UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

Daniela Marques dos Anjos

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 apresentada ao Instituto de
química de São Carlos para a obtenção
do título de doutor em Ciências (Físico-
Química)

Orientador : Prof . Dr Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2007

*Aos meus Químicos mais amados:
Gabriel, Lindalva e Douglas.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho, pela atenção, conselhos, sugestões e pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho.

Aos Doutores Marcos B. J. G. de Freitas e Roberto Messias pelo incentivo e pela valiosa contribuição que me ofereceram desde o início deste Doutorado.

Aos técnicos Valdecir, Janete, Jonas, Ednelson e Maristela por todo auxílio prestado e pelo trabalho de qualidade.

A todos os professores do Grupo de Eletroquímica do IQSC e ao professor Ubirajara P. Rodrigues Filho pela importante contribuição em minha formação acadêmica.

Ao Dr. Josimar Ribeiro e ao Grupo de Eletroquímica da FFCLRP, especialmente ao Msc. Fernando Carmona Simões, pela preparação dos eletrodos pelo método Pechini.

Aos meus tão queridos amigos Adriano, Ana Paula, Avelardo, Eurico, Fabiano, Haruo, Josy, Lafon, Liliane, Rafael e a minha madrinha Miriam que com tanto carinho e companheirismo fizeram toda diferença durante esses anos de IQSC.

À Daniela, Eliane, Graziella e Marsele pela amizade, apoio e por estarem sempre presentes.

À Carla, Paula, Josenilton e toda minha família pelo apoio e compreensão.

À Douglas por tanto amor e dedicação que foram fundamentais nesse período de minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica, Bruno, Camilo, Demetrius, Eduardo, Elki, Emerson, Fabinho, Glauco, Gustavo, Jairo, Janaína, Japinha, Kenia, Luciene, Marcinha, Roberto, Robson, Tarzan, Valderi e Vinícius pelas discussões produtivas, pelos bons momentos na hora do cafezinho e por serem exemplos de como realizar um bom trabalho.

À CAPES e ao programa de cooperação CAPES/Cofecub (Processo nº 498/05) pela bolsa de Doutorado concedida e pelo apoio financeiro.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de coopération Brésil-France en co-tutelle sous la direction du Professeur Germano Tremiliosi Filho du Laboratoire d'Électrochimie de l'Instituto de Química de São Carlos à l'Université de São Paulo au Brésil et sous la direction du Professeur Boniface Kokoh et de J.-M. Léger, Directeur de Recherche au CNRS de l'Equipe « Electrocatalyse » du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique à l'Université de Poitiers en France.

Je voudrais remercier M. Boniface Kokoh pour sa constante disponibilité depuis le début de ce travail en co-tutelle. Je le remercie pour toutes nos discussions scientifiques, pour tous ses conseils, son soutien en particulier dans les moments difficiles, et pour son amitié.

Je tenais également à remercier M. Jean-Michel Léger pour sa disponibilité et pour la richesse scientifique des discussions que nous avons eues en particulier lors de nos réunions de travail.

Je remercie M^{me} Adalgisa R. de Andrade et M. Paulo Olivi Professeurs à FFCLRP – Université de São Paulo pour leur conseils qui m'ont été indispensables pour la réalisation de ce travail.

Je remercie M. Artur de Jesus Motheo Professeur au Laboratoire d'Électrochimie d'Interface et Edson Antônio Ticianelli Professeur au Laboratoire d'Électrochimie à l'Instituto de Química de São Carlos, pour avoir accepté de participer au jury d'Examen en qualité de rapporteurs.

J'adresse un remerciement spécial aux personnes avec lesquelles j'ai étroitement collaboré durant ma thèse. Je remercie donc sincèrement à Dr. Josimar Ribeiro et Msc. Fernando Carmona Simões pour la préparation des électrodes par la méthode Pechini. Je remercie également M^{me} Françoise Hahn pour ses conseils sur la partie infrarouge, pour son disponibilité et soutien. Merci à M. Christophe Coutanceau pour m'avoir fait partager son savoir-faire sur la Pile à Combustible.

Je voudrais également remercier les personnes qui m'ont aidé à réaliser toutes les mesures de caractérisations physiques, en particulier à Stéphane Pronier pour sa disponibilité et ses conseils. Un grand merci au personnel de l'atelier de soufflage de verre, une dédicace spéciale à Claude Rouvier pour son très bon travail et sa sympathie. Un merci spéciale à Jean Pierre pour son aide au laboratoire.

Je tiens aussi à remercier tous les permanents de l'Equipe, et étudiants (Laurent, Cédric, Sylvain, Babette, Rémi, Eric et aux "petits garçons" Aurélien et Martin, pour leur sympathie et patience de me faire apprendre des nouvelles mots tous les jours au cours de l'année que j'ai passé au LACCO). Je tiens à faire un remerciement spécial à Gwen, Julie, Karine Servat et Hervé Huser, pour leur soutien et surtout pour leur amitié.

Daniela MARQUES DOS ANJOS

*Experiments never deceive. It is our judgement that deceives itself,
because it is expect results that experiments do not give.*

Leonardo Da Vinci

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Lista de Abreviaturas	v
Resumo	vi
Resumé	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC)	3
1.3 Eletrodos modificados	8
1.4 Eletrocatalisadores nanoparticulados	10
2 Objetivos	13
3 Experimental	14
3.1 Materiais	14
3.1.1 Reagentes	14
3.1.2 Eletrodos	15
3.1.3 Células eletroquímicas	15
3.1.4 Célula espectroeletroquímica	15
3.1.5 Célula unitária	16
3.2. Métodos	17
3.2.1 Preparação dos eletrodos	17
3.2.1.1 Método de fundição a arco voltaico	17
3.2.1.2 Método Pechini	18
3.2.2 Caracterização do material	20
3.2.2.1 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	21
3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
3.2.2.4 Difração de Raios X (DRX)	24
3.2.3 Ensaio eletroquímico	25
3.2.3.1 Voltametria cíclica	26

3.2.3.2	Cronoamperometria	28
3.2.4	Determinação de produtos por HPLC	28
3.2.5	Medidas espectroeletroquímicas	30
3.2.6	Medidas em célula unitária	31
3.2.7	Análise de produtos por HPLC ao final das medidas em DEFC	32
4	Resultados e Discussões	34
4.1	Eletrodos lisos	34
4.1.1	MEV e EDX	36
4.1.2	DRX	38
4.1.3	Comportamento voltamétrico em eletrólito suporte	41
4.1.4	Determinação da área ativa e fator de rugosidade	46
4.1.5	Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol	51
4.1.6	Análise de produtos por HPLC	54
4.1.7	Identificação de adsorbatos e produtos por FTIR <i>in situ</i>	55
4.2	Filmes depositados em placa de Ti	66
4.2.1	Comportamento voltamétrico em eletrólito suporte	67
4.2.2	Determinação da área ativa e fator de rugosidade	68
4.2.3	Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol	70
4.2.4	Distribuição de produtos por HPLC	75
4.3	Catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono	78
4.3.1	Análise de EDX e MET	78
4.3.2	Análise de DRX	81
4.3.3	Caracterização eletroquímica dos eletrodos nanoparticulados	84
4.3.4	Resultados de DEFC	87
4.3.4.1	Efeito da carga metálica do cátodo	87
4.3.4.2	Efeito da temperatura da célula	89
4.3.4.3	Efeito da composição do ânodo	90
4.3.5	Distribuição dos produtos em DEFC	93
5	Conclusões	96
6	Referências Bibliográficas	99
	Anexos	110

Lista de Figuras

Figura 1:	Desenho esquemático de uma célula a combustível a etanol direto.	5
Figura 2:	Esquema da célula utilizada para as medidas de FTIR <i>in situ</i>	16
Figura 3:	Esquema dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DEFC	17
Figura 4:	Programa de potencial usado para a eletrólise de etanol em eletrodos lisos.	29
Figura 5:	Desenho esquemático do arranjo de <i>trap</i> para a coleta dos produtos de reação na saída do ânodo da célula.	32
Figura 6:	Imagens de MEV para os catalisadores Pt-Sn (A) e Pt-Sn-W (B).	37
Figura 7:	Difratogramas de raios X para os catalisadores preparados em forno a arco voltaico.	40
Figura 8:	Voltametria cíclica em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para os eletrodos de composição Pt-Ir (80:20) (A); Pt-Sn (80:20) (B); Pt-Sn-W (C); Pt-Mo (80:20) e (50:50) (D); Pt-Os (80:20) (E) e Pt-Ru-Os (65:30:5) (F). Velocidade de varredura 50mV/s.	42
Figura 9:	Espectros SPAIR registrados durante <i>stripping</i> de CO do eletrodo Pt-Sn-W. $E_{\text{ref}} = 50 \text{ mV vs ERH}$.	48
Figura 10:	Oxidação de CO pré-adsorvido a 50 mV em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , velocidade de varredura 1 mV s^{-1} (—); Bandas integradas dos espectros de SPAIR coletados <i>in situ</i> com oxidação de CO (—).	49
Figura 11:	Intensidade das bandas de CO_2 em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR do <i>stripping</i> de CO.	49
Figura 12:	Varredura anódica para ligas binárias e ternárias em H_2SO_4 0,1 mol/L + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .	52
Figura 13:	Cronoamperometria a 400 mV vs ERH para as ligas binárias e ternárias em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} .	53

Figura 14:.	Comparação das curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria em 30 min de oxidação de uma solução H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.	54
Figura 15:	Espectros SPAIR das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes catalisadores. Os espectros mostram a seguinte seqüência de potencial: a-100; b-350; c-500; d-600; e-700; f-800 mV vs ERH. R_{ref} a 50 mV vs ERH.	57
Figura 16:	Intensidade das bandas de carbonila (—), ácido acético (—) e CO_2 (—) em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR da Figura 15.	59
Figura 17:	Variação da razão de $Q_{\text{CO}_2}/Q_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ com o potencial durante a eletrooxidação de etanol. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR da Figura 15.	62
Figura 18:	Espectros SNIFTIR das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes catalisadores após modulação de potencial com amplitude = 200 mV: a) 100-300; b) 150-350; c) 200-400; d) 250-450; e) 300-500; f) 350-550; g) 400-600; h) 450-650; i) 500-600; j) 550-750 mV vs ERH.	63
Figura 19:	Intensidade das bandas de CO_L (-o-) e CO_2 (-o-) em função da modulação de potencial obtido com a técnica de SNIFTIRS. Comparação com a banda de CO_2 (---) obtida por SPAIRS em função do potencial.	65
Figura 20:	Voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 50 mV s^{-1} para os eletrodos eletrodos Pt-M/Ti (M=Mo, Sn, Ir e Ru) em diferentes composições.	68
Figura 21:	Varredura anódica para as ligas bimetálicas Pt-M/Ti (M= Mo, sn, Ir e Ru) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .	70
Figura 22:	Cronoamperometria a $0,4 \text{ V}$ vs ERH dos catalisadores preparados pelo método Pechini em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.	72
Figura 23:	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt-Mo/Ti 50:50 (em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} antes e após a dissolução de Mo para o eletrólito.	74

Figura 24:	Comparação dos perfis voltamétricos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} obtidos antes e depois de realizar ensaios de oxidação do etanol nos eletrodos Pt-Mo/Ti (50:50) e (80:20) preparados em forno a arco voltaico.	74
Figura 25:	Variação da concentração de acetaldeído (A) e ácido acético (B) com o tempo de eletrólise da solução de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,2 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} nos eletrodos Pt-Sn/Ti em diferentes composições.	78
Figura 26:	Imagens de MET: (A), (B) e (C); e histogramas da distribuição dos tamanhos de partícula dos catalisadores binários e ternários: (D), (E) e (F). (A) e (D) $\text{Pt}_{90}\text{W}_{10}/\text{C}$; (B) e (E) $\text{Pt}_{85}\text{Sn}_{15}/\text{C}$; (C) e (F) $\text{Pt}_{65}\text{Sn}_{25}\text{W}_{10}/\text{C}$.	80
Figura 27:	Espectros de raios X obtidos para os catalisadores Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.	82
Figura 28:	Voltametria cíclica em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e em presença de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.	86
Figura 29:	Comparação do desempenho das DEFCs ao adotar como ânodo PtSnW/C 40% pp a (85:7:8) e como cátodo Pt/C E-TEK a 30, 40 e 60% pp. $T_{\text{cell}} = 90^\circ\text{C}$; carga de 1 mg de catalisador/ cm^2 ; $\text{C}_{\text{EtOH}} = 2,0$ mol L^{-1} ; $\text{P}_{\text{O}_2} = 2$ atm. Eletrólito: membrana de Nafion [®] 117.	88
Figura 30:	Comparação do desempenho das DEFCs ao adotar como ânodo PtSnW/C 40% pp a (85:7:8) e como cátodo Pt/C E-TEK a 30% E-TEK. $T_{\text{cell}} = 90^\circ\text{C}$; carga de 1 mg de catalisador/ cm^2 ; $\text{C}_{\text{EtOH}} = 2,0$ mol L^{-1} ; $\text{P}_{\text{O}_2} = 2$ atm. Eletrólito: membrana de Nafion [®] 117.	89
Figura 31:	Comparação do desempenho das DEFCs ao adotar os catalisadores Pt-Sn-W. $T_{\text{cell}} = 90^\circ\text{C}$. Ânodo: PtSnW/C 40% pp a (85:7:8) ou (70:23:7) com carga de 1 mg de catalisador/ cm^2 , $\text{C}_{\text{EtOH}} = 2,0$ mol L^{-1} . Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, 1mg Pt/ cm^2 , $\text{P}_{\text{O}_2} = 2$ atm. Eletrólito: membrana de Nafion [®] 117.	90
Figura 32:	Espectros de FTIR <i>in situ</i> das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para Pt-Sn-W/C 85:8:7. R_{ref} a 50 mV vs ERH.	92
Figura 33:	Curva de potencial vs tempo obtida a 30 mA cm^{-2} a 90°C durante eletrooxidação de etanol.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Tipos de Células a Combustível.	2
Tabela 2:	Solventes utilizados para preparação das resinas metálicas.	19
Tabela 3:	Propriedades dos metais estudados.	35
Tabela 4:	Composição atômica dos eletrodos lisos.	36
Tabela 5:	Resultados de DRX para os catalisadores bi e trimetálicos preparados em forno a arco voltaico..	41
Tabela 6:	Superfície ativa dos eletrodos lisos e fator de rugosidade.	47
Tabela 7:	Posição das bandas de CO _L adsorvido.	51
Tabela 8:	Proporção de produtos formados pela oxidação de etanol em Pt-Sn-W.	55
Tabela 9:	Atribuição das bandas das espécies detectadas por SPAIRS.	58
Tabela 10:	Superfície ativa dos eletrodos Pt-M/ e fator de rugosidade.	69
Tabela 11:	Proporção dos produtos detectados por HPLC após 5 hs de eletrólise de C ₂ H ₅ OH 0,2 mol L ⁻¹ / H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ .	77
Tabela 12:	Composição atômica dos eletrodos nanoparticulados Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.	79
Tabela 13:	Resultados da DRX para os eletrocatalisadores bi e trimetálicos preparados pelo método Pechini.	83
Tabela 14:	Desempenho dos catalisadores na célula unitária.	91
Tabela 15:	Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária.	94
Tabela 16:	Análise da distribuição relativa de produtos na saída do ânodo e cátodo.	95

Lista de abreviaturas

DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FTIRS	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCV	Open Circuit Voltage
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
SNIFTIRS	Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy
SPAIRS	Single Potencial Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy

Resumo

A eletrooxidação de etanol foi investigada sobre catalisadores bi e trimetálicos constituídos de Pt-M₁ e Pt-M-M₁ (M = Sn, Mo, W, Ru, Os e Ir). Os eletrodos foram preparados em três diferentes configurações: eletrodos lisos (preparados em forno a arco voltaico), filmes depositados em placas de Ti (Pt-M/Ti) e nanopartículas metálicas dispersas em carbono (Pt-M-M₁/C). Os resultados eletroquímicos mostraram que a adição dos diferentes metais à platina aumentou a atividade catalítica dos eletrodos. Este efeito se mostrou dependente da composição do eletrodo e para os eletrodos lisos apresentou resultados mais acentuados nas composições Pt-Os e Pt-Sn-W. Os intermediários e produtos de reação da oxidação de etanol os eletrodos lisos foram determinados pelas técnicas de FTIR *in situ* de SPAIRS e SNIFTIRS. Os resultados sugerem que a presença dos elementos modificadores da platina aumentam a velocidade da reação de oxidação de etanol pela dessorção de intermediários com dois átomos de carbono (como CH₃CHO_{ads}) a potenciais mais baixos do que a Pt levando conseqüentemente a liberação dos sítios ativos para nova adsorção de etanol. Constatou-se contudo, que a presença desses elementos não favorece a quebra da ligação C-C para formação de CO₂ em quantidades apreciáveis. As composições de catalisadores Pt-M/Ti (M = Sn, Ru, Ir e Mo) preparados pelo método Pechini que apresentaram os melhores resultados em densidades de corrente foram os eletrodos de Pt-Sn/Ti. As análises por HPLC mostraram o produto majoritariamente formado foi o acetaldeído independente da composição do catalisador, mas os catalisadores Pt-Sn/Ti tiveram a maior seletividade na formação de ácido acético. Os testes em célula unitária foram realizados para os catalisadores trimetálicos Pt-Sn-W/C em diferentes composições. A presença de Sn e W aumentou significativamente o desempenho da célula com relação à Pt pura. O melhor catalisador testado (Pt-Sn-W/C (85:8:7)) apresentou OCV de 777 mV contra 345 mV da Pt a 90°C. A densidade de potência máxima alcançada para essa composição foi de 33 mW cm⁻². A análise de produtos ao final de 5 horas de reação a 90°C aplicando 30 mA cm⁻² de corrente mostrou que os produtos principalmente formados foram ácido acético e acetaldeído.

