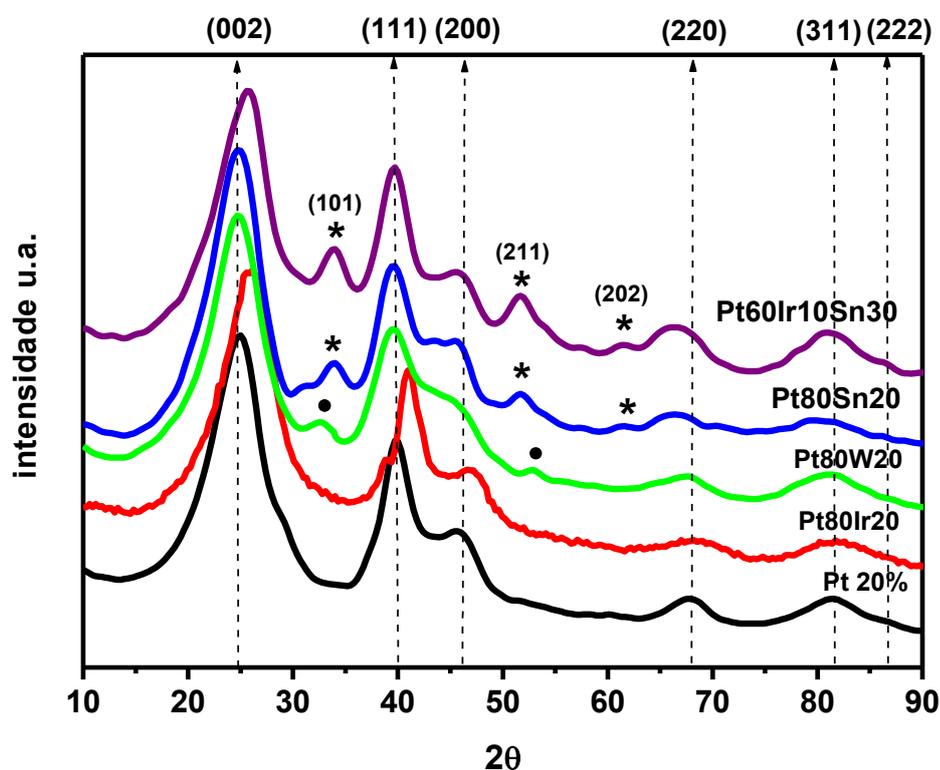


FIGURA 6: Difratogramas dos eletrocatalisadores avaliados por DRX

◆ **Pt/C:** Pode-se notar no difratograma as contribuições de ambas as fases do material (Pt e C). As quatro principais reflexões, referentes aos planos da Pt (111), (200), (220), (311) correspondem a 40, 48, 68 e 82° respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, além de um pico bem definido em 25°, característico do plano (002) de reflexão da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72. Os quatro picos das principais reflexões do material suportado concordam com os picos do padrão de Pt policristalina (JCPDS 04-802). O parâmetro de rede calculado para a fase Pt/C foi de 3,9117Å (Tabela 3), que está em concordância com

o valor da literatura 3,9231Å (J.C.M. Silva et al. 2010), no entanto um pouco menor, sendo um indício de contração da rede cristalina devidos ao caráter nanométrico que em virtude das tensões superficiais geralmente apresentam esse efeito.

◆ **PtIr/C:** Irídio e platina são isomórficos, apresentando raio atômico semelhante, o que explica o deslocamento do ângulo 2θ para valores maiores quando comparados com o da platina, uma vez que o Ir possuindo raio atômico menor e de acordo com a lei de Bragg o valor do ângulo θ está inversamente relacionado à distância interplanar, ou seja, seus ângulos apresentam-se em valores mais positivos do que o da Pt. De acordo com a lei de Vergard, ocorre contração da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio atômico, interpretou-se que o deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ foi causado pela incorporação de Ir na estrutura cfc da Pt, evidenciando a formação de uma possível liga. Este catalisador apresenta todos os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina os quais estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311). Os valores dos parâmetros de rede estão apresentados na Tabela 3. Os resultados aqui apresentados assemelham-se ao encontrado por J. TAYAL e colaboradores (2011).

◆ **PtW/C:** Para o catalisador PtW/C observa-se os picos os quais estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina, cujos resultados se assemelham ao trabalho de D.M. ANJOS, et al. (2008). Houve uma pequena variação no pico em aproximadamente 46° , ou seja, no plano (200), que foi diminuído, mostrando que houve uma mudança significativa na formação deste plano devido à inserção do W. Em contrapartida, houve o aparecimento de um pico muito próximo do pico do carbono em 32° referente ao plano (101) e outro bem discreto em 52° associado ao plano (211), característico do WO_3 .

◆ **PtSn/C:** Muitos trabalhos descrevem a difração do eletrocatalisador em diferentes métodos de preparo (B.J. SU et al. 2012) e a análise aqui apresentada não difere dos demais trabalhos que o relatam. No difratograma de raio-X para PtSn/C observou-se além do pico relativo ao suporte em 25° plano (002), os quatro picos associados à estrutura cristalina cfc da Pt. Foi também observada a existência de dois picos de SnO_2 próximo a 34° , referente ao plano (101) e 51° , associado ao plano (211) e outro em aproximadamente $62,3^\circ$ atribuído à fase PtSn plano (202) de acordo com o arquivo PDF(powder diffraction file) n.41-1445 do JCPDS (Joint

Committee on Powder Diffraction Standards-250614) provenientes da adição do Sn ao catalisador (J. TAYAL, et al. 2011; B.J. SU et al. 2012; LIM,D. et al. 2009). Observou-se ainda que o pico de Pt (220) mudou ligeiramente para uma posição inferior a 2θ com a adição de estanho ao catalisador. Esses resultados, sugerem a incorporação do Sn na estrutura cfc de Pt . O cálculo do parâmetro de rede para o catalisador PtSn/C foi avaliado a partir do pico associado ao plano (220) exposto na Tabela 3. Foi observado também um aumento no valor do parâmetro de rede do catalisador com a adição de Sn, o que sugere, que a inserção do Sn é capaz de modificar o plano de reflexão da Pt, indicando provável formação de ligas. Neste mesmo sentido, autores como T.S. ALMEIDA, et al. e S. STEVANOVIC, et al. (2012), trabalhando com catalisadores contendo Sn, também encontraram variações crescentes nos parâmetros de rede com a adição deste metal.

◆ **PtIrSn/C:** Pode-se observar todos os picos de difração referentes à Pt suportada, todos os θ referentes aos planos apresentados no difratograma deste catalisador são de contribuição predominante ao Sn que está associado ao material ternário em maior composição que o Ir. Observa-se a presença de dois picos em aproximadamente 34° e 52° os quais foram identificados como provenientes de óxidos de SnO_2 . Nota-se ainda um pico característico do plano (202) em aproximadamente em $62,3^\circ$, atribuído a fase metálica de PtSn. A presença desse óxido é de extrema importância, pois estes poderiam facilitar a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos sobre a superfície de platina, resultando numa melhor atividade do catalisador, além do início da oxidação do combustível em menores potenciais quando comparado com a platina pura. A adição de Ir ao sistema ternário leva a uma diminuição do tamanho médio do cristalito em relação ao sistema binário.

