

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

Efeito da adição de Sn e Ni em catalisadores binários e ternários à base de Pt para aplicação em células a combustível de etanol direto

Elen Almeida Leal da Silva

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais

PPGE3M

Efeito da adição de Sn e Ni em catalisadores binários e ternários à base de Pt para aplicação em células a combustível de etanol direto

Elen Almeida Leal da Silva

Engenheira Ambiental

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dra. Ester Schmidt Rieder

Prof. Dra. Cláudia Trindade Oliveira

Prof. Dr. Cláudio Radtke

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais Sônia e Nilo e ao meu irmão Nicolas pela formação, dedicação e amor. Em especial ao Diego pela compreensão, apoio, estímulo, companheirismo, amor e amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela vida e pelas oportunidades que me concedeu.

Aos meus pais Sônia e Nilo que acreditaram e me apoiaram em toda a minha formação pessoal e acadêmica, além do amor incondicional.

Ao meu irmão Nicolás por me mostrar a importância dos estudos, pelo apoio e amizade que sempre me proporcionou.

Ao meu namorado Diego pelo carinho, amor, compreensão, companheirismo, estímulo e toda atenção a mim dedicada.

A minha amiga Isis por ter me recebido e me ajudado em tudo que precisei quando cheguei a Porto Alegre.

A minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação, paciência, amizade, por acreditar e confiar no meu trabalho.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller e ao Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Cláudio Radtke pelo apoio, colaboração e realização das análises de RBS.

Ao Renato Figueira pelo apoio, colaboração e realização pelas análises de difração de raios-X.

À colega Patrícia pela amizade, apoio, auxílio, pelos ensinamentos científicos e oportunidade de novas experiências acadêmicas.

Às colegas e amigas Carol Pigatto e Sandra pelo apoio, amizade e companheirismo.

Aos colegas Matias, Carolzinha, Léo, Jose, Deisi, Stéphane, Daniel, Cris, Felipe, Jair, Coti, César e a todos profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio, contribuição neste trabalho e em especial nos momentos de integração.

Aos alunos de iniciação científica Emília, Matheus, Filipe de Oliveira e Stéphanie pelo apoio, colaboração, realização deste trabalho e amizade durante o meu mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro, o qual tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Célula a Combustível.....	4
3.2. Células a combustível de baixa temperatura.....	8
3.2.1. Células a Combustível do tipo PEM (PEMFCs)	8
3.2.2. Células a Combustível de Metanol Direto (DMFCs)	9
3.2.3. Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs)	10
3.3. Catalisadores para DEFCs	17
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Preparação dos eletrocatalisadores	26
4.1.1. Método de impregnação/redução.....	26
4.2. Caracterização dos Eletrocatalisadores.....	28
4.2.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	28
4.2.2. Difração de Raios-X (XRD).....	29
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	30
4.2.4. Caracterização Eletroquímica.....	30
4.2.4.1. Voltametria Cíclica	32
4.2.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. Ligas binárias	33
5.1.1. Análise de Composição Química.....	33
5.1.1.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	33
5.1.2. Estrutura Cristalina e Morfologia	34
5.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	34
5.1.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	38
5.1.3. Caracterização Eletroquímica.....	40
5.1.3.1. Voltametria Cíclica	40
5.1.4. Conclusões parciais.....	46

5.2. Ligas ternárias	47
5.2.1. Avaliação da Composição Química.....	47
5.2.1.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	47
5.2.2. Estrutura Cristalina e Morfologia	48
5.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	48
5.2.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução	51
5.2.3. Caracterização Eletroquímica.....	53
5.2.3.1. Voltametria Cíclica.....	53
5.2.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	55
5.2.4. Conclusões parciais.....	61
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8. TRABALHOS PUBLICADOS	64
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de operação de uma célula a combustível de etanol direto [adaptado de 26].....	12
Figura 2. Etapas da preparação dos eletrocatalisadores.	26
Figura 3. Sistema de refluxo empregado para o processo de síntese dos catalisadores..	27
Figura 4. Célula eletroquímica de três eletrodos.	31
Figura 5. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos.	31
Figura 6. Difractogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores binários sintetizados.....	34
Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras: (A) PtNi/C – 14, (B) PtSn/C – 16 e (C) Pt/C – 12.	39
Figura 8. Voltamograma cíclico para os eletrocatalisadores de Pt/C-12, Sn/C-9 e Ni/C-10 em solução 0,5 M H ₂ SO ₄ e 1,0 M etanol.....	41
Figura 9. Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores binários de PtNi/C (13 e 14), PtSn (15 e 16) e da Pt/C - 12 em solução 0,5 M H ₂ SO ₄ e 1,0 M etanol.	42
Figura 10. Difractogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados	48
Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras: (A) PtSnNi/C – 4, (B) PtSnNi/C – 5 e (C) Pt/C – 12.	52
Figura 12. Voltamogramas obtidos para os eletrocatalisadores ternários de PtSnNi/C (4, 5, 6 e 7) e da Pt/C - 12 em solução 0,5 M H ₂ SO ₄ e 1,0 M etanol.....	53
Figura 13. Diagramas de Nyquist obtidos para os eletrocatalisadores ternários em solução de 0,5 M H ₂ SO ₄ e 1,0 M C ₂ H ₅ OH.	56
Figura 14. Circuito equivalente R-RC.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais vantagens e desvantagens das Células a Combustível [11].	5
Tabela 2. Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese.	28
Tabela 3. Composição nominal e composição obtida por RBS.	33
Tabela 4. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por XRD.	36
Tabela 5. Densidade de corrente máxima e potencial dos picos de oxidação nas varreduras anódicas e catódicas.	44
Tabela 6. Composição atômica das ligas ternárias analisadas por RBS.	47
Tabela 7. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por DRX.	50
Tabela 8. Densidade de corrente máxima e potencial dos picos de oxidação nas varreduras anódicas e catódicas.	54
Tabela 9. Elementos de Circuito obtidos para os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4, PtSnNi/C -5, PtSnNi/C - 6 , PtSnNi/C - 7 e Pt/C em solução de 0,5 M H ₂ SO ₄ e 1,0 M etanol.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

DEFC *Direct Ethanol Fuel Cell*

CFC Cubica de face centrada

EG Etilenoglicol

DFAFC *Direct Formic Acid Fuel Cell*

DMFC *Direct Methanol Fuel Cell*

DRX Difração de Raios-X

EDX *Energy-Disperse X-Ray*

EIE Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SEM *Scanning electron microscope*

MCFC *Molten Carbonate Fuel Cell*

MEA *Membrane Electrode Assembly*

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

NASA *National Aeronautics and Space Administration*

PAFC *Phosphoric Acid Fuel Cell*

PCFC *Proton Ceramic Fuel Cell*

PEFC *Polymer Electrolyte Fuel Cell*

PEMFC *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

SOFC *Solid Oxide Fuel Cell*

HRTEM *High-resolution transmission electron microscopy*

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

ECS Eletrodo de calomelano saturado

LISTA DE SIMBOLOS

Pt Platina

Sn Estanho

Ni Níquel

C1 Carbono com 1 átomo

C2 Carbono com 2 átomos

PtSnNi/C Platina estanho e níquel suportada em carbono

PtSn/C Platina e estanho suportada em carbono

PtRu/C Platina e rutênio suportada em carbono

CeO₂/C Oxido de cério suportada em carbono

Pt/C Platina suportada em carbono

PtCe/C Platina e cério suportado em carbono

PtRuNi/C Platina, rutênio e níquel suportado em carbono

Ru/C Rutênio suportado em carbono

Rh/C Ródio suportado em carbono

PtRu/C Platina e rutênio suportado em carbono

PtRh/C Platina e ródio suportado em carbono

PtSnCe/C Platina, estanho e cério suportado em carbono

PtPd/C Platina e chumbo suportada em carbono

Ir/C Irídio suportado em carbono

PtRe/C Platina e rênio suportadas em carbono

PtReSn/C Platina, rênio e estanho suportadas em carbono

PtNi/C Platina e níquel suportadas em carbono

Ni/C Níquel suportado em carbono

Sn/C Estanho suportado em carbono

Pt/C Platina suportada em carbono

PtRuRh/C Platina, rutênio e ródio suportada em carbono

PtSnIr/C Platina, estanho e irídio suportada em carbono

PtIr/C Platina e irídio suportada em carbono

% Porcentagem

°C Graus Celsius

nm Nanômetro

cm² Centímetro quadrado

m² Metro quadrado

g Grama

m²/g Metro quadrado por grama

C Carbono

Ru Rutênio

CO₂ Dióxido de carbono

CO Monóxido de carbono

COads Monóxido de carbono adsorvido

H⁺ íon positivo de hidrogênio

H₂ Gás hidrogênio

O₂ Gás oxigênio

H₂O Água

K Kelvin

C₂H₅OH Etanol

CH₃CHO Acetaldeído

CH₃COOH Ácido acético

e⁻ Elétron

HSO₃ Ácido sulfônico

Ce Cério

CeO₂ Óxido de cério

Pd Chumbo

W Tungstênio

Mo Molibdênio

pH Potencial hidrogeniônico

NaOH Hidróxido de sódio

min minutos

HCl Ácido clorídrico

Cl Cloro

Ir Irídio

M Massa molar

H₂PtCl₆.6H₂O Ácido cloroplatínico hexahidratado

H₂PtCl₆ Ácido cloroplatínico

PdCl₂.2H₂O Cloreto de paládio di-hidratado

RuCl₃ Cloreto de rutênio (III)

SnCl₂ Cloreto de estanho II

N₂ Gás nitrogênio

mL Mililitro

Rh Ródio

H Hora

NiCl₂ Cloreto de níquel

Re Rênio

θ Theta

SnCl₂.2H₂O Cloreto estanoso di-hidratado

Pt(NO₃)₂ Nitrato de platina

Ru(NO)(NO₃)₃ *Ruthenium nitrosyl nitrate*

Rh(NO₃)₃.2H₂O Nitrato de ródio di-hidratado

H₂SO₄ Ácido sulfúrico

SnO₂ Dióxido de estanho

mol/L concentração molar por litro

V Volt

v/v Volume/volume

ppm Partes por milhão

wt% Porcentagem em peso

i Densidade de corrente

mV Milivolt

mA Miliampere

mA/cm² Miliampere por centímetro quadrado

mV/s Milivolt por Segundo

kWh/L Quilowatt-hora por litro

kWh/kg Quilowatt-hora por quilograma

kHz Quilohertz

mHz Milihertz

PTFE Politetrafluoretileno

Å *Angstrom*

kV Quilo Volt

mV vs RHE Milivolt *versus* eletrodo de referencia de hidrogênio

L Elemento indutor

R_s Resistência da solução

R_{TC} Resistência a transferência de carga

C Capacitância

CPE Elemento de fase constante

Ω.cm² Ohm centímetro quadrado

H₂O₂ Peróxido de Hidrogênio

F Faraday

F/cm² Faraday por centímetro quadrado

RESUMO

Células a combustível de etanol direto (DEFCs) apresentam um grande potencial como tecnologia para produzir energia limpa, especialmente por fornecer uma eficiente conversão do combustível com baixa emissão de poluentes. Esses tipos de células a combustível operam em baixas temperaturas e convertem diretamente energia química em eletricidade. O etanol apresenta uma grande vantagem com relação ao seu uso, visto que o Brasil pode produzir etanol a partir da cana de açúcar a preços extremamente competitivos. Uma desvantagem é que as DEFC operam à baixa temperatura o que torna as reações de oxidação e redução mais lentas, necessitando de eletrocatalisadores capazes de acelerar essas reações. Eletrocatalisadores a base de Pt são os mais indicados. O presente trabalho tem como objetivo investigar a síntese de ligas binárias e ternárias à base de Pt, Sn e Ni suportadas em carbono Vulcan XC72R. As ligas foram sintetizadas pelo método de impregnação/redução empregando etilenoglicol como agente redutor. As técnicas de caracterização empregadas foram Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os ensaios eletroquímicos mostraram, que a adição de estanho e níquel à platina melhora sua atividade catalítica. Além disso, observou-se que a adição de estanho provocou a dilatação do retículo cristalino, enquanto que a adição de níquel provocou a contração do mesmo. A contração do retículo cristalino pode contribuir para uma redução no envenenamento de platina por espécies intermediárias provenientes da eletro-oxidação do etanol, e um conseqüente aumento da atividade catalítica frente à oxidação do etanol.

ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) show a wide potential as technology to produce clean energy, especially for provide an efficient fuel conversion with low pollutants emission. These are systems that operate at low temperatures and convert chemical energy directly into electricity. Ethanol presents a great advantage in respect to its use, since Brazil can produce ethanol from sugar cane at extremely competitive prices. A disadvantage is that the DEFC operate at low temperature, which makes the oxidation and reduction reactions slower, requiring electrocatalysts able to accelerate these reactions. Pt-based electrocatalysts are the most suitable. The present work aims to investigate the synthesis of binary and ternary alloys based on Pt-Sn-Ni supported on carbon Vulcan XC72R. The alloys were synthesized by the impregnation/reduction method using ethylene glycol as reducing agent. The characterization techniques employed were Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), X-ray Diffraction (XRD), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The electrochemical tests showed, as expected, that the addition of tin and nickel to platinum improves its catalytic activity. In addition, it was observed that the addition of tin led to the expansion of the crystalline lattice, while the addition of nickel resulted in its contraction. The contraction of crystalline lattice contribute to a reduction in platinum poisoning by intermediate species coming from ethanol electrooxidation, and a consequent increase in catalytic activity toward ethanol

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das maiores fontes de geração de energia está baseada na queima de combustíveis fósseis, o que tem gerado altos níveis de poluição e diversos problemas ambientais. Nas últimas décadas, se intensifica a busca por fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental, que estejam de acordo com a necessidade da manutenção dos recursos naturais sustentáveis [1].

Células a combustível têm surgido como uma alternativa ambientalmente correta na obtenção de energia elétrica, pois pode ser abastecida com metanol ou etanol (fonte renovável de energia). Alcoóis e, principalmente, metanol [2] têm sido amplamente propostos como possíveis combustíveis para aplicação em células a combustíveis móveis empregadas em veículos elétricos. A oxidação direta de metanol em células a combustível tem sido amplamente investigada. No entanto, o metanol é considerado tóxico [3] além de provocar problemas ambientais devido a sua alta miscibilidade com água. O etanol apresenta-se como uma alternativa atraente [4] como combustível para células a combustível de baixa temperatura porque é mais fácil de transportar e estocar e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas. Além disso, é a maior fonte renovável a partir da fermentação da biomassa. Estas razões motivaram investigações sobre o desempenho elétrico de células a combustível de etanol direto (DEFC). As DEFCs operam a baixa temperatura, transformando energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução. Nas células de baixa temperatura, as reações de oxidação e redução apresentam uma cinética mais lenta, o que torna necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. O ânodo e o cátodo são constituídos por uma camada catalítica composta basicamente por platina e outros elementos como estanho, rutênio e níquel. Estes metais ou ligas metálicas suportadas em carbono são dispersos em uma matriz de carbono condutora [5].

A platina é o metal mais eficiente utilizado como eletrocatalisador, sendo empregado como nanopartículas metálicas com tamanho na ordem de 2 a 15 nm. Os catalisadores ainda podem ser constituídos por ligas de platina, geralmente com adição de metais de transição, suportadas em carbono de alta área superficial ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [6].

Uma das principais limitações está relacionada a baixa temperatura de operação, o ânodo das DEFCs sofre forte efeito de desativação, pois ocorre passivação da superfície do eletrocatalisador devido à adsorção de espécies produzidas “*in situ*” como produtos intermediários das reações de oxidação do etanol [6]. Este fenômeno, também conhecido por envenenamento, pode ser evitado pela adição de cocatalisadores à platina, particularmente de estanho e rutênio [5].

Analisando a reação de oxidação do etanol (EOR), o melhor desempenho tem sido observado em eletrocatalisadores de Pt-Sn [5]. Entretanto, sua atividade para a oxidação do etanol ainda é baixa, o que faz necessário desenvolver novos catalisadores mais ativos capazes de quebrar a ligação C-C de maneira mais eficiente, por exemplo, adicionando um terceiro metal aos catalisadores. Spinacé et al [7] estudaram a eletro-oxidação de etanol em um eletrocatalisador ternário PtSnNi/C e verificaram que a substituição de pequena quantidade de Sn por Ni aumenta consideravelmente os valores de corrente em relação a um eletrocatalisador de PtSn/C.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização de eletrocatalisadores binários e ternários à base de Pt, Sn e Ni suportados em carbono Vulcan, sintetizados pelo método de impregnação/redução. Foi avaliado o efeito da adição dos elementos de liga sobre a morfologia, estrutura cristalina e atividade catalítica dos eletrocatalisadores obtidos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar eletrocatalisadores à base de Pt, Sn e Ni suportados em Carbone Vulcan, para aplicação em células do tipo DEFCs, a partir do método de impregnação/redução, utilizando etilenoglicol como agente redutor. Os objetivos específicos são:

- Variar as proporções atômicas de Pt, Sn e Ni em ligas binárias e ternárias de Pt visando determinar a razão atômica ótima para a eletro-oxidação de etanol;
- Caracterizar os catalisadores obtidos quanto à composição, morfologia e estrutura cristalina;
- Caracterizar os catalisadores obtidos quanto atividade catalítica, a partir de ensaios eletroquímicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Célula a Combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica, de forma contínua enquanto houver o abastecimento de reagentes na célula, através de reações de oxirredução. Devido ao seu potencial para reduzir o impacto ambiental e às conseqüências geopolíticas do uso de combustíveis fósseis, células a combustível têm surgido como alternativas viáveis para motores de combustão. Assim, como um motor de combustão, uma célula a combustível usa algum tipo de combustível químico como fonte de energia. No entanto, como uma bateria, a energia química é convertida diretamente em energia elétrica, sem uma etapa de combustão [8].

A célula a combustível é constituída de dois eletrodos separados por um eletrólito. Estes três componentes constituem uma célula combustível unitária [8]. As reações anódica e catódica são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do catalisador [1]. Os tipos de células a combustível existentes se classificam pelo tipo de eletrólito empregado (líquido ou sólido) e pela temperatura de operação. O eletrólito é utilizado para evitar o contato dos eletrodos, pela sua elevada densidade, e para permitir o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou um condutor de íons positivos [9].

As células a combustível são classificadas em duas grandes categorias: de baixa e alta temperatura. As células de baixa temperatura são geralmente utilizadas em geração móvel de energia, enquanto as de alta temperatura são aplicadas em geração estacionária de energia.

