Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico-Química

**Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível
de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**

Flavio Colmati Junior

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Doutor
em ciências (Físico-Química).

Orientador : Prof Dr. Ernesto R. Gonzalez

São Carlos

2007

Que na minha vida eu não escolha o terreno
onde brotar, florescer e dar frutos. Saiba aceitar
com alegria o terreno onde me lanares. Que desde
meu levantar at o fim do dia eu saiba oferecer
o meu sorriso que alegra, o meu pranto que fecunda
a semente da dor, minha energia que empurra, que
provoca. O meu entusiasmo que questiona e que
apresenta novos ideais.

Patricio Sciadini

Dedico este trabalho

Aos meus pais Flavio Colmati e

Lucilla Tadeu Colmati e minhas

irmãs Danielle Tadeu Colmati e

Fabiana Tadeu Colmati

Agradecimentos

Ao Prof. Ernesto Gonzalez pela amizade, conselhos e pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Juan Feliu e Enrique Herrero da Universidad de Alicante – Espanha pela amizade e parceria no trabalho de estágio sanduíche realizado naquela universidade.

Ao Prof. Germano Tremiliosi-Filho pelos conselhos, ensinamentos, ajuda no trabalho.

Ao Prof. Edson Ticianelli pela amizade

Ao Dr Ermete Antolini pela parceria no trabalho e a amizade.

Ao Prof. Francisco Nart (*In Memoriam*) com quem tive a oportunidade de realizar um estágio de docente de nível superior, pela amizade e conselhos.

Ao Prof. Hamilton Varela.

Ao Prof. Sergio A. Yoshioka pelas discussões sobre bio-células a combustível.

Aos técnicos do LNLS que sempre contribuem para um melhor desempenho nos experimentos e auxiliaram no tratamento de dados, entre eles: Jeffeson Bettini (HRTEM), Fabio Furlan (XPD), Flavio Garcia (DXAS), Gustavo Azevedo (XAS), Daniela Sanchet (XAS), Ana Paula (XAS), Roosevelt (DRX) Eduardo Gramado (DRX), Fabio (SXS) e Vânia Cardoso (SAU).

A minha namorada, Michelle Flores, bacharel em biblioteconomia que me auxiliou com as referências bibliográficas.

Aos técnicos do laboratório do grupo de eletroquímica: Valdecir Paganin, Janete Giz, Maristela Pereira e Jonas. Pela amizade e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Carlos Bento pelos experimentos de EDX.

Aos Funcionários do IQSC. Principalmente a: Silvia, Andréia, Romano, Daniel, Célia, Fátima, Eunice, Sandra e Oscar.

Ao pessoal da Biblioteca do IQSC.

Ao CNPq (processo 142266/2003-5) pela bolsa de doutorado e a Capes (processo BEX 3000/06-0) pela bolsa de doutorado sanduíche realizado na Universidad de Alicante, Espanha.

Aos colegas de laboratório que auxiliaram com discussões que enriqueceram o trabalho, dentre eles: (Lab Q10: Amanda Garcia, Sabrina, Janaina Gomes, Cassandra Sanches, Luis G. Pereira, Thiago Lopes, Adriano, Ruy Souza), (Lab Q1: Márcia, Eduardo Ciapina, Luciano dos Santos, Roberto Batista, Fabio H. Lima, Camilo Angelucci, Janaina Garcia) enfim a todos que contribuíram direta ou indiretamente com esse trabalho.

A toda minha família pela paciência e apoio incondicional.

A meus amigos pelos momentos de descontração.

Enfim, a DEUS, uma vez que venha o que vier, se a cruz pesada for Deus estará conosco, o mundo pode até nos fazer chorar, mas Deus nos quer sorrindo.