Resumé

L'oxydation électrocatalytique d'éthanol a été étudiée sur des catalyseurs plurimetalliques constitués par Pt-M₁ et Pt-M-M₁ (M = Sn, Mo, W, Ru, et Ir). Les électrodes ont été préparées dans trois différentes configurations : alliages métalliques (préparés dans four à arc voltaïque), films déposés dans des plaques de Ti (Pt-M/Ti) et nanoparticules métalliques dispersées sur carbone (Pt-M-M₁/C). Les résultats électrochimiques ont montré que l'addition des différents métaux au platine a augmenté l'activité catalytique des électrodes. Cet effet a montré dépendance avec la composition de l'électrode. Les intermédiaires et les produits de réaction de l'oxydation d'éthanol sur les alliages métalliques ont été déterminés par les techniques de FTIR in situ de SPAIRS et SNIFTIRS. Les résultats suggèrent que la présence des éléments modificateurs du platine augmentent la vitesse de la réaction d'oxydation d'éthanol par la désorption d'intermediaires avec deux atomes de carbone (par exemple CH₃CHO_{ads}) à des potentiels plus bas de ce qu'à Pt en prenant conséquemment la libération des sites actifs pour nouvelle adsorption d'éthanol. Il s'est constaté néanmoins, que la présence de ces éléments ne favorise pas le clivage de la liaison C-C pour formation de CO₂ dans des quantités appréciables. Les compositions de catalyseurs Pt-M/Ti (M = Sn, Ru, Mo et Ir) préparés par la méthode Pechini qui ont présenté les meilleurs résultats dans des densités de chaîne ont été les électrodes de Pt-Sn/Ti. Les analyses par HPLC ont montré le produit principalement formé a été l'acétaldéhyde indépendant de la composition du catalyseur, mais les catalyseurs Pt-Sn/Ti ont eu de la plus grande sélectivité dans la formation d'acide acétique. Les essais dans cellule unitaire ont été réalisés pour les catalyseurs des trimetalliques Pt-Sn-W/C dans de différentes compositions. La présence de Sn et de W a augmenté significativement la performance de la cellule concernant le Pt pur. Le meilleur catalyseur expérimenté (Pt-Sn-W/C (85 : 8 : 7)) a présenté OCV de 777 mV contre 345 mV du Pt la 90°C. La densité de pouvoir maximum atteint pour cette composition est de 33 mW cm⁻². L'analyse de produits à la fin de 5 heures de réaction la 90°C en s'appliquant 30 mA cm⁻² a montré que les produits principalement formés ont été l'acide acétiques et l'acétaldéhyde.

Abstract

Ethanol oxidation on Pt-M₁ e Pt/M/M₁ (M = Sn, Mo, W, Ru, Os e Ir) catalysts prepared by arc melting furnace process and Pechini method was investigated. The electrochemical data showed that the addition of these elements to Pt gives a highest current densities at lower potentials. The best composition of electrodes prepared by arc melting process based on current densities values was Pt-Os and Pt-Sn-W. The intermediates and reaction products for ethanol oxidation were detected by SPAIRS and SNIFTIRS. The results suggest that adding a foreign metal to Pt leads an increase of the reaction rate for ethanol oxidation because desorption of two carbon atoms intermediates (as CH₃CHO_{ads}) at lower potentials comparing to pure Pt. The active site become then available for the new ethanol adsorption. However, the presence of these metals doesn't increase the selectivity to CO₂ generation. Pt-M/Ti (M = Sn, Ru, Ir e Mo) catalysts were prepared by Pechini method. The products of the ethanol oxidation on these electrodes were evaluated by HPLC. The results showed that acetaldehyde was the main product obtained for all compositions. DEFCs tests were carry on with Pt-Sn-W/C ternary catalysts in different compositions. It was obtained particles size about 3.9 to 11 nm, depending on the catalyst composition. The addition of Sn and W increased significantly the DEFC performance. The best result was obtained by Pt-Sn-W/C (85:8:7) catalyst. It presents OCV about 777 mV against 345 mV to Pt at 90°C. The maximum of power density for this catalyst was 33 mW cm⁻². Acetaldehyde was the major product formed when applying a fixed current of 30 mA cm⁻² at 90°C.

1. Introdução

1.1. Considerações Gerais

A necessidade de desenvolver fontes geradoras de energia que conciliem alta eficiência e diminuição dos impactos ambientais vem despertando cada vez mais o interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores que viabilizem a aplicação em *células à combustível*. Os sistemas convencionais utilizados para conversão de energia baseados em combustíveis fósseis, além de gerarem altas quantidades de dióxido de carbono, produzem ainda materiais particulados, óxidos de enxofre e nitrogênio mais do que qualquer outra fonte estacionária industrial . Por isso é de grande interesse o estudo de sistemas conversores que possam substituir ou competir com os sistemas convencionais com aplicações tecnológicas.

Dentre os possíveis dispositivos, a célula a combustível é uma alternativa capaz de fornecer energia elétrica através de um processo limpo e eficiente. A célula a combustível é uma célula eletroquímica que converte energia obtida pela reação química de um combustível e um oxidante em energia elétrica sem transformá-la antes em calor e energia cinética . Quando comparadas a outras fontes geradoras de energia tais como os motores de explosão, as células a combustível apresentam algumas vantagens tais como: baixos níveis de emissão de poluentes; alta eficiência na obtenção de energia e o fato de poderem ser operadas a baixas temperaturas .

Os princípios básicos das células a combustível são os mesmos das baterias eletroquímicas. A principal diferença é que, no caso das baterias, a energia proveniente da reação química é armazenada no interior da bateria. Quando esta energia é convertida em energia elétrica a bateria deve ser descartada, como é o

caso de baterias primárias, ou apropriadamente carregadas como é o caso de baterias secundárias. Nas células a combustível, a energia é fornecida por um combustível e um oxidante armazenados fora da célula onde ocorrem as reações químicas. O processo de conversão em energia elétrica ocorre enquanto estiver sendo fornecido à célula o combustível e o oxidante .

Os diversos tipos de células à combustível existentes são classificados pelo tipo de eletrólito empregado, o que define também sua temperatura de trabalho. A célula a combustível com configuração de membrana de troca protônica (PEMFC), é um dos dispositivos geradores de energia mais promissores na aplicação veicular e em aparelhos portáteis [2-4]. Na Tabela 1 estão mostrados os tipos principais de células a combustível, algumas de suas propriedades e aplicações.

Tabela 1. Tipos de Células a Combustível.

Tipo de Célula	Eletrólito	Temperatura de trabalho / T°C	Eficiência	Aplicação
Alcalina (AFC)	35-50% KOH	60-90	50-60	S,P
Eletrólito Polimérico (PEFC)	Polímero condutor de H ⁺	50-80	50-60	S,P,T
Metanol Direto (DMFC)	Polímero condutor de H ⁺	60-90	40-50	P,T
Ácido Fosfórico (PAFC)	~ 100 % H ₃ PO ₄	160-220	55	PG
Carbonato Fundido (MCFC)	Mistura de Carbonato de Li/K/Na	600-700	60-65	PG
Óxido Sólido (SOFC)	Ytria – Zirconia estabilizada	800-1000	55-65	PG

*Legenda: T- transporte; S- missões espaciais; P- portáteis; PG- geração de energia.

Atualmente a PEMFC vem despertando interesse prático por operar em baixas temperaturas ao utilizar uma membrana polimérica com troca de prótons

como eletrólito (sólido), simplificando seu emprego [2-4]. No entanto, a operação em baixas temperaturas (60 – 80 °C) requer o uso de materiais eletródicos de elevada atividade catalítica para compensar a deficiência cinética do processo. Neste sentido, pesquisas em novos materiais catalisadores, tanto de um ponto de vista fundamental quanto tecnológico são de extrema relevância.

As PEMFCs de melhor desempenho são aquelas que utilizam hidrogênio como combustível [5]. O hidrogênio pode ser fornecido à célula tanto diretamente como indiretamente pela reforma de substâncias líquidas. No entanto, os problemas encontrados na estocagem, manuseio, distribuição, alto custo e sobrepeso dos equipamentos utilizados para sua reforma representam importante obstáculo para sua aplicação. Por essa razão, o uso de combustíveis líquidos têm sido investigado como conveniente alternativa para substituição do hidrogênio. Dentre os combustíveis líquidos que podem ser utilizados para este fim, álcoois de baixo peso molecular, como metanol e etanol têm sido intensamente considerados [1-13].

1.2. Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC)

Existe um grande interesse prático na aplicação do etanol na alimentação direta em células a combustível do tipo DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cells*) [7,9,10,14-26]. O etanol é um combustível líquido, de fácil estocagem e manuseio além de ser uma fonte de energia renovável [7,9]. Devido a isso, apresenta uma reduzida taxa líquida de emissão de CO₂, uma vez que o dióxido de carbono produzido no ciclo total do combustível é reutilizado para o crescimento da planta. Além disso, é uma molécula menos tóxica do que o metanol e possui uma densidade de energia teórica maior (8,6 kWh kg⁻¹ para o etanol e 6,1 kWh kg⁻¹ para o metanol) [7,9,25].

A principal dificuldade atual na aplicação tecnológica de células a combustível com oxidação de etanol são as baixas densidades de corrente obtidas. Isto ocorre devido ao processo de auto-envenenamento da superfície catalítica, provocado pelas espécies intermediárias fortemente adsorvidas formadas pela oxidação parcial do etanol [20,27,38]. Essas substâncias formam uma forte interação com os sítios ativos do eletrodo, necessitando-se atingir altos potenciais para promover sua dessorção.

A eletrocatalise, ao estudar os fatores que afetam a velocidade dos processos de eletrodo, estuda a natureza do metal constituinte do eletrodo e sua estrutura superficial, assim como a presença e concentração de espécies estranhas ao processo de interesse. O estudo da dependência da velocidade de reação com estes fatores pode resultar em uma contribuição considerável para o conhecimento do processo de oxidação de pequenas moléculas orgânicas como etanol, metanol, ácido fórmico entre outras, ressaltando seu potencial uso em células à combustível.

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do funcionamento de uma DEFC. Este consiste na oxidação eletroquímica direta do etanol no compartimento anódico representado pela equação (1):

Onde o potencial correspondente às reações do ânodo é de $E_1^0 = 0,084V$ vs. ERH, calculado pelos dados termodinâmicos das energias livres de formação dos reagentes [7].

Figura 1. Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível a etanol direto [3].

O produto de reação, que evolui do compartimento anódico é separado do álcool fluido. Os prótons que são produzidos simultaneamente migram através da membrana de troca protônica (eletrólito ácido) e alcançam o compartimento catódico, onde ocorre a eletroredução do oxigênio:

Para esta reação o potencial correspondente é de $E_2^0 = 1,229 \text{ V vs. ERH}$. A completa reação de combustão de etanol com oxigênio puro é:

com $\Delta G^0 = 1325 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H^0 = 1367 \text{ kJ mol}^{-1}$ [7].

Devido a cinética lenta apresentada pela reação de eletrooxidação do etanol, considerável atenção tem sido dada no desenvolvimento de catalisadores efetivos para aplicação em célula à combustível com alimentação direta. O principal problema intrínseco é o bloqueio que a espécie a ser oxidada sofre para atingir os sítios ativos da superfície eletródica, que estão previamente ocupados pelos intermediários reacionais fortemente adsorvidos [27-38]. A oxidação completa do etanol a CO_2 exige ainda a quebra da ligação C-C sendo esta uma habilidade limitada para eletrodos de Pt pura. As reações paralelas levam a formação de produtos com dois átomos de carbono diminuindo significativamente a eficiência das células a combustível a etanol direto. Adicionalmente, os intermediários adsorvidos formados quando a ligação C-C é quebrada, como CO e outros resíduos do tipo CH_x , são oxidados a CO_2 apenas em altos sobrepotenciais [13,27,28].

Estudos fundamentais sobre a oxidação do etanol tem mostrado que o processo é altamente complexo e leva a formação de acetaldeído, ácido acético, e de CO_2 em menor escala [27-38]. Baseando-se em estudos espectroscópicos *in situ* durante a eletrooxidação de etanol, Iwasita e co-autores propuseram uma seqüência de etapas para oxidação de etanol sobre um eletrodo de Pt mostrando os possíveis intermediários formados no processo e os produtos da oxidação parcial do etanol [13,27-29]. Uma forma simplificada de mostrar esse mecanismo está apresentada nas equações (4-8).

Nessa proposta, primeiramente etanol é adsorvido sobre os sítios da platina, inicialmente ocupados por moléculas de H_2O :

Após adsorver-se, o etanol pode sofrer dissociação formando espécies adsorvidas, com 1C, como mostra a equação (5):

onde $Pt(Res)$ são outras espécies fortemente adsorvidas diferentes do CO.

O etanol pode também, em vez de dissociar-se, sofrer oxidação formando espécies fortemente adsorvidas do tipo (C-C), como acetaldeído:

A oxidação completa destas espécies com um ou dois átomos de carbonos fortemente adsorvidos é promovida pela presença de espécies adsorvidas (OH), que são formadas sobre a platina a potenciais acima de 0,75V a partir da dissociação da água:

Um dos principais objetivos das pesquisas em eletrocatalise tem sido a busca de eletrocatalisadores mais efetivos, que promovam a oxidação completa de etanol a sobrepotenciais os mais baixos possíveis [30-33]. Apesar destes eletrocatalisadores

serem principalmente constituídos por platina, esta tem se mostrado pouco eficiente quando empregada isoladamente, já que sobrepotenciais excessivamente altos são necessários para se obter densidades de corrente apreciáveis.

1.3. Eletrodos Modificados

Apesar da platina apresentar excelentes propriedades catalíticas e ser amplamente estudada em eletrocatalise, uma das principais limitações do seu uso em células à combustível que operam em baixas temperaturas é o forte efeito da desativação do ânodo devido aos inevitáveis contaminantes presentes nos combustíveis ou produzidos durante a operação da célula. Ao se adsorverem na superfície do catalisador, os contaminantes bloqueiam a superfície eletródica, requerendo elevados potenciais para sua remoção. De um ponto de vista econômico, este fato torna inviável a operação de sistemas práticos. Na tentativa de amenizar ou retificar esses problemas enfrentados pelo uso da platina pura, a modificação da superfície catalítica pela adição de um ou mais metais à platina têm sido amplamente empregada na oxidação de pequenas moléculas orgânicas.

Em geral estes modificadores apresentam a capacidade de adsorver espécies oxigenadas pela ativação de moléculas de água com maior facilidade que a platina. Assim, estes metais quando adicionados a platina melhoram o efeito catalítico do eletrodo durante a eletrooxidação do álcool, através da transferência do oxigênio das espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície para uma molécula orgânica adsorvida sobre um sítio vizinho de platina, em potenciais mais baixos que aqueles atingidos para a platina não modificada [39].

Os elementos preferencialmente utilizados como modificadores da platina em processos eletródicos, pertencem ao grupo dos metais platínicos [40-50]. Este grupo é composto por: rutênio e ósmio, ródio e irídio, paládio e a própria platina, os quais são divididos em três subgrupos de dois metais de acordo com propriedades comuns a cada par. Dentre estas propriedades podemos citar a capacidade de assumir um grande número de estados de oxidação, as estreitas semelhanças químicas de seus compostos em cada estado de oxidação e a facilidade de combinação com oxigênio [51]. No entanto, metais menos nobres do que a Pt como Mo, Sn e W também vêm sendo estudados [52-88]. A facilidade de formação de espécies oxigenadas superficiais nestes metais, em relação à platina, é a principal razão da ampla utilização dos mesmos.

O aumento da atividade catalítica pela adição de um outro metal à Pt pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional. De acordo com esse mecanismo esses metais (M) têm a capacidade de adsorver espécies oxigenadas pela ativação de moléculas de água com maior facilidade que a platina. Assim, estes modificadores quando adicionados a platina melhoram o efeito catalítico do eletrodo durante a eletrooxidação do álcool, através da transferência do oxigênio das espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície para uma molécula orgânica adsorvida sobre um sítio vizinho de platina em potenciais mais baixos que aqueles atingidos para a platina não modificada [23,26,40,41,45,46,56,89]. Outra propriedade catalítica que pode também ser afetada pela presença de outro metal é explicada pelo efeito ligante, onde átomos do metal M próximo aos átomos de Pt influenciam na densidade dos estados eletrônicos da Pt levando a um enfraquecimento da ligação desta com a espécie intermediária de reação, oxidando-a mais facilmente [90-92]. Partindo deste conceito, as melhores ligas binárias Pt–M com efeito bifuncional

precisam ser compostas por um segundo metal que associe a alta capacidade de formação de $(\text{OH})_{\text{ads}}$ sobre sua superfície com a habilidade para dissociar a ligação M–O.

O estudo de outras ligas bimetálicas baseadas em platina mostram um aumento na atividade para eletrooxidação do etanol, mas de acordo com a literatura, o sistema Pt-Sn tem se mostrado o catalisador mais promissor para a oxidação do etanol com aplicação em células a combustíveis [75-88]. Um grande número de trabalhos relacionados à DEFC têm mostrado que a metodologia de preparação de catalisadores Pt-Sn influencia intensamente na atividade catalítica do material obtido. Mesmo catalisadores com a mesma composição podem apresentar diferentes morfologias, estados de oxidação do Sn, estruturas eletrônicas e cristalinas diferentes dependendo da metodologia de síntese empregada para sua preparação [75-82]. Por isso muitos esforços também têm sido direcionados para o aperfeiçoamento dos métodos para produção de catalisadores mais efetivos para aplicação em células a combustível.

1.4. Eletrocatalisadores nanoparticulados

Os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustíveis que trabalham a baixas temperaturas exigem a utilização de eletrocatalisadores baseados em metais nobres o que eleva seu custo operacional. A preparação de novos catalisadores dispersos em materiais condutores com alta área superficial propiciam um aumento na interface catalisador-eletrólito possibilitando a diminuição da carga de platina nas células a combustíveis. Sistemas altamente dispersos constituídos por nanopartículas metálicas podem ser considerados como modelo

para a compreensão dos processos que ocorrem nas condições reais de trabalho de uma célula a combustível. As nanopartículas apresentam estruturas superficiais distintas, que mostram propriedades catalíticas peculiares, além de exibirem sítios de alta reatividade. Alguns aspectos fundamentais e tecnológicos dos eletrodos nanoparticulados ainda não estão bem estabelecidos. Ainda há necessidade de esclarecimento sobre o efeito do tamanho das nanopartículas, homogeneidade da distribuição no suporte, presenças de óxidos, grau de formação de ligas, método de preparação do catalisador entre outros.

A preparação de catalisadores com alta área superficial implica na dispersão de nanopartículas cataliticamente ativas em um suporte condutor [28-37], assegurando um bom grau de dispersão além de uma boa condutividade elétrica. A performance do catalisador é determinada pela atividade intrínseca e por sua dispersão no suporte. Para catalisadores aplicados à células a combustíveis o suporte de carbono fornece uma estrutura que permite a condução eletrônica e aumenta a dispersão da fase ativa. A interação entre os átomos metálicos e os grupos funcionais do carbono (que pode ser descrita pela teoria de Bronsted-Lewis) influencia fortemente nas propriedades físico-químicas e eletroquímicas do catalisador [93].

Apesar da eletrocatalise ser um fenômeno de superfície, ela está estreitamente influenciada pelas propriedades de *bulk* dos materiais, já que em muitos casos a superfície reflete a natureza do arranjo metálico (como a ocorrência de planos cristalográficos particulares e o enriquecimento de composição para ligas). Além disso, a morfologia é geralmente determinada pelas várias etapas de preparação do catalisador, onde as reações entre as espécies ativas e o suporte ocorrem. Conseqüentemente, técnicas como difração de raios-X (DRX) e

microscopia eletrônica de transmissão (MET) são de importância significativa na interpretação das propriedades do *bulk* e sua relação com as características superficiais .