Os principais tipos de células a combustível de baixa temperatura (de 50 °C até 250 °C) são:

- Células a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ou *PEMFC*
- Células a Combustível de Metanol Direto (*Direct Methanol Fuel Cell*) ou *DMFC*

- Células a Combustível de Etanol Direto (*Direct Ethanol Fuel Cell*) ou *DEFC*
- Células a Combustível Alcalina (*Alkaline Fuel Cell*) ou *AFC*
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (*Phosphoric Acid fuel cell*) ou *PAFC*

Os principais tipos de células a combustível de alta temperatura de operação (de 600 °C até 1000 °C) são:

- Células a Combustível de Carbonato Fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*) ou *MCFC*
- Células a Combustível de Óxido Sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*) ou *SOFC*

Na Tabela 1 são mostradas as principais vantagens e desvantagens dos tipos de células a combustível mais utilizadas.

Tabela 1. Principais vantagens e desvantagens das Células a Combustível [11].

Tipo	Vantagens	Desvantagens
DEFC	<ul style="list-style-type: none"> - Combustível líquido e renovável - Baixa emissão de CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de catalisadores nobres. - Quebra da ligação C-C na eletro-oxidação do etanol
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> -Eletrólito sólido que proporciona excelente resistência a passagem de gás. -Baixa temperatura de operação. - Rápido acionamento -Alta densidade de 	<ul style="list-style-type: none"> - Hidratação do eletrólito. -São muito sensíveis aos contaminantes de CO, enxofre e amônia. - Custo da utilização de Hidrogênio (levando a um sistema mais vilumoso). - Custo da utilização de

	<p>corrente.</p> <p>-Eletrólito não corrosivo.</p>	<p>catalisador nobre (Pt) e membrana polimérica.</p>
AFC	<ul style="list-style-type: none"> - Flexibilidade para utilizar diversos electrocatalisadores - Baixa temperatura - Excelente desempenho em hidrogênio - Sem problemas de corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> - A sensibilidade ao CO e CO₂ requer o uso de H₂ de alta pureza como combustível - Custo do sistema - Problemas com o manuseio do eletrólito que é líquido
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> - São mais tolerantes ao CO. - Temperatura de operação baixa: oferece flexibilidade de design. - cogeração de calor 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo na utilização de catalisadores de Pt. - Uso de materiais altamente corrosivos requer o uso de materiais mais caros nas células.
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> - Não necessita de catalisadores nobres. - Reforma interna do combustível. - Alta eficiência. - cogeração de calor 	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito líquido e muito corrosivo. - Alta temperatura: afeta a estabilidade mecânica e vida útil da pilha.
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> - Eletrólito Sólido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta temperatura.

	<ul style="list-style-type: none"> - A célula pode ser moldada de várias formas. - Densidade de corrente próximo ao da Célula PEMFC. - Reforma interna do combustível. - Menor custo. - cogeração de calor. - Alta eficiência. 	<ul style="list-style-type: none"> - Expansão térmica. - Problema de materiais: dificuldade de fabricação. - Corrosão nos interconectores.
--	--	---

As células a combustível possuem benefícios e limitações como qualquer outro sistema.

Os principais benefícios são [9,10]:

- O interesse em aplicações móveis de células a combustível é impulsionado principalmente pelo seu potencial de alta eficiência, que está entre 50% e 60%, sendo o dobro de um motor a combustão;

- O baixo impacto ambiental: ao contrário do motor a combustão, as células a combustível não têm emissão de dióxido de enxofre, o qual pode causar chuva ácida, nem óxido de nitrogênio, que produzem fumaça, e também a redução do lixo tóxico gerado pelas baterias e pilhas;

- As células a combustível operam em temperatura constante, e o calor da reação eletroquímica está disponível para aplicações de cogeração;

- São silenciosas;

- As células a combustível são modulares: ou seja, elas têm tamanhos variados e podem ser conectadas para atender a uma demanda de energia necessária.

A limitação principal das células a combustível de baixa temperatura são [9,10]:

- Atualmente, catalisadores nobres à base de Pt são os componentes fundamentais para as células a combustível de baixa temperatura, enquanto células de alta temperatura requerem o uso de materiais que resistam a condições severas de temperatura com pouca ou nenhuma alteração das propriedades. Tudo isso implica em um custo elevado para a aplicação dessa tecnologia de conversão de energia.

3.2. Células a combustível de baixa temperatura

3.2.1. Células a Combustível do tipo PEM (PEMFCs)

No início dos anos de 1960, Thomas Grubb e Niedrach Leonard, inventaram e desenvolveram o primeiro eletrólito de membrana polimérica de células a combustível (PEM). Em conexão com o programa espacial Apollo, a NASA utilizou a célula a combustível com hidrogênio para sistemas elétricos de bordo na viagem de Apollo para a lua [10].

A célula a combustível com configuração de membrana de troca protônica (PEMFC), é um dos dispositivos geradores de energia mais promissores para aplicações móveis e portáteis e são capazes de gerar de forma eficiente, altas densidades de energia. As PEMFC estão despertando interesse prático por operar em baixas temperaturas (60 – 80°C) ao utilizar como eletrólito sólido uma membrana polimérica com troca de prótons [11,12].

Os componentes dentro de uma célula PEMF incluem [11]:

- A membrana de troca iônica;
- Uma camada de suporte eletricamente condutor e poroso;
- um eletrocatalisador na interface entre a camada de suporte e a membrana;
- interconectores e placas de fluxo que distribuem o combustível nos sítios reativos através de canais de fluxo e conectam eletricamente as células.

O eletrólito utilizado em uma célula PEM é uma membrana polimérica. A camada de catalisador pode ser aplicada em ambos os lados da membrana polimérica que apresenta normalmente a espessura entre 50-175 microns. O material normalmente

utilizado é o Nafion®, desenvolvido na década de 1970 pela Dupont. O Nafion consiste de politetrafluoretileno (PTFE), comumente conhecido como Teflon®, com ácido sulfônico (HSO₃) [10].

Neste sistema de operação, o hidrogênio é considerado como o combustível preferido em virtude de sua alta atividade na reação eletroquímica do ânodo e por questões ambientais, pois nesse caso, água, calor e energia elétrica são os únicos produtos da reação. Considerando que a maioria do hidrogênio empregado como combustível em uma célula do tipo PEMFC é produzido a partir do processo de reforma externa, então, normalmente é necessário acoplar à célula um reformador que acaba aumentando o volume, peso, custo e complexidade dessa tecnologia. Além disso, embora a baixa temperatura de operação seja uma das vantagens de PEMFC, isso também implica na necessidade de uso de combustível com maior grau de pureza. Para teor de CO maior que 10 ppm, ocorre um comprometimento importante do desempenho da célula. Com isso, todos esses problemas e questões, estimularam cientistas e pesquisadores a utilizar diretamente os combustíveis líquidos para alimentar células a combustível, evitando assim as dificuldades e os perigos associados com manipulação, transporte, armazenamento, distribuição e uso de reagentes gasosos como o hidrogênio [3,12].

3. 2.2. Células a Combustível de Metanol Direto (DMFCs)

As células a combustível de metanol direto tem a vantagem sobre as células PEMFC, pois pode utilizar combustível orgânico de metanol, sem a necessidade de reforma externa. O metanol, tem uma alta densidade de energia apesar de sua reatividade eletroquímica baixa em comparação com células a combustível de hidrogênio e outros combustíveis líquidos. No entanto, a escolha final do combustível ainda é difícil e depende do campo da aplicação [10].

Uma das principais vantagens do metanol é a sua disponibilidade, preço baixo, e sua facilidade de transporte e armazenagem [13,14,15,16].

A reação de eletro-oxidação completa do metanol é bastante lenta e com formação de intermediários fortemente adsorvidos. Um desses intermediários, o monóxido de carbono (COads), envenena o catalisador de Pt. A platina sozinha não é

suficientemente ativa para a oxidação do COads a CO₂ a baixos potenciais e por isso se faz necessário o uso de materiais alternativos como ligas de PtRu [17,18].

Entretanto, o metanol é um combustível tóxico, altamente inflamável, tem um baixo ponto de ebulição (65 °C), além de apresentar problemas ambientais por possuir alta miscibilidade com a água. Estas características propiciam a busca de combustíveis alternativos ao metanol [13].

3.2.3. Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs)

Atualmente, esforços têm sido feitos no sentido de substituir o metanol pelo etanol, que é considerado promissor pelas seguintes razões:

- A sua não-toxicidade;
- A disponibilidade natural;
- Fonte de energia renovável;
- Uma maior densidade de energia e
- Baixa emissão de CO₂ para a atmosfera

O etanol é um combustível líquido proveniente da fermentação da biomassa, de fácil estocagem e manuseio e possui alta densidade energética teórica (~ 6,7 kWh L⁻¹ ou ~ 8,3 kWh Kg⁻¹) [19,20] Além disso, é produzido a partir da cana-de-açúcar, cuja produção prospera no clima tropical brasileiro. O Brasil é o país que tem a maior safra de cana de açúcar e é o maior produtor e exportador de etanol no mundo [21]. A Petrobrás passará a ser a maior destiladora de etanol de cana-de-açúcar do Brasil e com certeza a maior destiladora do mundo de etanol. Prospecta-se que a safra vai aumentar de 2,3 milhões de toneladas (2011/2012) para 8 milhões de toneladas em 2014/2015 [22,23,24].

Os componentes dentro da DEFC são os mesmos da célula PEMFC, porém a membrana utilizada deve ser outra em função das propriedades requeridas. Um dos problemas mais críticos é o *crossover* de combustível, ocorrendo quando se utiliza membrana de troca protônica tipo PEM. Quando ocorre o processo de *crossover* o etanol difunde do ânodo para o cátodo através da membrana provocando uma diminuição na eficiência da célula, que, em baixas densidades de corrente, pode ser drasticamente reduzida em mais de 50%. Além disso, a maioria das moléculas de etanol

pode ser eletroquimicamente oxidada no lado do cátodo, com consequências negativas sobre potencial catódico e podendo inclusive envenenar o cátodo [25, 26].

Song et al [25] estudaram a porosidade da membrana Nafion® - 115 na presença de soluções aquosas de etanol em diferentes concentrações e temperaturas. Os resultados mostraram que as taxas de *crossover* através da membrana Nafion® aumentaram quando a temperatura e a concentração de álcool aumentaram.

Mathuraiveeran et al [27] estudaram membranas compostas com base em poli(éter-eter-cetona) sulfonados (sPEEK), preenchido com partículas inorgânicas para aplicação como eletrólito em células do tipo DEFC. As partículas inorgânicas são modificadas utilizando silanos para melhorar a condutividade de prótons da membrana. Estas membranas mostraram boa condutividade de prótons e baixo *crossover*.

O princípio de funcionamento de uma DEFC está sendo mostrado na Figura 1. As soluções aquosas de etanol são alimentadas no compartimento do ânodo, onde com a ajuda dos eletrocatalisadores, o etanol é oxidado para produzir dióxido de carbono liberando simultaneamente prótons e elétrons. Prótons são transportados para o cátodo através do eletrólito e o fluxo de elétrons através de um circuito externo, e depois chegam ao cátodo. No cátodo o oxidante (oxigênio do ar) reage com os prótons e elétrons transportados do ânodo para produzir água.

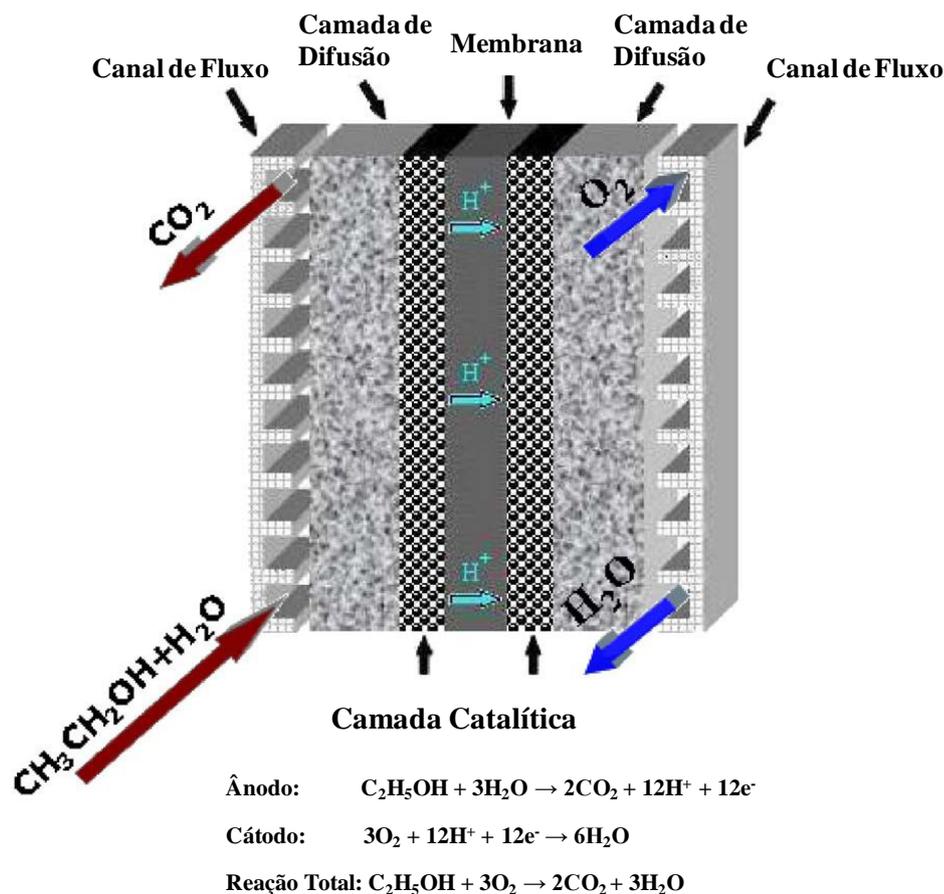
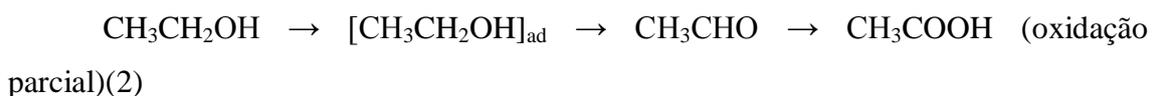
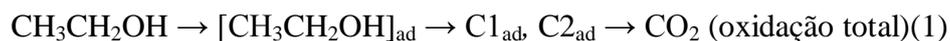


Figura 1. Princípio de operação de uma célula a combustível de etanol direto [adaptado de 26]

Entretanto, esta conversão total de etanol a CO_2 é o problema central na eletrocatalise deste álcool. A principal perda de sobrepotencial DEFCs é atribuída à lenta cinética da reação de eletro-oxidação de etanol no compartimento de ânodo, pois o etanol possui uma ligação C-C, o que dificulta seu mecanismo de eletro-oxidação.

O eletrólito de uma célula a combustível é constituído pela membrana e ácido sulfúrico. O mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido pode ser resumido da seguinte forma [5]:



A formação de CO_2 passa por intermediários adsorvidos, $C1_{ad}$ e $C2_{ad}$, os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Há

algumas controvérsias com relação a esse mecanismo, relacionadas com a formação de ácido acético em uma etapa ou através do aldeído. Também não há um consenso sobre a natureza das espécies adsorvidas. De acordo com alguns autores, os intermediários do tipo C2 são formados, porém outros afirmam que os intermediários principais contêm apenas um átomo de carbono e são do tipo C1. A quebra da ligação C-C é o maior problema na eletrocatalise do etanol. Assim, grandes quantidades de produtos de oxidação, CH_3CHO e CH_3COOH , são formados em catalisadores de Pt. Essas reações paralelas causam uma considerável redução da capacidade de gerar eletricidade e produz substâncias indesejáveis [5].

Para aumentar a reação de oxidação do etanol sabe-se que tanto a atividade catalítica e a condutividade eletrônica são características determinantes da qualidade de catalisador. Células a combustível alimentadas por alcóois necessitam de eletrocatalisadores com alta atividade catalítica para aumentar as reações de oxi-redução [28, 29, 30].

Uma vez que as células a combustível de baixa temperatura demonstram uma cinética lenta para as reações de oxidação e redução, eletrocatalisadores constituídos por metais nobres, são usados para acelerar esses processos. Estes catalisadores suportados em carbono constituem o ânodo de células a combustível (onde ocorre a reação de oxidação do mesmo) [5].

A platina é conhecida como melhor catalisador para as reações da célula a combustível, pois apresenta a melhor atividade catalítica e estabilidade sobre tudo em meio ácido [31]. Catalisadores constituídos por platina pura dispersa em uma matriz de carbono não são os sistemas mais eficientes para células a combustível de etanol direto. Na realidade, a eletro-oxidação da maior parte das moléculas orgânicas oxigenadas, tais como alcóois primários, apenas pode ser realizada na presença de eletrocatalisadores multifuncionais. A platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies dissociativas do etanol. Para evitar o envenenamento, cocatalisadores, particularmente de estanho e rutênio, têm sido adicionados à platina [2, 5].

Quando se trata de utilizar um eletrocatalisador com base na platina, a reserva natural e o custo são sem dúvida os principais fatores, e os objetivos são incorporar a quantidade mínima necessária de Pt e adaptar as condições para que o aproveitamento seja máximo. As reações consideradas são heterogêneas, a idéia que surge é a de utilizar o eletrocatalisador em uma forma física que apresente a maior área superficial possível, com partículas muito pequenas (nanopartículas) [32].

A fim de aumentar a área superficial e diminuir a carga de catalisador e consequentemente seu custo, geralmente o catalisador é disperso sobre um suporte ativo. O suporte mais utilizado é o Carbone Vulcan XC-72R, o qual possui uma boa condutividade elétrica, estabilidade química, baixo custo e elevada área superficial (de aproximadamente $240\text{m}^2/\text{g}$) [12].

O desempenho superior de catalisadores de platina com cocatalisadores foi atribuído ao efeito bifuncional (mecanismo promovido) e da interação eletrônica entre Pt e metais, formação de ligas (mecanismo intrínseco). De acordo com o efeito bifuncional, a oxidação de espécies contendo oxigênio fortemente adsorvidas é facilitada na presença de óxidos de Ru(Sn) pelo fornecimento de átomos de oxigênio em sítios adjacentes em mais baixo potencial do que acompanhado pela Pt pura. O mecanismo intrínseco permite que a presença de Ru(Sn), por exemplo, modifique a estrutura eletrônica da Pt, e como consequência a adsorção de espécies contendo oxigênio [5, 33].

Ciapina et al [34] estudaram catalisadores de PtSn/C (75:25), PtRu/C (65:35) e Pt/C para eletro-oxidação de CO através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para a eletro-oxidação do CO, o eletrocatalisador PtSn/C (75:25) foi aquele que apresentou a mais baixa resistência a transferência de carga, comparativamente aos catalisadores de Pt/C e PtRu/C (65:35).