Os valores de tamanho dos cristalitos estão muito próximos, para os diferentes catalisadores e não ultrapassaram a faixa de 4,0 nm. Estes dados mostram uma semelhança com os avaliados por ALMEIDA, et al. (2012) e SPINACÉ, et al. (2010) que, utilizando também o método por redução de álcool, encontraram cristalitos na faixa de 2,0-3,0 nm.

TABELA 3: Valores referentes às análises de DRX para os eletrocatalisadores avaliados.

Eletrocatalisador	Composição Experimental (EDX)	Parâmetro de rede (Å) (DRX)	Tamanho do cristalito (nm) (DRX)
Pt 20%	-	3,9117 Å	3,3 nm
Pt80Ir20	Pt79Ir21	3,9034 Å	3,0 nm
Pt80W20	Pt78W22	3,9146 Å	3,2 nm
Pt80Sn20	Pt21Sn19	3,9924 Å	2,9 nm
Pt60Ir10Sn20	Pt60Ir12Sn28	4,0353 Å	2,7 nm

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A Figura 7 apresenta a micrografias dos catalisadores Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, e seus respectivos histogramas. As imagens foram feitas em diferentes regiões das amostras e apresentaram dispersões uniformes das partículas metálicas aparentemente esféricas na superfície do carbono. Com a ajuda dos histogramas, pode-se observar que todos os catalisadores possuem diâmetros médios inferiores a 4,0 nm exceto para Pt que apresentou partículas de maiores diâmetros (Tabela 4). A distribuição de partículas para o catalisador Pt/C apresenta-se relativamente pequena e com boa homogeneidade. Ao se comparar com os demais catalisadores, observa-se que os outros materiais se apresentam com partículas bem distribuídas e homogêneas, alguns aglomerados foram formados em todos eles, exceto para o Pt/C, os quais são pouco visíveis nas imagens de MET, no entanto comprovado pelas imagens de MEV-FEG. Isto provavelmente ocorreu devido ao diâmetro das partículas serem muito pequenos e possuírem uma maior facilidade de aglomeração. Estas diferenças são observadas claramente nos histogramas onde os catalisadores binários e ternários apresentam partículas com diâmetros bem inferiores quando comparados com o de Pt/C, caracterizando assim uma forte influência dos outros metais sobre o diâmetro das partículas. Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, o que apresentou uma melhor distribuição com uma estreita variação nos diâmetros das partículas (2-3 nm) foi o de PtIrSn/C o que concordam com o J.TAYAL et al. (2011), mostrando que precursores utilizados a síntese com etileno glicol, além de facilitar a formação de partículas menores e mais uniformes, permitiu uma boa dispersão e distribuição sobre o suporte de carbono. O diâmetro médio das partículas para todos os materiais estão apresentados na Tabela 4.

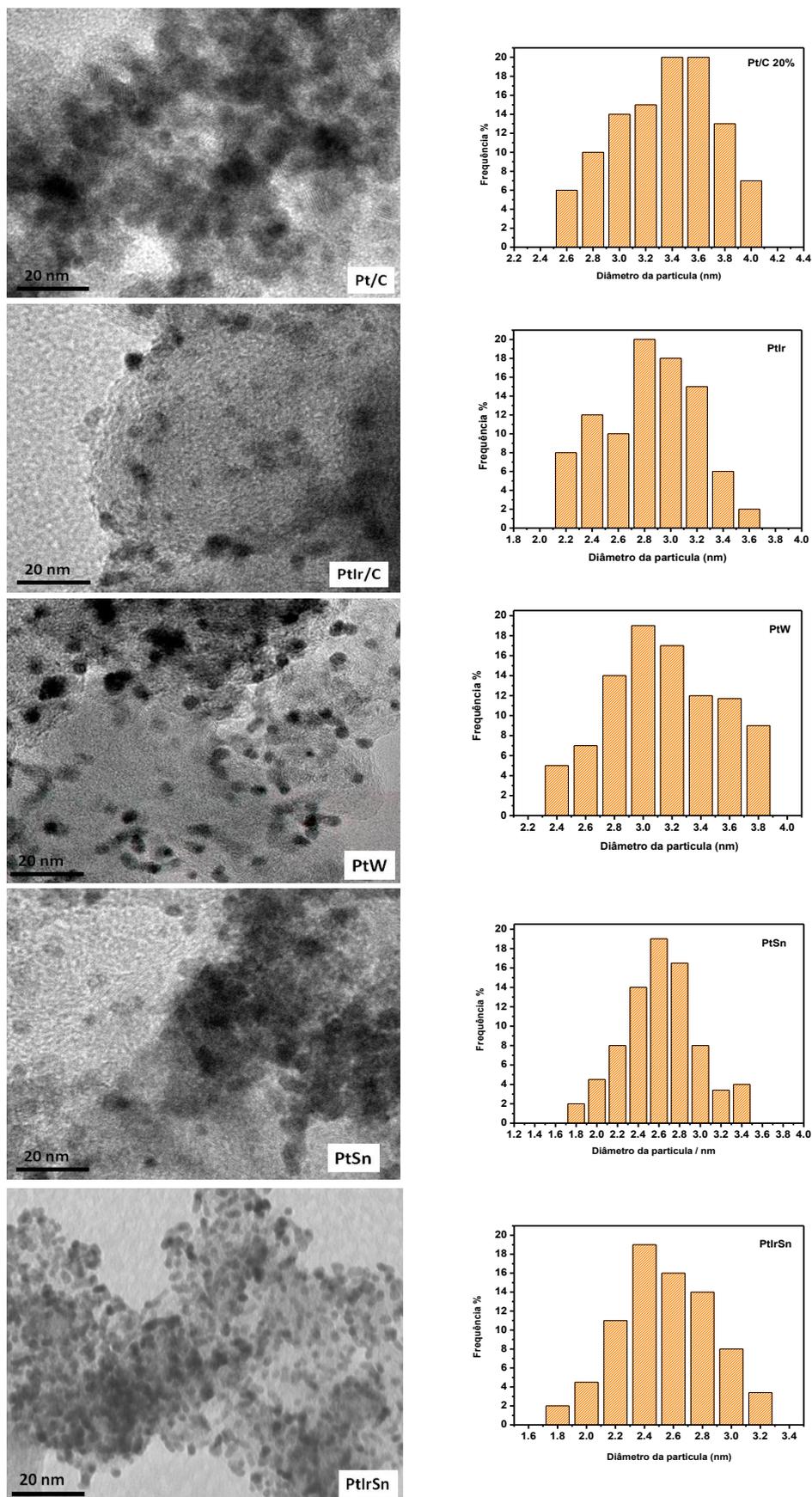


Figura 7: Microscopias de transmissão eletrônica para os eletrocatalisadores Pt/C síntese, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, respectivamente.