A literatura apresenta diferentes métodos de síntese de catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono através da preparação por colóides, microemulsões , irradiação de microondas, métodos de impregnação, decomposição térmica de precursores poliméricos etc [94-101]. A investigação e avaliação desses diferentes métodos auxilia no desenvolvimento de materiais mais ativos. Estudos fundamentais sobre a eletrooxidação de álcoois em superfícies monocristalinas ou policristalinas bem definidas (eletrodos lisos) também são amplamente discutidos na literatura. Apesar dessa configuração de eletrodo não viabilizar sua aplicabilidade, os estudos com esses materiais permitem a elucidação de mecanismos de eletrooxidação da molécula de interesse sobre superfícies bem caracterizadas.

Neste sentido, a proposta deste trabalho foi estudar primeiramente o processo de eletrooxidação de etanol sobre eletrodos lisos de diferentes composições preparados pelo método de fundição em forno a arco voltáico. Algumas das composições com resultados mais promissores quanto a atividade catalítica para eletrooxidação de etanol foram preparadas sob forma de filmes sobre placas de Ti e de nanopartículas dispersas em carbono pelo método Pechini. Por este método de preparação foi possível obter materiais adequados para os testes de desempenho em condições operacionais de funcionamento da DEFC.

2. Objetivos

O presente trabalho se propõe a estudar os eletrocatalisadores binários e ternários constituídos de Pt-M e Pt-M-M₁ onde M,M₁ = Sn, Mo, W, Ru, Os, Ir enfatizando sua aplicação para células à combustível de oxidação direta de etanol. Para isso propõe-se:

a) Preparar e caracterizar eletrodos lisos pelo método do arco voltaico, determinando sua atividade catalítica frente a eletrooxidação de etanol em condições de semi-célula. Realizar estudos quanto aos processos cinéticos envolvidos determinando as etapas de oxidação através da detecção por FTIR *in situ* de intermediários e produtos gerados durante a oxidação etanol sobre esses eletrodos.

b) Com base nos resultados obtidos para os eletrodos lisos, preparar e caracterizar eletrodos depositados na forma de filmes sobre placa de Ti (Pt-M/Ti) pelo método Pechini, testando-os em semi-célula quanto a sua seletividade na formação de produtos pela oxidação de etanol.

c) Preparar eletrocatalisadores nanoparticulados pelo método Pechini para testá-los em condições de operação de célula unitária, determinando seu desempenho. Analisar os produtos da reação global ao final dos testes em DEFC.

3. Experimental

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

Foi utilizado H_2SO_4 (Merck) com grau de pureza analítica p.a. para preparação de eletrólito suporte com concentração 0,1 e 0,5 mol L^{-1} . As soluções de etanol foram preparadas com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck) nas concentrações de 0,2 e 0,5 mol L^{-1} em soluções 0,1 ou 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 para os testes em semi-célula e 2 mol L^{-1} para os testes em célula unitária. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapurificada pelo Millipore® Milli-Q.

Os gases N_2 (4.6) e CO (99,5%) (ambos da White Martins) foram utilizados para purgar a solução, e para os experimentos de *stripping* de CO, respectivamente.

Para a preparação dos eletrodos em forno a arco voltaico, foram utilizados os elementos Pt, Sn, Mo, W, Ru, Os e Ir no estado metálico.

Para a preparação dos eletrodos pelo método Pechini foi utilizado etileno glicol e ácido cítrico (ambos Merck) e os sais metálicos $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich); RuCl_3 , MoCl_6 , WCl_6 e $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Sn}$ (Acros).

Para as medidas em HPLC foram preparadas as soluções padrões de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,9% (Merck), CHOOH (Merck) p.a., H_3CCOOH (Merck) suprapur 96%, H_3CCHO (Merck) p.a. e Na_2CO_3 anidro (Merck) nas concentrações 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} mol L^{-1} .

Para a complexação de acetaldeído foi utilizado 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) da Voltec preparado em solução a 40% p/p numa solução de HCl 1:1 v/v.

3.1.2. Eletrodos

Como eletrodo de referência foi utilizado um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte. Para contra-eletrodo foi utilizada uma folha de platina platinizada com 2 cm². Os eletrodos de trabalho foram preparados por fusão a arco voltaico e pelo método Pechini (em placas de Ti ou suportados em carbono) em diferentes composições e constituídos por Pt-M₁ e Pt/M₁/M₂ onde M = Sn, Mo, W, Ru e Os.

3.1.3. Células eletroquímicas

Uma célula eletroquímica preparada em vidro Pyrex[®] de dois compartimentos, um para o contra-eletrodo e eletrodo de trabalho e outro para o eletrodo de referência interligados por um capilar de Luggin foi utilizada para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria. As medidas de eletrólise foram realizadas em uma célula de três compartimentos fabricada em vidro Pyrex[®], com dois dos compartimentos (trabalho e contra-eletrodo) com capacidade para 15 mL separados por uma membrana de troca iônica Nafion[®] 423A e com compartimento do eletrodo de referência separado do compartimento de trabalho por um capilar de Luggin.

3.1.4. Célula espectroeletroquímica

Os experimentos espectroscópicos de FTIR *in situ* foram realizados numa célula em vidro Pyrex[®] com um compartimento e com três entradas: uma para o

eletrodo de referência, uma para o eletrodo de trabalho e uma para entrada de gases, como mostrado na Figura 2:

Figura 2 . Esquema da célula utilizada para as medidas de FTIR *in situ* [102].

3.1.5. Célula unitária

A célula unitária onde foram realizados os testes de DEFC é constituída de um conjunto de membrana de Nafion[®] 117 entre o ânodo e o cátodo da célula. Este conjunto denominado MEA (Membrane Electrode Assembled) é localizado entre duas placas de grafite que distribui o combustível (etanol) no ânodo e oxigênio no cátodo. Todo esse conjunto está localizado entre duas placas de alumínio que servem como coletores de corrente (Figura 3).

Figura 3. Esquema dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DEFC [102].

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação dos eletrodos

3.2.1.1. Método de fundição em forno a arco voltáico

Neste processo de preparação, as ligas bi e trimetálicas de Pt-Mo, Pt-Os, Pt-Sn, Pt-Ru-Os, Pt-Sn-W foram obtidas pela fusão dos elementos puros em forma metálica em quantidades adequadas de acordo com a composição atômica pré-definida. A fusão dos elementos metálicos foi promovida pelo arco-voltáico que se forma pela aplicação de uma alta voltagem entre um eletrodo de tungstênio e uma base de cobre resfriada atingindo $T > 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utiliza-se atmosfera rarefeita de argônio sob vácuo para garantir a ausência de oxigênio. Foram aplicados seis ciclos

de fundição para cada liga com a finalidade de garantir homogeneização do material. As ligas resultantes foram polidas até atingirem uma superfície de aspecto espelhado. Sobre esta superfície foram realizados os estudos de composição química, caracterizações físicas e eletroquímicas.

3.2.1.2. Método Pechini

O método Pechini é baseado na decomposição térmica de precursores poliméricos obtidos pela reação de polimerização entre um ácido carboxílico e um álcool polihidroxílico. Por este método é possível obter eletrodos depositados sob a forma de filmes ou como nanopartículas dispersas em carbono [54,76,103-105].

A primeira etapa da preparação de catalisadores pelo método Pechini consistiu na síntese das resinas metálicas precursoras. Essas resinas precursoras foram preparadas pela dissolução de ácido cítrico e etileno glicol em agitação a 60°C. Após a completa dissolução do ácido cítrico aumentou-se a temperatura para 90°C e adicionou-se o sal metálico correspondentes à cada resina mantendo-se a proporção metal:ácido cítrico:etileno glicol com razão molar de 1:3:10. Antes de serem adicionados para a preparação das resinas, os sais metálicos foram dissolvidos em água, solução de HCl ou solução de isopropanol dependendo da sua composição, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Solventes utilizados para preparação das resinas metálicas

Resina	Sais metálicos	Solventes
Sn	$C_6H_6O_7Sn$	H_2O
Pt	$H_2PtCl_6.6H_2O$	HCl 1:1
Ru	$RuCl_3$	HCl 1:1
Mo	$MoCl_6$	HCl 1:1
W	WCl_6	$CH_3CHOHCH_3$ 0,1 mol L ⁻¹
Ir	$IrCl_3.H_2O$	$CH_3CHOHCH_3$ 0,1 mol L ⁻¹

Eletrodos preparados pela deposição de filmes de catalisador em placas de Ti

Os filmes bimetálicos depositados em placas de Ti foram preparados em diferentes composições de $Pt_yM_{(1-y)}O_2$ (M = Ir, Ru, Mo, e Sn) com valores y variando entre 0,5 e 1. A resina final foi obtida misturando-se massas apropriadas das resinas precursoras de maneira a obter a composição desejada. Um filme fino de solução foi aplicado na superfície de eletrodos de Ti de 2 cm² tratados previamente em ácido oxálico à quente por 10 minutos para otimizar a adesão do catalisador. A solução foi aplicada ao substrato através de pintura, em seguida aquecendo-se a 150 °C por 5 min e a 400 °C por 5 min. Devido a alta reatividade e decomposição dos sais de ósmio, não foi possível a preparação dos eletrodos de Pt-Os por este método de síntese.

Os eletrodos preparados em substrato de Ti foram submetidos aos testes eletroquímicos por voltametria cíclica, cronoamperometria e análise de produtos por cromatografia (HPLC) após eletrólise em soluções contendo etanol.

Com base nos resultados eletroquímicos dos eletrodos preparados em forno a arco voltaico e com os resultados dos catalisadores depositados em forma de filmes em placa de Ti, foi priorizada a preparação dos catalisadores ternários nanoparticulados Pt-Sn-W/C em diferentes composições.

Eletrodos nanoparticulados dispersos em carbono

Os catalisadores dispersos em carbono foram preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos. A mistura de pó de carbono Vulcan XC-72 e resina metálica foi homogeneizada em 2 mL de água em banho ultrassom e em seguida calcinada pelo seguinte programa de temperaturas: iniciou-se o aquecimento em 2°/min até atingir 250° C mantendo-se a essa temperatura por 1 h. A temperatura foi então aumentada de 10°/min até 350° e mantida por 30 min; novamente aumentou-se a temperatura em 30°/min até a temperatura final de 400 °C, que foi mantida por 2hs. Este método de preparação resulta na formação de nanopartículas metálicas altamente dispersas sobre um substrato de carbono. Esses materiais foram caracterizados no tocante a sua composição química, grau de formação de liga, tamanho de partícula, efeito catalítico na eletrooxidação de etanol e finalmente quanto o seu desempenho em situações práticas de funcionamento de uma célula a combustível a etanol direto.

3.2.2. Caracterização do material

A composição química e distribuição dos elementos foi determinada por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) em conjunto com a técnica de microscopia. A

morfologia superficial, tamanho de partícula, grau de formação de liga e identificação de fases cristalinas dos materiais foi avaliada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX). As particularidades nos tratamentos das amostras para a realização dos procedimentos experimentais com essas técnicas serão discutidas nos itens a seguir.

3.2.2.1. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Acoplada às técnicas de MEV e MET, as análises por EDX forneceram informações sobre a composição química e distribuição elementares seja em superfícies lisas ou em materiais nanoparticulados.

O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa rápida dos constituintes principais da amostra. Permite também, a análise semiquantitativa ao se utilizar um padrão de referência para corrigir os sinais de raios X provenientes da amostra. O espectro de emissão característico do material estudado depende da natureza dos elementos presentes e dos níveis eletrônicos associado a estes. Com essa técnica associada às técnicas de microscopia eletrônica, identificou-se os diferentes metais constituintes e sua composição relativa para os eletrodos lisos e nanoparticulados.

3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura produz um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, permitindo estudar a morfologia desta superfície. Quando o

feixe de elétrons atinge a amostra, ele interage e penetra até certa profundidade nesta. Essa profundidade é diretamente dependente da magnitude de sua energia (tensão aceleradora) e inversamente dependente do número atômico dos átomos da amostra. A penetração do feixe de elétrons produz uma excitação dos elétrons dos átomos da amostra em uma região denominada zona de excitação primária, que apresenta um diâmetro em torno de 0,5 μ m. Para a visualização da amostra são usualmente utilizados os elétrons secundários e retroespalhados. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com o feixe de elétrons, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide.

No presente trabalho a Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada na investigação dos eletrodos lisos preparados em forno a arco voltáico. Esta análise foi realizada em um microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A acoplado a um analisador de energia dispersiva Oxford-7060 com janela de Si-Li.

Para os experimentos de MEV e EDX os eletrodos foram previamente polidos a úmido partindo da lixa 200 até a 2000. Em seguida os eletrodos foram polidos com alumina iniciando com granulometria 9 e diminuindo até 0,05 μ m. O ataque químico foi utilizado apenas para revelar a morfologia superficial pelo contraste da composição química. As análises de EDX foram realizadas em diferentes microrregiões entre o centro e as bordas da amostra para certificar da homogeneidade da composição química do eletrodo.

3.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada para determinar o tamanho e a dispersão das nanopartículas metálicas suportadas em carbono. Essa técnica consiste em extrair os elétrons de um filamento de LaB_6 aquecendo-o ao aplicar-lhe uma tensão acelerativa de 120 kV. Os elétrons passam por um condensador-diafragma produzindo feixes paralelos que atravessam a amostra. Sua transmissão pelo material de espessura variável resulta numa imagem contrastada que é aumentada por lentes objetivas eletromagnéticas.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio de transmissão Philips CM 120 com filamento de LaB_6 . O EDX utilizado para a análise da composição química das nanopartículas foi um Leica-Zeiss modelo LEO 440 acoplado a um analisador de energia dispersiva Oxford-7060 com janela de Si-Li.

A preparação das amostras constituiu-se primeiramente na homogeneização dos catalisadores em ultrassom com água e etanol. As análises foram realizadas após a secagem de uma gota dessa solução depositada sobre uma grade de cobre de 3 mm de diâmetro recoberto por uma membrana fina de carbono.

O tamanho de cada partícula foi calculado pelas imagens obtidas por MET com o auxílio do programa ImageJ[®]. Este permite a contagem de uma grande número de partículas e a medida de seu diâmetro satisfatoriamente.

3.2.2.4. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada neste trabalho para a identificação das fases constituintes dos catalisadores lisos e nanoparticulados e também para o cálculo do tamanho de cristalito destes últimos.

Esta técnica consiste em incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de raios X de comprimento de onda λ que interage com os elétrons dos átomos de rede periódica, sendo que cada valor da distância interplanar d_{hkl} corresponde a um ângulo de $2\theta_{hkl}$.

A posição angular θ do feixe difratado de raios-X depende dos espaçamentos (d) entre planos de átomos em uma fase cristalina e no comprimento de onda λ dos raios X (Lei de Bragg):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

As posições dos picos de difração podem auxiliar também na determinação da composição do catalisador. Para o caso onde os metais constituintes do sistema formam uma solução sólida homogênea, o parâmetro de rede varia linearmente em função da composição segundo a lei de Vegard. Conhecendo os parâmetros de rede dos metais puros, a composição da fase sob a forma de liga pode ser também avaliada. A equação (10) permite calcular o parâmetro de rede para um sistema cúbico a partir do valor θ correspondente ao plano (hkl) (índices de Miller):

$$\sin\theta = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (10)$$

A intensidade do feixe difratado depende do arranjo de átomos nestes planos. Um padrão de difração pode ser registrado como um gráfico da intensidade em função da distância interplanar d , ou como uma função do ângulo de difração 2θ .

A identificação das fases presentes na amostra usando a difração de raios-X pode ser realizada por métodos-padrão de identificação que fazem parte da base de dados mantida pelo JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

Para os materiais nanoparticulados, o tamanho de cristalito foi obtido usando a equação de Debye-Scherrer (Eq. (10)):

$$D = \frac{K \left(\lambda \times \frac{180^\circ}{\pi} \right)}{(\sqrt{\beta^2 - S^2}) \cos \theta_\beta} \quad (11)$$

onde D é o tamanho médio aparente do cristalito, K é o fator forma (0,9 para cristalito esférico), λ é o comprimento de onda da radiação (1.5406 Å), S é a linha instrumental (0.001 °), β é a largura de reflexão a meia altura (FWHM), e θ_β é o ângulo ao máximo de intensidade.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro modelo D5005 da Brucker AXS operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) gerado a 40 kV e 40 mA.

3.2.3. Ensaios eletroquímicos

O comportamento eletroquímico dos catalisadores em eletrólito suporte e o efeito catalítico promovido pela adição de outro metal à platina na oxidação de etanol foi investigado por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os experimentos foram realizados utilizando um potenciostato Voltalab modelo PGZ 420 interfaciado a

um computador. Antes de cada experimento eletroquímico a solução e a atmosfera da célula foram purgadas por 20 minutos com N₂, sendo a atmosfera da célula durante o experimento mantida inerte pela passagem de N₂ acima da solução.

Os ensaios eletroquímicos nos eletrodos lisos foram realizados em configuração de menisco, onde apenas a superfície polida do eletrodo entra em contato com o eletrólito. As medidas com os eletrodos depositados em placa de Ti foram realizadas com toda a superfície catalítica mergulhada no eletrólito (2 cm² de área geométrica). Para as medidas eletroquímicas nos eletrodos nanoparticulados dispersos em carbono, os eletrodos foram preparados adicionando-se 2 mg de catalisador em 95 µL de etanol e 5 µL de Nafion[®] (5% em álcool alifático – Aldrich), essa mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico por 10 min. A solução homogeneizada foi depositada sobre carbono vítreo previamente polido e o eletrodo foi levado para secagem em estufa por 10 min a 75 °C.

Nos próximos itens estão descritos os procedimentos e parâmetros adotados na realização para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

3.2.3.1. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada na investigação do perfil voltamétrico dos diferentes catalisadores, na determinação da carga de oxidação de CO pré-adsorvido (*stripping de CO*) e no estudo da eletrooxidação de etanol.

A voltametria cíclica informa sobre a atividade de catalisadores em condições potenciodinâmicas. O estado interfacial do metal catalisador é uma função do potencial aplicado. Assim, pode-se dizer que o potencial governa a carga do metal, a

presença de adsorbatos (p. ex. H adsorvido), a força da interação H₂O-metal e a formação de óxidos superficiais, entre outros.

Utilizando variáveis como velocidade de varredura e potenciais inicial e final e relacionando-se parâmetros obtidos nos voltamogramas é possível obter informações relevantes a respeito dos processos eletródicos, tais como reversibilidade do processo de oxi-redução; observação do número de etapas do processo e ainda, quando correlacionados a outras técnicas, determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Neste trabalho, voltamogramas cíclicos foram obtidos em 5, 10, 50 e 100 mV/s e registrados entre 50 e 1200 mV vs. ERH. O eletrólito suporte utilizado nos diferentes eletrodos foi H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e área ativa foi calculada pela integração da região de dessorção de hidrogênio obtida nessas condições e comparada com a obtida pela oxidação da carga de CO pré-adsorvido (*stripping de CO*).

Para o *stripping* de CO, borbulhou-se CO por 10 minutos em eletrólito suporte previamente purgado com N₂ mantendo-se o potencial de eletrodo a 50 mV vs ERH. Em seguida borbulhou-se novamente N₂ na solução por 20 minutos para eliminar o excesso de CO presente na solução. Em seguida registrou-se dois ciclos voltamétricos consecutivos a 50 mV s⁻¹.