Catalisadores binários a base de Sn e Ru foram comparados com catalisadores ternários a base de Ru, W, Mo, Sn.

Götz et al [35] estudaram catalisadores binários e ternários a base de Pt, Ru, W, Mo, Sn para a oxidação do metanol. Dois tipos de sistemas de sínteses de catalisadores foram testados: catalisadores impregnados e sintetizados pelo método de colóide. Pelo

método de impregnação o catalisador binário a base de Pt-Ru mostra novamente o efeito catalítico mais forte, seguido de Pt-W, Pt-Mo enquanto a adição de estanho, leva a uma diminuição da atividade catalítica em comparação com a Pt pura. Pelo método de colóide o catalisador mais ativo é Pt-Ru-W seguido por Pt-Ru-Mo e Pt-Ru, o sistema de Pt-Ru-Sn é o menos ativo do que Pt-Ru.

Por outro lado, em catalisadores preparados com etilenoglicol mostraram que Sn, Ru, W melhoram a atividade catalítica da Pt.

Zhou et al [3] prepararam diversos catalisadores a base de Pt por um método envolvendo etilenoglicol como agente redutor, o que levou à formação de partículas nanométricas. Foi visto que o parâmetro reticular da Pt é diminuído pela a adição de Ru e Pd e aumentado com a adição de Sn e W. A atividade catalítica da platina frente à eletro-oxidação do etanol é melhorada na presença de Sn, Ru e W o que indica que atividade catalítica nesse caso, não é influenciada somente pelo parâmetro de rede. A adição de rutênio, considerado um bom catalisador para DMFC, não apresentou a melhor atividade catalítica para o etanol. A adição de Mo e W, em especial, melhoraram a atividade catalítica, contudo, não superaram o efeito da adição de estanho.

Eletrocatalisadores de PtSn/C com razões molares de Pt:Sn 75:25, 50:50 e 25:75 e eletrocatalisadores de PtSnNi/C com razões molares de Pt:Sn:Ni 50:40:10 foram preparados pelo processo de redução usando etilenoglicol como solvente e agente redutor. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por EDX, DRX e voltametria cíclica. O tamanho médio das partículas foi de 2-2,5 nm. A difração de raios X para PtSn mostrou picos em $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° característicos da estrutura CFC da platina e ligas de Pt. O pico em 25° foi relacionado com o material de suporte Vulcan. O difratograma de PtSn na razão atômica 25:75 mostrou picos característicos da fase cassiterita SnO_2 . Os difratogramas do eletrocatalisador PtSnNi/C também mostraram picos característicos da estrutura CFC da platina e da fase cassiterita. Os testes de voltametria cíclica mostraram que, no catalisador ternário, a substituição de uma pequena quantidade de estanho por níquel praticamente não mudou o potencial em que começa a oxidação do etanol (0,25V), mas as correntes foram maiores do que as obtidas pelo catalisador PtSn/C (50:50). As medidas de cronoamperometria mostram que os

valores de corrente obtidos para PtSnNi/C foram maiores do que PtSn/C (50:50). Os autores verificaram que o processo de redução do álcool pode ser um método efetivo para tornar os catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C ativos para a oxidação do etanol [7].

Scibioh et al [2] sintetizaram eletrocatalisadores de Pt-CeO₂ suportados em carbono, com o intuito de substituir Ru e desenvolver um catalisador mais barato e com maior vida útil para a eletro-oxidação do metanol. Foram sintetizados vários catalisadores de Pt-CeO₂ variando a composição de CeO₂, pelo método de impregnação úmida. Os eletrocatalisadores foram comparados com amostras comerciais (Pt/C e PtRu/C) e com amostras sintetizadas (Pt/C e PtRu/C). As voltametrias cíclicas mostraram que o maior pico de oxidação do metanol se dá para o eletrocatalisador com 9wt% de cério. Ainda assim, a atividade catalítica deste é inferior ao do catalisador PtRu/C. Através da técnica de cronoamperometria é possível avaliar a atividade eletroquímica e a estabilidade do material sendo que o eletrocatalisador de PtRu/C apresentou uma atividade mais alta do que os eletrocatalisadores de Pt e CeO₂. Entretanto, a corrente de eletro-oxidação do metanol foi superior para todos os sistemas de Pt-CeO₂ /C, comparados com Pt/C. Além disso, a queda na atividade é menor em catalisadores de Pt/C com cério incorporado do que nos catalisadores livres de cério. As investigações revelam que a atividade catalítica do catalisador de Pt/C pode ser melhorada na eletro-oxidação do metanol pela incorporação de cério, então o cério atua como um cocatalisador com a Pt. O melhoramento conferido pelo cério é realizado por uma composição ótima de 9%, a qual exibe atividade catalítica maior que Pt/C. A liga Pt-CeO₂ parece ser um promissor e mais barato catalisador anódico para a oxidação do metanol.

Analisando a reação de oxidação do etanol (EOR), a melhora significativa quanto ao desempenho tem sido observada para o caso de eletrocatalisadores de Pt-Sn [5]. Entretanto, sua atividade para a oxidação do etanol ainda é baixa, o que faz necessário desenvolver novos catalisadores mais ativos capazes de quebrar a ligação C-C de maneira mais eficiente, por exemplo, adicionando um terceiro metal aos catalisadores. Além disso, a compreensão do efeito da adição dos elementos de liga sobre a estrutura cristalina, morfologia e atividade catalítica dos eletrocatalisadores ainda precisa ser investigada com mais rigor. E essa é a motivação do presente trabalho

que visa o estudo morfológico, estrutural e eletroquímico de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível alimentadas diretamente por etanol *DEFC* (*Direct Ethanol Fuel Cell*).

3.3. Catalisadores para DEFCs

Ribadeneira et al [36] investigaram a eletrooxidação do etanol através da análise por voltametria cíclica com temperatura controlada de 50 °C em DEFCs para catalisadores de Pt-Ru-Ni, Pt-Sn-Ni, Pt-Ru e Pt-Sn suportadas em carbono. A avaliação de dez diferentes catalisadores para a oxidação de etanol demonstrou que a adição de níquel melhorou o desempenho catalítico para a oxidação de etanol nas ligas investigadas. Quando PtRuNi/C (75:15:10) foi usada como um catalisador do ânodo, a densidade de corrente obtida na célula a combustível foi maior comparativamente a todos os outros catalisadores investigados. Esses resultados concordaram com os resultados obtidos para os ensaios de voltametria cíclica.

Jiang et al [37] realizaram um estudo sintetizando catalisadores a base de platina e estanho de forma a produzir Pt e Sn ligados e SnO₂ recoberto com platina e verificaram que esses apresentam comportamentos distintos. Na liga de Pt-Sn ocorre uma dilatação do retículo cristalino, enquanto que no outro catalisador isso não ocorre, indicando que SnO₂ e Pt são realmente duas fases distintas. Catalisadores contendo SnO₂ podem aumentar a atividade catalítica para a reação de oxidação do etanol, pois podem oferecer espécies contendo oxigênio que reagem com intermediários, como o CO, resultantes da oxidação incompleta do etanol. Entretanto, uma dilatação do retículo cristalino da Pt pode ser favorável para a adsorção de etanol, enquanto que uma superdilatação poderia inibir a adsorção e dissociação das moléculas de etanol devido à completa ligação entre Pt e Sn. O catalisador PtSnO₂ apresentou maior atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol.

Lima et al [38] investigaram monocamadas de Pt depositadas sobre nanopartículas de Ru e Rh suportadas em carbono para a oxidação do etanol. Os resultados foram comparados com ligas de Pt-Ru e Pt-Rh comerciais. Os resultados mostraram menor formação de óxidos de Pt sobre Ru/C e Rh/C, o que está relacionado com uma adsorção mais fraca de adsorbatos, como CO, nos átomos de Pt, aumentando

a taxa de oxidação do CO. Pt/Ru/C e Pt/Rh/C diminuíram o potencial inicial para a oxidação do CO e do etanol. A 25 °C, os potenciais iniciais para a eletro-oxidação do etanol foram menores do que para Pt-Ru/C e Pt-Rh/C. Isso foi atribuído a uma melhor sintonia entre as questões geométricas e eletrônicas exigidas para a reação e a monocamada de Pt. Por outro lado, as ligas foram mais ativas a 60 °C, e isto foi atribuído à presença de maior número de átomos de Ru e Rh na superfície da liga, levando a uma melhora do mecanismo bifuncional e da ativação da ligação C-H e a mais forte adsorção de álcool. A oxidação do etanol foi melhorada com uma monocamada de Pt depositada em substratos metálicos não nobres. Assim, é possível desenvolver eletrocatalisadores, contendo apenas uma pequena fração de Pt e com atividade muito maior do que aquelas usadas pelos eletrocatalisadores de Pt e ligas de Pt suportadas em carbono

De Souza et al [39] investigaram a EOR usando eletrocatalisadores de PtSnCe/C em proporções diferentes (72:23:5, 68:22:10 e 64:21:15) que foram preparados pelo método dos precursores metálicos poliméricos (ácido cítrico e etilenoglicol para preparar a resina polimérica). Essas amostras foram comparadas com um eletrocatalisador comercial de PtSn/C. Os resultados de MET e DRX mostraram que PtSnCe /C pode ser facilmente preparados com tamanhos de partículas entre 2 e 5 nm através do método de precursores poliméricos modificados. Entre os catalisadores investigados, o catalisador de PtSnCe 68:22:10 apresentou maior atividade para a oxidação do etanol, sendo que a EOR produz 4 elétrons por molécula de etanol e forma o ácido acético, enquanto o eletrocatalisador comercial produz apenas 2 elétrons por molécula de etanol e o principal produto foi o acetaldeído. O comportamento pode ser explicado, pois PtSnCe (68:22:10) combina as características exigidas para a eletro-oxidação do etanol pelo enfraquecimento de COads fornecendo óxidos para promover o processo de oxidação.

Silva et al [40] estudaram a oxidação do etanol sobre estruturas *core-shell* SnO₂@Pt/C, com carga metálica de 20 % em peso. Análises de raios-X mostraram padrões de difração para a platina (*Shell*) sem influência de SnO₂ (*core*) e sem deslocamentos nos valores de 2θ. As partículas apresentaram tamanhos variados de 3 a 16 nm. O perfil eletroquímico de SnO₂@Pt/C foi o mesmo para a Pt em meio ácido.

Entretanto a densidade de corrente foi 50% maior para $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ do que PtSn comercial. A atividade eletrocatalítica foi associada a um aumento da área superficial ativa. Os resultados usando $\text{SnO}_2@\text{Pt}/\text{C}$ para a oxidação do etanol mostraram que é possível diminuir a quantidade de Pt requerida de 40% relativo a Pt/C de 20% relativo a $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$. Além do mais, o efeito deste material na oxidação do etanol poderia ser explicado por um aumento da superfície eletronicamente ativa ou uma mudança no nível da banda d, conforme sugerido para camadas bimetálicas e estruturas core-shell.

A literatura apresenta diferentes métodos de preparação de catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono através da preparação por métodos de: impregnação/redução, por colóides, microemulsões, decomposição térmica de precursores poliméricos e entre outros. Algumas vias de redução química de metais em nanoescala e colóides de ligas metálicas utilizando tanto surfactantes ou solventes como agentes de estabilização são reportadas na literatura [41].

Estudos têm demonstrado que o processo de síntese de ligas de Pt-Sn influencia significativamente na atividade catalítica do material final obtido, pois pode ocorrer formação de liga Pt-Sn ou formação de óxidos de estanho sobre a platina [42, 43].

Colmati et al [44] estudaram eletrocatalisadores de $\text{Pt-Sn}/\text{C}$ com proporção atômica Pt:Sn de 75:25 preparados pela redução dos precursores com ácido fórmico e termicamente tratados a 200 °C e 500 °C. Concluiu-se que o tratamento térmico dos catalisadores de Pt-Sn suportadas em carbono a 200 e 500 °C, preparados pelo método do ácido fórmico, levaram a formação das fases Pt_3Sn e PtSn . Os catalisadores tratados a 200 °C mostraram o melhor desempenho eletroquímico em células de etanol direto. A densidade de potência máxima da DEFC com o catalisador tratado a 200 °C foi duas vezes maior do que o desempenho do catalisador sem tratamento térmico, devido a presença da fase Pt_3Sn e ao efeito de limpeza do tratamento térmico. A fase PtSn mostrou pobre atividade para a oxidação do etanol.

Lopes et al [45] estudaram catalisadores de Pt:Pd (75:25) suportados em carbono pela redução dos metais em ácido fórmico. O carbono Vulcan foi suspenso em 2 M de solução de ácido fórmico e a suspensão aquecida a 80 °C. Uma solução contendo os sais precursores de Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Pd ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram lentamente adicionados à

suspensão de carbono. A suspensão foi deixada esfriar a temperatura ambiente, filtrada e seca em estufa a 80 °C por 1 hora. O catalisador sintetizado foi comparado com a Pt/C e foi observada a diminuição do parâmetro de rede, indicando a formação de uma liga de Pt-Pd. Testes na célula unitária com temperaturas de 60 °C e 90 °C mostrou que a 90 °C com o catalisador PtPd/C ocorreu uma melhora no desempenho da célula em comparação com a Pt/C.

Eletrocatalisadores com base de Pt e suportados em carbono foram sintetizados pelo método Pechini para a EOR. Os catalisadores Pt/C e Pt-Sn/C foram sintetizados por decomposição térmica de precursores metálicos poliméricos. Cada precursor foi sintetizado separadamente, misturando ácido cítrico em etilenoglicol em 60-65 °C. Após a dissolução total de ácido cítrico a temperatura foi elevada a 90 °C e cada solução foi acrescentada separadamente e depois misturadas para obtenção de várias proporções molares de Pt e Sn (50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10). O carbono Vulcan foi adicionado à mistura em quantidades para obter 40% em peso de carga de metal. Essa mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico, e em seguida tratada termicamente em diferentes temperaturas sob ar atmosférico. O método de decomposição térmica de precursores metálicos poliméricos permitiu controlar o tratamento térmico que é o estágio de preparação para obter uma distribuição de tamanho esperado de nanopartículas (2-5 nm). Os eletrocatalisadores com composição Pt:Sn de 70:30 e 80:20 apresentaram melhor atividade eletrocatalítica e maior estabilidade para a oxidação do etanol. [46].

Ribeiro et al [47] sintetizaram catalisador de PtSnIr/C pelo método de decomposição térmica de um precursor metálico polimérico para a eletrooxidação do etanol. Os eletrocatalisadores de PtSnIr/C (94:5:1, 79:19:2, 81:18:1, 73:25:2, 70:10:20) foram comparados com os eletrocatalisadores de PtSn/C (90:10, 80:20) e PtIr/C (98:2, 80:20). Foram obtidas partículas com tamanhos entre 2 e 8 nm, algumas partículas aglomeradas com tamanhos de 10 a 15 nm. Os resultados de voltametria e cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores de PtSn/C, PtIr/C e PtSnIr/C promoveram a oxidação do etanol a partir de potenciais em torno de 250 mV vs RHE, mostrando que a PtSn/C e PtSnIr/C exibiram a maior atividade para a oxidação do etanol. A espectroscopia de infravermelho mostrou que o acetaldeído foi produzido. A

presença de ácido acético é mais importante para eletrocatalisadores contendo Sn e Ir que ativam a água interfacial e ativam a sua formação. COads também foi visto em potenciais mais baixos, indicando que a eletrooxidação de etanol levou a mais do que a conversão de quatro elétrons. Por outro lado, a presença de pequena quantidade de COads indicou a sua fácil remoção da superfície dos catalisadores através da formação de CO₂. A adição de Ir no catalisador de PtSn melhorou ligeiramente o desempenho elétrico para a eletrooxidação de etanol em uma célula a combustível de etanol direto.

Jiang et al [48] estudaram o eletrocatalisador de PtSnOx/C sintetizado com diferentes proporções pelo método coloidal. Uma solução contendo SnCl₂·2H₂O e etilenoglicol foi aquecida a 190 °C por 30 minutos em um sistema de refluxo, ficando azul claro, o que indica a formação de hidróxido de estanho coloidal. Após, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente sob agitação constante, o colóide resultante foi misturado ao H₂PtCl₆·6H₂O e mantida em agitação por 1 hora. Posteriormente foi ajustado o pH da solução para 12 através da adição de 1M NaOH e a solução foi aquecida a 130 °C e mantida constante durante 2 horas, de modo a reduzir completamente os íons Pt. A fim de dispersar o material de suporte, o carbono Vulcan foi adicionado a esta solução em banho ultrassônico. A mistura foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e o precipitado foi seco em estufa a vácuo a 75°C durante 12 horas. Através da análise de MET os tamanhos de partículas da Pt tornam-se menores com o aumento da quantidade de estanho adicionada. A EOR diminui com a adição de óxido de estanho, considerando a reação de oxidação do etanol à temperatura ambiente, contudo o aumento da EOR foi observado para temperaturas superiores a 80 °C.

Tayal et al [49] estudaram catalisadores binários e ternários de Pt-Re/C(20:20), Pt-Sn/C (20:20), Pt-Re-Sn/C (20:10:10) e Pt-Re-Sn/C (20:05:15), foram sintetizados pelo método de co-impregnação/redução. Os sais precursores foram dissolvidos em propanol e deixados por 3 horas em banho ultrassônico. O carbono Vulcan XC-72 foi pré-aquecido a 110 °C e suspenso em propanol separadamente em banho ultrassônico durante 3 horas. A mistura da solução contendo os sais e da suspensão com o carbono ficou durante 3 horas em ultrassom para garantir a impregnação adequada dos precursores no suporte de carbono. As misturas foram reduzidas em atmosfera de

hidrogênio a temperaturas diferentes para obter catalisadores bi-metálicos e tri-metálicos desejados pelo método de impregnação. O catalisador de Pt-Re-Sn/C (20:05:15) mostrou, dentre todos os sistemas estudados, atividade superior para a eletrooxidação do etanol. Os resultados de MET e SEM indicaram que os eletrocatalisadores foram uniformemente impregnados, com tamanhos de partículas de 5,7 a 9 nm. A análise DRX confirmou a formação de catalisador com estrutura cristalina típica da Pt cúbica de face centrada. Os resultados de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear indicaram claramente que Pt-Re-Sn/C (20:05:15) é mais ativo em relação a eletro-oxidação de etanol do que Pt-ReSn/C (20:10:10), Pt-Sn/C (20:20), Pt-Re/C (20:20) e Pt/C (40). Os autores verificaram que além de Re ser um eletrocatalisador anódico que melhora o desempenho das células, ajudando a quebrar a ligação C-C. Além disso, o aumento da concentração de Re na liga Pt-Re-Sn/C (20:10:10) bloqueia a oxidação de intermediários, resultando em um efeito indesejado no desempenho da célula. Eletrocatalisadores binários e ternários de Pt-Ir/C, Pt-Sn/C e Pt-Ir-Sn/C foram preparados pelo método impregnação/redução com iso-propanol [49]. Foram analisados catalisadores com proporções diferentes: PtSn/C (20:20), PtIrSn/C (20:10:10), PtIrSn (10:15:15), PtIrSn (20:05:15), PtIr/C (20:20) e Pt/C (40). Nos resultados de difração de raios-X foram observados os pico de 25°-30°, os quais foram atribuídos ao plano (0 0 2) da estrutura hexagonal do Carbono Vulcan XC-72. Foram encontrados picos da Pt cúbica de face centrada e também os picos atribuídos a estrutura cristalina de Ir. As voltametrias cíclicas foram em meio ácido (1M C₂H₅OH e 0,5M H₂SO₄) e revelam que a adição de pequena quantidade de Ir em catalisadores de PtSn/C, PtIrSn/C (20:05:15) resultou em maior atividade eletro-catalítica para a oxidação do etanol [50].