Resumo

Eletrocatalisadores de Pt-Sn suportados em carbono de elevada área superficial foram preparados por redução química de precursores metálicos em solução usando como agente redutor o ácido fórmico. Esse método mostrou-se muito eficiente sendo possível obter tanto catalisadores com baixos teores de Sn (razão atômica Pt:Sn de 9:1) como com altos teores de Sn (razão atômica Pt:Sn de 1:3). Entretanto, apesar de ser o Sn reduzido e ancorado sobre o substrato de carbono apenas parte deste Sn é inserido na rede cristalina da Pt sendo necessário um tratamento térmico em atmosfera redutora para aumentar o grau de liga. Foram realizados tratamentos térmicos entre 100 e 500 °C e o melhor desempenho na célula a combustível foi obtido com o material Pt₃Sn tratado a 200 °C. O tratamento térmico a 200 °C permitiu um incremento no grau de liga dos metais Pt e Sn sem modificar a estrutura cúbica de face centrada da Pt e sem promover a coalescência das nanopartículas ancoradas no suporte de carbono. Os materiais de Pt-Sn foram caracterizados através de difração de raios-X, absorção de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A atividade para a eletro-oxidação de etanol foi avaliada através de técnicas eletroquímicas e experimentos em células a combustível unitárias. Para complementar o estudo da eletro-oxidação de etanol foram realizados estudos fundamentais usando monocristais de Pt com baixos e altos índices de Miller.

Abstract

Carbon supported Pt-Sn catalysts were prepared by reduction of Pt and Sn precursors with formic acid. The method allowed the efficient preparation of catalysts with low Sn contents (Pt:Sn ratio 9:1) and with high Sn contents (Pt:Sn ratio 1:3. In spite of the fact that Sn was anchored in the material, only part of the Sn is inserted in the fcc structure of Pt. Therefore, a thermal treatment in a reducing atmosphere was necessary to increase the degree of alloy. Thermal treatments were done between 100 and 500 °C and the Pt₃Sn material treated at 200 °C showed the best performance in a direct ethanol fuel cell. The thermal treatment at 200 °C allowed an increase of the degree of alloy without modifying the face centered cubic Pt structure and without promoting the coalescence of the nanoparticles anchored on the carbon support. The Pt-Sn catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray absorption and transmission electron microscopy. The activity for the electro-oxidation of ethanol was evaluated with electrochemical techniques and experiments in a single direct ethanol fuel cell. Studies with Pt single crystals with low and high Miller indices were done to complement the study of the ethanol electro-oxidation.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice de Figuras	viii
Lista de tabelas	xi
Lista de abreviações e símbolos	xii
 Capítulo I	 1
1 – Introdução	1
<u>1.1 – Energia</u>	1
<u>1.2 – Células a combustível</u>	2
<u>1.3 – Catalisadores</u>	4
<u>1.4 – Etanol</u>	6
 Objetivos	 8
 Capítulo II	 9
2. - Experimental	9
<u>2.1 – Tratamento do suporte de Carbono</u>	9
<u>2.2 – Preparação dos catalisadores</u>	10
<u>2.3 – Caracterização física dos catalisadores</u>	10
<u>2.4 – Preparação dos eletrodos para a célula a combustível</u>	13
<u>2.5 – Preparação da célula a combustível</u>	14
<u>2.6 – Preparação dos monocristais de Pt com baixos e altos índices de Miller</u>	16

Capítulo III	18
3. Resultados e discussão	18
<u>Parte 1 – Caracterização física</u>	18
<u>3.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</u>	18
<u>3.2 – Difração de raios-X</u>	20
3.2.1 – Catalisadores com baixo teor de estanho	20
3.2.2 – Catalisadores com alto teor de estanho	24
<u>3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão</u>	30
3.3.1 – Microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução	30
3.3.2 – Microscopia eletrônica de transmissão alta resolução	35
<u>Parte 2 – Caracterização eletroquímica</u>	38
<u>3.4 – Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt-Sn</u>	38
3.4.1 – Voltametria de varredura linear	38
3.4.2 – Eletro-oxidação de monóxido de carbono	41
3.4.3 – Absorção de raios-X (XAS)	43
3.4.4 – Célula a combustível unitária	53
3.4.5 – Célula a combustível com eletrodo de referência	57
3.4.6 – Operação da Célula a combustível desde baixas temperaturas	58
<u>3.5 – Catalisadores ternários</u>	60
3.5.1 – Catalisadores de PtSnRh	61
3.5.2 – Catalisadores de PtSnRu	63
Capítulo IV	65
4 – Monocristais de Pt	65
<u>4.1 – Eletro-oxidação de etanol sobre superfícies de Pt monocristalinas</u>	65
<u>4.2 – Eletro-oxidação de etanol sobre superfícies de Pt escalonadas</u>	70