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos foi investigada por voltametria cíclica adicionando-se ao eletrólito suporte etanol nas quantidades adequadas para atingirem as concentrações de 0,5 (eletrodos lisos), 0,2 (eletrodos depositados em placas de Ti e 1 mol L⁻¹ (eletrodos nanoparticulados).

3.2.3.2. Cronoamperometria

A técnica de cronoamperometria permitiu estabelecer, comparativamente, a atividade catalítica de diferentes composições de eletrodos a potencial constante. Na cronoamperometria realiza-se um salto a partir de um potencial onde não ocorra reações faradaicas para o potencial em que se deseja observar as reações. Neste processo o eletrodo de trabalho é mantido estacionário e a solução não sofre agitação monitorando-se a dependência da corrente com o tempo. O método é usado em estudos de eletrocatalise com o intuito de estabelecer quando o sistema atinge um estado estacionário, e o valor da corrente para esse estado.

Neste trabalho foram estudados os comportamentos dos eletrodos de trabalho aplicando-se saltos de potencial de 50 mV a E, onde E= 400, 500, 600 e 700 mV vs ERH. A intensidade de corrente dos eletrodos lisos foi monitorada em 30 min de reação e a dos eletrodos de alta área superficial preparados pelo método Pechini foi monitorada em 2 hs de reação.

3.2.4. Determinação de produtos por HPLC

Os produtos da oxidação de etanol a 500 mV vs ERH foram determinados por HPLC equipado com uma coluna Aminex HPX-87H (da Bio-Rad) com duplo sistema de detecção: UV ($\lambda = 210$ nm) e índice de refração utilizando-se como eluente H_2SO_4 10^{-3} mol L^{-1} com fluxo de 0,6 mL min^{-1} . Os produtos foram determinados comparando com os padrões puros nas mesmas condições.

Os testes de eletrólise com eletrodos lisos foram realizados em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,2 mol L^{-1} . A solução eletrolítica foi injetada ao final de 24 hs de

aplicação de um programa de potenciais (Figura 4). Este programa consistiu inicialmente em aplicar um potencial de adsorção a 50 mV (ERH) seguido pelo potencial de oxidação a 500 mV e, finalmente, um potencial para oxidar as espécies adsorvidas à superfície do eletrodo a 1,2 V (ERH).

Figura 4. Programa de potencial usado para a eletrólise de etanol em eletrodos lisos.

No final da reação, o eletrólito do compartimento de trabalho foi injetado no HPLC para determinação dos produtos assim como o eletrólito do contra-eletrodo para monitorar a passagem de etanol ou produtos de sua oxidação para este compartimento. O CO_2 foi coletado no final da reação na forma de CO_3^{2-} pelo borbulhador que acondicionava uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para os catalisadores depositados em placa de Ti, a eletrólise do etanol foi realizada a 500 mV durante 5 hs em uma solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ exceto para o eletrodo Pt-Mo 50:50 que devido a pequena quantidade de produtos obtidos a essa concentração, foi analisado em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os produtos foram coletados e analisados a cada 1 hora.

3.2.5. Medidas espectroeletroquímicas

As técnicas espectroscópicas de FTIR *in situ* foram utilizadas para detecção de produtos de reação e na determinação de espécies intermediárias adsorvidas à superfície do eletrodo. Foram utilizadas as técnicas de SPAIRS (*Single Potencial Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy*) e SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy*) para as medidas com os eletrodos lisos. Para essas análises foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier do tipo Bruker IFS 66v. Para os experimentos *in situ* o compartimento de amostra foi modificado de modo a permitir ao feixe ser refletido na superfície do eletrodo com um ângulo incidente de 65°, após ter passado por uma janela de CaF₂ acoplada a uma célula espectroeletroquímica. O caminho do feixe foi mantido sob vácuo e N₂ líquido foi utilizado para resfriar o detector (HgCdTe).

Usando a técnica SPAIRS as reflectividades foram registradas a intervalos de 50 mV durante a primeira varredura voltamétrica a baixa velocidade (1mV s⁻¹). Cada espectro foi resultado da somatória de 128 interferogramas. Os espectros foram calculados como $\Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1})/R_{E1}$, onde o espectro de referência, R_{E1} , foi registrado no potencial de adsorção a 50 mV.

Pelo outro método espectroscópico utilizado, SNIFTIRS, as reflectividades foram obtidas a dois potenciais de eletrodo E_1 e E_2 (a frequência do potencial de modulação foi de 0,025 Hz e 128 interferogramas foram coletados antes da transformada de Fourier) e somadas 30 vezes a cada potencial. O espectro final foi normalizado como $\Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1})/R_{E1}$. Para os cálculos de SNIFTIRS e SPAIRS, $E_2 > E_1$, de forma que bandas de absorção positivas indicam o consumo de espécies

e as negativas a produção de espécies. As medidas foram realizadas com polarização p do feixe com o objetivo de identificar as espécies intermediárias adsorvidas e os produtos acumulados nas proximidades da superfície do eletrodo.

Nos experimentos espectroscópicos *in situ* para os catalisadores nanoparticulados suportados em carbono, os eletrodos foram preparados pelo depósito de 20 μL de uma solução contendo 3 mg de catalisador e 3 mL de água sobre um disco de ouro.

Essas medidas de FTIR sob catalisadores nanoparticulados foram realizadas em um equipamento Nicolet Nexus 670 com detector MCT. A célula eletroquímica foi colocada contra uma janela prismática de CaF_2 com ângulo de 60° . As reflectividades foram registradas após aplicar passos de potenciais de 50 mV, iniciando-se em 50 mV até 1000 mV vs. ERH, em solução $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,2 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Cada espectro foi resultado da somatória de 128 interferogramas. Os espectros foram calculados em $\Delta A = \Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1})/R_{E1}$, onde o espectro de referência R_{E1} foi registrado a 50 mV vs. ERH.

3.2.6. Medidas em célula unitária

Para os testes em célula unitária do tipo DEFC, as MEAs (Membrane Electrode Assemblies) foram preparadas prensando-se uma membrana pré-tratada de Nafion[®] 117 entre o cátodo constituído por Pt E-TEK com carga metálica de 30 % com 1 mg de metal/ cm^2 e o ânodo constituído pelo catalisador nanoparticulado com 40% de carga metálica e a 1 mg de metal/ cm^2 . A área geométrica de cada eletrodo foi de 4,62 cm^2 e o conjunto cátodo/membrana/ânodo foi prensado a 125°C por 120 s a 35 Kg/cm^2 . As curvas de potência foram obtidas a 30, 60, 80 e 90°C. A partir de

60° a pressão de O₂ foi mantida a 3 atm e o fluxo de etanol (2 mol L⁻¹) foi de 2 mL min⁻¹.

3.2.7. Análise de produtos por HPLC ao final das medidas em DEFC

Para determinar a distribuição dos produtos de reação sob condições operacionais da DEFC uma corrente constante de 30 mA/cm² foi aplicada obtendo-se como voltagem da célula 0,43 V. A célula foi mantida a 90°C e o O₂ umidificado que alimenta a célula pelo compartimento catódico foi mantido a 95°C. A velocidade do fluxo de etanol e pressão de oxigênio foram de 2 mL min⁻¹ e 3 atm, respectivamente. Os produtos foram coletados na saída do ânodo utilizando-se o sistema esquematizado na Figura 5. Os produtos derivados pelo processo de *crossover* foram coletados na saída do cátodo pelo recipiente de controle de pressão mergulhado num banho de gelo. Os produtos de reação do ânodo (AA: ácido acético, AF: ácido fórmico, AAL: acetaldeído) e do cátodo foram quantificados por HPLC com detector UV.

Figura 5. Desenho esquemático do arranjo de *trap* para a coleta dos produtos de reação na saída do ânodo da célula [26].

O acetaldeído foi determinado por gravimetria ao se complexar com DNPH (dinitrofenilhidrazina) como mostrado pela equação (12).

4. Resultados e Discussões

4.1. Eletrodos lisos

O objetivo da preparação de eletrodos lisos por fundição a arco voltaico neste trabalho foi obter sistemas multimetálicos com composição de *bulk* bem definida para investigar o efeito catalítico de eletrodos bi e trimetálicos de diferentes composições na eletrooxidação de etanol.

O processo de fundição a arco voltaico mostrou resultados favoráveis na obtenção de eletrodos lisos constituídos por ligas ou sistemas intermetálicos. No entanto, mesmo para os metais cujo as característica favorecem a formação de ligas, fatores como método de fundição, temperatura de fusão, resfriamento e/ou tratamento térmico influenciam fortemente na obtenção de ligas mono ou polifásicas e têm papel importante na distribuição dos elementos constituintes da liga. Portanto a utilização das técnicas de microscopia e de difração de raios X foi fundamental na determinação da natureza dos materiais obtidos realizada antes da caracterização eletroquímica. Para auxiliar nas discussões desta seção, alguns dados dos metais trabalhados são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3. Propriedades genéricas dos metais estudados

Metal ^{NA}	Raio atômico (Å)	Ponto de fusão (°C)	Sistema de cristalização	a (Å)
Mo⁴²	1,40	2623	CCC ¹	3,15
Ru⁴⁴	1,34	2334	Hexagonal	2,71
Sn⁵⁰	1,58	232	Tetragonal	5,82
W⁷⁴	1,41	3422	CCC	3,16
Os⁷⁶	1,35	3033	Hexagonal	2,73
Ir⁷⁷	1,36	2446	CFC ²	3,84
Pt⁷⁸	1,39	1768		3,92

4.1.1. MEV e EDX

Além de verificar a morfologia dos eletrodos lisos, a técnica de MEV auxiliou na determinação das regiões onde seriam realizadas as análises químicas. A composição atômica dos catalisadores foi determinada em diversas microrregiões da superfície da amostra. Os valores médios da composição atômica determinado por EDX mostraram-se próximos aos das composições nominais como pode ser verificado na Tabela 4. É conveniente ressaltar que as análises de EDX avaliam a composição do *bulk* da amostra e que esta não é necessariamente a mesma da superfície onde ocorrem as reações a serem estudadas.

Tabela 4. Composição atômica dos eletrodos lisos

Catalisadores	Composição Atômica	
	Nominal (%)	Experimental (%)
Pt-Ir	80:20	80:20
Pt-Mo	80:20	78:22
Pt-Mo	50:50	52:48
Pt-Os	80:20	82:18
Pt-Ru-Os	65:30:5	66:23:11
Pt-Sn	80:20	79:21
Pt-Sn-W	65:30:5	Pt ₆₆ Sn ₃₄ /Pt ₄₀ Sn ₂₀ W ₄₀

A análise em diferentes microrregiões mostrou que os catalisadores possuem composição com distribuição elementar homogênea, exceto para o catalisador trimetálico Pt-Sn-W. Este apresentou uma matriz homogênea com uma região de segregação como mostra as imagens de MEV da Figura 6.

Figura 6. Imagens de MEV para os catalisadores Pt-Sn (A) e Pt-Sn-W (B).

A Figura 6 (A) mostra a imagem de MEV para o catalisador Pt-Sn 80:20. Nessa imagem observa-se uma superfície sem segregação, apresentando alguns pontos escuros atribuídos a poros gerados por formação de pequenas bolhas no processos de fusão. Observou-se o mesmo comportamento para os demais

catalisadores preparados pelo método de fundição a arco voltaico, com exceção do catalisador Pt-Sn-W. Este apresentou 2 regiões distintas: a região **1** na Figura 6 (B) constituída por Pt-Sn 66:34 que representa 90% de toda a superfície da amostra e a segregação representada pela região **2** cuja composição é Pt-Sn-W (40:20:40).

A formação dessa segregação rica em tungstênio pode ser explicada pela discrepância entre as temperaturas de fusão dos elementos constituintes do catalisador PtSnW ($W = 3422$, $Pt = 1769$ e $Sn\ 232^{\circ}C$ (Tabela 3)). De acordo com o diagrama de fases do sistema Pt-W (Anexo I-a), durante o resfriamento (iniciando em $T > 3000^{\circ}C$) a formação da primeira fase sólida ocorreu em torno de $1800^{\circ}C$ para composição com 5% de W. No entanto, se este não estava completamente homogeneizado com os demais constituintes da liga na temperatura do arco, o processo de solidificação pode ter iniciado por volta de $2400^{\circ}C$ para essa composição de 40% de W. Considerando que com esse núcleo sólido formado, o processo de resfriamento apesar de rápido não foi contínuo podendo ter ocorrido a formação de diferentes fases de acordo com os diagramas de fases da Pt, PtSn, Pt_3Sn e W como pode ser verificado nos Anexos I-a e b.

Apesar do EDX determinar a composição atômica e homogeneidade do catalisador, as análises de DRX é que definem as fases constituintes de cada sistema.

4.1.2. DRX

Os resultados obtidos pela técnica de DRX podem ser observados na Figura 7. Para os catalisadores binários Pt-Ir e Pt-Os é observado um pequeno deslocamento dos picos característicos para os planos (111), (200), (220) e (331) da

platina. De acordo com a Tabela 3, Ir e Pt são isomórficos, apresentando raio atômico semelhante. Apesar de não formarem liga metálica como verificado no diagrama de fases no Anexo I-c, são excelentes candidatos a formarem uma solução sólida substitucional, o que explica o deslocamento do ângulo 2θ para valores maiores do que o da Pt, uma vez que o Ir possuindo raio menor e de acordo com lei de Bragg (Eq. 9) o valor do ângulo θ está inversamente relacionado a distância interplanar. No entanto, para o caso do catalisador Pt-Os, apesar de não terem sido apresentados novos picos de difração que indiquem a segregação de Os metálico (estrutura hexagonal) a presença deste também foi evidenciada pelo deslocamento dos picos da Pt.

Ao comparar os difratogramas dos catalisadores Pt-Mo em diferentes composições observa-se que além do deslocamento dos principais picos característicos da Pt pura, para a composição Pt-Mo (80:20) há também o aparecimento do pico em $2\theta = 86^\circ$, indicando a formação da fase MoPt_2 . Para a composição Pt-Mo (50:50) diversos picos atribuídos a fase Pt_3Mo_2 aparecem. O catalisador Pt-Ru-Os mostra deslocamentos com relação aos picos de Pt e além disso o pico do Ru característico metálico é verificado a $2\theta = 38^\circ$, que devido a escala dos gráficos se apresenta pouco visível. As análises de DRX para o catalisador PtSn mostraram a formação de uma liga com fase predominante Pt_3Sn e para o catalisador trimetálico PtSnW as fases PtSn, Pt_3Sn e WO_3 foram detectadas.

Figura 7. Difratomogramas de raios-X para os catalisadores preparados em forno a arco voltáico.

Na Tabela 5 estão apresentados os deslocamentos dos picos de Pt verificados nos diferentes catalisadores e as fases obtidas para cada composição.

Tabela 5. Resultados de DRX para os catalisadores bi e trimetálicos preparados em forno a arco voltáico.

Catalisador	Fases	$2\theta (111)_{\text{Pt}} / ^\circ$	a
Pt	(Pt)	39,86	3,9140
Pt-Ir	(Ir)+(Pt)	40,14	3,8879
Pt-Ru-Os	(Pt), Ru	40,31	3,8722
Pt-Os	(Pt)	40,01	3,9000
Pt-Sn	Pt ₃ Sn	39,05	3,9912
Pt-Sn-W	Pt ₃ Sn	38,90	4,0006
	PtSn		
	WO ₃		
Pt-Mo (80:20)	(Pt)	39,94	3,9066
Pt-Mo (50:50)	(Pt)	39,87	3,9131
	Pt ₃ Mo ₂		

4.1.3. Comportamento voltamétrico em eletrólito suporte

A Figuras 8 (A-F) mostram os perfis voltamétrico normalizados pela área ativa de platina para as ligas binárias e ternárias em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) comparados ao da platina metálica pura.

Figura 8. Voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos de composição Pt-Ir (80:20) (A); Pt-Sn (80:20) (B); Pt-Sn-W (C); Pt-Mo (80:20) e (50:50) (D); Pt-Os (80:20) (E) e Pt-Ru-Os (65:30:5) (F). Velocidade de varredura 50mV/s.

A Figura 8 (A) mostra o perfil voltamétrico do catalisador Pt-Ir. Este apresenta uma diminuição da carga de adsorção/dessorção de hidrogênio e uma pequena modificação na região de óxidos quando comparada à Pt pura. O voltamograma do Ir puro em solução de ácido sulfúrico [65-68] apresenta 3 picos na região de hidrogênio entre -0,04 e 0,33 V vs. ERH. Desta forma a carga de hidrogênio obtida

para o catalisador Pt-Ir pode ter contribuição dos dois metais. O Ir puro também apresenta um pico reversível de oxidação (denominado pico principal) em torno de 0,93 V vs ERH [65], atribuído a oxidação de Ir^{+3} para Ir^{+4} . Para essa reação alguns mecanismos que tem sido propostos [65] estão sumarizados nas equações 13-16:

Na Figura 8 (B) constata-se que a presença de 20% em proporção atômica do estanho no catalisador Pt-Sn leva a pequenas modificações do perfil voltamétrico da platina. Verifica-se primeiramente que os picos da região de hidrogênio característicos da Pt policristalina pura são ligeiramente alterados. Isso pode ser devido a presença da fase cristalina Pt_3Sn , que pode afetar a constante da rede cristalina da Pt afetando assim a adsorção/dessorção de hidrogênio [73].

A adição do W além do estanho na liga trimetálica Pt-Sn-W leva a uma alteração mais acentuada no perfil voltamétrico da Pt, como mostrado na Figura 8 (C). Para essa composição, a região de hidrogênio perde definição e a carga capacitiva da dupla camada e a região de oxigênio aumentam. O aumento da corrente apresentado entre 0,15 e 0,45 V vs ERH é atribuído ao processo redox WO_3/WO_2 . Alguns autores que vêm se dedicando ao estudo das características

eletroquímicas de eletrodos Pt-WO₃ em solução ácida sugerem que o óxido de tungstênio poderia formar bronzes H_{0,18}WO₃ e H_{0,35}WO₃ e óxidos substequiométricos WO_{3→y} (y = 1 ou 2) pela reação com hidrogênio [69-73] (equações 17-18);

Para o catalisador Pt-WO_x o mecanismo de adsorção de H pode ser postulado de acordo com a seqüência de reações com a Pt:

E em seguida com a formação do bronze:

Para o caso dos eletrodos bimetálicos Pt-Mo, os voltamogramas apresentam um pico anódico bem definido a 0,45 V vs ERH atribuído a formação de óxidos de Mo. A corrente deste pico aumenta com o número de varreduras até um determinado número de ciclos atingindo uma corrente máxima estacionária, que é o

estado observado na Figura 8 (D). Na varredura catódica, o pico de redução das espécies de Mo é observado após o pico de óxido de Pt. O processo de oxidação de Mo envolve vários estados de oxidação no limite de potenciais onde é observado o pico [52-64]. As equações 23-25 representam algumas das possíveis reações com os diferentes estados de oxidação do Mo:

Algumas espécies de Mo solúveis em solução aquosa como é o caso do H_2MoO_4 podem ser reduzidas de acordo com a seguinte equação:

A varredura anódica para o catalisador Pt-Os mostrada na Figura 8 (E) apresenta um pico característico em torno de 0,75 V vs ERH atribuído a formação de OsO_2 [47-50] segundo a equação:

Outro pico característico da presença de óxidos de ósmio que sobrepõe a região de óxidos de Pt em torno de 1,05 a 1,1V vs ERH é atribuído a OsO_4 .