Nakagawa et al [51] investigaram o efeito da adição de Rh no eletrocatalisador de PtRu/C, foram preparados catalisadores de Pt/C, PtRu/C (01:01), PtRuRh/C (02:01:01), PtRuRh/C (01:01:02), pelo método de impregnação com os nitratos destes metais. Os precursores Pt(NO₃)₂, Ru(NO)(NO₃)₃ e Rh(NO₃)₃.2H₂O foram dissolvidos em soluções aquosas de etanol e depois o carbono foi adicionado na solução, então a mistura foi agitada em banho ultrassônico por 30 min. A pasta foi seca em estufa a 380 K para remover a água e o etanol da mistura. A mistura seca foi exposta em gás H₂-N₂ (15%) a temperatura de 490 K por 30 min, a fim de obter a redução dos metais. O

catalisador PtRuRh/C (02:01:01) mostrou um melhor desempenho para as DEFCs, ou seja, uma maior densidade de corrente do que PtRu/C(01:01) e os outros catalisadores preparados. Acetaldeído, ácido acético e uma pequena quantidade de CO₂ foram detectados como os produtos do ânodo. Com base no mecanismo de reação simples para a eletro-oxidação de etanol, foi revelado que as adições de Ru e Rh para Pt e PtRu, aumentaram as taxas de reação etanol para acetaldeído e que a partir de acetaldeído a ácido acético, mas diminui a taxa de acetaldeído para CO₂.

Cao et al [52] sintetizaram catalisadores de Ir/C e Ir₃Sn/C usando uma solução de NaBH₄ e o etilenoglicol como agente redutor. Os sais precursores foram dissolvidos em etilenoglicol e adicionados ao carbono Vulcan sob agitação constante. Uma solução de NaBH₄ com etilenoglicol foi adicionada gota a gota na solução contendo os sais e o carbono. Essa solução permaneceu durante 5 horas sob agitação eletromagnética, após foi adicionado 1M HCl aquoso para ajustar o valor do pH para 2. A mistura obtida foi filtrada, lavada e secada. Os resultados foram comparados com catalisadores de PtSn/C e Pt/C que foram preparados pelo mesmo método. As medidas de voltametria cíclica mostraram uma melhor atividade catalítica para Ir/C do que para Pt/C. O desempenho geral do catalisador Ir₃Sn/C foi comparável à da Pt₃Sn/C, tornando uma alternativa promissora de catalisador anódico para células a combustível de etanol direto.

O método de redução por álcool foi utilizado para sintetizar os catalisadores de PtRuSn/C (60:30:10, 60:20:20, 60:10:30). Os metais precursores, H₂PtCl₆, RuCl₃ e SnCl₂, foram dissolvidos em etilenoglicol sob agitação vigorosa por 30 minutos. Posteriormente, o pH da solução foi aumentado para 12,0 por adição de uma solução de NaOH e então a temperatura dessa mistura foi aumentada para 130 °C e mantida constante durante 2 horas. A pasta de carbono foi adicionada e dispersa em ultrassom durante 4 horas para a impregnação de partículas de carbono. A mistura resultante foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e lavada com solução de etanol. Após, o precipitado foi tratado termicamente a 400 °C por 1 hora sob atmosfera de Ar-H₂ (5%). Nos catalisadores sintetizados a proporção atômica da Pt foi mantida a mesma, enquanto que nos outros metais foi variada para investigar os seus papéis na oxidação do etanol. O resultados indicaram que o catalisador PtRuSn/C (60:30:10) apresentou potencial mais baixo para o início na eletrooxidação de COads, etanol e acetaldeído,

revelando que a remoção por oxidação das espécies intermediárias de C1 e C2 é atribuída principalmente ao Ru e estruturas de liga de Pt₃Sn. No entanto, para a oxidação total do etanol, o catalisador rico em Sn (PtRuSn/C 60:10:30) e conteúdo estrutura SnO₂ favoreceu a quebra de ligação C-C, gerando assim maior densidade de corrente em potenciais mais elevados. [53].

Fatih et al [54] investigaram catalisadores quaternários de PtRuIrSn/C (30:30:40:0, 30:30:30:10, 30:30:20:20, 30:30:10:30, 30:30:0:40), foram sintetizados pelo método de redução química com borohidreto. Todos os precursores foram dissolvidos em HCl 3M, a suspensão de carbono foi então adicionada a solução de metais e aquecida a temperatura de 80 °C por 1 hora. A solução final foi deixada em 1 hora em ultrassom e agitado durante a noite. O pH da solução final foi ajustado para 10 com solução de NaOH. A redução do metal a íons metálicos foi realizada pela adição lenta do agente redutor, NaBH₄ em 80 °C por mais de 3 horas. Após a adição completa do agente redutor, a solução foi agitada a temperatura ambiente. No final a solução foi centrifugada e lavada até alcançar um pH neutro, o material foi seco a 100 °C e depois moído em um moedor de alta potência. Todos os catalisadores foram sinterizados a 400 °C por 1 hora sob atmosfera de nitrogênio. Os catalisadores apresentaram picos característicos da estrutura da Pt cúbica de face centrada. O HRTEM revelou a presença de uma fase do Ru hexagonal, mas em menor proporção. O aumento da quantidade de estanho adicionada promoveu o aumento do tamanho de cristalito e a redução da área superficial específica do electrocatalisador obtido. Comparando os electrocatalisadores sintetizados com catalisadores comerciais de PtRu/C (67:33) e PtSn/C (83:17), o electrocatalisador sintetizado que apresentou melhor desempenho em relação aos catalisadores comerciais foi o Pt₃₀Ru₃₀Ir₁₀Sn₃₀/C.

Jiang et al [42] estudaram catalisadores de PtSn/C sintetizados pelo método de redução, com diferentes agentes redutores (Etilenoglicol, Formaldeído e Boro Hidreto de Sódio). Com a síntese utilizando o etilenoglicol, foi adicionado carbono Vulcan ao EG formando uma tinta uniforme, após, os sais precursores foram adicionados com agitação constante durante 2 horas. O ph da mistura foi modificado para 13 com 1M NaOH em etilenoglicol. A suspensão foi aquecida a 130 °C e mantida por 3 horas nessa temperatura. A amostra foi filtrada, lavada e seca a 80 °C em forno a vácuo. Na síntese

utilizando o formaldeído como agente redutor, o carbono Vulcan foi adicionado à solução mista com etanol e água, os sais de Sn e Pt foram adicionados a esta mistura, após agitação por 30 minutos o pH da solução foi modificado para acima de 8 com a adição NaOH. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada, lavada e seca pelo mesmo procedimento do método utilizando EG. Para a síntese com o boro hidreto de sódio, ao carbono Vulcan foi adicionado água deionizada para fazer uma suspensão uniforme, depois disso foram adicionados os sais precursores (H_2PtCl_6 e SnCl_2) e uma solução aquosa, 0,01 mol/L de NaBH_4 para a completa redução dos íons metálicos. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os catalisadores sintetizados em EG apresentaram distribuição de tamanho de partícula menor (1,8 nm) e mais homogênea, comparativamente aos demais catalisadores obtidos com os outros agentes redutores.

Zhu et al [43] investigaram a influência de diferentes métodos de síntese de eletrocatalisadores de PtSn/C sobre o grau de ligação entre platina e estanho. Eles sintetizaram as partículas pelo método de impregnação/redução utilizando boro hidreto de sódio e etilenoglicol como agentes redutores, e pelo método coloidal em etilenoglicol. Foi verificado que a síntese por redução com boro hidreto de sódio apresentou maior grau de ligação entre Pt-Sn, bem como a maior parte do Sn reduzido. A síntese pelo método coloidal em etilenoglicol mostrou que o Sn apresenta-se totalmente na forma de óxido e, portanto, não existe estanho ligado a platina. Os resultados evidenciaram o maior poder redutor do NaBH_4 com relação ao etilenoglicol. Entretanto, partículas menores e mais homogêneas foram obtidas pela síntese por redução em etileno glicol e pelo método coloidal, atribuídas ao poder do etilenoglicol em produzir nanopartículas de metais nobres.

O efeito do método de preparação do catalisador é de fundamental importância sobre o desempenho catalítico da célula a combustível [55]. A proposta deste trabalho é sintetizar catalisadores pelo método de impregnação/redução utilizando o etilenoglicol como agente redutor. Este método apresenta uma metodologia simples, e este agente redutor permite a redução das partículas dos catalisadores, pois quanto menor a partícula, mais favorável para a catálise.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores a base de Pt, Sn e Ni suportados em carbono foram sintetizados empregando o método de impregnação/redução [56], as massas foram calculadas esperando-se obter 40% em massa de metal reduzido.

4.1.1. Método de impregnação/redução

Na Figura 2 é mostrado o fluxograma da preparação dos eletrocatalisadores através do método de impregnação/redução, utilizando etilenoglicol (Synth) como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte. Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e NiCl_2 (Aldrich) em etilenoglicol e água deionizada (75/25 v/v), em seguida carbono Vulcan XC72R foi adicionado e a suspensão foi submetida à agitação em ultrassom. O pH da suspensão foi ajustado na faixa alcalina (pH=12) e a mesma foi mantida a 130 °C em banho de óleo durante 3 horas, com agitação, e sistema de refluxo, para possibilitar a redução dos metais. Depois disso, os catalisadores suportados em carbono passaram por um processo de centrifugação e secagem em estufa a 80 °C. Por fim, o material foi macerado em almofariz de ágata.

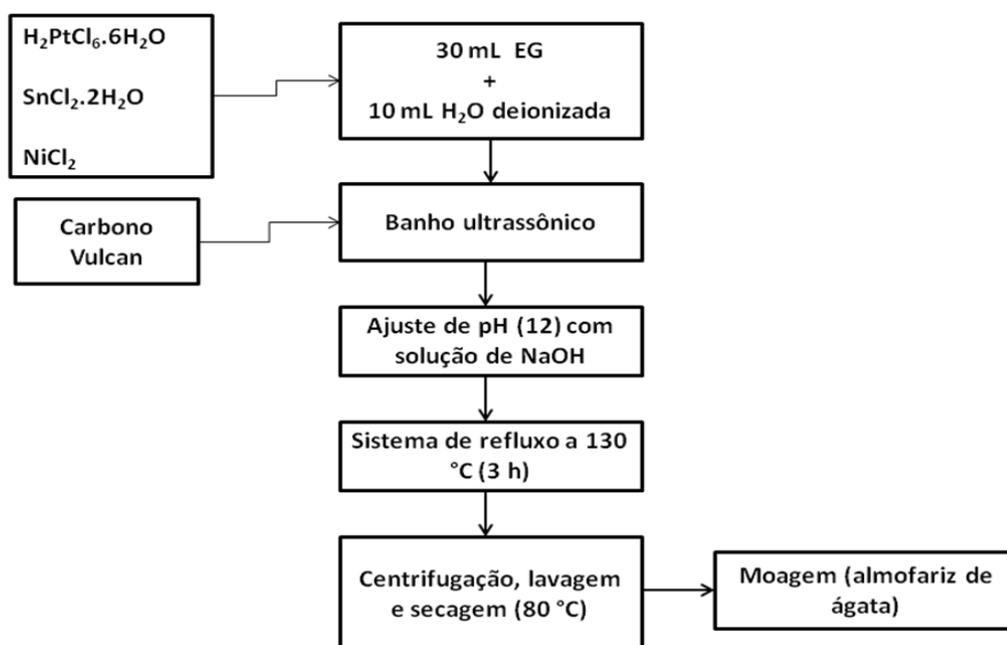


Figura 2. Etapas da preparação dos eletrocatalisadores.

A Figura 3 mostra a montagem do sistema de refluxo empregado para a obtenção dos eletrocatalisadores.



Figura 3. Sistema de refluxo empregado para o processo de síntese dos catalisadores.

Diferentes ligas foram obtidas (Tabela 2) variando-se a proporção atômica entre Pt, Sn e Ni, adicionados na forma dos sais descritos anteriormente.

Tabela 2. Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese.

Liga	Composição
PtSnNi/C – 4	Pt-Sn-Ni 75:15:10
PtSnNi/C – 5	Pt-Sn-Ni 55:17:28
PtSnNi/C – 6	Pt-Sn-Ni 75:10:15
PtSnNi/C - 7	Pt-Sn-Ni 55:28:17
Sn/C - 9	Sn 100%
Ni/C - 10	Ni 100%
Pt/C - 12	Pt 100%
PtNi/C - 13	Pt-Ni 77:23
PtNi/C – 14	Pt-Ni 67:33
PtSn/C – 15	Pt-Sn 77:23
PtSn/C - 16	Pt-Sn 67:33

4.2. Caracterização dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados quanto à morfologia, microestrutura e atividade catalítica e para isso foram empregada as seguintes técnicas:

4.2.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi empregada para avaliar a composição química da liga. As análises de RBS foram realizadas usando-se um feixe de He^+ a 2MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular a superfície da amostra, e o ângulo de detecção foi 165° com relação à direção do feixe.

4.2.2. Difração de Raios-X (XRD)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de marca BRUKER-AXS-SIEMENS, Modelo D5000, ano 1992, com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA, cujo λ é de 1,5418 Å. Essa análise foi empregada, com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito.

O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, a partir da largura a meia altura do pico 220 [44], a Equação 1 é representada como:

$$\tau = \frac{(k \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad \text{Equação 1}$$

onde τ = tamanho do cristalito, λ = comprimento do raio X, β = largura a meia altura (em radianos), k = constante (0,94 para cristalitos esféricos), θ = ângulo de Bragg do pico 002.

Uma estimativa do parâmetro de rede foi calculada a partir da lei de Bragg (Equação 2) [57].

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \text{Equação 2}$$

Onde: n representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro, λ é o comprimento de onda incidente, d_{hkl} é a distância interplanar entre planos com índices de Miller h k l e θ é o ângulo incidente do feixe de Raios X.

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos é uma função dos índices de Miller (h k l), bem como do parâmetro de rede a (comprimento da aresta da célula unitária). Para estruturas cristalinas de simetria cúbica, tem-se a Equação 3 [58]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Equação 3}$$

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram conduzidas em um microscópio JEM 3000F, operando em 300 kV, com uma resolução de 1,7 Å. As análises foram feitas a partir de uma suspensão do catalisador em n-butanol preparada em ultra-som. Algumas gotas desta suspensão foram colocadas em uma grade de cobre coberta com uma película de carbono.

Através das imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), foi possível analisar a morfologia das nanopartículas.

4.2.4. Caracterização Eletroquímica

A atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol e o comportamento eletroquímico dos catalisadores foi investigada por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica (Figura 4 e Figura 5) de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). As medidas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a 25 °C em meio desarejado, borbulhando nitrogênio na solução de etanol 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M por 10 minutos antes de cada medida, para retirar o O₂ presente no meio.

Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm², o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion®. O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar aproximadamente 5 mg de partículas de catalisador (suportadas em carbono) em 2 mL de Etanol (Merck) e 25 µL de Nafion® (5% em peso, Aldrich). Essa solução é colocada em banho ultrassônico para a homogeneização do material e alíquotas dessa mistura são adicionadas no disco de grafite.

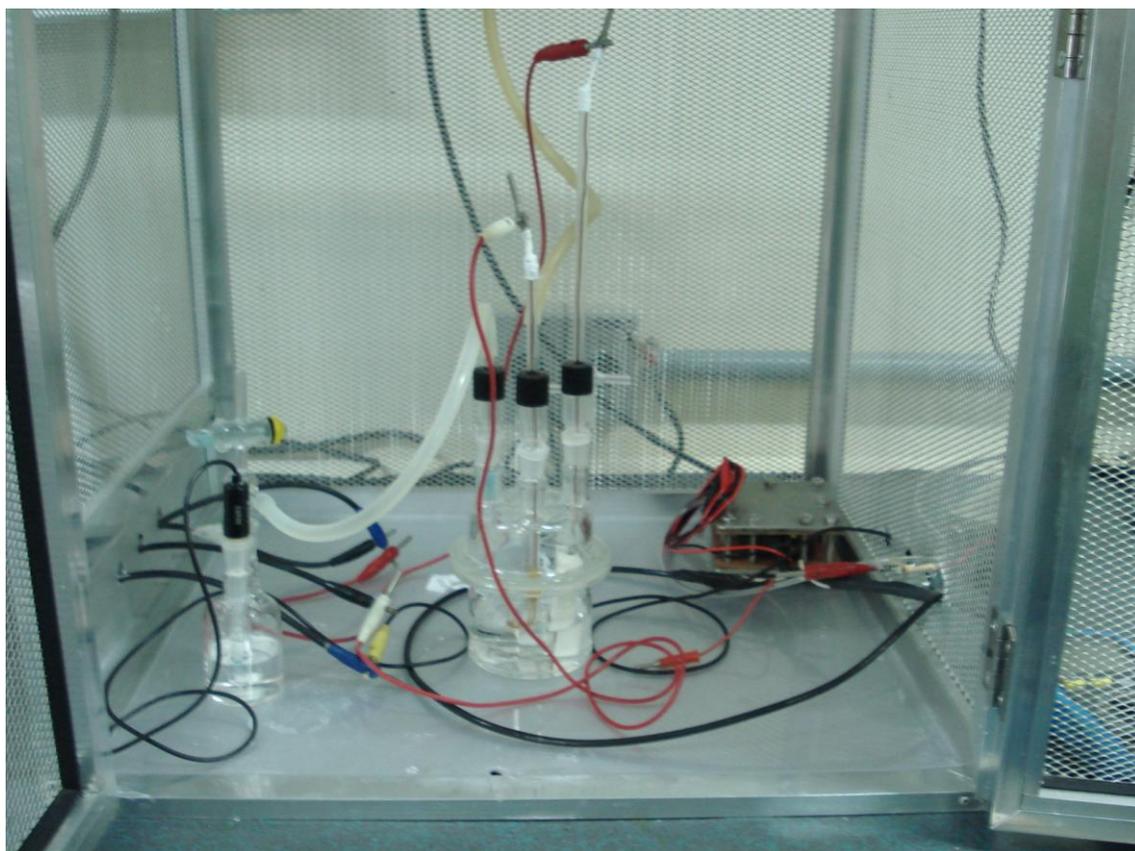


Figura 4. Célula eletroquímica de três eletrodos.