TABELA 4: Tamanho de partícula por MET

Eletrocatalisadores	Diâmetro de partícula MET (nm)
Pt/C	3,5 nm
Pt80Ir20	2,9 nm
Pt80W20	3,2 nm
Pt80Sn20	2,6 nm
Pt60Ir10Sn30	2,4 nm

4.2.4. Microscopia de varredura de alta resolução (MEV - FEG)

As figuras 8, 9 e 10 mostram a superfície de cada catalisador sintetizado. A técnica de MEV-FEG, microscopia de alta resolução por emissão de campo (“*Field emission electron gun*”) analisa os materiais em ordem nanométrica (> 10.000X que o MEV tradicional). As análises descrevem os componentes de cada catalisador, bem como os aglomerados existentes.

Os pontos claros presentes na imagem indicam a presença dos metais na síntese, já a parte mais escura é característica do suporte de carbono. Podemos observar através desta técnica boa dispersão, distribuição e pequenos aglomerados formados pelos óxidos presentes em cada catalisador. Observando as figuras podemos notar que o catalisador que melhor apresentou as características descritas anteriormente foi o ternário, com maior quantidade e menor tamanho de partículas na superfície.

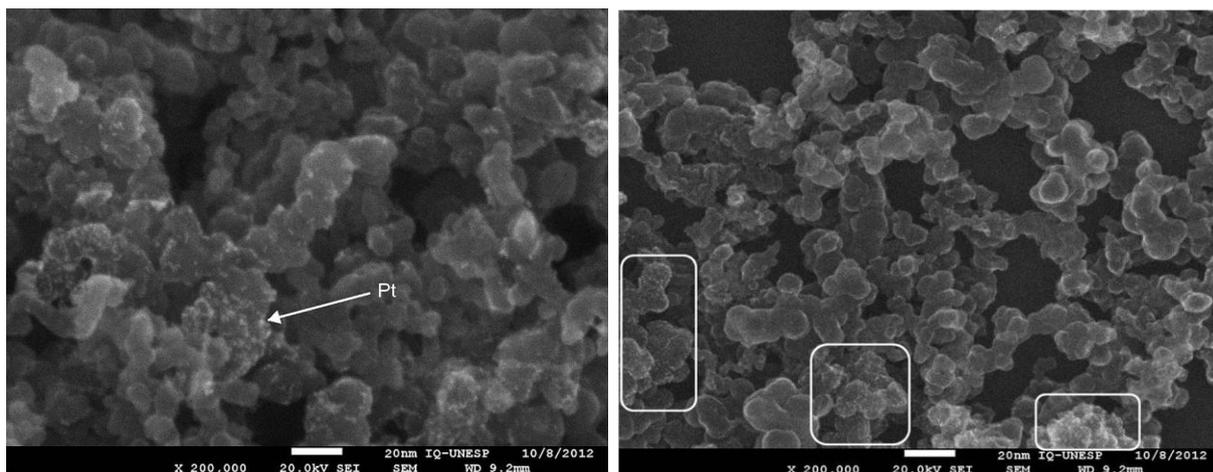


FIGURA 8: MEV-FEG para o electrocatalisador Pt/C e PtIr/C respectivamente.

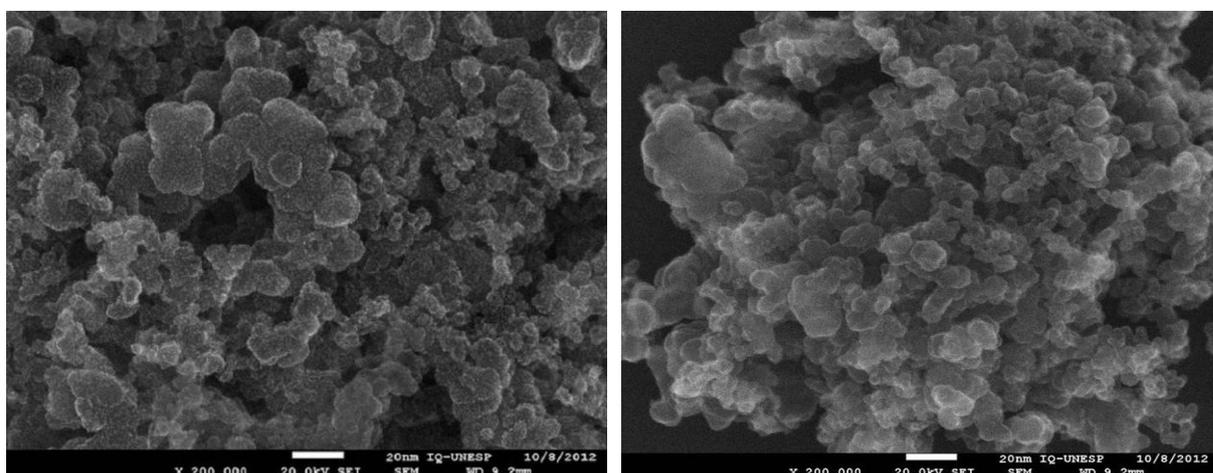


FIGURA 9: MEV-FEG para o catalisador PtW/C e PtSn/C respectivamente.

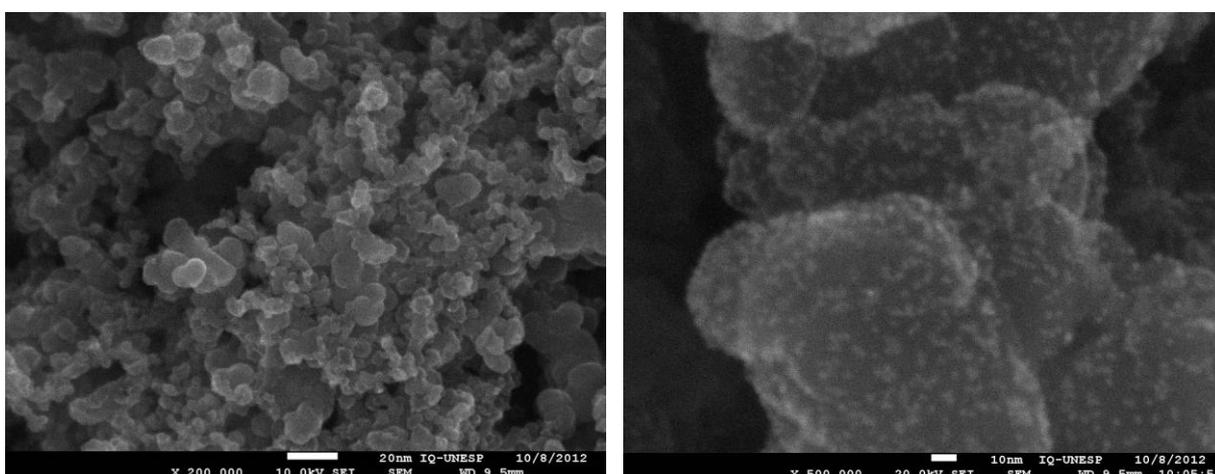


FIGURA 10: MEV-FEG para o electrocatalisador PtIrSn/C.