Na liga ternária Pt-Ru-Os (Figura 8 (F)) os picos de oxidação do Os também são apresentados mas com menor carga devido a uma menor quantidade de Os presente neste catalisador. A região de hidrogênio é inibida devido a presença dos óxidos de Ru e Os. Geralmente com a presença do Ru observa-se aumento da corrente capacitiva devido a contribuição da carga de espécies oxigenadas de Ru formadas pela ativação da água nessas superfícies. [42,43].

A facilidade de formação de óxidos desses elementos adicionados a platina favorecem a formação de uma superfície catalítica mais eficiente do que a platina pura, pois disponibilizam espécies oxigenadas a potenciais mais baixos para oxidação de adsorbatos com um ou dois átomos de carbono. A presença desses elementos pode também induzir um efeito eletrônico à Pt ou mudança de sua estrutura e enfraquecer a ligação de adsorbatos a sua superfície.

4.1.4. Determinação da área ativa e fator de rugosidade

Para todos os resultados eletroquímicos as intensidades de corrente foram normalizadas pela área de platina ativa de cada eletrodo calculada a partir da carga de dessorção de hidrogênio, assumindo-se que a dessorção de uma monocamada de hidrogênio gera uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. Essa carga foi obtida para as diferentes composições pelos voltamogramas cíclicos registrados nas condições descritas para a Figura 8. Os resultados foram comparados com a carga de oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvido a 50 mV vs ERH. Neste caso considera-se que a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido linearmente gera $420 \mu\text{C cm}^{-2}$. A oxidação de CO foi monitorada *in situ* por FTIR comprovando a adsorção de apenas CO do tipo linear para todos os catalisadores. Na Tabela 6 estão comparados os

valores das áreas geométricas e áreas ativas calculadas pela carga de dessorção de H e oxidação de CO pré-adsorvido:

Tabela 6. Superfície ativa dos eletrodos lisos e fator de rugosidade.

Catalisadores	Área / cm ²			Fator de Rugosidade
	Geométrica	Dessorção de H	Oxidação de CO	
Pt-Ir	0,13	0,23	0,21	1,8
Pt-Mo (80:20)	0,14	0,32	0,37	2,3
Pt-Mo (50:50)	0,28	2,75	2,78	9,8
Pt-Os	0,30	0,48	0,45	1,6
Pt-Ru-Os	0,30	0,52	0,44	1,7
Pt-Sn	0,33	0,56	0,42	1,7
Pt-Sn-W	0,38	-	0,59	1,6.

Verifica-se que os valores de área ativa calculada pelos dois métodos são compatíveis e que o fator de rugosidade está em torno de 1,7, com exceção dos eletrodos Pt-Mo que possuem rugosidade mais alta. Este fato foi atribuído principalmente pela porosidade superficial do eletrodo.

A Figura 9 mostra uma série de espectros adquiridos pelo método SPAIRS para a varredura anódica a 1 mV s⁻¹ durante a oxidação de CO pré-adsorvido (*stripping* de CO) para o eletrodo Pt-Sn-W. Esta figura representa o comportamento observado para os demais eletrodos que apresentaram também as bandas de CO_L (CO linearmente adsorvido) por volta de 2050 cm⁻¹ e de CO₂ a 2343 cm⁻¹. Estes espectros foram calculados utilizando como referência a reflectividade registrada ao potencial de 50 mV vs ERH.

Figura 9. Espectros SPAIR registrados durante *stripping* de CO do eletrodo Pt-Sn-W. $E_{\text{ref}} = 50 \text{ mV vs ERH}$.

A Figura 10 compara as intensidades das bandas de CO_2 para o eletrodo Pt-Sn-W com a voltametria a 1 mV s^{-1} registrada simultaneamente. Observa-se que para este eletrodo a oxidação de CO a CO_2 inicia-se em torno de 300 mV. As intensidades das bandas dos diferentes catalisadores estão comparadas com a da platina pura na Figura 11. Seria esperado pelo mecanismo bifuncional, que para a maioria destes catalisadores a oxidação de CO a CO_2 ocorresse a potenciais mais baixos do que a Pt pura, uma vez que os catalisadores bi ou trimetálicos beneficiam da presença de espécies oxigenadas a potenciais inferiores ao da platina como demonstrado pelos voltamogramas cíclicos da Figura 8.

Figura 10. Oxidação de CO pré-adsorvido a 50 mV em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , velocidade de varredura 1 mV s^{-1} (—); Bandas integradas dos espectros de SPAIR coletados *in situ* com oxidação de CO (—).

Figura 11. Intensidade das bandas de CO_2 em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR do *stripping* de CO.

Contudo, verifica-se que presença de diferentes metais modificadores da Pt conferiu aos eletrodos diferentes efeitos na eletrooxidação de CO_{ads} . A capacidade de disponibilizar espécies oxigenadas a potenciais mais baixos do que a platina para a oxidação de CO_{ads} foi verificada mais acentuadamente para o Pt-Sn-W que deslocou o pico principal de oxidação CO para potenciais mais baixos, quando comparados ao da Pt pura. Este efeito foi atribuído principalmente à presença dos óxidos de W em baixos potenciais. Os eletrodos Pt-Mo (50:50) e (80:20) demonstraram capacidade de oxidar CO fracamente adsorvido pela presença de um pré pico de baixa intensidade observado entre 0,2 e 0,4 V vs ERH. Para os eletrodos Pt-Sn e Pt-Mo (80:20) o pico principal de oxidação não foi deslocado com relação ao da Pt indicando que a oxidação do CO a CO_2 teve maior contribuição das espécies oxigenadas adsorvidas aos sítios de Pt. Verificou-se que para os catalisadores Pt-Os, Pt-Ru-Os e Pt-Mo 50:50 houve deslocamento do pico principal de oxidação de CO para potenciais mais altos do que o da Pt. Para esses dois últimos catalisadores constata-se de acordo com os dados da Tabela 7 que o número de onda ν (cm^{-1}) onde a banda de CO_L aparece é menor do que a da Pt, indicando que existe maior interação entre o adsorbato e a superfície, o que poderia justificar o deslocamento do pico de oxidação de CO da Figura 11. Para o eletrodo de Pt-Os essa alteração na frequência da banda de CO_{ads} com relação a da Pt não é observada. Dessa forma, este experimento não fornece evidências suficientes que comprovem que a adição do Os à Pt favoreça a oxidação de CO a CO_2 pelo mecanismo bifuncional.

Tabela 7. Posição da banda de CO_L adsorvido

Catalisador	Número de Onda / cm ⁻¹
Pt	2073
Pt-Ru-Os	2062
Pt-Os	2074
Pt-Mo (80:20)	2074
Pt-Mo (50:50)	2058
Pt-Sn	2073
Pt-Sn-W	2073

4.1.5. Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol

O efeito catalítico dos eletrodos modificados foi avaliado através de voltametria cíclica e cronoamperometria na presença de etanol a 0,5 mol L⁻¹ (Figura 12 e 13, respectivamente).

A análise comparativa da varredura anódica para os diferentes eletrodos mostra que houve aumento na atividade catalítica para quase todas as composições quando comparadas à platina, com exceção dos catalisadores Pt-Sn e Pt-Ir que não mostraram a baixos potenciais intensidades de corrente maiores do que a Pt. No entanto o aumento da densidade de corrente foi favorecido para as composições que apresentam contribuições de seus óxidos em eletrólito suporte entre 200 e 600 mV vs ERH. A maior contribuição em corrente para essa faixa de potenciais foi observada para o catalisador Pt-Sn-W.

Figura 12. Varredura anódica para ligas binárias e ternárias em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .

Este eletrodo deslocou o início da oxidação do etanol para potenciais menos positivos pela presença de um pré-pico, iniciando a menos de 300 mV. No entanto, quando se mantém o potencial de oxidação a 400 mV por um determinado período observa-se que as intensidades de corrente do catalisador Pt-Sn-W decrescem rapidamente com o tempo. Nessas condições, o eletrodo Pt-Os apresenta os melhores resultados e atinge o estado estacionário em densidades de corrente mais altas.

Figura 13. Cronoamperometria a 400 mV vs ERH para as ligas binárias e ternárias em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L^{-1} .

As análises cronoamperométricas também foram realizadas a outros potenciais (de 0,4 a 0,7 V vs ERH). As curvas $I \times E$ para as correntes obtidas ao final de 30 minutos de reação de oxidação de etanol estão mostradas na Figura 14. Observa-se que até 0,6 V todos catalisadores testados são mais ativos do que a platina pura, mas a partir deste potencial a platina se sobressai a algumas composições. Assim como o desempenho do catalisador Pt-Ru-Os, que se destaca a potenciais mais altos.

Figura 14. Comparação das curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria em 30 min de oxidação de uma solução H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol.L⁻¹.

4.1.6. Análise de produtos por HPLC

Dentre os catalisadores submetidos a análise de produtos após eletrólise a 500 mV vs ERH, o único que forneceu valores de carga e quantidade de produtos apreciáveis para serem analisados por HPLC foi o eletrodo Pt-Sn-W. A Tabela 8 mostra a quantidade de produtos formados relativa ao etanol consumido após 24 hs de eletrólise de uma solução inicial de 0,5 mol L⁻¹ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

O balanço de massa dos produtos formados resultou em 96% de rendimento. O valor abaixo de 100% é principalmente atribuído à dificuldade de detecção do acetaldeído, por esta ser uma molécula altamente volátil, apesar de todas as precauções para o manuseio deste produto terem sido tomadas.

Tabela 8. Proporção de produtos formados pela oxidação de etanol em Pt-Sn-W

Catalisador	C ₂ H ₅ OH cons (mM)	CH ₃ COOH (%)	CH ₃ CHO (%)	HCOOH (%)	CO ₂ (%)
Pt-Sn-W	171	64,05	31,05	0,25	0,64

Verifica-se que os produtos formados majoritariamente são o ácido acético e acetaldeído. Também há formação em pequena escala de ácido fórmico e CO₂, mas a formação de produtos da oxidação parcial de etanol com dois átomos de carbono é favorecido. Para elucidar as etapas em que a formação destes produtos ocorrem realizou-se experimentos de FTIR *in situ*. Estes permitiram analisar a formação gradual de espécies intermediárias e de produtos de reação no decorrer da aplicação de uma série de potenciais como será discutido na próxima sessão.

4.1.7. Identificação de adsorbatos e produtos por FTIR *in situ*

A formação de intermediários e produtos da reação de oxidação de etanol sob as diferentes composições de eletrodos foi monitorada por FTIR durante uma varredura a 1 mV s⁻¹. As seqüências espectrais de SPAIR podem ser utilizadas na obtenção de informações quantitativas da cinética de reações específicas pela dependência da concentração e de produtos com o potencial que são monitorados durante o ciclo voltamétrico. Na escala de tempo da varredura voltamétrica (para velocidades de varredura ≥ 1 mV s⁻¹) os produtos ficam retidos na camada fina de solução formada entre o eletrodo e a janela ocorrendo uma difusão insignificante destes para a solução das vizinhanças [106,107].

A Figura 15 mostra as séries espectrais SPAIR de 100 a 800 mV vs ERH das diferentes composições de eletrodos. A reflectividade de referência usada para o

cálculo de $\Delta R/R$ foi obtida para o espectro coletado a 50 mV vs ERH. As principais bandas observadas para as diferentes composições de eletrodos são atribuídas a presença de CO_L , CO_2 , ácido acético e acetaldeído nas posições 2044, 2345, 1280 e 1720 cm^{-1} , respectivamente. Apesar do CO_2 ser o produto desejado, já era esperado pelos resultados em HPLC, apresentados na seção anterior, que este seja produzido em menor proporção do que os demais produtos da oxidação parcial de etanol com dois átomos de carbono. Este fato torna-se evidente uma vez que a banda mais intensa observada pelo SPAIRS é atribuída ao ácido acético e acetaldeído (localizada em 1720 cm^{-1}). A presença de outras bandas no espectro evidenciam que a oxidação do etanol ocorre em diversas etapas consecutivas e paralelas como tem sido relatado na literatura [27-36]. O início da banda a 1280 cm^{-1} leva a um aumento significativo da banda a 1720 cm^{-1} , já esperado uma vez que esta última é atribuída a carbonila do acetaldeído + ácido acético.

A banda intensa que aparece em 1720 cm^{-1} é característica da deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ (ν_{CO}) proveniente do $-\text{COOH}$ ou $-\text{CHO}$. Essa banda pode ser atribuída ao ácido acético ou acetaldeído, que de acordo com os espectros da Figura 15 pode iniciar-se a 300 mV dependendo da composição do eletrodo. Nessa mesma região do espectro, entre $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aparecem as bandas que correspondem a vibração $\delta(\text{HOH})$ da água interfacial. O ácido acético em meio aquoso pode ser facilmente distinguido do acetaldeído pela banda em 1280 cm^{-1} que corresponde a deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ e OH do $-\text{COOH}$, quando aparece em conjunto com uma banda larga em torno de 2600 cm^{-1} .

Figura 15. Espectros SPAIR das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes catalisadores. Os espectros mostram a seguinte seqüência de potencial: a-100; b-350; c-500; d-600; e-700; f-800 mV vs ERH. R_{ref} a 50 mV vs ERH.

Uma banda localizada entre 1385 e 1410 cm^{-1} inicia-se em 300 mV vs ERH e aumenta com o potencial. Esta banda é atribuída a deformação axial de O-C-O (ν_{OCO}) de íons acetato adsorvidos [36]. Na Tabela 8 estão organizadas as principais bandas atribuídas aos espectros SPAIR da Figura 15:

Tabela 9. Atribuição das bandas das espécies detectadas por SPAIRS.

Número de Onda / cm^{-1}	Banda IV	Atribuição
1050	ν (C-O)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
1110	ν (SO_4^{2-})	$\text{SO}_4^{2-}(\text{ads})$
1200-1500	δ (C-H)	$\text{CH}_3\text{COOH}; \text{CH}_3\text{CHO}$
1380-1420	δ (C-H)	$\text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$
1725	ν (C=O)	$\text{CH}_3\text{COOH}; \text{CH}_3\text{CHO}$
2050	ν (C-O)	CO_L
2345	ν (O-C-O)	CO_2
2600	ν (C-H)	CH_3COOH
2850	ν (C-H)	CH_2
2950	ν (C-H)	CH_3

ν = deformação axial; δ = deformação angular

Na Figura 16 a intensidade das bandas de ácido acético (1280 cm^{-1}), carbonila (1720 cm^{-1}) e CO_2 (2345 cm^{-1}) são mostradas em função do potencial. Verifica-se dentre as espécies mostradas no gráfico, que a banda da carbonila é a primeira a ser detectada e pode ser verificada em potenciais de até 200 mV vs ERH como é o caso dos eletrodos de Pt-Os e Pt-Mo. Estes dados sugerem que o etanol sofre uma adsorção dissociativa formando primeiramente acetaldeído adsorvido (e CO_{ads} como será visto nos resultados de SNIFTIRS), como sugerido na equação (28).

Figura 16. Intensidade das bandas de carbonila (—), ácido acético (—) e CO_2 (—) em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR da Figura 15.

Essas espécies podem se desorver da superfície do eletrodo gerando acetaldeído como produto (detectado por HPLC como um dos principais produtos de oxidação de etanol) ou sofrer posterior oxidação a ácido acético (detectado por SPAIRS). A integração das bandas de ácido acético mostra o aparecimento deste entre 0,4 e 0,6 V vs ERH para os eletrodos bi e trimetálicos e 0,35V para a platina pura.

Observa-se também que para as diferentes composições de catalisadores as bandas de CO_2 são mais intensas do que as bandas de ácido acético para toda a faixa de potenciais. No entanto, não é conveniente fazer uma comparação direta com a concentração dessas espécies pela intensidade da banda, pois estas possuem o coeficiente de absorção efetiva (ϵ_{ef}) diferentes. Os valores de ϵ_{ef} para o ácido acético e CO_2 são, respectivamente, $5,8 \times 10^3$ e $3,5 \times 10^4$ [30,31,106,107].

A concentração das espécies por área ($Q \text{ mol cm}^{-2}$) pode ser calculada pela integração da absorbância através da seguinte equação:

$$Q = \frac{A_i}{\epsilon_{\text{ef}}} \quad (29)$$

Para elucidar este efeito e identificar a seletividade para a produção de ácido acético ou CO_2 , as razões de $[\text{CO}_2]/[\text{H}_3\text{CCOOH}]$ foram comparadas para as diferentes composições de catalisadores. A Figura 17 mostra que o ácido acético é produzido preferencialmente para todas as composições de eletrodo mas ainda assim é possível verificar que a seletividade está estreitamente relacionada com a composição do catalisador. A produção de CO_2 tanto quanto a de ácido acético

necessita da presença de espécies oxigenadas para oxidarem seus respectivos intermediários. Os resultados de SPAIRS mostraram que o acetaldeído pode ser um dos intermediários que levam a formação de ácido acético. Este fato se confirma pela integração das bandas na Figura 16 exceto para o eletrodo de Pt que apresenta bandas de ácido acético a potenciais quase tão baixos quanto os do acetaldeído, indicando que o ácido acético pode ser proveniente da oxidação direta do etanol.

A formação de CO_2 , está relacionada principalmente com a oxidação de intermediários de um átomo de carbono, como CO_{ads} . No entanto a frequência de absorção deste intermediário foi dificilmente observada pelo SPAIRS, devido sua pequena intensidade. A intensidade reduzida foi observada não apenas para a banda de CO, mas também para outras bandas, como consequência principalmente da utilização de H_2SO_4 como eletrólito suporte para realização destes experimentos. Iwasita e co-autores [108] mostraram que as espécies HSO_4^- e SO_2^{2-} (presentes entre 1100 a 1200 cm^{-1}) se adsorvem sobre os sítios ativos da Pt e competem com a adsorção de etanol.

Figura 17. Variação da razão de Q_{CO_2}/Q_{CH_3COOH} com o potencial durante a eletrooxidação de etanol. Dados calculados a partir dos espectros SPAIR da Figura 15.

A técnica de SNIFTIRS ao aplicar repetidamente uma modulação de potenciais (30 vezes de 128 interferogramas para cada potencial) permite intensificar a razão sinal/ruído e conseqüentemente verificar a banda de CO_{ads} com maior clareza. Na Figura 18 os espectros SNIFTIR mostram uma banda bipolar intensa atribuída ao CO_L em 2050 cm^{-1} . O fato da banda se apresentar bipolar mesmo na modulação mais baixa de potenciais indica a presença de CO desde antes de 100 mV vs ERH, sendo este o resultado da adsorção dissociativa do etanol a CO e CH_x .