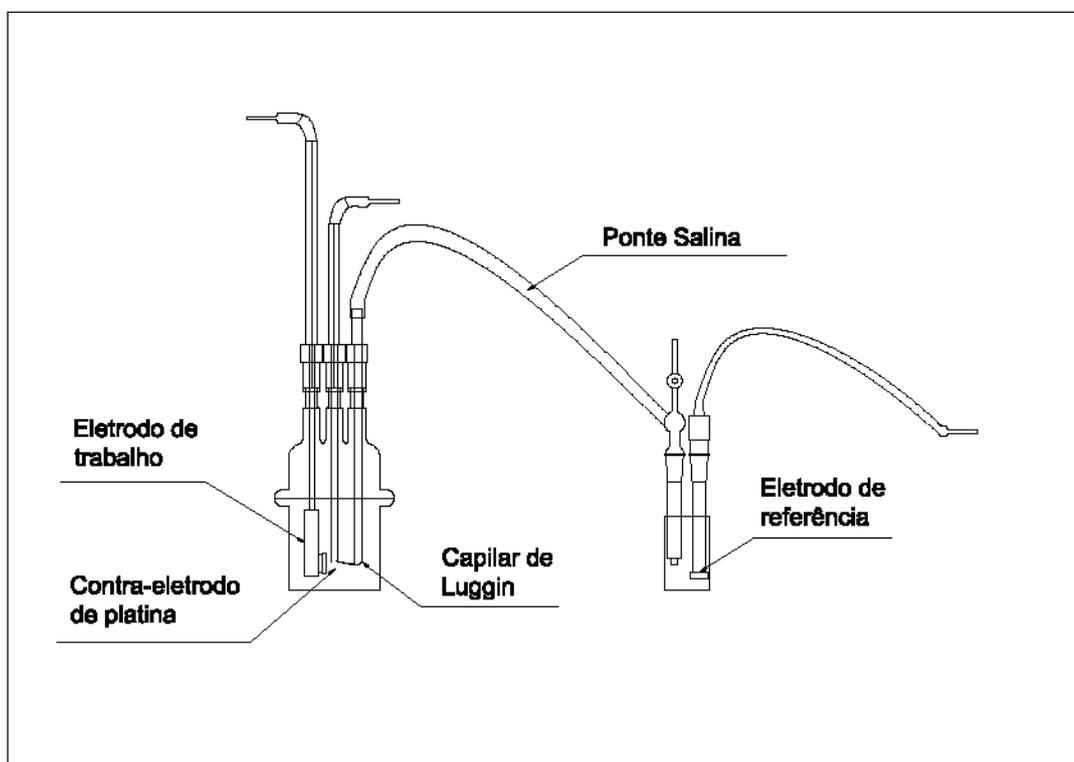


Figura 5. Representação esquemática da célula eletroquímica de três eletrodos.

4.2.4.1. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores, bem como, a atividade catalítica de cada um. Utilizou-se para isso um potenciostato/galvanostato PAR 273A acoplado a um computador.

As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas fazendo-se 10 ciclos sobre o material, pelo menos em triplicata para cada sistema, com velocidade de varredura de 50 mV/s [59], na faixa de potencial de -0,04 a 0,96 V com relação ao eletrodo de calomelano saturado, e as curvas mostradas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material.

4.2.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um equipamento Solartron SI 1255 acoplado a um potenciostato Omnimetra PG-05, na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de sinal senoidal de 5 mV em torno de um potencial específico de 750 mV (E_{ECS}). Esse potencial foi fixado para todas as amostras, por corresponder ao valor de potencial associado ao maior valor de densidade de corrente desenvolvido pelos sistemas (valor máximo da densidade de corrente de oxidação) na varredura anódica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ligas binárias

Ligas binárias de PtSn e PtNi suportadas em carbono Vulcan (Tabela 2) foram sintetizadas e analisadas para avaliar a composição, estrutura cristalina, morfologia e o comportamento catalítico, quando cocatalisadores de Sn e Ni são adicionados a Pt/C.

5.1.1. Análise de Composição Química

5.1.1.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Para o estudo das propriedades e do comportamento catalítico foram selecionadas as ligas binárias mostradas na Tabela 2. A partir da Tabela 3 é possível comparar e observar a composição calculada para cada amostra e a composição das ligas obtidas determinadas pela técnica de RBS.

Tabela 3. Composição nominal e composição obtida por RBS.

Ligas	Porcentagem atômica Nominal	Porcentagem atômica por RBS
PtNi/C – 13	Pt:Ni 77:23	78:22
PtNi/C - 14	Pt:Ni 67:33	74:26
PtSn/C - 15	Pt:Sn 77:23	74:26
PtSn/C - 16	Pt:Sn 67:33	79:21

A partir da análise de RBS (Tabela 3), foi verificado que nas ligas binárias 13 e 15 a quantidade utilizada na síntese foi praticamente a mesma determinada por RBS. Nas amostras 14 e 16 as quantidades de Pt detectada foi maior que o esperado, o Ni e o Sn não foram totalmente incorporados nas ligas. Para as ligas elaboradas com adição de sais de Pt, em menor proporção, ainda assim a platina foi reduzida com teor superior ao esperado na liga, independentemente do elemento de liga adicionado. Esse comportamento evidencia um efeito de favorecimento da redução da Pt em relação aos demais elementos.

5.1.2. Estrutura Cristalina e Morfologia

5.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das ligas descritas na Tabela 3 estão mostrados na Figura 6.

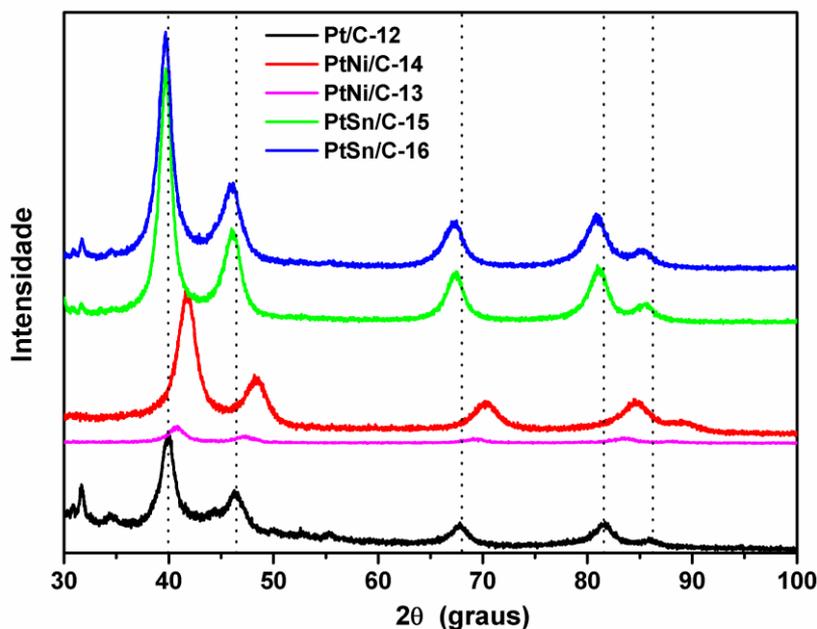


Figura 6. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores binários sintetizados.

A partir da análise de difração de raios-X foram determinados os ângulos 2θ dos picos máximos de difração. Zhou et al [3] atribuíram os picos de difração em 39° , 46° , 68° e 81° aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada. O pico de difração em 87° corresponde ao plano (2 2 2) que também é da platina cristalina cúbica de face centrada [60, 61]. Os picos encontrados para os catalisadores apresentam ângulos similares aos relatados, revelando a estrutura da platina cúbica de face centrada.

Kim et al[62] fizeram análises de difração de raios-X em ligas de PtSnNi/C e não observaram picos de estanho ou níquel puros, indicando um bom grau de ligação entre Pt, Sn e Ni. Spinacé et al [7] reportaram para catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C picos em torno de $2\theta = 34^\circ$ e 52° , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO_2 .

No presente trabalho, o eletrocatalisador Pt/C-12 e PtSn/C-16 apresentou um pico em $2\theta = 34^\circ$. Como para o eletrocatalisador Pt/C-12 este pico não pode ser atribuído a fase cassiterita, pois não há estanho no catalisador de platina pura, acredita-se que esse pico esteja associado a alguma impureza presente no precursor. No entanto, não se pode descartar a presença de óxido estanho (ou de níquel) nas ligas sintetizadas, os quais podem estar presentes como amorfos.

Os valores calculados para o tamanho de cristalito a partir da equação 1 estão mostrados na Tabela 4.

O parâmetro de rede foi estimado a partir da equação 3. Considerando $n = 1$ (reflexão de primeira ordem), $\lambda = 1.5418$ (radiação Cu- $K\alpha$) e θ a metade de 2θ dos quatro picos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1). Para cada plano, foi determinado um valor de parâmetro de rede e o valor médio é mostrado na Tabela 4.

Além disso, outra estimativa do parâmetro de rede foi conduzida pelo Software *Unit Cell*, a partir dos mínimos quadrados, utilizando-se os quatro picos de difração descritos acima, e os valores também são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por XRD.

Eletrocatalisador	Porcentagem atômica por RBS	Tamanho de Cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Parâmetro de rede pelo Software <i>Unit Cell</i> (Å)
Pt/C	-	7,47	3,917	3,916
PtNi/C – 13	78:22	5,43	3,840	3,839
PtNi/C – 14	74:26	4,38	3,774	3,787
PtSn/C – 15	74:26	8,58	3,934	3,933
PtSn/C – 16	79:21	7,56	3,943	3,939

Comparando-se os eletrocatalisadores Pt/C-12, PtSn/C-15 e PtSn/C-16, observa-se que a adição de Sn provoca o deslocamento dos picos para valores menores dos ângulos 2θ , comparativamente à platina pura. Resultados semelhantes já foram reportados anteriormente na literatura [44, **Erro! Indicador não definido.**], e o deslocamento dos picos de PtSn para ângulos menores foi atribuído à formação de ligação entre a platina e o estanho. Isso indica que para os eletrocatalisadores PtSn/C-15 e PtSn/C-16 ocorreu a formação de uma liga PtSn e não somente a deposição desses elementos separadamente. Para os eletrocatalisadores PtNi/C-13 e PtNi/C-14 observa-se que a adição de Ni provoca o deslocamento dos picos para valores maiores dos ângulos 2θ em relação à platina pura, indicando também a formação de uma liga PtNi. Resultados semelhantes já foram reportados anteriormente por Antolini et al [63], para ligas de PtNi.

Pela equação 3, vê-se que o parâmetro de rede é diretamente proporcional ao espaçamento interplanar. A equação 3 mostra que o espaçamento interplanar e o ângulo de difração são inversamente proporcionais para planos com mesmo índices de Miller hkl . Dessa forma, um deslocamento dos ângulos de Bragg, para valores menores, observado nos difratogramas, pode estar associado ao aumento dos valores de d_{hkl} e, conseqüentemente, do parâmetro de rede (a). Pode-se observar então, pela correlação das equações 2 e 3, que um deslocamento dos ângulos de Bragg para valores menores provoca então uma dilatação do retículo cristalino, enquanto que um deslocamento dos ângulos para valores maiores provoca uma contração do retículo cristalino.

Comparando os eletrocatalisadores sintetizados, é possível observar que a liga PtSn/C (PtSn/C – 15 e PtSn/C -16) apresenta valores de parâmetro de rede médio maiores (dilatação do retículo cristalino) em relação à platina pura, Pt/C – 12, enquanto que as ligas que contém Ni (PtNi/C – 13, PtNi/C – 14) apresentam um retículo cristalino mais contraído com relação à platina pura, valores menores de parâmetro de rede médio. Comparando os valores médios de parâmetro de rede obtidos a partir da equação 3 e com aqueles obtidos pelo Software *Unit Cell* é possível verificar que os valores são muito semelhantes, indicando a coerência entre os dois métodos empregados.

A literatura mostra que uma dilatação do retículo cristalino pode facilitar a quebra da ligação C-C e contribuir para a oxidação do etanol, melhorando a atividade

catalítica com relação à platina pura. Além disso, o estanho, por ser um elemento menos eletronegativo que a platina, quando ligado à mesma, pode transferir sua carga eletrônica, promovendo um enfraquecimento da ligação da platina com átomos de carbono. Isso poderia diminuir o envenenamento causado por espécies intermediárias adsorvidas na superfície do catalisador [62].

No entanto, no presente trabalho a melhor atividade catalítica foi observada para as ligas PtNi. Outros resultados apresentados na literatura [38] mostraram que a adição de Rh e Ru à platina, também diminuiu o parâmetro de rede, ou seja, promoveu uma contração do retículo cristalino. De acordo com esses autores, essa contração provoca um efeito eletrônico de abaixamento do centro da banda d da platina, que reduz a adsorção de adsorbatos. Este efeito também pode contribuir para uma diminuição do envenenamento e conseqüente aumento da atividade catalítica frente à oxidação do etanol.

Além disso, verificou-se que os eletrocatalisadores de PtSn/C-15 e PtSn/C-16 e Pt/C - 12 apresentaram os maiores tamanhos de cristalito, comparativamente às ligas PtNi/C - 13 e PtNi/C - 14, indicando que a adição de níquel exerceu influência sobre esse parâmetro. Quando o níquel é adicionado, o tamanho de cristalito sofre uma diminuição significativa, sendo que o eletrocatalisador PtNi/C-14, apresentou o menor tamanho de cristalito comparativamente aos demais. A diminuição do tamanho de cristalito é favorável do ponto de vista da catálise, que depende da área superficial do catalisador, pois quanto menor o tamanho de cristalito, maior a área superficial [32].

5. 1.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A Figura 7 mostra análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução realizada para as amostras PtNi/C - 14, PtSn/C - 16 e Pt/C - 12.

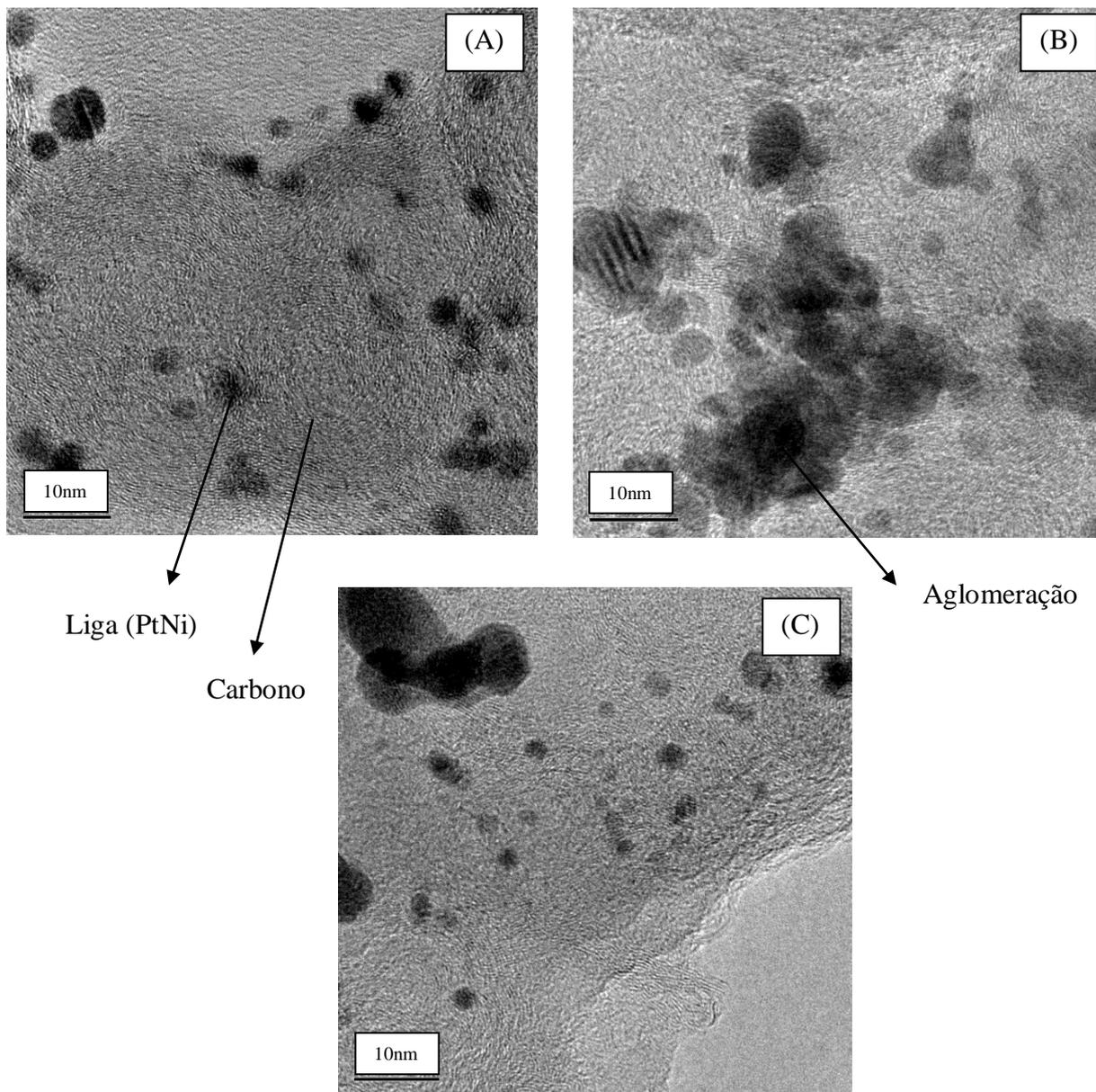


Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras: (A) PtNi/C – 14, (B) PtSn/C – 16 e (C) Pt/C – 12.

A Figura 7 mostra a morfologia das partículas eletrocatalisadoras suportadas em carbono Vulcan das amostras Pt/C-12, PtNi/C-14 e PtSn/C - 16. Verifica-se que estas partículas são de tamanho nanométrico. A amostra PtSn/C - 16 apresenta algumas partículas com tamanhos maiores do que aquelas observadas para os eletrocatalisadores Pt/C-12 e PtNi/C-14, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX (Figura

6). Também é possível perceber (Figura 7) que as partículas encontram-se distribuídas de forma irregular sobre a superfície de carbono e com aglomerações em certas áreas.