Capítulo V	78
5 - Conclusões	78
Capítulo VI	80
6 – Perspectivas	80
Capítulo VII	82
7 - Referências Bibliográficas:	82
8 - Apêndices.....	89

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, abaixo em detalhe o conjunto eletrodo membrana.	15
Figura 3.1 . Difratoograma de raios-X dos materiais Pt-Sn preparados com diferentes teores de Sn.....	21
Figura 3.2 - Parâmetro de rede dos materiais de Pt-Sn preparados pelo ácido fórmico contendo diferentes razões atômicas de Pt e Sn.....	22
Figura 3.3 - Difratoogramas de raios-X dos materiais Pt_3Sn como preparados e submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C em atmosfera redutora.	24
Figura 3.4 – Difratoogramas de raios-X dos catalisadores de Pt_1Sn_1 preparados usando-se o método do ácido fórmico e submetido a tratamento térmico a 200 e 500 °C por uma hora em atmosfera de hidrogênio.	25
Figura 3.5 - Difratoogramas de raios-X dos catalisadores Pt-Sn submetidos a tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de hidrogênio.	26
Figura 3.6 – Difratoogramas de raios-X dos materiais PtSn preparados e submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C por uma hora em atmosfera de hidrogênio.	27
Figura 3.7 – Difratoogramas de raios-X obtidos durante o tratamento térmico da amostra Pt_3Sn . Tratamento em atmosfera de nitrogênio. Inserido: Região do pico (220) ampliada para ver melhor o comportamento das curvas com o aumento da temperatura.....	28
Figura 3.8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa resolução (200 kx) dos eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados em suporte de carbono.....	31
Figura 3.9 – Histogramas da frequência do tamanho médio de partícula dos catalisadores de Pt-Sn preparados em suporte de carbono.	32
Figura 3.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa resolução do material Pt_3Sn preparado e submetido a tratamentos térmicos a 200 e 500 °C em atmosfera redutora de H_2	33
Figura 3.11 – Histogramas dos materiais Pt_3Sn submetidos a tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 por 1 hora a A: 200 °C e B: 500 °C.....	34