Figura 18. Espectros SNIFTIR das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes catalisadores após modulação de potencial com amplitude = 200 mV: a) 100-300; b) 150-350; c) 200-400; d) 250-450; e) 300-500; f) 350-550; g) 400-600; h) 450-650; i) 500-600; j) 550-750 mV vs ERH.

Na Figura 19, a intensidade das bandas de CO e CO₂ obtidas pelos espectros SNIFTIR em função da modulação de potenciais (que também são comparadas com as intensidades das bandas de CO₂ obtidas pelo SPAIRS com o intuito de mostrar o comportamento dessas a potenciais mais altos). Estes resultados comprovam o fato de que a produção do CO₂ é consequência da oxidação das espécies adsorvidas de CO, uma vez que a intensidade das bandas de CO₂ aumenta com o desaparecimento das bandas de CO. Este comportamento é observado para todas as composições de eletrodos exceto para o eletrodo de Pt-Os, que apresenta a formação de CO₂ a potenciais mais altos, após o desaparecimento completo das bandas de CO. Este é também o único catalisador (além da Pt pura) que apresenta a formação de ácido acético a potenciais mais baixos do que o aparecimento das bandas de CO₂.

Verifica-se comparando as Figuras 16 e 19 que as bandas de CO₂ começam a surgir em torno de 0,45 V para os eletrodos bi e trimetálicos. O potencial em que essas bandas aparecem está relacionado com o potencial em que há contribuição dos óxidos dos elementos adicionados à platina. No entanto, as bandas que aparecem nesses potenciais se apresentam em intensidades reduzidas. A intensidade máxima das bandas de CO₂ é atingida a 0,8V para todas as composições, assim como para Pt. Estes fatos sugerem que os óxidos dos elementos modificadores contribuem sobretudo para oxidação de espécies de um átomo de carbono (CO ou CH_x) que estejam fracamente adsorvidas, mas a oxidação do CO fortemente adsorvido é auxiliada principalmente pelas espécies oxigenadas adsorvidas à Pt.

Assim, de acordo com os resultados de SNIFTIR, sugere-se que a oxidação de CO (espécie intermediária de reação) a CO_2 nos catalisadores estudados ocorre de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

onde, w e s representam as espécies fracamente e fortemente adsorvidas, respectivamente; M = Sn, Mo, Ru ou W e (OH) são as espécies oxigenadas (e não necessariamente hidroxilas).

Figura 19. Intensidade das bandas de CO_L (-o-) e CO_2 (-o-) em função da modulação de potencial obtido com a técnica de SNIFTIRS. Comparação com a banda de CO_2 (---) obtida por SPAIRS em função do potencial.

Considerando os resultados obtidos pela determinação de produtos por HPLC e as técnicas espectrocópicas de SPAIR e SNIFTIR, propõe-se o seguinte esquema para oxidação de etanol sobre as ligas estudadas e a Pt:

Esquema 1: Mecanismo da oxidação de etanol sobre Pt, Pt-M, e Pt-M-M₁.

4.2. Filmes depositados em placas de Ti

O método Pechini possibilita preparar camadas finas de catalisador sobre placas de Ti, que previamente tratadas com ácido oxálico aumentam a adesão do metal ativo em sua superfície. As propriedades do eletrodo dependem de suas condições de preparo como procedimento de deposição, temperatura e atmosfera de calcinação [109]. As condições de preparação dos eletrodos aqui estudados levam a formação de filmes de óxidos PtM_yO_x (M = Sn, Ru, Ir e Mo) com superfícies de elevada rugosidade e composição determinada por EDX geralmente próxima à nominal [54]. Neste trabalho os eletrodos preparados em placas de Ti foram

avaliados quanto seu efeito catalítico e quanto sua seletividade na formação de produtos durante a eletrooxidação de etanol.

4.2.1. Comportamento voltamétrico em eletrólito suporte

O perfil voltamétrico dos diferentes eletrodos foi analisado em eletrólito suporte, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e comparados ao da Pt pura preparada nas mesmas condições como mostrado na Figura 20. Os voltamogramas, que tiveram sua intensidade de corrente normalizada pela área ativa, mostram o efeito dos elementos adicionados à platina principalmente pelo aumento da carga na região da dupla camada elétrica pela presença dos óxidos metálicos. O aumento dessa carga está diretamente relacionado com o aumento da quantidade do elemento modificador da platina como mostrado para os catalisadores Pt-Sn, Pt-Ir e Pt-Ru. Contudo, a carga de oxidação das espécies MoO_x tem comportamento aleatório com sua composição, diferente o que foi observado para os eletrodos Pt-Mo 80:20 e 50:50 preparados em forno a arco voltaico.

Zafeiratos et al. [110] demonstraram por técnicas de XPS (X-ray Photonelectron Spectroscopy) e FTIR que nos catalisadores Pt-Mo/ TiO_2 preparados por impregnação, as espécies de Mo cobrem uma parte significativa dos átomos de Pt. Este fenômeno pode estar ocorrendo para os eletrodos preparados pelo método Pechini o que justificaria o fato de que mesmo os eletrodos com baixa concentração de Mo apresentaram cargas elevadas na região de formação de óxidos de Mo ($0,4 \text{ V vs ERH}$).

Figura 20. Voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a 50 mV s^{-1} para os eletrodos eletrodos Pt-M/Ti ($M=\text{Mo}$, Sn , Ir e Ru) em diferentes composições.

4.2.2. Determinação da área ativa e fator de rugosidade

As intensidades de corrente de todas as medidas eletroquímicas foram normalizadas pela área ativa calculada pela carga da região de dessorção de hidrogênio. Os valores de área ativa obtidos para esses catalisadores são mostrados na Tabela 10. Estes resultados mostraram que os catalisadores apresentam uma área ativa média de 250 cm^2 e o fator de rugosidade (calculado pela razão área ativa / área geométrica) está em torno de 150. Isso comprova que o método utilizado

favoreceu a obtenção de catalisadores com alta rugosidade e área superficial ativa, o que é uma característica de grande interesse prático para aplicação em células a combustíveis.

Tabela 10. Superfície ativa dos eletrodos Pt-M/Ti e fator de rugosidade.

Catalisadores	Área ativa / cm ²	Fator de rugosidade
Pt	279,2	140
Pt-Sn (50:50)	254,23	127
Pt-Sn (60:40)	378,73	189
Pt-Sn (70:30)	426,38	213
Pt-Sn (80:20)	390,93	196
Pt-Sn (90:10)	242,60	121
Pt-Ir (70:30)	394,76	197
Pt-Ir (80:20)	330,15	165
Pt-Ir (85:15)	255,44	128
Pt-Mo (50:50)	109,1	55
Pt-Mo (60:40)	251,85	126
Pt-Mo (70:30)	233,27	117
Pt-Mo (80:20)	275,79	138
Pt-Ru (70:30)	271,44	136
Pt-Ru (80:20)	280,40	140
Pt-Ru (85:15)	289,55	145

Um outra característica verificada pelos eletrodos preparados em placa de Ti foi a formação do filme de Pt com características eletroquímicas do eletrodo de Pt puramente metálico preparado em forno a arco voltaico. Esse comportamento pode ser verificado comparando os voltamogramas cíclicos normalizados da Pt nas Figuras 8 e 20 que apresentam as mesmas densidades de corrente.

4.2.3. Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol

O efeito catalítico desses eletrodos na oxidação de etanol foi analisado por voltametria cíclica na presença de C_2H_5OH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ mostrados na Figura 21.

Figura 21. Varredura anódica para ligas bimetálicas Pt-MTiM= Mo, sn, Ir e Ru) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + C_2H_5OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV s^{-1} .

Todas as composições de eletrodo mostraram densidades de correntes superiores a da platina pura a potenciais de até 0,6 V vs ERH. Acima deste potencial a platina demonstra densidades de corrente mais intensas principalmente no pico principal de corrente, em torno de 1,0 V. A potenciais mais altos, acredita-se que existam mais espécies oxigenadas adsorvidas em platina que nos outros metais estudados, de forma que estas espécies promovem a oxidação mais eficientemente em platina pura. Com o aumento da carga de outro metal, estes sítios de adsorção são diminuídos, justificando a queda de corrente.

Verifica-se o efeito catalítico apenas para *on set* da oxidação de etanol, porém o pico principal de oxidação não foi deslocado para potenciais mais baixos. As composições com menor % de Pt são aquelas que fornecem os maiores valores de corrente a baixos potenciais.

As atividades catalítica dos eletrodos que mostraram maiores densidades de corrente quando avaliados por cronoamperometria em 0,4 V vs ERH estão mostradas na Figura 22. De acordo com esses os resultados, o eletrodo Pt-Mo (50:50) apresentou densidades de correntes maiores quando comparado aos outros catalisadores.

Figura 22. Cronoamperometria a 0,4 V vs ERH dos catalisadores preparados pelo método Pechini em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,2 mol L^{-1} .

A seqüência dos fatos experimentais observados durante a caracterização eletroquímica dos eletrodos Pt-Mo/Ti sugere que o efeito co-catalítico observado para estes eletrodos pode ser um efeito aparente devido o aumento de rugosidade de sua superfície que ocorre depois da área ativa ter sido obtida, acarretando numa normalização inadequada. Esse aumento da rugosidade ocorre após os primeiros experimentos em etanol devido a dissolução do Mo para solução a eletrolítica, acarretando num aumento da área ativa superficial pelo aumento de rugosidade. É conhecido que os óxidos de Mo são altamente solúveis em solução aquosa como mostrado pelas equações 21-24. Apesar disso, foi constatado que a de dissolução Mo aconteceu menos acentuadamente quando o eletrodo era ciclado apenas em eletrólito suporte. O controle do processo de dissolução de Mo foi realizado pela varredura em eletrólito suporte após os ensaios de oxidação de etanol e comparados com os perfis voltamétricos obtidos antes de cada ensaio. Este procedimento foi adotado para todos as composições de eletrodo, inclusive as

preparadas em forno a arco voltaico. No entanto, perdas significativas de metais só foram verificadas para os eletrodos Pt-Mo.

A Figura 23 mostra o voltamograma do eletrodo Pt-Mo 50:50 antes e depois dos experimentos em etanol. Observa-se que os picos característicos pela presença de óxidos de Mo desaparecem dando lugar a um voltamograma típico da Pt. O comportamento do Mo nos eletrodos Pt-Mo preparados pelo método Pechini pode ser comparado ao comportamento do eletrodo Pt-Mo (80:20) preparado em forno a arco-voltaico no que diz respeito a estabilidade do catalisador.

As características de alguns metais quando estão na forma de ligas ou intermetálicos difere daqueles esperados para os metais puros podendo levar a uma estabilidade destes na superfície do eletrodo. Essa tendência foi observada para o eletrodo Pt-Mo preparado em forno a arco voltaico e discutido na seção 4.1. Com o objetivo de verificar o comportamento deste material, duas composições diferentes foram preparadas baseando-se no diagrama de fases (Anexo 1) onde esperava-se obter uma liga com fase definida (para composição Pt-Mo 50:50) e uma solução sólida de Pt e Mo com fase (Pt) (para composição Pt-Mo 80:20). Ao realizar os testes de estabilidade em eletrólito suporte na Figura 24, verificou-se perda de Mo para a composição Pt-Mo 80:20. No entanto, a composição Pt-Mo 50:50 demonstrou estabilidade quanto a dissolução do Mo. O fato do Mo estar ligado à Pt na fase Mo_2Pt_3 para esta composição pode ter levado a uma mudança estrutural do Mo e da Pt induzindo à estabilidade dos óxidos de Mo na superfície do catalisador. No entanto, todas as composições de Pt-Mo preparadas pelo método Pechini apresentaram dissolução completa do Mo para o eletrólito, sugerindo que a metodologia de preparação desses catalisadores não favorece uma modificação estrutural que seja capaz de estabilizar os óxidos de Mo.

Figura 23. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos Pt-Mo/Ti 50:50 (em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} antes e após a dissolução de Mo para o eletrólito.

Figura 24. Comparação dos perfis voltamétricos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos antes e depois de realizar ensaios de oxidação dos etanol nos eletrodos Pt-Mo (50:50) e (80:20) preparados em forno a arco voltaico.

A discussão sobre o comportamento dos eletrodos de Pt-Mo/Ti sugere que a melhor atividade catalítica foi obtida para catalisadores compostos por Pt-Sn/Ti. Mas, para avaliar mais efetivamente o efeito dos eletrodos preparados por este método quanto a sua capacidade de oxidação de etanol e seletividade na obtenção de produtos, realizaram-se experimentos de eletrólise onde os produtos de oxidação foram analisados por HPLC.

4.2.4. Distribuição de produtos determinados por HPLC

A eletrólise do etanol foi realizada a 500 mV durante 5 hs em uma solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,2 mol L^{-1} exceto para o eletrodo Pt-Mo 50:50 que devido a dificuldade em analisar os produtos obtidos, foi necessário diminuir a concentração do etanol para 0,1 mol L^{-1} , o que facilitou a identificação e integração dos picos nos cromatogramas.

Os produtos da eletrólise do etanol foram determinados por HPLC ao serem coletados a cada 1 hora de reação. A Tabela 11 mostra a concentração de etanol consumido e a proporção relativa a este consumo dos produtos formados no total de 5 horas de experimento. Os principais produtos detectados foram ácido acético, acetaldeído e traços de CO_2 . Dos catalisadores analisados, Pt-Sn 60:40 foi aquele que apresentou o maior consumo de etanol embora não apresente maior área ativa. Os resultados também sugerem que este eletrodo apresenta a maior seletividade para produção de ácido acético do que o demais catalisadores visto que este tem a menor razão $[\text{CH}_3\text{CHO}] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$. O balanço de massa diferente de 100 % é atribuído principalmente às perdas de acetaldeído durante a coleta de solução e pela sua volatilização do eletrólito durante os experimentos.

Nas Figuras 25 (A) e (B) estão apresentados a evolução da concentração de acetaldeído e ácido acético com o tempo de eletrólise para os catalisadores de Pt-Sn. Estes resultados confirmam que o eletrodo Pt-Sn 60:40 foi o que apresentou o maior consumo de etanol com o tempo e a maior produção de ácido acético comparado às demais composições.

A obtenção do ácido acético na eletrooxidação de etanol leva a produção de $4e^-$ e apesar de ainda ser produto da oxidação parcial de etanol, o ácido acético fornece um maior número de elétrons por molécula de etanol oxidada do que quando o acetaldeído é produzido.

Esquema 2. Caminho simplificado para reação de oxidação de etanol.

Tabela 11. Proporção dos produtos detectados por HPLC após 5 hs de eletrólise de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt-M/Ti.

Eletródos	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{cons.}}$ (m mol L^{-1})	CH_3CHO (%)	CH_3COOH (%)	CO_2 (%)	$[\text{CH}_3\text{CHO}]/$ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$	Balanço de massa (%)
Pt-Sn (50:50)	10,99	78,82	10,46	2,68	7,6	92,0
Pt-Sn (60:40)	20,36	77,51	18,34	1,04	4,2	96,9
Pt-Sn (70:30)	15,15	86,25	9,96	0,95	8,7	97,2
Pt-Sn (80:20)	15,44	82,61	8,24	2,29	10,0	93,1
Pt-Sn (90:10)	9,75	88,51	7,49	1,00	11,8	97
Pt-Ir (70:30)	6,25	64,77	3,7	7,88	17,5	76,35
Pt-Ir (80:20)	14,57	77,21	2,51	5,07	30,8	84,8
Pt-Ir (85:15)	12,33	72,08	3,96	5,99	18,2	82,03
Pt-Mo (50:50)	27	83,33	7,68	1,14	10,9	92,2
Pt-Ru (70:30)	20,20	84,5	-	3,79	84,5	88,3
Pt-Ru (80:20)	9,37	76,26	1,95	5,45	39,10	83,7
Pt-Ru (85:15)	4,94	44,95	10,34	13,76	4,35	69,05

Figura 25. Variação da concentração de acetaldeído (A) e ácido acético (B) com o tempo de eletrólise da solução de C_2H_5OH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nos eletrodos Pt-Sn/Ti em diferentes composições.

4.3. Catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono

Apesar dos eletrodos preparados na forma de filmes depositados em Ti apresentarem alta área superficial ativa e demonstrarem resultados satisfatórios para eletrooxidação de etanol, quando comparados à platina esta configuração de catalisador ainda não é adequada para os testes em células unitárias. Para este fim materiais nanoparticulados dispersos em carbono de alta área foram preparados pelo método Pechini. A escolha dos catalisadores para os experimentos em condições de funcionamento da DEFC foi direcionada baseando-se nos resultados obtidos para os eletrodos lisos e depositados em placa de Ti, e por isso enfatizou-se a preparação de catalisadores binários e ternários de Pt-Sn e Pt-Sn-W.

4.3.1. Análise de EDX e TEM

A Tabela 11 apresenta os resultados de microanálise realizada por EDX que possibilitou avaliar a composição atômica dos catalisadores. Estes resultados

mostraram que apesar das composições analisadas por EDX serem próximas das composições nominais, o processo de síntese acarretou uma perda de 5 a 10% de Pt quando comparadas com os resultados de composição esperados

As análises combinadas de MET e EDX mostraram heterogeneidades em muitas regiões. Principalmente para o catalisador binário Pt₉₀W₁₀/C, que apresentou regiões distintas ricas em Pt ou em W. As regiões ricas em Pt são compostas por grandes aglomerados e as ricas em W são compostas por pequenas partículas (4–8 nm). O catalisador binário Pt₈₅Sn₁₅/C apresenta partículas grandes com composição Pt₇₅Sn₂₅ (Pt₃Sn) e pequenas partículas com Pt₆₅Sn₃₅. Neste catalisador o tamanho médio de partícula encontrado foi $5,0 \pm 1.8$ nm. Os catalisadores ternários PtSnW/C apresentaram tamanho de partícula médio de $(3,9 \pm 2.2)$ nm).

Tabela 12. Composição atômica dos eletrodos nanoparticulados Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.

Catalisadores	Composição Atômica	
	Nominal (%)	Experimental (%)
Pt-Sn/C	85:15	78:22
Pt-W/C	90:10	88:12
Pt-Sn-W/C	65:25:10	62:23:15
	80:15:5	70:27:3
	90:5:5	85:8:7

Figura 26. Imagens de MET: (A), (B) e (C); e histogramas da distribuição dos tamanhos de partícula dos catalisadores binários e ternários: (D), (E) e (F). (A) e (D) Pt₉₀W₁₀/C; (B) e (E) Pt₈₅Sn₁₅/C; (C) e (F) Pt₆₅Sn₂₅W₁₀/C.

4.3.2. Análise de DRX

As análises por DRX da Figura 27 mostram que foram obtidas estruturas polifásicas constituídas pelas fases Pt, Pt₃Sn, PtSn e WO₃ com quantidades variadas de acordo com a composição do catalisador.