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A seguir apresenta-se um estudo comparativo das propriedades eletrocatalíticas do catalisador comercial Pt/C 20% (E-TEK, EUA) com Pt/C, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, avaliados frente à reação de oxidação de etanol pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica na presença e ausência de etanol, cronoamperometria e curvas de polarização. Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em miliampere (mA).

4.3.2. Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos catalisadores foi feita através de voltametrias cíclicas (VC's) para elucidar as propriedades superficiais dos materiais e determinar a área eletroquimicamente ativa. A região correspondente à faixa de potencial de 0,03 a 0,4 V versus ERH é classicamente denominada de região de hidrogênio, pois é originada por processos que antecedem o desprendimento de H₂. A porção inferior do voltamograma (varredura catódica) corresponde à adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de H⁺, ao passo que a porção superior (varredura anódica) corresponde à oxidação de hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. O processo aqui envolvido é reversível, os picos observados estão relacionados com o fato de que várias orientações cristalográficas da platina são expostas ao meio reacional e cada qual apresenta uma energia de adsorção de hidrogênio distinta. Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C 20%, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio, porém com picos não tão bem definidos como os de Pt/C.

Os eletrocatalisadores Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C e Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V VS ERH) em relação à Pt/C comercial e Pt/C síntese, que pode ser atribuído à formação de espécies oxigenadas provenientes da presença de metais adicionados à platina na composição do catalisador. Uma análise da varredura negativa de potenciais também mostrou um aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica associado com a redução de óxidos formados durante a varredura positiva de potenciais para os eletrocatalisadores preparados. O eletrocatalisador Pt₈₀W₂₀/C

mostrou uma região de adsorção/dessorção bastante reduzida. Isto afeta significativamente a resposta electrocatalítica, pois o mesmo, comprovado pelas caracterizações físicas, foi o que menos apresentou uma estrutura cristalina, demonstrado por DRX, e menos partículas recobertas sobre o suporte de carbono, descrito pelas técnicas de MET e MEV-FEG. Este comportamento também poderia estar relacionado ao recobrimento dos sítios de platina pelo tungstênio, pois, provavelmente, a redução da platina ocorre a uma maior velocidade do que a do tungstênio. A Figura 11 mostra os perfis voltamétricos normalizados pela área ativa de Pt.

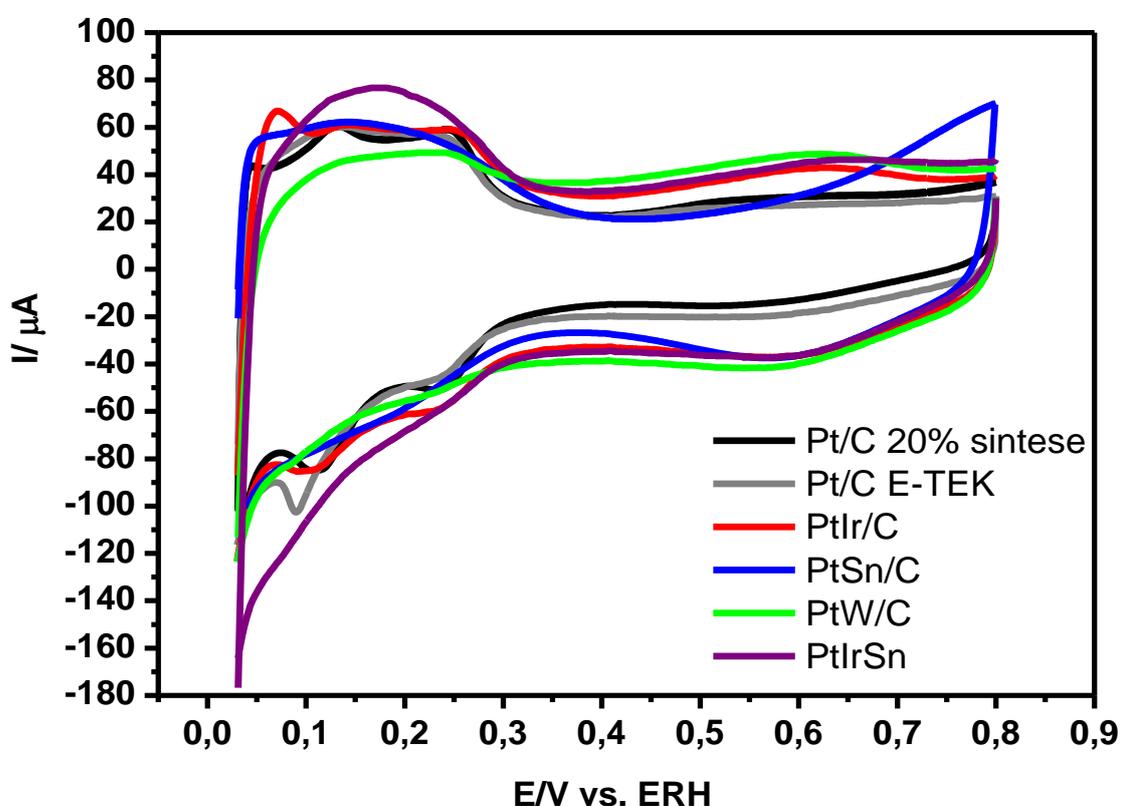


FIGURA 11: Voltametria cíclica sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C Síntese, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C, realizados em soluções aquosas H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, deaeradas com N₂. v = 10 mV/s.

4.3.3. Voltametria cíclica para a oxidação de etanol

Na Figura 12, observa-se que as varreduras anódicas da oxidação de etanol extraído da voltametria cíclica na presença deste álcool para os catalisadores

avaliados apresentaram menores potenciais iniciais de oxidação de etanol em comparação ao comercial (Pt/C E-TEK), demonstrando a atividade catalítica destes catalisadores. Por outro lado, o catalisador binário contendo W foi o que apresentou menor densidade de corrente dentre os catalisadores sintetizados. No entanto a reação de oxidação sobre essa superfície ocorreu em potenciais menos positivos, a exemplo dos demais catalisadores quando comparados à Pt.