O carbono utilizado na síntese é o carbono Vulcan XC72 com área superficial de aproximadamente $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esse carbono tem sido largamente estudado e empregado como suporte de eletrocatalisadores. Entretanto uma proporção dos metais pode depositar-se nas regiões de impurezas do suporte de carbono Vulcan XC72 facilitando a formação de aglomerados e diminuindo dessa forma a atividade catalítica das ligas depositadas, devido à dificuldade dos reagentes atingirem uma maior área superficial [64]. Na literatura [65,66] é descrito que esse mesmo carbono após o tratamento com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico, promoveu a diminuição do diâmetro médio das partículas de catalisador depositadas e contribuiu ainda para a diminuição do diâmetro médio dos aglomerados.

Carmo et al [67] compararam as micrografias eletrônicas de transmissão para os catalisadores de PtRu/C (carbono Vulcan) e PtRu/C (carbono Vulcan ativado com H_2O_2) sintetizados por redução com EG e observaram que os catalisadores apresentaram-se mais homogeneamente distribuídos sobre o carbono Vulcan ativado.

5.1.3. Caracterização Eletroquímica

5.1.3.1. Voltametria Cíclica

No presente trabalho foram sintetizadas ligas binárias e ternárias de Pt, Sn e Ni. Com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos elementos Sn e Ni isolados (antes de ser adicionado à platina para a formação de liga binária), foram sintetizados os catalisadores Pt/C-12, Sn/C-9 e Ni/C-10. Os sistemas obtidos foram caracterizados eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica em solução de etanol e H_2SO_4 , e os voltamogramas obtidos estão mostrados na Figura 8.

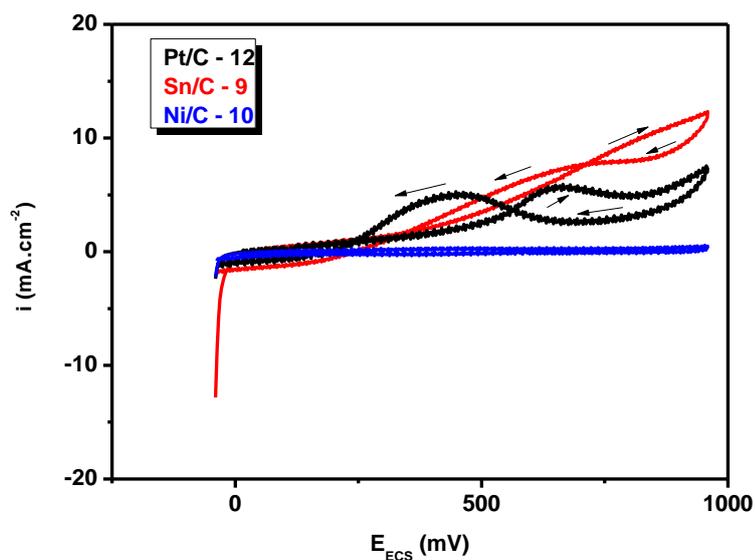


Figura 8. Voltamograma cíclico para os electrocatalisadores de Pt/C-12, Sn/C-9 e Ni/C-10 em solução 0,5 M H₂SO₄ e 1,0 M etanol.

Para a amostra de platina pura pode-se observar (Figura 8) dois picos de oxidação, na varredura anódica e na catódica. Segundo à literatura o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol [37,62].

No entanto, a platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies dissociativas do etanol. Para evitar o envenenamento e melhorar a atividade electrocatalítica, cocatalisadores de Sn e Ni têm sido adicionados formando ligas binárias ou ternárias [2,5].

A Figura 8 revela que os electrocatalisadores de Sn/C e Ni/C não apresentaram os picos de oxidação observados no electrocatalisador de Pt/C (Figura 8). Com isso, pode-se concluir que Sn e Ni puros não possuem efeito catalítico sobre a oxidação do etanol.

No presente trabalho foram sintetizados electrocatalisadores binários conforme descrição apresentada na Tabela 2, e o comportamento electroquímico dessas ligas foi avaliado por medidas de voltametria cíclica obtidas em solução de etanol e H₂SO₄, e estão mostrados na Figura 9.

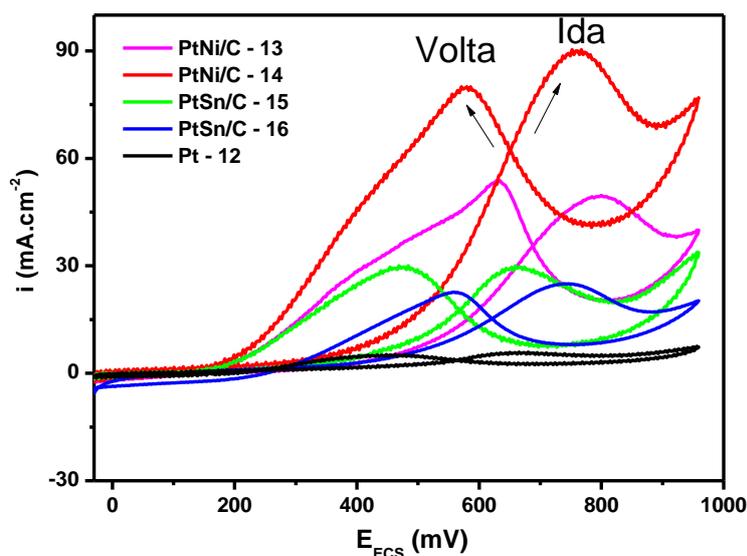


Figura 9. Voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores binários de PtNi/C (13 e 14), PtSn (15 e 16) e da Pt/C - 12 em solução 0,5 M H_2SO_4 e 1,0 M etanol.

A partir dos ensaios de voltametria cíclica (Figura 9) é possível observar dois picos de oxidação, um na varredura anódica (pico da ida) e outro na varredura catódica (pico da volta). Jiang et al [42] detectaram dois picos de oxidação na varredura anódica e um de oxidação na varredura catódica para PtSn/C em solução 0,5 M H_2SO_4 e 1,0 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Segundo os autores [37], o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol. Após o pico máximo, a corrente começa a decair, e esse efeito foi associado pelos autores, à formação de óxido de platina na superfície, diminuindo os sítios ativos para a oxidação do etanol. Com o aumento do potencial, observou-se novamente o aumento da corrente, gerando outro pico de oxidação anódica, decorrente, de acordo com esses mesmos autores, da oxidação do etanol sobre óxidos de platina em mais altos potenciais. Na varredura catódica, os óxidos de platina começam a sofrer um processo de redução, recobrando a superfície de sítios ativos para promover novamente a oxidação do etanol sobre a platina. Kim et al [62] encontraram dois picos de oxidação para catalisadores de PtSn/C em solução 0,5M H_2SO_4 e 2,0 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, o pico da ida deve-se à oxidação do etanol e o pico da volta foi associado, por esses autores, à oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol. No presente trabalho, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al [62].

A partir dos voltamogramas mostrados na Figura 9, é possível determinar os picos de densidade de corrente máxima desenvolvidos pelos eletrocatalisadores, bem como, o potencial associado aos mesmos. Esses dados permitem a obtenção de informações sobre a atividade catalítica de catalisadores sintetizados. Outro parâmetro importante nesta avaliação é o potencial de início, (o potencial onde os valores de densidade de corrente começam a aumentar). Todos esses dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Densidade de corrente máxima e potencial dos picos de oxidação nas varreduras anódicas e catódicas.

Amostra	Porcentagem por RBS	Varredura Anódica			Varredura Catódica		
		$i(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{máx}}(\text{mV})$	$E_{\text{início}}(\text{mV})$	$i(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{máx}}(\text{mV})$	$E_{\text{início}}(\text{mV})$
Pt/C-12	-	$4,67 \pm 1,09$	678 ± 14	524 ± 29	$4,00 \pm 1,19$	451 ± 3	659 ± 9
PtNi/C-13	78:22	$43,04 \pm 11,38$	751 ± 42	383 ± 25	$41,34 \pm 12,83$	560 ± 59	726 ± 38
PtNi/C-14	74:26	$81,60 \pm 7,69$	719 ± 43	326 ± 19	$68,62 \pm 9,89$	530 ± 60	701 ± 41
PtSn/C-15	74:26	$24,48 \pm 4,98$	667 ± 22	354 ± 46	$24,94 \pm 4,50$	469 ± 21	646 ± 26
PtSn/C-16	79:21	$24,89 \pm 4,83$	697 ± 43	393 ± 30	$24,78 \pm 6,48$	507 ± 45	681 ± 29

De maneira geral, observa-se que o eletrocatalisador PtNi/C desenvolve valores maiores de densidades do que PtSn/C (Figura 9 e Tabela 5), revelando um melhor desempenho do catalisador com adição de Ni, comparativamente aos catalisadores obtidos com adição de Sn, para a eletro-oxidação de etanol. Além disso, a Tabela 5 mostra que um pequeno aumento do teor de Ni na liga PtNi, promove um aumento dos valores da densidade de corrente desenvolvidas pelo sistema, enquanto o aumento do teor de Sn parece não afetar as densidades de corrente desenvolvidas pelos eletrocatalisadores de PtSn/C. No entanto, o potencial máximo foi ligeiramente deslocado para valores mais elevados para PtNi/C relacionado com PtSn/C. O potencial de início parece não ser significativamente influenciada pela proporção dos elementos do eletrocatalisador, no entanto, as ligas PtNi apresentaram maiores valores de potencial comparativamente as ligas PtSn. Um importante parâmetro nas análises por voltametria cíclica é o desvio-padrão dos valores de densidade de corrente e de potencial. O desvio-padrão pode estar associado à heterogeneidade do catalisador sintetizado. Um elevado valor de desvio-padrão de potencial poderia ainda indicar a presença de diferentes fases metálicas, enquanto elevado valor de desvio-padrão na densidade de corrente poderia indicar uma importante heterogeneidade quanto à distribuição das partículas sobre a superfície do carbono. Nos eletrocatalisadores binários sintetizados, não há uma grande variação de desvio-padrão na densidade de corrente. A maior variação observada foi no potencial, ainda que pequena, que poderia indicar a existência de óxido de estanho ou de níquel amorfos.

Relacionando os resultados anteriores, os eletrocatalisadores PtNi/C – 13 e PtNi/C – 14 apresentaram os maiores valores de densidades de corrente, relacionados com o pico da varredura anódica (atribuída à oxidação do etanol) e também os menores tamanhos de cristalito, comparativamente aos demais catalisadores. Esses resultados sugerem que o eletrocatalisador binário PtNi/C-14 quando comparado com os outros catalisadores binários é o mais indicado para a eletrooxidação de etanol.

5.1.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos por RBS mostraram que ocorreu diferença na composição nominal (calculada) com a composição por RBS (obtida), mas essa diferença é pequena.

Nos resultados das análises de DRX, os eletrocatalisadores apresentaram os picos característicos da Pt cúbica de face centrada. Os valores de parâmetros de rede indicaram que para os eletrocatalisadores de PtSn/C (15 e 16) e PtNi/C (13 e 14), ocorreu a formação de uma liga e não somente a deposição desses elementos separadamente.

Comparando os eletrocatalisadores sintetizados, é possível observar que as ligas PtSn/C – 15 e PtSn/C -16 apresentaram valores de parâmetro de rede médio maiores (dilatação do retículo cristalino) em relação à platina pura, Pt/C – 12, enquanto que as ligas que contém Ni (PtNi/C – 13, PtNi/C – 14) apresentam um retículo cristalino mais contraído com relação à platina pura, ou seja, menores valores de parâmetro de rede médio.

Os eletrocatalisadores de PtSn/C–15 e PtSn/C–16 e Pt/C apresentaram os maiores tamanhos de cristalito, comparativamente às ligas PtNi/C – 13 e PtNi/C – 14, indicando influência da adição de níquel sobre esse parâmetro.

A análise morfológica mostrou que os eletrocatalisadores obtidos são de tamanho nanométrico. Contudo, apresentam-se um pouco aglomeradas e distribuídas de forma irregular sobre o suporte de carbono.

Os eletrocatalisadores binários apresentaram maiores valores de densidade de corrente comparativamente ao eletrocatalisador contendo platina pura, indicando assim um melhor desempenho catalítico para a eletrooxidação do etanol. O eletrocatalisador PtNi/C – 14 apresentou a maior densidade de corrente e o menor potencial de início da curva anódica, o que sugere que quando comparado com os outros catalisadores binários, este é o mais indicado para a eletrooxidação do etanol.

5.2. Ligas ternárias

Ligas ternárias contendo Pt-Sn-Ni foram sintetizadas pelo método de impregnação/redução, para comparar com o que está descrito na literatura que ligas ternárias de PtSnNi/C aumentam consideravelmente o desempenho eletrocatalítico em relação as ligas binárias, para aplicações em DEFCs.

5.2.1. Avaliação da Composição Química

5.2.1.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

As ligas ternárias foram analisadas por RBS e na Tabela 6 é mostrada a composição nominal que foi calculada e a composição por RBS obtida nos catalisadores sintetizados.

Tabela 6. Composição atômica das ligas ternárias analisadas por RBS.

Ligas	Porcentagem atômica Nominal	Porcentagem atômica por RBS
PtSnNi/C – 4	Pt:Sn:Ni 75:15:10	75:19:06
PtSnNi/C - 5	Pt:Sn:Ni 55:17:28	60:14:26
PtSnNi/C – 6	Pt:Sn:Ni 75:10:15	79:08:13
PtSnNi/C - 7	Pt:Sn:Ni 55:28:17	54:22:24

Nos eletrocatalisadores ternários também ocorreu uma pequena diferença da composição nominal com a composição analisada por RBS. A composição é praticamente a mesma da composição nominal e, como já foi discutido anteriormente as

ligas não são homogêneas, podendo com isso ocorrer a variação na composição. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 7, a quantidade de Sn teria que ser maior que a quantidade de Ni, mas a porcentagem atômica por RBS mostrou que o Sn não foi todo impregnado na amostra e que o Ni apareceu em maior quantidade que o Sn. Observou-se que o método de impregnação/redução utilizado neste trabalho foi eficiente para se preparar as composições/relações atômicas desejadas, comparadas com os valores nominais de relação atômica previamente calculados.

5.2.2. Estrutura Cristalina e Morfologia

5.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das ligas descritas na Tabela 6 estão mostrados na Figura 10.

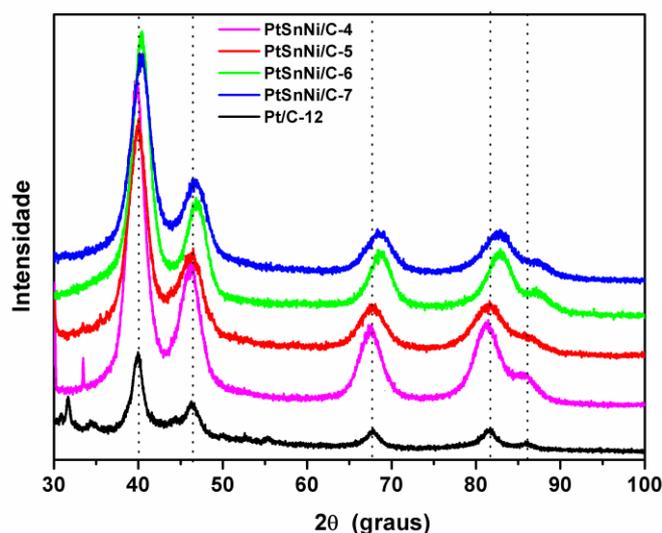


Figura 10. Difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 10), como já mencionado nos resultados de raios-X das ligas binárias, foram determinados os valores de ângulos 2θ dos picos máximos de difração (Tabela 7). Os picos encontrados nas ligas ternárias são

muito próximos aos picos da platina cristalina cúbica de face centrada (39°, 46°, 68° e 81°) [3]. O pico em 87° que também é observado nos eletrocatalisadores ternários corresponde aos picos da platina cúbica de face centrada [60,61].

Kim et al [62] fizeram análises de difração de raios-X em ligas de PtSnNi/C e verificaram que não há picos de estanho ou níquel puros, indicando um bom grau de ligação entre Pt, Sn e Ni. Os eletrocatalisadores obtidos não apresentaram picos em torno de 2θ 34° e 52°, que são consistentes com a fase cassiterita, SnO₂, e portanto a análise não identifica essa fase embora a presença de óxidos amorfos de Sn e Ni não possa ser descartada.

A partir das análises de DRX, também foram determinados os tamanhos de cristalitos dos eletrocatalisadores sintetizados. Uma estimativa do tamanho de cristalito no eixo c foi calculada pela equação de Scherrer, a partir da largura a meia altura do pico 220 [44], pela equação 1. Os valores calculados para tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores ternários e da Pt/C estão mostrados na Tabela 7.

Os valores de parâmetros de rede foram estimados a partir da equação 3 e também pelo Software *Unit Cell*, a partir dos mínimos quadrados, utilizando-se os quatro picos de difração. (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1). Para cada plano, foi determinado um valor de parâmetro de rede e o valor médio é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos eletrocatalisadores analisados por DRX.

Eletrocatalisador	Porcentagem atômica por RBS	Tamanho de Cristalito	Parâmetro de rede (Å)	Parâmetro de rede pelo Software <i>Unit Cell</i> (Å)
Pt/C	-	7,47nm	3,9173	3,9157
PtSnNi/C – 4	75:19:06	3,82nm	3,9230	3,9228
PtSnNi/C – 5	60:14:26	3,73nm	3,9134	3,9139
PtSnNi/C - 6	79:08:13	3,89nm	3,8696	3,8673
PtSnNi/C - 7	54:22:24	3,52nm	3,8736	3,872

Nos eletrocatalisadores ternários (PtSnNi/C – 5, PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7) onde está presente tanto Sn quanto Ni, os picos sofrem um ligeiro deslocamento para maiores valores ângulos 2θ comparativamente à platina pura, que está de acordo com os valores médios de parâmetro de rede. Pois, como já foi mencionado na análise das ligas binárias, esse tipo de deslocamento indica a formação de liga. Conclui-se, dessa forma, que também houve formação de liga, e que esta é ternária, Pt-Sn-Ni, por apresentarem (Figura 10) ângulos diferentes das ligas binárias (Figura 6). Pode-se inferir a partir das análises de difração de raios-X que o etilenoglicol, utilizado como agente redutor na síntese por impregnação-redução, é capaz de reduzir os elementos platina, estanho e níquel simultaneamente, levando a formação de ligas ternárias.