Os principais picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da Pt são evidenciados nos difratogramas para todas as composições. São observados pequenos deslocamentos nos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da Pt, que pode ser produto da substituição de átomos de Pt na estrutura cristalina por W ou Sn ou pela formação de novas fases ou mesmo pela presença de átomos no interstícios dos planos cristalinos. Os catalisadores PtSn e PtSnW apresentam a fase Pt₃Sn. Uma baixa miscibilidade (10%) é esperada para o Sn e Pt uma vez que estes possuem estruturas distintas (tetragonal para Sn e CFC para Pt) além de grande diferença de eletronegatividade (1,96 e 2,28 / unidades Pauling, respectivamente).

Os resultados de parâmetro de rede, volume da célula e tamanho aparente de cristalito D, são mostrados na Tabela 13.

A presença do W no catalisador binário PtW promove um decréscimo no parâmetro de rede da estrutura CFC da Pt, o que evidencia a presença do estanho no estado de oxidação +6 (raio iônico 0,56 Å), favorecendo a contração de rede. Para o caso dos catalisadores ternários PtSnW/C é possível observar que o aumento da quantidade de W favorece a diminuição do parâmetro de rede tanto para Pt quanto para a fase Pt₃Sn (de 3,931 para 3,921 Å e de 3,985 para 3,971 Å, respectivamente).

Figura 27. Espectros de raios X obtidos para os catalisadores Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.

Tabela 13. Resultados da DRX para os eletrocatalisadores bi e trimetálicos preparados pelo método Pechini.

Eletrocatalisador	Fase	a / Å	V / Å ³	D / nm			
				(111)	(200)	(220)	(311)
Pt ₈₈ W ₁₂	Pt	3.910	59.78	13.0	12.2	12.5	12.5
Pt ₇₈ Sn ₂₂	Pt	3.923	60.41	9.7	8.3	7.4	7.8
	Pt ₃ Sn	3.993	63.66	16.6	13.8	11.9	11.0
Pt ₈₅ Sn ₈ W ₇	Pt	3.918	60.13	11.4	9.6	9.3	8.6
Pt ₇₀ Sn ₂₇ W ₃	Pt	3.931	60.75	9.4	8.7	7.8	7.8
	Pt ₃ Sn	3.985	63.30	11.5	10.2	10.4	9.4
Pt ₆₂ Sn ₂₃ W ₁₅	Pt	3.921	60.27	6.4	5.8	5.3	7.5
	Pt ₃ Sn	3.971	62.63	11.2	9.3	9.1	7.9

* Dado: $a_{\text{Pt}} = 3,920 \text{ Å}$ and $a_{\text{Pt}_3\text{Sn}} = 4,001 \text{ Å}$

Por outro lado, a presença de Sn para ambos catalisadores leva um aumento no parâmetro de rede 3,918 Å para 3,931 Å sugerindo uma forte dependência do parâmetro de rede com a proporção de Sn, seguindo a Lei de Vegard.

O tamanho de cristalito aparente próximo de 13 nm foi obtido para a fase Pt e Pt₃Sn para os eletrocatalisadores binários. No entanto, os catalisadores ternários apresentam para essas mesmas fases valores de D próximos de 9 nm, exceto para o catalisador Pt₆₅Sn₂₅W₁₀/C que apresentou o valor de D próximo de 6 nm. Estes valores não são coerentes com os valores obtidos por MET. Este comportamento pode ser explicado pelo fato dos dados de DRX exibirem os valores de partículas cristalinas bem definidas e não as amorfas, como é o caso do MET.

A análise comparativa dos métodos de caracterização física (EDX, DRX e MET) mostrou que o método Pechini levou a formação de partículas com dimensões

relativamente grandes quando comparadas às nanopartículas encontradas na literatura sintetizadas para a aplicação em células a combustíveis. Além do elevado tamanho de partícula, foi verificado por MET várias regiões de aglomeração de pequenas partículas. Essas duas características acima citadas são consequência principalmente do tratamento de calcinação realizado a 400 °C. Colmati et al. [14] detectaram um aumento de 3,9 para 30-120 nm no tamanho de partículas de Pt-Sn preparadas pelo método do ácido fórmico, após realizarem tratamento térmico a 500°C. Os autores atribuíram o crescimento significativo do tamanho de partículas à fraca ancoragem da Pt ao substrato de carbono. Eles também consideram que nas condições redutoras do tratamento térmico (em H₂) pode ter ocorrido a formação de estanho no estado metálico que, ao fundir-se ($T_F = 231,8^\circ\text{C}$), levou a sinterização das partículas de Pt-Sn. Para o caso dos eletrodos preparados para este trabalho pelo método Pechini, acredita-se que a fraca ancoragem da platina ao substrato de carbono e sua consequente sinterização seja a principal causa da formação de partículas grandes e de aglomeração. Observa-se pelos dados de tamanho de cristalito da Tabela 13 que quanto maior a quantidade de Pt no catalisador maior o tamanho de partícula, e que a presença de óxidos de tungstênio no catalisador também tem influencia significativa para o aumento do tamanho de partícula.

4.3.3. Caracterização eletroquímica dos eletrodos nanoparticulados

A Figura 28 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e presença de 0,5 mol L⁻¹ de etanol para os diferentes catalisadores depositados em disco de ouro. Para as curvas em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ observa-se que os voltamogramas não apresentam picos definidos da região de adsorção/dessorção de

H e as correntes da dupla camada elétrica estão alargadas. Este é um comportamento característico para catalisadores suportados em carbono. Nessa mesma região de potenciais observa-se a influência dos óxidos de W nos catalisadores Pt-W e Pt-Sn-W. Observa-se que na presença de etanol a corrente de oxidação tem início antes de 0,2 V vs ERH para os catalisadores bi e trimetálicos. Verifica-se um pré-pico de oxidação em torno de 0,45 V vs ERH para o catalisador ternário Pt-Sn-W que é menos evidente para o catalisador Pt-W devido as baixas intensidades de corrente alcançadas por este. Esse pré-pico é semelhante ao encontrado para a liga preparada em forno a arco voltáico e pode ser atribuído aos processos de oxidação de espécies de W.

Figura 28. Voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e em presença de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Pt-Sn, Pt-W e Pt-Sn-W/C.

Os sistemas ternários Pt-Sn-W/C em diferentes composições foram avaliados quanto o seu desempenho em célula unitária, como será mostrado na próxima seção.

4.3.4. Resultados de DEFC

A célula a combustível do tipo DEFC é um sistema que está em seus primeiros estágios de desenvolvimento, considerando a baixa eficiência ainda alcançada por esses dispositivos. Além dos altos sobrepotenciais exigidos para completar a reação global, o *crossover* do etanol também gera um efeito negativo no desempenho do cátodo e na estrutura dos eletrodos. O *crossover* é um termo utilizado para descrever o processo de passagem do combustível do compartimento anódico para o catódico através da membrana polimérica. O aumento da temperatura leva a uma melhor performance da DEFC por favorecer cineticamente as reações eletroquímicas. No entanto, este não é o caminho mais adequado para melhorar a eficiência da célula devido as limitações intrínsecas das membranas mais comumente usadas (Nafion[®]) [22], uma vez que a condutividade da membrana depende do seu grau de hidratação, limitando seu uso efetivo a temperaturas maiores que 100° C.

Neste trabalho, o desempenho de uma DEFC foi investigado tendo em vista o efeito da composição do catalisador do ânodo. Para otimizar as condições dos experimentos em célula unitária, foram realizados primeiramente testes de carga metálica para o cátodo e efeito da temperatura da célula.

4.3.4.1. Efeito da carga metálica do cátodo

Para este teste o desempenho do catalisador Pt-Sn-W 85:8:7 40% pp foi testado com diferentes cátodos de mesma composição (Pt/C E-TEK) mas diferentes cargas metálicas, sejam: Pt/C 30, 40 e 60% p/p.

Os resultados da Figura 29 mostraram que os maiores valores em densidade de potência foram alcançados ao utilizar como cátodo Pt/C 30% e que a densidade de potência decresce com o aumento da carga metálica do catalisador do cátodo. Como a massa total de catalisador é medida de acordo com a massa pré-fixada de Pt em 1 mg/cm^2 , tem-se maior quantidade de catalisador para menores cargas. Assim a camada difusora torna-se mais espessa o que pode evitar o *crossover*, melhorando assim o desempenho da célula.

Figura 29. Comparação do desempenho das DEFCs ao adotar como ânodo PtSnW/C 40% pp (85:7:8) e como cátodo Pt/C E-TEK a 30, 40 e 60% pp. $T_{\text{cell}} = 90^{\circ}\text{C}$; carga de 1 mg de catalisador/ cm^2 ; $C_{\text{EtOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$; $P_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion[®] 117.

4.3.4.2. Efeito da temperatura da célula

A Figura 31 mostra os testes de desempenho para o catalisador Pt-Sn-W 85:8:7 variando a temperatura da célula de 25 a 90°C. Atingiu-se densidades de potência aproximadamente 10 vezes mais altas para os testes a 90° C comparados aos testes a temperatura ambiente. Este foi o limite de temperatura empregado para os testes na célula pois apresentaram melhor desempenho e integridade da membrana eletrolítica.

Figura 30. Comparação do desempenho das DEFCs ao adotar como ânodo PtSnW/C 40% pp a (85:7:8) e como cátodo Pt/C E-TEK a 30% E-TEK variando T_{cell} de 25 a 90°C. Carga de 1 mg de catalisador/cm²; $C_{EtOH} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$; $P_{O_2} = 2 \text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion[®] 117.

4.3.4.3. Efeito da composição do ânodo

A célula unitária durante os testes de DEFC mostrou desempenho fortemente influenciado pela composição do ânodo (Figura 32).

Figura 31. Comparação do desempenho das DEFCs com diferentes composições de ânodos. $T_{\text{cell}} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo: PtSnW, Pt-Sn ou Pt-W/C 40% p/p com carga de 1 mg de catalisador/ cm^2 , $C_{\text{EtOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, 1mg Pt/ cm^2 , $P_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion[®] 117.

Enquanto a DDP de circuito aberto (OCV) para a Pt pura foi de 345 mV, o melhor catalisador ternário apresentou OCV de 777 mV, com densidade de potência máxima de quase 35 mW cm^{-2} como mostrado na Tabela 14.

Tabela 14- Desempenho dos catalisadores na célula unitária.

Catalisadores	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm ⁻²
Pt	345	4
Pt-Sn	706	17
Pt-W	502	10
Pt-Sn-W (85:9:7)	777	33
Pt-Sn-W (70:27:3)	693	20
Pt-Sn-W (62:23:15)	716	15

Verificou-se que a presença do Sn e W contribuiu em grandes proporções para a atividade catalítica da Pt. Contudo, de acordo com os resultados da Tabela 13, a atividade do catalisador diminuiu com o aumento da proporção de estanho em sua composição. Apesar de melhorar a atividade catalítica na oxidação do etanol nas proporções adequadas, quando o estanho está no estado oxidado e em quantidades apreciáveis, pode bloquear parcialmente os sítios ativos da Pt inibindo a adsorção do etanol. Além disso, pode aumentar a resistência interna da célula devido a baixa condutividade dos óxidos de estanho [18,19].

Uma das razões que explica o melhor desempenho dos catalisadores ternários, é o fato de que os elementos modificadores da platina (Sn e W) fornecem à superfície do catalisador espécies oxigenadas para oxidação de intermediários de reação adsorvidos aos sítios da Pt. Como detectado por FTIR, essas espécies devem conter majoritariamente 2 átomos de carbonos fornecendo como produtos finais ácido acético e acetaldeído. Na Figura 33 são apresentados uma série de espectros de FTIR coletados durante a eletrooxidação de etanol indicando as atribuições das bandas dos principais produtos detectados.

Estes resultados obtidos em semi-célula fornecem informações úteis sobre a tendência de formação de produtos na célula unitária, mas para avaliar a distribuição de produtos nas condições operacionais das células unitárias foi realizada análises por HPLC da solução na saída do ânodo e do cátodo da célula para o eletrodo Pt-Sn-W 85:8:7.

Figura 32. Espectros de FTIR *in situ* das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para Pt-Sn-W/C 85:8:7. R_{ref} a 50 mV vs ERH.

4.3.5. Distribuição dos produtos em DEFC

A Figura 34 mostra a curva potenciométrica obtida para o eletrodo Pt-Sn-W/C 85:8:7 durante aplicação de 30 mA cm^{-2} . O potencial inicial da célula nessas condições foi de 500 mV, diminuindo a 423 mV nos primeiros minutos e se mantendo estável durante as 5 horas de experimento. A distribuição dos produtos foi determinada ao final deste experimento.

Figura 33. Curva de potencial vs tempo obtida a 30 mA cm^{-2} a 90°C durante eletrooxidação de etanol.

O decaimento do desempenho da célula com o tempo pode ser atribuído a diversas razões como: (a) perda parcial do contato entre a camada catalítica e a membrana eletrolítica devido a diferença do grau de hidratação entre eles com a solução de etanol; (b) segregação do catalisador; (c) deterioração dos eletrodos e (d) crossover de etanol [4,19,21,22,24,26].

Na Tabela 14 estão mostrados os resultados de número de moles e as porcentagem relativas a concentração total dos produtos formados no cátodo e no

ânodo durante a eletrooxidação de etanol. Estes resultados mostraram que 21,5 % do total dos produtos formados foram detectados na saída do cátodo, o que comprova a presença do processo *crossover* no sistema. Os resultados também mostraram que os principais produtos formados foram acetaldeído e ácido acético, sendo que o acetaldeído foi o produto majoritário. Também foram detectados de traços ácido fórmico e de CO₂ comprovando que houve, em menor escala, a quebra da ligação C-C.

Tabela 15- Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária.

Produtos	Ânodo		Cátodo	
	n mol	%	n mol	%
Ácido Acético	$1,24 \times 10^{-3}$	19,57	$8,92 \times 10^{-4}$	14,05
Ácido Fórmico	$7,03 \times 10^{-6}$	0,11	$3,27 \times 10^{-6}$	0,05
Acetaldeído	$1,94 \times 10^{-3}$	30,15	$4,76 \times 10^{-4}$	7,49
CO ₂	$2,57 \times 10^{-5}$	0,4	-	-

Ao analisar separadamente a porcentagem relativa dos produtos no cátodo e no ânodo na Tabela 15 observa-se uma seletividade para a produção de acetaldeído no compartimento anódico, sendo no entanto ácido acético observado em maior escala no compartimento catódico. Este comportamento pode ser atribuído às reações químicas de oxidação de acetaldeído a ácido acético e devido a atmosfera rica em oxigênio encontrada no cátodo e a alta temperatura da célula ou pela seletividade da membrana de Nafion na difusão dessas diferentes moléculas a partir do compartimento anódico para o catódico (*crossover*). Além disso, devido a forma de coleta de produtos na saída do cátodo, pode ter ocorrido a perda de acetaldeído por volatilização, o que pode ter acarretado numa diminuição de sua concentração.

Tabela 16. Análise da distribuição relativa de produtos na saída do ânodo e cátodo.

% Relativa	Produtos			
	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Acetaldeído	CO ₂
Ânodo	39	0,2	60	0,8
Cátodo	65	0,2	34,8	-

De modo geral, a modificação da platina pela presença do Sn e W conferiu uma grande melhora no desempenho da célula. Porém, mesmo o maior valor de OCV obtido (777 mV) está muito aquém da força eletromotiva padrão para uma célula do tipo DEFC com funcionamento a 90°C – 1,145 V [10]. Esta acentuada diferença entre o OCV padrão e os obtidos experimentalmente é atribuída principalmente ao baixo efeito catalítico do ânodo e ao processo *crossover*. Do ponto de vista prático, os testes em célula unitária representam o critério de avaliação final para aplicação de novos materiais catalíticos. No entanto existem diversos outros fatores que influenciam o desempenho das células a combustível tanto quanto a atividade e condutividade do catalisador. No presente trabalho, a composição do ânodo foi enfatizada como principal variável para avaliação do desempenho da célula. Outras características que também afetam o desempenho da célula como estrutura da superfície catalítica, interação entre o metal ativo e o substrato de carbono não foram exploradas.

Acredita-se que a formação majoritária de produtos da oxidação parcial contendo dois átomos de carbono e a grande contribuição do processo de *crossover* no sistema são os principais fatores que justificam as baixas densidades de potência e OCV para os catalisadores investigados.

5. Conclusões

Diversos catalisadores constituídos de Platina substituída foram sintetizados e caracterizados, sendo realizados estudos fundamentais e estudos em célula unitária destes na eletrooxidação de etanol com vias de aplicação em célula à combustível.

Através do método de arco voltaico prepararam-se eletrodos lisos, sendo que a metodologia de caracterização física empregada revelou a obtenção de materiais contituídos por ligas polifásicas ou soluções sólidas com distribuição homogênea de seus elementos, exceto para o eletrodo ternário PtSnW, o qual apresentou segregação de fase rica em W. A presença desses elementos alterou algumas características da estrutura CFC da platina, como a distância interplanar, devido a formação de solução sólida ou das novas fases obtidas com a formação da liga. Diferentes efeitos na oxidação de CO_{ads} pela influência desses metais ou de seus óxidos foram atestados por FTIR *in situ*: (a) oxidação de CO a CO_2 apenas pela influência das espécies oxigenadas da Pt (Pt e PtSn); (b) influência na oxidação de CO fracamente adsorvido (caso dos eletrodos Pt-Mo); (c) oxidação de CO_{ads} a potenciais mais baixos do que para Pt pura (Pt-Sn-W); (d) deslocamento do pico principal de oxidação de CO para potenciais mais altos devido a maior intensidade da ligação de CO à superfície (Pt-Ru-Os e Pt-Mo 50:50).

Quanto a eletrooxidação do etanol sobre os eletrodos lisos, foi observado que os eletrodos bi e trimetálicos possuem um melhor efeito catalítico do que o observado pela Pt pura. No entanto, independe da composição do catalisador, os produtos da reação parcial do etanol com dois átomos de carbono foram favorecidos em relação a produção de CO_2 como mostrado pelos resultados de HPLC e FTIR *in situ*. As técnicas de SPAIR e SNIFTIRS também permitiram determinar que a

adsorção dissociativa do etanol leva a formação de acetaldeído e CO adsorvidos. A oxidação desses intermediários levam a formação de acetaldeído, ácido acético e CO₂, sendo este último formado em menor proporção. Para os catalisadores bi e trimetálicos o CO₂ é formado a potenciais mais baixos do que o ácido acético, mas para a Pt pura este fato é invertido mostrando que esses dois sistemas distintos podem oxidar o etanol por caminhos de reações diferentes. Os resultados sugerem que a presença dos elementos modificadores da platina aumentam a velocidade da reação de oxidação de etanol pela dessorção de intermediários com dois átomos de carbono, como o acetaldeído, a potenciais mais baixos do que a Pt, levando conseqüentemente a liberação dos sítios ativos para nova adsorção.