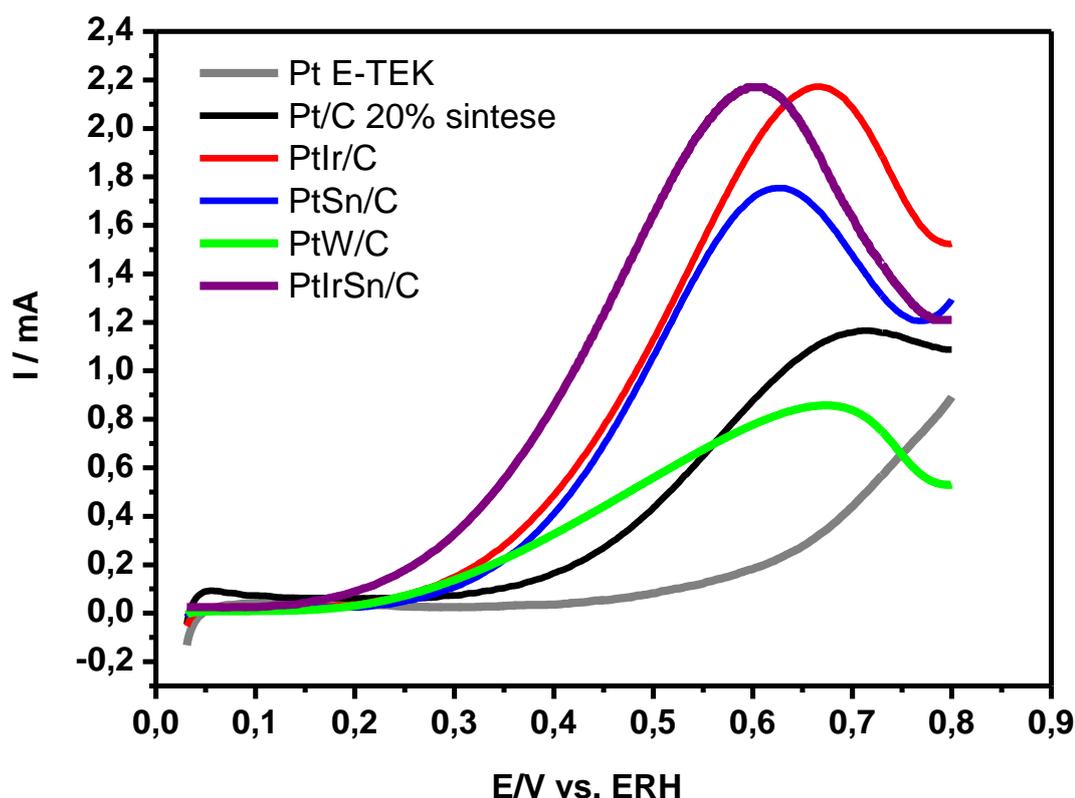


FIGURA 12: Varredura positiva das VC's em soluções aquosas H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo EtOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos Pt/C 20% E-TEK, Pt/C 20%, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}$, $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}$, $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{10}\text{Sn}_{30}$, deaeradas com N_2 . $v = 10 \text{ mV/s}$.

Ainda na figura 12, é possível observar que o catalisador que apresentou um melhor desempenho foi o ternário, por ser mais cataliticamente ativo em baixos potenciais e apresentar maior densidade de corrente. Além de utilizar menos quantidade de Pt em sua síntese. A maior atividade catalítica deste catalisador em relação aos demais eletrocatalisadores evidencia o fato de que a presença de espécies oxigenadas em sua composição, bem como o menor tamanho de partícula

comprovado pelas técnicas de caracterização física são de extrema importância para a eletro-oxidação de etanol. Todos os valores de início de reação de oxidação e densidades de corrente estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: Valores para reação de oxidação EtOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Eletrocatalisador	Início de oxidação (V)	Potencial para densidades de correntes máxima (I / mA)
Pt/C 20% E-TEK	0,45 V	0,8V (0,89 I/mA)
Pt/C síntese	0,35 V	0,7V (1,15 I/mA)
Pt80Ir20/C	0,23 V	0,65V (2,16 I/mA)
Pt80W20/C	0,23 V	0,67V (0,85 I/mA)
Pt80Sn20/C	0,22 V	0,62V (1,76 I/mA)
Pt60Ir10Sn30/C	0,19 V	0,59V (2,17 I/mA)

Esta tendência do aumento da atividade catalítica de eletrodos ternários à base de Pt, Ir e Sn é coerente com os resultados encontrados por autores como J. RIBEIRO, et al. (2007) e J. TAYAL, et al. (2011), os quais destacaram que o aumento de corrente, neste caso, denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas, como o CO, formadas no processo de oxidação do etanol, indicando que estes catalisadores apresentam uma alta atividade na eliminação destes compostos. Segundo S.G. RAMOS, et al. (2012), o catalisador mais aceitável tecnologicamente foi aquele que apresentou o menor potencial de oxidação possível, embora não apresente o melhor desempenho na corrente de oxidação em potenciais mais elevados. Os resultados quanto aos metais Ir e W mostrados neste trabalho evidenciaram o que já foi descrito por alguns autores em relação à adição desses metais como catalisadores frente a reação de oxidação de etanol. Todavia, catalisadores com Ir e W ainda não haviam sido sintetizados pelo método de redução por álcool, já o Sn é muito estudado por todas os métodos de síntese.

E.V. SPINACÉ et. al. (2010) estudaram a reação de oxidação de etanol com o catalisador binário PtSn(50-50) e conseguiram potenciais iniciais de oxidação

de EtOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ próximos a $0,3 \text{ V}$ enquanto neste trabalho foram conseguidos potenciais próximos a $0,2 \text{ V}$ e densidade de corrente mais elevadas com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de EtOH (Figura 12). Todos os catalisadores sintetizados apresentam melhores atividades frente à reação de oxidação de etanol quando comparados a Pt/C 20% comercial E-TEK.

4.3.4. Cronoamperometria

Pela técnica de cronoamperometria, foram avaliadas as estabilidades dos catalisadores e observado seu comportamento em função do tempo de operação em um determinado potencial de interesse tecnológico. A importância desta técnica está no fato de que alguns catalisadores apresentam desempenhos satisfatórios nos estudos de voltametria, porém sofrem desativação quando submetidos a maiores tempos de operação. As curvas cronoamperométricas dos catalisadores Pt/C 20% E-TEK, Pt/C síntese, Pt₈₀Ir₂₀/C, Pt₈₀W₂₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C, Pt₆₀Ir₁₀Sn₃₀/C em condições estacionárias foram obtidas em solução de etanol, e são mostradas na Figura 13. Os gráficos apresentaram um decaimento abrupto seguido de um decaimento lento nos primeiros minutos, provavelmente devido à eliminação de impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do etanol e alcançando uma estabilidade acentuada no decorrer dos minutos seguintes. Os eletrodos avaliados mantiveram-se neste estado durante todo o intervalo de 1800 segundos, mostrando-se ativos na eliminação dos contaminantes superficiais. Comparando o desempenho dos electrocatalisadores sintetizados e Pt/C comercial, foi possível observar que os mesmos apresentaram um rendimento bem superior ao comercial. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por autores como J.M.S. AYOUB. et al. (2011) e E.V. SPINACÉ. et al. (2010) em que os catalisadores bimetálicos e trimetálico também apresentaram alta atividade na reação de oxidação do etanol.