Além disso, o deslocamento dos ângulos na difração de raios-X está relacionado com o parâmetro de rede a partir da lei de Bragg através da correlação entre as equações 2 e 3 já mencionadas anteriormente. Comparando os eletrocatalisadores ternários (PtSnNi/C – 5, PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7) apresentam um retículo cristalino mais contraído em relação a Pt/C-12, com valores de parâmetro de rede menores quando comparados com a platina pura. Desta forma, contribui para a diminuição do envenenamento e conseqüente aumento da atividade catalítica frente a oxidação do etanol [38].

Verificou-se que a Pt/C apresentou o maior tamanho de cristalito. Os eletrocatalisadores de PtSnNi/C apresentaram tamanhos de cristalito praticamente iguais e não foi observada uma diferença significativa dessa propriedade. De modo geral, quando os cocatalisadores de Sn e Ni são adicionados simultaneamente a Pt ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito.

5.2.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A Figura 11 mostra análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução realizada para as amostras PtSnNi/C – 4 e PtSnNi/C - 5.

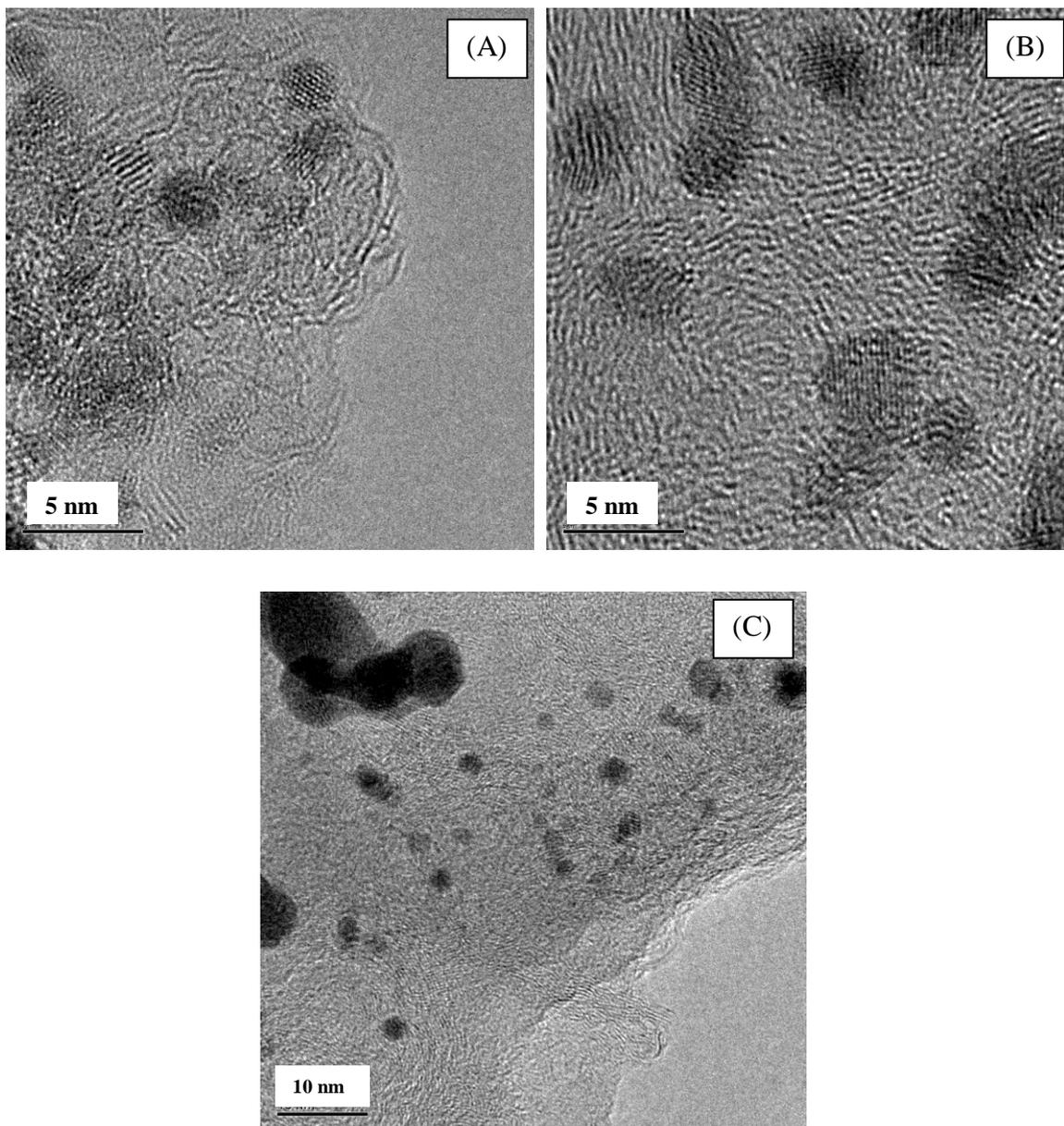


Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras: (A) PtSnNi/C – 4, (B) PtSnNi/C – 5 e (C) Pt/C – 12.

Observou-se que, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 11) que as partículas são nanométricas e é possível verificar a ausência ou a redução de partículas de metal depositado sobre a superfície de carbono. Como já foi descrito anteriormente, o carbono Vulcan XC72 apresenta baixa atividade catalítica, e um processo de ativação do mesmo poderia favorecer a redução das ligas com maior homogeneidade, reduzindo e evitando a formação de aglomerados [67].

5.2.3. Caracterização Eletroquímica

5.2.3.1. Voltametria Cíclica

Os electrocatalisadores ternários foram caracterizados por voltametria cíclica em meio ácido (solução de etanol e H_2SO_4), e os voltamogramas obtidos estão mostrados na Figura 12.

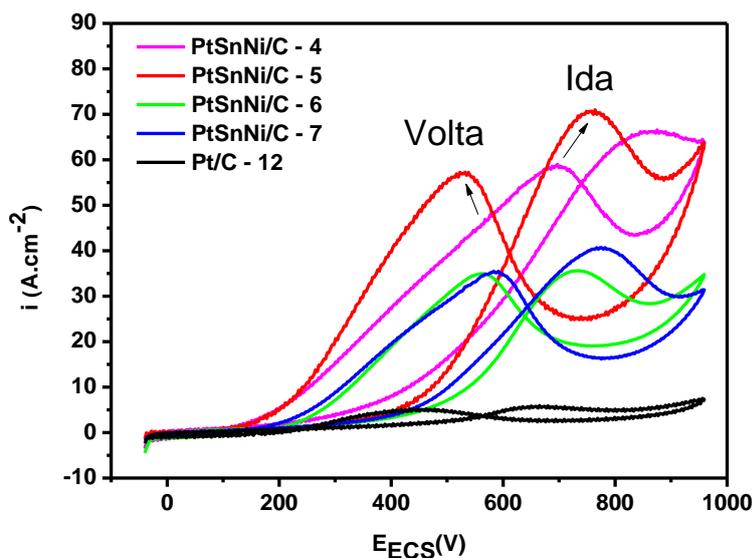


Figura 12. Voltamogramas obtidos para os electrocatalisadores ternários de PtSnNi/C (4, 5, 6 e 7) e da Pt/C - 12 em solução 0,5 M H_2SO_4 e 1,0 M etanol.

Os ensaios de voltametria cíclica (Figura 12) mostraram dois picos de oxidação, um na varredura anódica (pico da ida) e outro na catódica (pico da volta). Como descrito anteriormente, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al [62]. Ou seja, o pico da ida foi atribuído à oxidação do etanol e o pico da volta foi associado à oxidação de produtos carbonáceos intermediários resultantes da oxidação incompleta do etanol.

A partir das curvas mostradas na Figura 12, foi possível determinar os picos de densidade de corrente máxima desenvolvido pelo sistemas durante o ensaio de voltametria cíclica, bem como, o potencial associado a esse pico e o potencial de início do pico (onde os valores de densidade de corrente começam a aumentar). Estes dados permitem a obtenção de informações sobre a atividade catalítica de catalisadores sintetizados. Todos esses dados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Densidade de corrente máxima e potencial dos picos de oxidação nas varreduras anódicas e catódicas

Amostra	Porcentagem por RBS	Varredura Anódica			Varredura Catódica		
		$i(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{máx}}(\text{mV})$	$E_{\text{início}}(\text{mV})$	$i(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{máx}}(\text{mV})$	$E_{\text{início}}(\text{mV})$
Pt/C-12	-	$4,67 \pm 1,09$	678 ± 14	524 ± 29	$4,00 \pm 1,19$	451 ± 3	659 ± 9
PtSnNi/C-4	75:19:06	$60,28 \pm 14,80$	781 ± 86	310 ± 51	$57,03 \pm 14,09$	595 ± 110	$753,25 \pm 80,55$
PtSnNi/C-5	60:14:26	$60,39 \pm 21,05$	$781 \pm 24,6$	$301 \pm 44,48$	$52,59 \pm 15,06$	$571,6 \pm 28,2$	$726,25 \pm 29,33$
PtSnNi/C-6	79:08:13	$27,42 \pm 7,15$	$758 \pm 41,2$	$325 \pm 37,75$	$26,88 \pm 7,33$	$567 \pm 45,5$	$752 \pm 40,95$
PtSnNi/C-7	54:22:24	$49,31 \pm 16,46$	767 ± 22	301 ± 30	$44,54 \pm 14,06$	567 ± 30	731 ± 22

Foi possível observar que a adição simultânea de Sn e Ni à platina, ocasiona uma diminuição significativa do potencial de início da oxidação do etanol, observada na varredura positiva (Figura 12 e Tabela 8). Também foi observado que a adição de Sn e Ni promove um deslocamento do pico de potenciais associados ao valor máximo de densidade de corrente (na varreduras da ida e da volta), e um alargamento dos picos, o que indica que a oxidação do etanol ocorre em uma ampla faixa de potencial. Observa-se que a adição de Sn e Ni aumentou os valores de densidade de corrente, em comparação com a Pt/C para ambos, na varredura anódica e na catódica.

Como já foi mencionado, um parâmetro importante na análise de voltametria cíclica é o desvio padrão da densidade de corrente e os valores de potencial. Um desvio-padrão alto de potencial poderia indicar a presença de diferentes fases metálicas, como um desvio alto de densidade de corrente pode ser relacionado a uma heterogeneidade em relação a distribuição de metal sobre a superfície de partículas de carbono. No eletrocatalisador PtSnNi/C-4 é possível verificar um desvio-padrão alto para os potenciais máximos do pico positivo e negativo, em relação aos outros eletrocatalisadores mostrados na Tabela 8, indicando a presença de diferentes fases. Os valores de desvio-padrão observados para a densidade de corrente dos eletrocatalisadores, provavelmente estão associados à irregularidade na distribuição das partículas sobre a superfície de carbono.

5.2.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após as análises de voltametria cíclica foram realizadas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de etanol e H₂SO₄, (Figura 13).

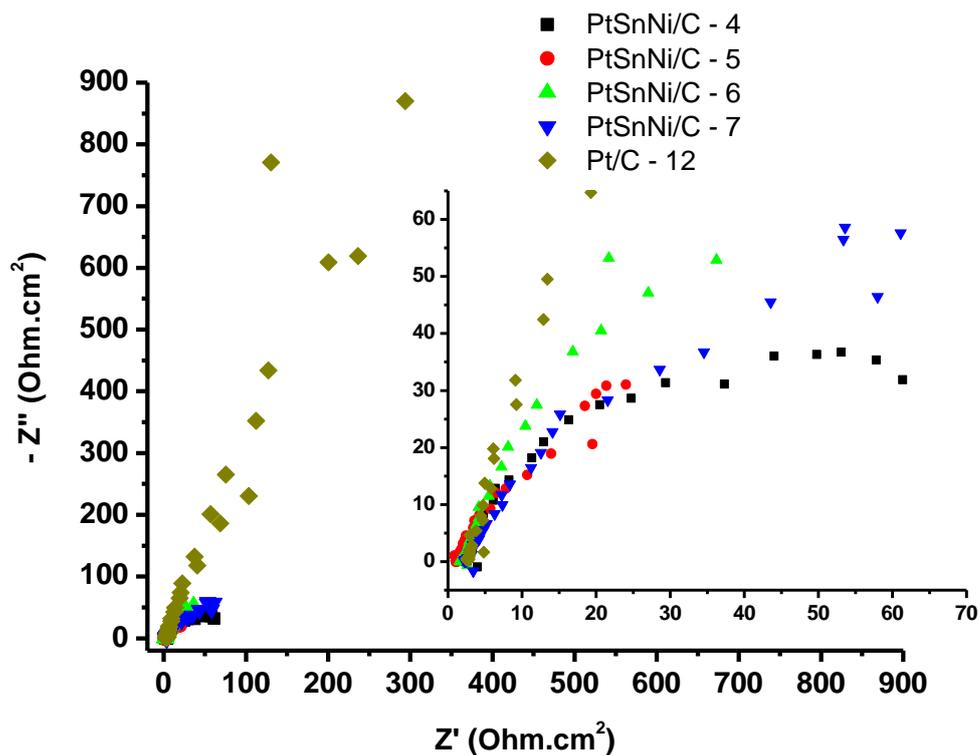


Figura 13. Diagramas de Nyquist obtidos para os electrocatalisadores ternários em solução de 0,5 M H_2SO_4 e 1,0 M C_2H_5OH .

Os diagramas de Nyquist mostram que os sistemas analisados apresentaram um semicírculo, indicando a presença de um componente resistivo (resistência à transferência de carga) e um capacitor de dupla camada elétrica [2, 68], associados à atividade catalítica de eletro-oxidação do etanol. Como pode-se observar (Figura 13), a presença de Sn e Ni diminuem a resistência à transferência de carga, a qual está relacionada com a diminuição do diâmetro do semicírculo, para electrocatalisadores de PtSnNi/C comparativamente a Pt/C. Este comportamento indica a cinética favorável para a eletro-oxidação de etanol em nanopartículas de PtSnNi suportadas em carbono. Estes resultados estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica, os quais indicam maiores valores de densidade de corrente para os electrocatalisadores de PtSnNi/C. Um aumento do diâmetro do arco pode estar associado a uma cinética mais lenta para a reação de oxidação-desidrogenação de etanol. Isso, por sua vez, está relacionado à adsorção de espécies intermediárias CO em sítios de platina, as quais bloqueiam a adsorção-desidrogenação de outras moléculas de etanol. Resultados

similares foram reportados por outros autores que estudaram a oxidação de metanol [69]. No presente trabalho, a adição de Sn e Ni nos catalisadores de Pt promoveram a diminuição do diâmetro do arco, observado no diagrama de Nyquist (Figura 13), e esse fenômeno deve-se possivelmente ao decréscimo de moléculas de CO adsorvidas em sítios ativos de platina, o que, conseqüentemente, diminui o envenenamento dos catalisadores.

Para a oxidação do metanol [69], quando a medida de impedância é conduzida na faixa de potencial de 700 e 800 mV, ocorre uma súbita mudança com os arcos revertendo ao segundo e terceiro quadrantes. A principal razão para este fenômeno é que a etapa determinante de velocidade muda da desidrogenação de metanol para a oxidação e remoção de CO_{ads} e OH_{ads} . Para eletrodos de PtSn [69], um comportamento pseudo-indutivo é observado para temperaturas maiores do que 30 °C, o que tem sido atribuído a oxidação do CO. Assim, um elemento indutor (L) deve ser adicionado ao circuito. L^{-1} pode ser considerado como a velocidade de oxidação de espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo. Um decréscimo no valor de L com a adição de Sn demonstra a habilidade em prevenir a formação de intermediários carbonáceos resultantes da queimissorção dissociativa de etanol nos sítios de Pt [70].

No presente trabalho, as medidas de EIE obtidas no potencial de 750 mV a temperatura de 25 °C apresentaram arcos capacitivos no primeiro quadrante e não revelaram um comportamento pseudo-indutivo, o que sugere que para os eletrocatalisadores de PtSnNi/C e de Pt/C a oxidação – remoção de espécies CO_{ads} não influencia a eletro-oxidação de etanol e a etapa determinante de velocidade da reação é a oxidação - desidrogenação de etanol.

A partir da ferramenta *Instant Fit* do software *Zview*, os diagramas de Nyquist foram ajustados como um circuito equivalente R-RC mostrado na Figura 14.

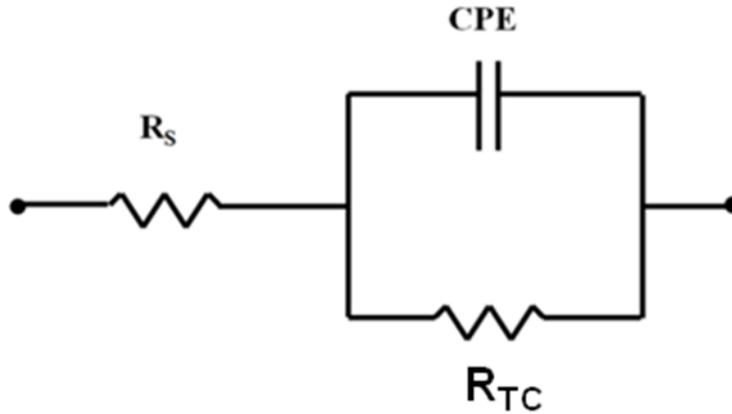


Figura 14. Circuito equivalente R-RC.

O circuito é composto por uma resistência do eletrólito (R_s); uma resistência à transferência de carga (R_{TC}) associada a eletro-oxidação do etanol, envolvendo um processo adsorção desidrogenação em solução de 0.5M H_2SO_4 e 1.0 M etanol. A capacitância foi representada como um elemento constante de fase (CPE), devido a heterogeneidades na superfície do eletrodo, de acordo com a Equação 4 [71].

$$Z = \frac{1}{T(1 \times \omega)^P} \quad \text{Equação 4}$$

Onde $l = \text{raiz quadrada } (-1)$, $\omega = \text{frequência angular do sinal AC}$, T e P são parâmetros que definem a CPE. P é uma variável entre 0,5 e 1; quando P é igual a 1, o elemento constante de fase se torna um capacitor; quando P é igual a 0.5, pode ser usado um elemento infinito de Warburg.