Os eletrodos preparados pelo método Pechini e depositados em placas de Ti mostraram alta área ativa e efeito catalítico satisfatório para eletrooxidação de etanol. Os melhores resultados para oxidação de etanol foi observado para os eletrodos compostos por Pt-Sn. As análises de produto mostraram que o CO₂ representa menos de 2% da quantidade de produtos formados, sendo que a produção majoritária de acetaldeído foi observada para todas as composições de catalisadores. Dentre os catalisadores analisados a composição Pt-Sn/Ti 60:40 foi a que apresentou a melhor seletividade para produção de ácido acético.

O método Pechini na preparação de catalisadores dispersos em carbono (nanopartículas) levou a formação de partículas com tamanho de 3,9 a 11 nm, de acordo com a composição do catalisador. Esta metodologia permitiu a preparação de catalisadores ternários Pt-Sn-W/C em diferentes composições com configuração adequada aos testes em célula unitária. A presença de Sn e W aumentou significativamente o desempenho da célula quando comparada à Pt pura. O melhor catalisador testado (Pt-Sn-W/C (85:8:7)) apresentou OCV de 777 mV contra 345 mV

da Pt a 90°C. As densidades de potência alcançadas por este catalisador nessas condições foram em intensidade 10 x maiores do que as da platina. A análise de produtos mostrou que o produto majoritariamente formado é o acetaldeído e que 21% do produtos totais foi detectado na saída do cátodo, indicando influência significativa do processo de *crossover* na eficiência da célula.

6. Referências Bibliográficas

1- **Fuel Cells Handbook**, EG&G Technical Services, U.S. Department of Energy, Morgantown, 2002.

2- WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, p.538-46, 2000.

3- WANG, C-Y. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. **Chemical Review** v.104, p. 4727-4766, 2004.

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

5- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2 ed. EDUSP: São Paulo, 2005.

6- HAMANN, C.H.; HAMMETT, A.; VIELSTICH, W., **Electrochemistry**, New York, 1998.

7- 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.

8- ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells **Journal of Power Sources**, v.131 p. 217–223, 2004.

9- SONG, S., WANG, G. ZHOU, W. ZHAO, X., SUN, G., XIN, KONTOU, Q., TSIKARAS, S. 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.

10- 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, 799-809, 2001.

11- LEY, K.L.; LIU, R.; PU, C.; FAN, Q.; LEYAROVSKA, N.; SEGRE, C.; SMOTKIN, E.S. Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v.144, p.1543-8, 1997.

12- GUO, J.; ZHAO, T.; PRABHURAM, J.; CHEN, R.; WONG, C. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells **Electrochimica Acta**, v.51, p.754-763, 2005.

13- IWASITA, T.; DALBECK, R.; PASTOR, E.; XIA, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. **Electrochimica Acta**, v.39, p.1817-23, 1994.

14- 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.

15- WANG, Z.-B.; YIN, G.-P.; ZHANG, J.; SUN, Y.-C.; SHI, P.-F. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell **Journal of Power Sources**, 160, 37–43, 2006.

16- TANAKA, S.; UMEDA, M.; OJIMA, H.; USUI, Y.; KIMURA, O.; UCHIDA, I., Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, 152, p.34–39, 2005.

17- TANEDA, K.; YAMAZAKI, Y. Study of direct type ethanol fuel cells Analysis of anode products and effect of acetaldehyde **Electrochimica Acta** 52 (2006) 1627–1631.

18- ZHOU, W.J., SONG, S.Q., LI, W.Z., SUN, G.Q., XIN, Q., KONTOU, S., POULIANITIS, K., TSIKAKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells **Solid State Ionics**, 175, p.797–803, 2004.

19- SONG, S.Q., ZHOU, W.J., ZHOU, Z.H., JIANG, L.H., SUN, G.Q., XIN, Q., LEONTIDIS, V., KONTOU, TSIKAKARAS, S. P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 30 p.995-1001, 2005.

20- HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-m.; LAMY, C.; LEZNA, R.O.. A kinetic analysis of the eletrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p.407-415, 1994.

- 21- JIANG, L. SUN, G., WANG, S. WANG, G., XIN, Q., ZHOU, Z., ZHOU, B., Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test, **Electrochemistry Communications**, v.7, p.663–668, 2005.
- 22- SONG, S., ZHOU, W., TIAN, J., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., B, KONTOU, TSIKARAS, P. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC **Journal of Power Sources**, 145, p.266-271, 2005.
- 23- VIGIER, F., COUTANCEAU, C., HAHN, F. BELGSIR, E.M. LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.563, p.81-89, 2004.
- 24- ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P., Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation **Chemical Engineering Science** 61 (2006) 7497 – 7508.
- 25- ANDREADIS, G.; SONG, S., TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model, v.157, p.657-665, 2006.
- 26- ROUSSEAU, S., C., COUTANCEAU, C., LAMY, J.-M., L'ÉGER. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v.158 p.18–24, 2006.
- 27- IWASITA, T., PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, 39, p. 531-537, 1994.
- 28- XIA, X.H.; LIESS, H.D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.437, p.233-40, 1997.
- 29- IWASITA, T., RASCH, B. CATTANEO, E., VIELSTICH, W. A SNIFTIRS Study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, n 8, p. 1073-1079, 1989.
- 30- 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
- 31- 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.

- 32- SHIN, J.; TORNQUIST, W.J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C.S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v.364, p.122-30, 1996.
- 33- GOOTZEN, J.F.E.; WONDERS, A.H.; COX, A.P.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the adsorbates formed during the platinum catalyzed (electro) oxidation of ethanol, 1,2-ethanediol and methyl- β -D-glucopyranoside at high pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.127, p.113-31, 1997.
- 34- IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V.M.; R.; RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.471, p.167-79, 1999.
- 35- BEDEN, B.; MORIN, m.-c.; HAHN, F.; LAMY, C. "In situ" analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.229, p.353-366, 1994.
- 36- SHAO, H. R., ADZIC, R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study, **Electrochimica Acta**, v.50, p. 2415–2422, 2005.
- 37- FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.472, p.120-5, 1999.
- 38- SOUZA, J.P.I.; RABELO, F.J.B.; MORAES, I.R.; NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.420, p.17-20, 1997.
- 39- LÉGER, J.-M., ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C, HAHN, F., LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v.50, p.5118–5125, 2005.
- 40- LÉGER, J.-M. Preparation and activity of mono- or bi-metallic nanoparticles for electrocatalytic reactions, **Electrochimica Acta** (2005) v.50, p.3123-3129..

- 41- ACRES, G.J.K.; Hards, G.A.; Potler, R.J.; Ralph, T.R.; Thompett, D.; Burstein, G.T.; Hutching, G.J.. Electrocatalyst for fuel cells. **Catalysis Today**, v.38, p. 393-400, 1997.
- 42- LEY, K.L.; LIU, R.; PU, C.; FAN, Q.; LEYAROVSKA, N.; SEGRE, C.; SMOTKIN, E.S. Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v.144, p.1543-8, 1997.
- 43- COLLE, V.D.; GIZ, J.H.; TERMILIOSI-FILHO, G. Spontaneous deposition of Ru on Pt (100): Morphological and Electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt (100)/Ru. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, n.4, p. 601-605, 2003.
- 44- GOETZ, M., WENDT, H. Composit electrotalyst for anodic methanol and methanol-reformate oxidation, **Journal of applied electrochemistry**, 31, p.811-817, 2001.
- 45- GRGUR, B.N.; MARKOIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys. **Electrochimica Acta**, v. 43, n24, p. 3631-3635, 1998.
- 46- JANSSEN, M.M.P.; MOOLHUYSEN, J. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.21, p.869-78, 1976.
- 47- SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 554, p. 395-405, 2003.
- 48- SANTOS, V. P., DEL COLLE, V., LIMA, R. B., TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**, v.52, p.2376-2385, 2007.
- 49- SANTIAGO, E. I., TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p.159-165, 2005.
- 50- KOPONEN, U., BERGELIN, M., WASBERG, M. Electrodeposition of submonolayer amounts of Os onto polycrystalline Pt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.531, p.87-94, 2002.

- 51- OHLWEILER, O.A. **Química Inorgânica**. v.2, São Paulo, Edgar Blücher, 1971, p.665-704.
- 52- GRGUR, B.N.; MARKOIC, N. M.; ROSS, P. N. The electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n5, p. 1613-1619, 1999.
- 53- NETO, A.O.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALES, E.R. The electrooxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 149,n 3, p.A272-A279, 2002.
- 54- OLIVEIRA, M.B., PROFETI, L.P.R., OLIVI, P. Electrooxidation of methanol on PtMyOx (M=Sn, Mo, Os or W) electrodes, **Electrochemistry Communications**, v.7, p.703-709, 2005.
- 55- SONG, C., KHANFAR, M., PICKUP, P.G. Mo oxide modified catalysts for direct methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.36, p.339-345, 2006.
- 56- SAMJESKE, G., WANG, H., LO, T., BALTRUSCHAT, H. CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo, **Electrochimica Acta**, v.47, p. 3681-3692, 2002.
- 57- ZHOU, Z. YI, B., YU,H., LIN, Z. ZHANG, H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu-H_xMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method, **Journal of Power Sources**, v.123, p. 116–125, 2003.
- 58- PAPAGEORGOPOULOS, KEIJZER, D.C. M., BRUIJN, F.A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes, **Electrochimica Acta**, v.48, p.197-204, 2002.
- 59- IOROI, T., FUJIWARA, N., SIROMA, Z., YASUDA, K., MIYAZAKI, Y. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide, **Electrochemistry Communications**, v.4, p.442-446, 2002.
- 60- POZIO, A., GIORGI,L., ANTOLINI, E., PASSALACQUA, E. Electrooxidation of H₂ on Pt:C Pt–Ru:C and Pt–Mo:C anodes for polymer electrolyte fuel cell, **Electrochimica Acta**, v.46, p.555–561, 2000.

- 61- OLIVEIRA NETO, A., PEREZ, J., NAPPORN, W. T., TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E.R. Electrocatalytic Oxidation of Methanol: Study with Pt:Mo Dispersed Catalysts, **Journal of Braziliam Chemical. Society**, v.11, n.1, p.-43, 2000.
- 62- SANTIAGO, E. I., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v.48 p.3527- 3534, 2003.
- 63- DOS ANJOS, D. M., KOKOH, K. B., LEGER, J. M., DE ANDRADE, A. R., OLIVI, P. and TREMILIOSI, G. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 1391-1397, 2006.
- 64- LEBEDEVA, N.P., JANSSEN, G.J.M. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.51, p.29-40, 2005.
- 65- FONSECA, T.E., LOPES, M. I., PORTELA, M. T. C. A comparative voltammetric study of the Ir|H₂SO₄ and Ir|HClO₄ aqueous interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.415, p.89-96, 1996.
- 66- PAUPORTE, T., ANDOLFATTO, F., DURAND, R. Some electrocatalytic properties of anodic iridium oxide nanoparticles in acidic solution. **Electrochimica Acta**, v.45, p.431-439, 1999.
- 67- SZIRAKI, L., BOBICS, L. Impedance study of electrochromism in anodic Ir oxide films **Electrochimica Acta**, v.47, p. 2189-2197, 2002.
- 68- JUODKAZYTE, J., SEBEKA, B., VALSIUNAS, I., JUODKAZIS, K. Iridium Anodic Oxidation to Ir(III) and Ir(IV) Hydrous Oxides, **Electroanalysis**, v.17, n.11, p. 947-952, 2005.
- 69- UMEDA, M., OJIMA, H., MOHAMEDI, M., UCHIDA, I. Methanol electrooxidation at Pt–Ru–W sputter deposited on Au substrate. **Journal of Power Sources**, v.136, p. 10-15, 2004.
- 70- MAILLARD, F., PEYRELADE, E., SOLDI-OLIVIER, Y., CHATENET, M., CHÂNET, E., FAURE, R. Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material? **Electrochimica Acta**, v.52, p.1958-1967, 2007.
- 71- XIONG, L., HE, T. Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction. **Electrochemistry Communications**, v.8, p.1671-1676, 2006.

- 72- McLEOD, E.J., BIRSS, V.I. Sol-gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications. **Electrochimica Acta**, v.51, p. 684-693, 2005.
- 73- RAJESH, B., KARTHIK, V., KARTHIKEYAN, S., THAMPI, K. R., BONARD, J.-M., VISWANATHAN, B. Pt- WO_3 supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells. **Fuel**, v.81, p. 2177-2190, 2002.
- 74- KOPONEN, U., KUMPULAINEN, H., BERGELIN, M., KESKINEN, J., PELTONEN, T., VALKIAINEN, M., WASBERG, M. Characterization of Pt-based catalyst materials by voltammetric techniques. **Journal of Power Sources**, v.118, p. 325-333, 2003.
- 75- JIANG, L., ZHOU, Z., LI, W., ZHOU, W., SONG, S. LI, H., SUN, G., XIN, Q. Effects of Treatment in Different Atmosphere on $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ Electrocatalysts for Ethanol Electro-oxidation. **Energy & Fuels**, v.18, p. 866-871, 2004.
- 76- SANTOS, A. L., PROFETI, D., OLIVI, P. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO_2 thin films. **Electrochimica Acta**, v.50, p.2615-2621, 2005.
- 77- ARENZ, M., STAMENKOVIC, V., BLIZANAC, B.B., MAYRHOFER, K.J., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H_2 , CO, and H_2/CO mixtures. Part II: The structure-activity relationship. **Journal of Catalysis**, v.232, p.402-410, 2005.
- 78- JIANG, L., SUN, G., SUN, S., LIU, J., TANG, S., LI, H., ZHOU, B., XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation **Electrochimica Acta**, v.50, p.5384-5389, 2005.
- 79- RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D. M., KOKOH, K. B., COUTANCEAU, C., LEGER, J. M., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R. and TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6997-7006, 2007.
- 80- ZHOU, W.J., SONG, S.Q., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance **Journal of Power Sources**, v.140, p.50-58, 2005.
- 81- PANJA, C., SALIBA, N., KOEL, B. E. Adsorption of methanol, ethanol and water on well-characterized Pt-Sn surface alloys. **Surface Science**, v.395, p. 248-259, 1998.

- 82- GALLAGHER, M.E., LUCAS, C.A., STAMENKOV, V., MARKOVICK, N.M., ROSS, P.N. Surface structure and relaxation at the Pt₃Sn(1 1 1)/electrolyte **Interface Surface Science** v.544, p.L729-L734, 2003.
- 83- 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.
- 84- MASSONG, H., WANG, H., SAMJESKE, G., BALTRUSCHAT, H. The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO, **Electrochimica Acta**, v.46, p. 701-707, 2000.
- 85- MORIMOTO, Y., YEAGER, E. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.95-100, 1998.
- 86- LI, H. Q., SUN, G. Q., CAO, L., JIANG, L. H. and XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6622-6629, 2007.]
- 87- WANG, H., JUSYS, Z., BEHM, R.J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v.154, p.351-359, 2006.
- 88- MORIMOTO, Y., YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.95-100, 1998.
- 89- SHUBINA, T.E., KOPER M.T.M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimica Acta**, v.47, p.3621-3628, 2002.
- 90- BABU, P. K., KIM, H. S. OLDFIELD, E., AND WIECKOWSKI, A. Electronic Alterations Caused by Ruthenium in Pt-Ru Alloy Nanoparticles as Revealed by Electrochemical NMR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.7595-7600, 2003.
- 91- LEWERA, A., ZHOU, W.P., VERICAT, C., CHUNG, J.H., HAASCH, R., WIECKOWSKI, A., BAGUS, P.S. XPS and reactivity study of bimetallic nanoparticles containing Ru and Pt supported on a gold disk. **Electrochimica Acta**, v.51, 3950-3956, 2006.
- 92- SPENDELOW, J.S., BABU, P.K., WIECKOWSKI, A. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.9, p.37-48, 2005.

- 93- VAYENAS, C.G., SAVINOVA, E. R., WIECKOWSKI, A. **Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces**, Macel Dekker, Inc, New York, 2003.
- 94- BÖNNEMANN, H., BRAUN, G., BRIJOUX, W., BRINKMANN, R., TILLING, A. S., 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.
- 95- CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.110, p.49-74, 2004.
- 96- LOPEZ-QUINTELA, M.A., TOJO, C., BLANCO, M.C., RIO, L. G., LEIS, J.R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.9, p.264-278, 2004.
- 97- ERIKSSON, S., NYLÉN, U., ROJAS, S., BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v.265, p.207-219, 2004.
- 98- OKITSU, K., YUE, A., TANABE, S., MATSUMOTO, H. Sonochemical Preparation and Catalytic Behavior of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Alumina **Chemical Materials**, v.12, p.3006-3011, 2000.
- 99- PARK, J-E, ATOBE, M., FUCHIGAMI, T. Sonochemical synthesis of conducting polymer-metal nanoparticles nanocomposite **Electrochimica Acta**, v.51, p.849-854, 2005.
- 100- CALEGARO, M.L., SUFFREDINI, H.B., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. **Journal of Power Sources**, v.156, p.300-305, 2006.
- 101- LIU, J., CHENG, L., SONG, Y., LIU, B., DONG, S. Simple Preparation Method of Multilayer Polymer Films Containing Pd Nanoparticles. **Langmuir**, v.17, n.22, p. 30, 2001.
- 102- ROUSSEAU, S. **Développement de catalyseurs plurimétalliques multifonctionnels pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol dans une pile à oxydation directe (DEFC)**. 2004. 229f. Tese (Doctorat en Chimie théorique, Physique, Analytique), Ecole Doctorale Ingénierie Chimique Biologique Géologique, Univeristé de Poitiers, Poitiers, 2004.
- 103- MOUSTY, C., FOTI, G., COMNINELLIS, CH., REID, V. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. **Electrochimica Acta**, v.45, p.451-456, 1999.

- 104- FORTI, J. C., OLIVI, P., ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor **Electrochimica Acta**, v.47, p.913-920, 2001.
- 105- FORTI, J.C., MANZO-ROBLEDO, A., KOKOH, K.B., ANDRADE, A.R., ALONSO-VANTE, N. Electrooxidation of acetaldehyde on platinum-modified $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ electrodes. **Electrochimica Acta**, v.51, p.2800-2808, 2006.
- 106- GAO, PING, CHANG, S-C., ZHOU, Z., WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.212, p. 161-178, 1989.
- 107- LEUNG, L-W. H., CHANG, S-C., WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.266, p.317-336, 1989.
- 108- NART, F. C., IWASITA, T., On the adsorption of sulfate species on polycrystalline platinum An FTIR study in fluoride base electrolyte *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 308, p. 271-293, 1991.
- 109- MOUSTY, C., FOTI, G., COMNINELLIS, C., REID, V. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. **Electrochimica Acta**, v.45, p.451-456, 1999.
- 110- ZAFEIRATOS, S., PAPAKONSTANTINO, G., JACKSIC, M.M., NEOPHYTIDES, S.G. The effect of Mo oxides and TiO_2 support on the chemisorption features of linearly adsorbed CO on Pt crystallites: an infrared and photoelectron spectroscopy study. **Journal of Catalysis**, v.232, p.127-136, 2005