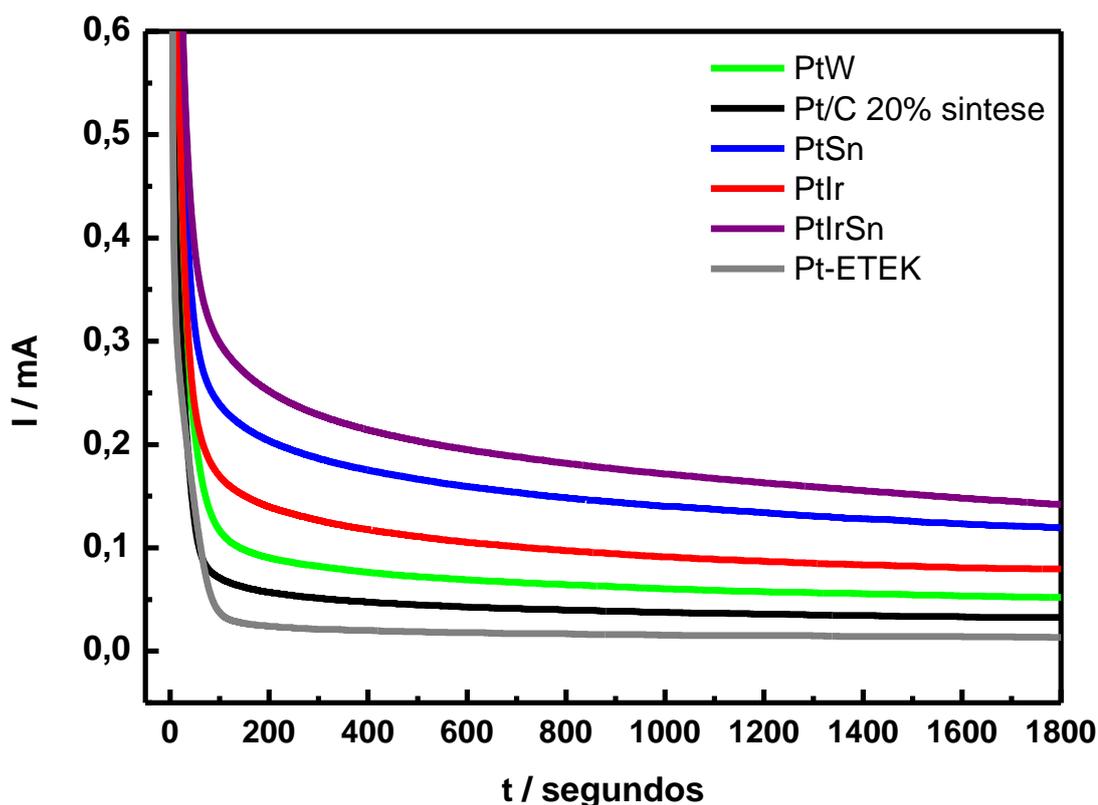


FIGURA 13: Curvas corrente vs. tempo para eletro-oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 sobre os eletrodos de Pt/C 20% E-TEK, Pt/C 20%, $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{W}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{60}\text{Ir}_{10}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ em $0,4 \text{ V}$ vs. ERH, deaeradas com N_2 .

4.3.5. Curvas de polarização

Em se tratando de eletrocatalisadores dispersos sobre carbono de alta área superficial ($\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e ancorados sobre a superfície de um eletrodo de carbono com membrana de Nafion[®], as curvas de polarização de estado estacionário para estudos da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol são obtidas por meio de medidas cronoamperométricas, onde a corrente é medida em função do tempo para um valor de potencial fixo. Posteriormente, a corrente estabilizada extraída do cronoamperograma é graficada em função do potencial. A Figura 14 mostra as curvas de polarização de estado estacionário, obtidas após 10 minutos de polarização para cada potencial no intervalo de 0,1 a 0,6 V vs ERH, para a reação de oxidação de etanol. O aumento rápido da corrente de oxidação é observado em torno de 0,2 V e a corrente cresce até o ultimo potencial explorado (0,6 V). A adição

de um segundo metal à Pt produziu uma antecipação considerável no início da reação e um aumento na densidade de corrente, tornando estes materiais mais eficientes para a reação de oxidação do etanol, demonstrando assim, o efeito benéfico da adição de co-catalisadores à platina. Este efeito foi claramente observado entre as curvas de polarização dos catalisadores, onde a curva do catalisador trimetálico foi superior às demais em, praticamente, todos os potenciais estudados.

Os resultados corroboram os experimentos de voltametria cíclica e indicam que o electrocatalisador trimetálico exibe uma densidade de corrente para a oxidação do etanol maior do que Pt/C E-TEK a 0,4 V. Além disso, todos os catalisadores sintetizados apresentaram maiores densidades de corrente em todos os potenciais na curva de polarização. Mais uma vez, tal como discutido por experimentos de voltametria cíclica, um aumento da área da superfície de Pt ou a uma modificação do material na banda "d" podem ser sugeridos como possíveis explicações para o melhor desempenho da atividade eletrocatalítica em oxidação de etanol. Neste ponto, é importante salientar as diferentes vantagens do sistema sintetizado: (i) usando esse material, há uma diminuição na quantidade de Pt sobre o electrocatalisador, o que reduz os custos, e (ii) apresenta atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol melhor que electrocatalisadores Pt/C E-TEK comercial. Estas vantagens sugerem que sistemas bimetálicos ou trimetálicos podem ser materiais promissores para células a combustível de etanol direto.