Quando as medidas de EIE são conduzidas em solução 0.5 M H_2SO_4 e 1.0 M etanol, observa-se que a adição de Sn e Ni nos catalisadores de Pt promove a diminuição dos valores de R_{TC} (Tabela 9). Isso pode ser explicado pelo fato de que quando o etanol está presente, suas moléculas são adsorvidas nas nanopartículas dos eletrocatalisadores, bloqueando a interação entre o material e o meio ácido, levando a eletro-oxidação do etanol e um conseqüente abaixamento da resistência à transferência de carga. Para Pt/C, o valor de R_{TC} é aumentado porque moléculas de etanol iniciam seu processo de oxidação, gerando espécies intermediárias como CO, as quais se adsorvem fortemente na platina, caracterizando o efeito de envenenamento da platina, conforme descrito na literatura [5]. Os eletrocatalisadores ternários apresentaram menores resistências à transferência de carga comparados à Pt/C, indicando a maior atividade

catalítica para o etanol para as ligas ternárias PtSnNi/C obtidas. Entretanto, o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 apresentou um pior comportamento quando comparado aos outros catalisadores ternários, a resistência à transferência de carga foi maior para o eletrocatalisador 6. Os resultados de voltametria cíclica também mostraram que PtSnNi/C – 6 apresentou menor densidade de corrente, menor potencial máximo no pico anódico. Para os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4 e PtSnNi – 5 a resistência à transferência de carga foi muito similar. Isso sugere que o decréscimo da quantidade de platina, devido a um aumento na quantidade de níquel, considerando que PtSnNi/C – 5 tem maior quantidade de Ni e menor de Pt do que PtSnNi/C – 4, e praticamente a mesma quantidade de Sn, não compromete a atividade catalítica para a eletro-oxidação de etanol, mesmo o níquel sendo instável em meio ácido.

Com relação aos valores de capacitância de dupla camada elétrica, foi observado que estes são muito próximo, exceto para a Pt/C – 12, que é uma ordem de grandeza menor do que os outros. Entretanto, de acordo com Gupta et al.[70], estes valores podem ser maiores do que geralmente reportados para capacitância de dupla camada elétrica (10^{-6} – 10^{-5} F) devido a adsorção de várias espécies intermediárias, especialmente espécies carboxiladas na superfície do catalisador.

Tabela 9. Elementos de Circuito obtidos para os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4, PtSnNi/C -5, PtSnNi/C - 6 , PtSnNi/C - 7 e Pt/C em solução de 0,5 M H₂SO₄ e 1,0 M etanol.

Eletrocatalisadores	PtSnNi/C – 4	PtSnNi/C - 5	PtSnNi/C – 6	PtSnNi/C - 7	Pt/C
Composição RBS	75:19:06	60:14:26	79:08:13	54:22:24	-
Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,536	1,112	1,825	2,395	2,593
Erro (%)	1,5154	2,2937	1,8868	2,7541	3,3404
CPE-T ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,0081	0,0253	0,0189	0,0104	0,0014
Erro (%)	3,0588	3,6995	2,8977	4,4151	3,3689
CPE-P	0,8859	0,8146	0,8087	0,7778	0,8754
Erro (%)	1,1425	1,6576	1,3924	1,9005	1,051
R_{TC} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	83,73	97,64	265,7	174,3	5434
Erro (%)	3,5937	12,156	18,963	11,24	32,832

5.2.4. Conclusões parciais

A composição das ligas ternárias obtidas por RBS é praticamente a mesma da composição nominal calculada para cada amostra. Desta forma, o método utilizado apresenta uma boa concordância com as composições obtidas por RBS.

A partir das análises de Difração de raios-X, pode-se concluir que ocorreu formação de liga. Os eletrocatalisadores ternários (PtSnNi/C – 5, PtSnNi/C – 6 e PtSnNi/C – 7) apresentam um retículo cristalino mais contraído em relação a Pt/C-12, com valores de parâmetro de rede menores quando comparados com a platina pura. A diminuição do retículo cristalino contribuiu para a diminuição do envenenamento e conseqüente aumento da atividade catalítica frente a oxidação do etanol. Os eletrocatalisadores ternários apresentaram tamanhos de cristalito praticamente iguais, não foi observada uma diferença significativa.

A análise morfológica de microscopia eletrônica de transmissão alta resolução mostrou que os eletrocatalisadores ternários são partículas nanométricas, mas é possível verificar a ausência ou a redução de partículas de metal depositado sobre a superfície de carbono, as quais depositam-se de forma heterogênea.

Os eletrocatalisadores ternários PtSnNi/C-4 (75:19:05), PtSnNi/C-5 (60:14:26) e PtSnNi/C-7 (54:22:24) apresentaram picos de valores de densidade de corrente, potencial máximo e potencial de início do processo de oxidação do etanol semelhantes.

Pela análise de EIE, os eletrocatalisadores ternários apresentaram menores resistências à transferência de carga quando comparados a Pt/C -12, indicando maior atividade catalítica para as ligas ternárias. Para os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4 e PtSnNi/C – 5, a resistência à transferência de carga foi menor (e muito similar) comparativamente aos demais eletrocatalisadores ternários obtidos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de RBS mostraram que ocorreu uma pequena diferença entre os valores da composição nominal (composição calculada para a síntese) e os valores da composição determinada por RBS dos eletrocatalisadores binários e ternários

Nos resultados de análise por DRX, os eletrocatalisadores apresentaram os picos característicos da Pt cúbica de face centrada. Os valores de parâmetros de rede indicaram que para os eletrocatalisadores binários e ternários houve a formação de ligas e não somente a deposição desses elementos separadamente, pois as ligas apresentaram ângulos diferentes.

As ligas binárias de PtNi/C – 13 e PtNi/C - 14 apresentaram menores tamanhos de cristalito. As ligas ternárias apresentaram tamanhos de cristalito semelhantes entre si, ainda sim, esses valores foram menores do que os encontrados nas ligas binárias.

A análise morfológica mostrou que as partículas são de tamanhos nanométricos, mas estão um pouco aglomeradas e distribuídas de forma irregular sobre o suporte de carbono.

Os eletrocatalisadores binários e ternários apresentaram valores de picos de densidade de corrente maiores do que o eletrocatalisador contendo platina pura, indicando assim um melhor desempenho catalítico para a eletrooxidação do etanol.

O eletrocatalisador PtNi/C – 14 apresentou valores similares de densidade de corrente e potencial da curva anódica quando comparados aos catalisadores ternários (PtSnNi/C – 4, PtSnNi/C – 5 e PtSnNi/C - 7) o que sugere que não ocorreu diferença significativa entre os eletrocatalisadores PtNi/C - 14, PtSnNi/C – 4, PtSnNi – 5 e PtSnNi/C - 7.

Nos eletrocatalisadores ternários pela a análise de EIE os eletrocatalisadores ternários apresentaram menores resistências à transferência de carga quando comparados a Pt/C -12, indicando maior atividade catalítica para as ligas ternárias. Para os eletrocatalisadores PtSnNi/C - 4 e PtSnNi/C – 5, a resistência à transferência de carga foi menor e muito similar, comparativamente aos demais catalisadores ternários e mesmo à Pt pura (Pt/C -12).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Sintetizar catalisadores à base de Pt-Sn-Ni aumentando a quantidade dos cocatalisadores (Sn e Ni) e diminuindo a quantidade de Pt.
- Estudo da ativação da superfície do carbono e do efeito sobre a atividade catalítica das ligas binárias e ternárias à base de Pt, Sn, Ni
- Estudo de catalisadores isentos de platina para oxidação do etanol.
- Testes na célula unitária com o catalisador sintetizado no laboratório.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. SILVA, E. L., CORREA, P. S., OLIVEIRA, E. L., TAKIMI, A. S., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Síntese e caracterização de ligas de Pt-Sn-Ni para aplicação como catalizadores em células a combustível do tipo DEFC In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2010, Campos do Jordão. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2010.**
2. SILVA, E. L., CORREA, P. S., ALCÂNTARA, M. S., TAKIMI, A. S., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Synthesis and characterization of PtSnOx/C for ethanol electrooxidation In: V Congresso Brasileiro de Carbono, 2011, Rio de Janeiro. **Anais do V Congresso Brasileiro de Carbono, 2011.**
3. ALCÂNTARA, M. S., SILVA, E. L., CORREA, P. S., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Influência da razão atômica Pt:Sn no eletrocatalisador PtSnNi/C para a eletro-oxidação de etanol In: 66º Congresso da ABM, 2011, São Paulo. **Anais do 66º Congresso da ABM., 2011.**
4. ALCÂNTARA, M. S., SILVA, E. L., CORREA, P. S., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Influência da razão atômica Sn:Ni No eletrocatalisador PtSnNi/C para a eletro-oxidação de etanol In: 66º Congresso da ABM, 2011, São Paulo. **Anais do 66º Congresso da ABM., 2011.**
5. ALCÂNTARA, M. S., SILVA, E. L., CORREA, P. S., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Síntese de eletrocatalisadores binários e ternários para eletrooxidação de etanol In: 66º Congresso da ABM, 2011, São Paulo. **Anais do 66º Congresso da ABM., 2011**
6. ALCÂNTARA, M. S., SILVA, E. L., CORREA, P. S., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Síntese de nanopartículas de Pt:Sn:Ni/C para a eletro-oxidação de etanol In: 66º Congresso da ABM, 2011, São Paulo. **Anais do 66º Congresso da ABM., 2011.**
7. SILVA, E. L., CORREA, P. S., ALCÂNTARA, M. S., OLIVEIRA, F., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Synthesis of Pt:Sn:Ni/C and Pt/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation In: 6º Congresso Internacional de Bioenergia, 2011, Curitiba. **Anais do 6º Congresso Internacional de Bioenergia., 2011.**

8. ALCÂNTARA, M. S., SILVA, E. L., CORREA, P. S., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATI, C. F. Avaliação do efeito do processo de tratamento final na síntese de eletrocatalisadores PtSnNi/C para aplicação em células a combustível de etanol direto. In: XIX JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA AUGM, 2011, Ciudad del Este. **Anais do XIX JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA AUGM.**, 2011.
9. SILVA, E. L., CORREA, P. S., OLIVEIRA, F., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Synthesis of ternary PtSnNi/C electrocatalysts to ethanol electrooxidation. In: Eighth international Latin-american conference on powder technology, 2011, Florianópolis. **Anais do Eighth international Latin-american conference on powder technology.**, 2011.
10. CORREA, P. S., SILVA, E. L., de Sá, S. C., SILVA, R. F., RADTKE, C., MALFATTI, C. F. Comparative study of PtSn/C and PtNi/C electrocatalysts toward ethanol electrooxidation: Effect of Pt:Sn and Pt:Ni atomic ratio In: Eighth international Latin-american conference on powder technology, 2011, Florianópolis. **Anais do Eighth international Latin-american conference on powder technology.**, 2011.
11. CORREA, P. S. ; SILVA, E. L. ; SILVA, R. F. ; RADTKE, C. ; MORENO, B. ; CHINARRO, E. ; MALFATTI, C. F. . Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy.**, 2012.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]DA SILVA, R. W. R. V. Preparação e caracterização de eletrocatalisadoresPtRu/C e PtSnNi/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, 97p, 2008.

[2]SCIBIOH, M. A.; KIM, S.K.; CHO, E. A.; LIM, T.H.; HONG, S.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 773–782, 2008.

[3]ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, may 2003.

[4]RODRÍGUEZ, S. G.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MARGITFALVI, J. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; ROJAS, S. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 83–91, 2009.

[5]ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 1–12, april 2007.

[6]CIAPINA, E. G. Estudo da eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 95 p, 2006.

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

[8]HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v. 51, p. 5981-6000, 2003.

[9]STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells,an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, p. 297–306, 2002.

[10]COOK,B. An introduction to fuel cells and hydrogen technology. Heliocentris.Canada, 2001.

[11]EG&G Technical Services; Parsons Inc. Fuel Cell Handbook Seventh Edition. Morgantown, W.Va. U.S: Department of Energy, 2004.

[12]SONG, S., TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 187-193, 2006.

[13]SONG, S., WANG, G., ZHOU, W., ZHAO, X., SUN, G., XIN, Q., KONTOU, S., TSIAKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *Journal of Power Sources*, v. 140, p. 103–110, 2005.

[14]LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, E. M., COUTANCEAU, C., LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3901–3908, 2004.

[15]LING, J., SAVADOGO, O. Comparison of Methanol Crossover among Four Types of Nafion Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, p. A 1604, 2004.

[16]BOCK, C., MacDOUGALL, B., LePAGE, Y. Dependence of CH₃OH Oxidation Activity for a Wide Range of PtRu Alloys. *Journal of electrochemical Society*, v.151, p. A1269, 2004.

[17]LIZCANO-VALBUENA, W. H., AZEVEDO, D. C., GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 1289–1295, 2004.

[18]PETRII, O. A. Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, p. 609-642, 2008.

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

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

[21]HOTZA, D., DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4915 – 4935, 2008.

[22]Petrobras Anuncia Construção da Maior Usina de Etanol do Mundo, 2011. Disponível em: http://economia.terra.com.br/noticias/noticia.aspx?idNoticia=201108180507_EFE_80058275. Acessado em janeiro de 2012.

[23]Petrobras terá maior usina de etanol do mundo, 2011. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=maior-usina-etanol-do-mundo>. Acessado em janeiro de 2012.

[24]Petrobras e São Martinho construirão maior usina de etanol do mundo, 2011. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/noticia/2011/08/petrobras-e-sao-martinho-vao-construir-maior-usina-de-etanol-do-mundo.html>. Acessado em janeiro de 2012.

-
- [25]SONG, S., ZHOU, W., LIANG, Z., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., STERGIOPOULOS, V., TSIAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol crossover on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 55, p. 65–72, 2005.
- [26]ANDREADIS, G., TSIAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 7497 – 7508, 2006.
- [27]MATHURAIVEERAN, T., ROELOFS, K., SENFTLEBEN, D., SCHIESTEL, T. Proton conducting composite membranes with low ethanol crossover for DEFC. *Desalination*, v. 200, p. 662–663, 2006.
- [28]IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A SNIFTIRS Study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochimica Acta*, v. 34, p. 1073-1079, 1989.
- [29]CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 585, p. 128-133, 2005.
- [30]CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, p. 315-321, 2005.
- [31]IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 531 – 537, 1994.
- [32]GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova*, v. 23, p. 262-266, 2000.

[33]DOS ANJOS, D. M. Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M1 (M, M1 = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 110 p, 2007.

[34]CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. Investigation of the electro-oxidation of CO on Pt-based carbon supported catalysts (Pt75Sn25/C, Pt65Ru35/C and Pt/C) by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 626, p. 130–142, 2009.

[35]GÖTZ, M., Wendt, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 3637-3644, 1998.

[36]RIBADENEIRA, E., HAYOS, B. A. Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 180, p. 238–242, 2008.

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

[38]LIMA, F. H. B., GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, p. 341–346, 2008.

[39]DE SOUZA, R. F. B., PARREIRA, L. S., SILVA, J. C. M., SIMÕES, F. C., CALEGARO, M. L., GIZ, M. J., CAMARA, G. A., NETO, A. O., SANTOS, M. C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in-situ” studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11519 – 11527, 2011.

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

[41]BÖNNEMANN, H., BRAUN, G., BRIJOUX, W., BRINKMANN, R., SCHULZE TILLING, A., SEEVOGEL, K., SIEPEN, K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 520, p. 143-162, 1996.

[42]JIANG L., ZANG H., SUN G., XIN Q. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 15-19, 2006.

[43]ZHU M., SUN G., XIN Q. Effect of alloying degree in PtSn catalysts on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 54, p.1511 – 1518, 2009.

[44]COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 106–115, 2007.

[45]LOPES, T.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5563 – 5570, 2008.

[46]PURGATO, F. L. S., PRONIER, S., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., LÉGER, J. M., TREMILIOSI-FILHO, G., KOKOH, K. B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, v. 198, p. 95– 99, 2012.

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

[48]JIANG, L., COLMENARES, L., JUSYS, Z., SUN, G. Q., BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 377–389, 2007.

[49]TAYAL, J., RAWAT, B., BASU, S. Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. XXX, p 1-9, 2011.

[50]TAYAL, J., RAWAT, B., BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic PteSn/C, PteIr/C, PteIreSn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 14884-14897, 2011.

[51]NAKAGAWA, N., KANEDA, Y., WAGATSUMA, M., TSUJIGUCHI, T. 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.

[52]CAO, L., SUN, G., Li, H., XIN, Q. Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 2541–2546, 2007.

[53]WU, G., SWAIDAN, R., CUI, G. Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 180–188, 2007.

[54]FATIH, K., NEBURCHILOV, V., ALZATE, V., NEAGU, R., WANG, H. Synthesis and characterization of quaternary PtRuIrSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 7168–7175, 2010.

[55] STAMENKOVIC, V.R, MUN, B.S, ARENZ, M., MAYRHOFER, K.J.J., LUCAS, C. A., WANG, G., ROSS, P.N., MARKOVIC, N.M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials*, v. 6, p. 241-247, 2007.

[56]JIUJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Application, Springer, 2008.

[57] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.

[58]CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Quinta Edição, LTC: Rio de Janeiro, 2002.

[59]JIANG L., SUN, G., ZHOU, Z., ZHOU W., XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 665–670, 2004.

[60]CHATTERJEE, M., CHATTERJEE, A., GHOSH, S., BASUMALLICK, I. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 7299–7304, 2009.

[61]CARMO, M., DOS SANTOS, A. R., POCO, J. G. R., LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, v. 173, p. 860–866, 2007.

[62] KIM J. H.; CHOI S. M.; NAM S. H.; SEO M. H.; CHOI S. H. KIM W. B.; Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 89–102, 2008.

[63]ANTOLINI, E., SALGADO, J.R.C., GONZALEZ, E.R. Carbon Supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 580, p. 145, - 154 2005.

[64]WANG, Z., YIN, G., SHI, P. Effects of ozone treatment of carbon support on Pt–Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell. *Carbon*, v. 44, p. 133–140, 2006.

[65]MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MUEDEN, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. *Carbon*, v. 35, p. 1619-1626, 1997.

[66] MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MALDONADO-HÓDAR, F. J., RIVERA-UTRILLA, J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, v. 36, p. 145-151, 1998.

[67]CARMO, M. Preparação, caracterização e avaliação de carbono funcionalizado para aplicações em Células a Combustível do tipo PEM. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 99 p, 2008.

[68]HUANG, T.; LIU, J.; LI, R.; CAI, W.; YU, A. A novel route for preparation of PtRuMe (Me = Fe, Co, Ni) and their catalytic performance for methanol electrooxidation. *Electrochem Commun*, v.11, p.643, 2009.

[69]WANG, Z-B., YIN, G-P., SHAO, Y-Y., YANG, B-Q., SHI, P-F., FENG, P-X. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell. *Journal Power Sources*, v. 165, p. 9, 2007.

[70]GUPTA, S. S.; SINGH, S.; DATTA J. Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol electro-oxidation on Sn modified Pt catalyst through voltammetry and impedance spectroscopy. Mater Chem Phys 2010;120:682

[71]ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley; 21, 2008.