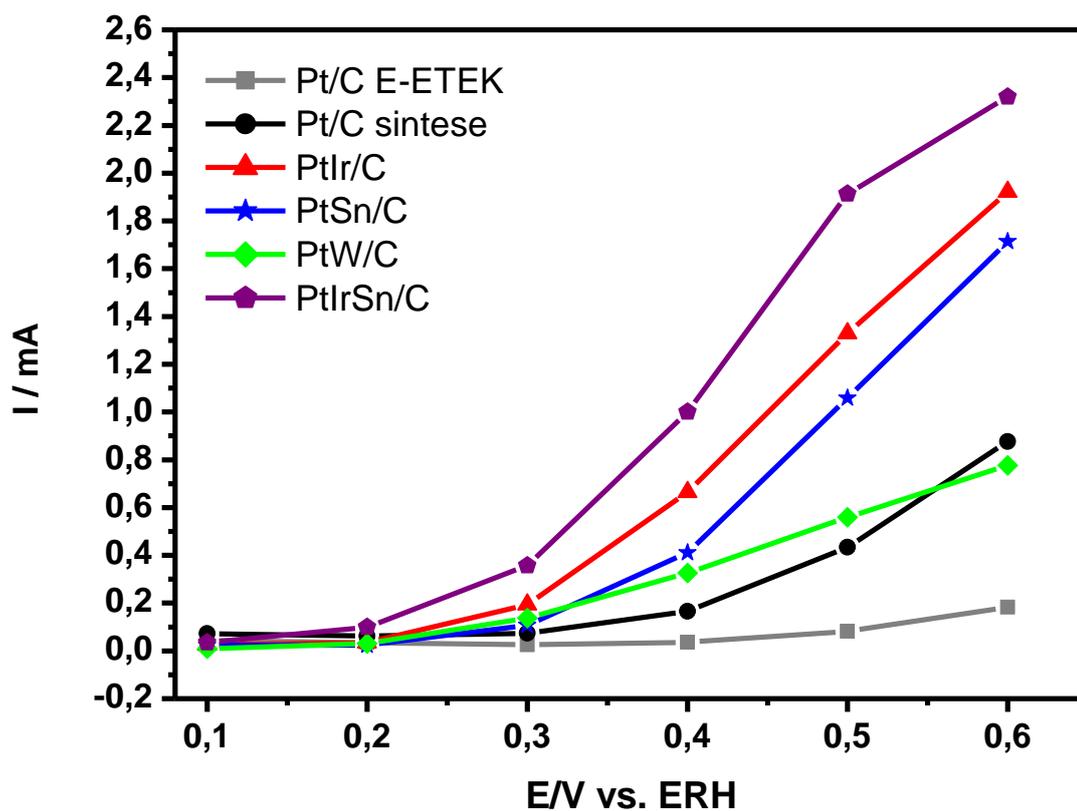


FIGURA 14: Curvas de polarização para os catalisadores avaliados. As composições dos catalisadores estão especificadas na figura. Usou-se um tempo de polarização de 10 minutos para cada potencial investigado.

5. CONCLUSÃO

O método de redução por álcool mostrou-se efetivo para a produção dos eletrocatalisadores Pt/C, PtIr/C, PtW/C, PtSn/C e PtIrSn/C ativos para a eletro-oxidação do etanol. Os resultados de EDX para os eletrocatalisadores sintetizados por este método mostraram que os valores das razões atômicas são similares aos valores nominais. De acordo com as técnicas de DRX, MET e MEV-FEG, houve a formação de óxidos para os catalisadores contendo o segundo e terceiro metais, com exceção do irídio como catalisador bimetálico que não apresentou a formação de óxidos, mas uma modificação no plano cristalográfico da estrutura cfc da Pt, mostrando uma eficácia do método de redução por álcool na preparação de catalisadores suportados em carbono de alta área superficial. A existência de uma fase de SnO₂ observada nos eletrocatalisadores de PtSn e PtIrSn mostrou um aumento na eficiência destes catalisadores frente a oxidação de etanol e consequentemente, a eficácia eletrocatalítica dos mesmos. Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para eletro-oxidação de etanol, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica. Todavia, convém destacar também que o catalisador PtIrSn/C apresentou maior atividade catalítica, com o valor de corrente acima dos demais em todos os potenciais estudados, evidenciando que não houve uma competição entre os metais formadores do catalisador ternário, pelo contrário, coexistiram e somaram seus efeitos catalíticos, permitindo que o catalisador ternário se sobressaísse, apresentando rendimento superior aos demais, podendo ser recomendado para aplicação prática em células unitárias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

A.O. NETO; R.W.R. VERJULIO-SILVA; M. LINARDI; E.V. SPINACÉ. Preparation of PtRu/C electrocatalysts using citric acid as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent for direct alcohol fuel cell (DAFC). **International Journal of Electrochemistry Science**, v.4, p.954 – 96, 2009.

A. O. NETO; R.W.R. VERJULIO-SILVA; M. LINARDI; E. V. SPINACÉ. Preparation of PtSn/C electrocatalysts using citric acid as reducing agent for direct ethanol fuel cell (DEFC). **Ionics**, v.16, n.1, p.85-89, 2010.

BING-JIAN SU, KUAN-WEN WANG, TIEN-CHUN CHENG, CHUNG-JEN TSENG. Preparation of PtSn/C electrocatalysts with improved activity and durability toward oxygen reduction reaction by alcohol-reduction process. **Materials Chemistry and Physics**, v.135, p.395-400, 2012.

C.W.B. BEZERRA; L. ZHANG; H. LIU; K. LEE; A.L.B. MARQUES; E. P. MARQUES; HAIJIANG WANG; JIUJUN ZHANG. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v.173, p.891–908, 2007.

D.M. DOS ANJOS; B.F. HAHN; J. M. LÉGER; K.B. KOKOHA; G. TREMILIOSI-FILHO. Ethanol Electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W Bulk Alloys. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v. 19, n. 4, p.795-802, 2008.

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

E. V. SPINACÉ; A. O. NETO; E. G. FRANCO E M. LINARDI; E. R. GONZALEZ. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química nova**, vol. 27, n.4, p.648-654, 2004.

E.V. SPINACÉ; RICARDO R. DIAS; M. BRANDALISE; M. LINARDI; A. O. NETO. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Ionics**, v.16, p.91–95, 2010.

E. ANTOLINI; J.R.C. SALGADO; M.J. GIZ, E.R. GONZALEZ, **International Journal of hydrogen energy**, v.30, p.1213-1220, 2005.

E. ANTOLINI; E. R. GONZALEZ. Tungsten-based materials for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.96, p.245–266, 2010.

E.M. CUNHA; J. RIBEIRO; K.B. KOKOH; A.R. DE ANDRADE. Preparation, characterization and application of PtRuSn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell, *International Journal of hydrogen energy*, v.36, p.11034-11042, 2011.

FERNANDES, V.C.;CUNHA, E.F.;BONIFÁCIO, R.N; MAURO, A.D.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E.S.; LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos MEA por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. *Química nova*, v.35, p.775-779, 2012.

F.L.S. PURGATO; P. OLIVI; J.M. LÉGER; A.R. DE ANDRADE; G. TREMILIOSI-FILHO; E.R. GONZALEZ; C. LAMY A, K.B. KOKOH. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.628, p.81–89, 2009.

G. A. CAMARA, J.F. GOMES, K. BERGAMASKI, E. TEIXEIRA-NETO, F.C. NART. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.617, p.171–178, 2008.

G. A. CAMARA; T. IWASITA; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.578, p.315.

GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI JR., T.; SCHIRALDI, D.; Surfacemodified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells, *Carbon*, v.45, p.1506, 2007.

GUHA, A.; ZAWODZINSKI J.R, T.; SCHIRALDI, D.; Evaluation of electrochemical performance for surface-modified carbons as catalyst support in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, *Journal of Power Sources*, v.172, p.530, 2007.

T. IWASITA; E.G. CIAPINA Mechanistic aspects of carbon monoxide oxidation. In: VIELSTIC.W; YOKOKAWA, H.; GASTEIGER, H.A. (Eds.). *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*. New York: John Wiley & Sons, v. 5, p. 224-239, 2003.

J.R.C. SALGADO; E.R. GONZALEZ. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. *Eclética Química*, vol.28, n.2, 2003.

J. RIBEIRO; D.M. DOS ANJOS; K.B. KOKOH; C. COUTANCEAU; J.-M. LÉGER; P. OLIVI; A.R. DE ANDRADE; G. TREMILIOSI-FILHO. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, v.52, p.6997–7006, 2007.

J.P. MACDONALD; B. GUALTIERI; N. RUNGA; E. TELIZ; C.F. Zinola. Modification of platinum surfaces by spontaneous deposition: Methanol oxidation electrocatalysis. *International Journal of hydrogen energy*, v.33, p.7048–7061, 2008.

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

JUAN MA, HANJUN SUN, FU SU, YU CHEN, YAWEN TANG, TIANHONG LU, JUNWEI ZHENG. Ethanol electrooxidation on carbon-supported Pt nanoparticles catalyst prepared using complexing self-reduction method. *International Journal of hydrogen energy*, v.36, p.7265-7274. 2011.

J.M.S. AYOUB; A.N. GERALDES; M.M. TUSI; E. V. SPINACÉ; A.O. NETO. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). *Ionics*, v.17, p.559–564, 2011.

J. TAYAL; B. RAWAT; S. BASU. Bi-metallic and tri-metallic PtSn/C, PtIr/C, PtIrSn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of hydrogen energy*, v.36, p.14884-14897, 2011.

LAI, S.C.S; KLEY, S.E.F.; ROSCA, V.; KOPER, M.T.M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. *Journal of physical chemistry C*, V.112, n.48, 2008.

LAI, S.C.S.; KOPER, M.T.M. eletrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single- crystal electrodes. *Faraday discussions*, v. 140. p.399-416, p.19080-19087, 2008.

LIM, D., CHOI, D., LEE, W., LEE, H., A new synthesis of a highly ispersed 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, 2009.

M. LINARDI, “Hidrogênio e células a combustível”. *Economia & Energia Ano XI*, n.66, 2008. ISSN 1518-2932.

M. LINARDI, *Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível*. 1ª Edição. ed.São Paulo: Artliber Editora Ltda., v.1, 2010.

L. M. PALMA; T. S. ALMEIDA; A. R. DE ANDRADE. Development of plurimetallic electrocatalysts prepared by decomposition of polymeric precursors for EtOH/O₂ fuel cell. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v.23, n.3, 2012.

M. CARMO; M. BRANDALISE; A. O. NETO; E. V. SPINACE; A. D. TAYLOR; M. LINARDI; J. G. R. POÇO. Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. *International Journal of hydrogen energy*, v.36, p.14659-14667, 2011.

M. BRANDALISE; R.W.R. VERJULIO-SILVA; M.M. TUSI; O. V. CORREA; L. A. FARIAS; M. LINARDI; E.V. SPINACÉ; A. OLIVEIRA NETO. Electro-oxidation of ethanol using ptrubi/c electrocatalyst prepared by borohydride reduction. *Ionics*, v.15, n.6, 743-747, 2009.

M. BRANDALISE; M. M. TUSI; RITA M. S. RODRIGUES; E. V. SPINACÉ; A. OLIVEIRA NETO. Preparation and Characterization of PtSn/C-Rare Earth Using an

Alcohol Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. *International Journal Electrochemistry Science*, v.5, p.1879-1886, 2010.

N. TSIΟΥVARAS; M.V. MARTI'NEZ-HUERTA; O. PASCHOS; U. STIMMING; J.L.G. FIERRO; M.A. PENA. PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation. *International Journal of hydrogen energy*, v.35, p.11478-11488, 2010.

N. NAKAGAWA, Y. KANEDA, M. WAGATSUMA, T. TSUJIGUCHI. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. *Journal of Power Sources*, v.199, p.103–109, 2012.

P.E. TSIAKARAS. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol–PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *Journal of Power Sources*, v.171, p.107–112, 2007.

ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. *Langmuir*, v. 24, n. 5, p. 2191-2199, 2008.

R. RODRIGUES; M. M. TUSI; M. H. CHIKASAWA; C. A. L. G. O. FORBICINI; M. LINARDI; E. V. SPINACÉ; A. O. NETO. Preparation and characterization of PtRu/C-rare earth using an alcohol-reduction process for ethanol electro-oxidation. *Ionics*, v.17, p.189–193, 2011.

S. SUN, M. CHOJAK HALSEID¹, M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. *Journal of Power Sources*, v.190, p.2–13, 2009.

SARON, C. “Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia e células a combustível”. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.2, p.16-18, 2010.

S. KIM, S.J. PARK. Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum. *Electrochimica Acta*, v.52, p.3013-3021, 2007.

S. GIDDEY, S.P.S. BADWAL, A. KULKARNI, C. MUNNINGS. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.38, p.360-399, 2012.

S. PYLYPENKO; E. J. PETERSON; B. HALEVI; E. CHAMPAGNE; TIM S. OLSON; PLAMEN ATANASSOV. Hierarchically Structured Pt–Alloy Ethanol. Oxidation Electrocatalysts. *Electrocatal*, DOI 10.1007/s12678-012-0085-2, 2012.

S. STEVANOVIĆ; D. TRIPKOVIĆ; J. ROGAN; K. POPOVIĆ; J. LOVIĆ; A. TRIPKOVIĆ; V. M. JOVANOVIĆ. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation. *Journal Solid State Electrochemistry*, DOI 10.1007/s10008-012-1755-y, 2012. Article in press.

S.G. RAMOS; A. CALAFIORE; A.R. BONESI; W.E. TRIACA; A.M. CASTRO LUNA; M.S. MORENO; G. ZAMPIERI; S. BENGIO. Supported catalysts for alcohol oxidation synthesis and analysis of their catalytic activity. *International Journal of hydrogen energy*, v.37, p.14849-14853, 2012.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica*: Princípios e aplicações. 2.ed. São Paulo: Editora da universidade de São Paulo, p.167-176, 2005.

T.S. ALMEIDA; L.M. PALMA; P.H. LEONELLO; C. MORAIS; K.B. KOKOH; A.R. DE ANDRADE. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources*, v.215, p.53-62, 2012.

VIELSTIC, W.; PAGANIN, V.; ALVES, O.B.; CIAPINA, E.G. On the pathways of methanol and ethanol oxidation. In: VIELSTIC, W.; YOKOKAWA, H.; GASTEIGER, H.A. (Eds.). *Handbook of fuel cells*: fundamentals, technology and applications. New York: John Wiley & Sons, V. 5, p. 174-182, 2009.

VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J.M; LAMY, C. Electrocatalysis for direct alcohol fuel cell. *Topics in catalysis*, v.40, p.111-121, 2006.

V. ALZATE, K. FATIH, H. WANG. Effect of operating parameters and anode diffusion layer on the direct ethanol fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, v.196, p.10625–10631, 2011.

WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. *Química Nova*, v.28, n.6, p.1066-1075, 2005.

WANG, J.; YIN, G.; SHAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y.; Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst, *Journal of Power Sources*, v.171, p.331, 2007.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. 2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.

WANG, G.; SUN, Z. ZHOU, LIU, Q. WANG, S. WANG, J. GUO; S.YANG, Q. XIN, B. YI. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Solid State Lett*, v.8, p. 12-16, 2005.

YE, J. S.; LIU, X.; CUI, H. F.; ZHANG, W.; SHEU, F.; LIM, T. ; Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, *Electrochemistry Communications*, v.7, p.249, 2005.