Figura 3.12 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução dos materiais de Pt-Sn preparados utilizando-se o ácido fórmico.	36
Figura 3.13 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos materiais de Pt-Sn preparados utilizando-se o ácido fórmico e submetidos a tratamento térmico em atmosfera redutora de H ₂	37
Figura 3.14 – Voltametria de varredura linear dos materiais Pt-Sn preparados, eletrodos com 1mg Pt cm ⁻² , célula alimentada com etanol 1mol L ⁻¹ a 1 ml min ⁻¹ no ânodo e hidrogênio no cátodo. V = 10 mV/s, T ambiente.	39
Figura 3.15 - Voltametria de varredura linear dos materiais Pt-Sn preparados, eletrodos com 1mg Pt cm ⁻¹ , célula alimentada com etanol 1mol L ⁻¹ a 1 ml min ⁻¹ no ânodo e hidrogênio no cátodo. V = 10 mV/s temperatura da célula = T 90 °C.	40
Figura 3.16 – Curvas de oxidação de CO _{ads} . A) <i>stripping</i> de CO ads em 50 mV vs. ERH potencial varrido desde 100mV a 1000mV, v= 10 mV s ⁻¹ . b) área de CO obtida pela carga calculada da área abaixo do <i>stripping</i> de CO.	42
Figura 3.17 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Sn com diferentes razões atômicas de Pt e Sn, na borda L _{III} da Pt. E = 300 mV vs. ERH.	44
Figura 3.18 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Sn com diferentes razões atômicas de Pt e Sn, na borda L _{III} da Pt. E = 800 mV vs. ERH.	45
Figura 3.19 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt ₃ Sn e Pt ₃ Sn submetidos a tratamento térmico a 200 °C em atmosfera redutora de H ₂ , absorção próxima a borda L _{III} da Pt. E = 300 mV vs. ERH.	46
Figura 3.20 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt ₃ Sn e Pt ₃ Sn submetido a tratamento térmico a 200 °C em atmosfera redutora de H ₂ , absorção próxima a borda L _{III} da Pt. E = 300 e 900 mV vs. ERH.	47
Figura 3.21 – Absorção de raios-X na borda A :LII e B :LIII da platina. A , determinação de ΔA ₂ similar para ΔA ₃ . B borda LIII e ajuste do arco-tangente usado como linha de base para determinar área ΔA ₃	49
Figura 3.22 – Espectro EXAFS na borda LIII da Pt com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 mV vs. ERH.....	51
Figura 3.23 – Transformada de Fourier (k) das oscilações de EXAFS com o eletrodo polarizado em 300 mV vs. ERH.	52
Figura 3.24 – Curvas de densidade de corrente vs. Potencial da célula. Ânodo Pt-Sn com diferentes teores de Sn, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L ⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O ₂ puro. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm ⁻²	54
Figura 3.25 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula. Ânodo Pt ₃ Sn submetido ao tratamento térmico em atmosfera redutora de H ₂ em diferentes temperaturas, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L ⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O ₂ . Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm ⁻²	55

- Figura 3.26 – Esquema da célula a combustível com o eletrodo de referência reversível de hidrogênio. .57
- Figura 3.27 – Curvas de densidade de potencia vs. potencial da célula, potencial do eletrodo do ânodo, potencial do cátodo e potencial do ânodo calculado (equação 9). Célula a combustível a 90 °C, ânodo de Pt₃Sn E-TEK alimentado com solução de etanol 1 mol L⁻¹ e cátodo de Pt/C E-TEK, alimentado com 3 atm de O₂. Carga dos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². (A = Pt₃Sn E-TEK; B = Pt/C E-TEK).....58
- Figura 3.28 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula com a célula a combustível em **A:** 40 °C, **B:** 60 °C e **C:** 110 °C. Ânodo Pt₃Sn e Pt₃Sn submetido ao tratamento térmico a 200 e 500 °C e cátodo de Pt/C fornecido pela E-TEK. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm⁻². Ânodo alimentado com solução 1 mol L⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O₂.....59
- Figura 3.29 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula a combustível a 90 °C. Ânodo de PtSn, PtRh, PtSnRh e cátodo com Pt/C E-TEK. Carga de Pt nos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². célula alimentada com solução 1 mol L⁻¹ de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo.62
- Figura 3.30 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula a combustível a 90 °C. Ânodo de PtSn, PtRu, PtSnRu e cátodo com Pt/C E-TEK. Carga de Pt nos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². Célula alimentada com solução 1 mol L⁻¹ de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo.64
- Figura 4.1 – esquema da distribuição dos átomos de platina nos monocristais de baixo índices de Miller. A Pt(111), B Pt(110) e C Pt(100).....66
- Figura 4.2 – Voltametria cíclica das superfícies mono-orientadas de Pt (111), (110) e (100) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 50 mV /s.....67
- Figura 4.3 – Voltametria cíclica nas superfícies mono-orientadas de Pt (111), (110) e (100) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ em presença de 0,2 mol L⁻¹ de etanol. Velocidade de varredura de 50 mV /s. T ambiente.69
- Figura 4.4 – Esquema da distribuição dos átomos de platina nos monocristais de altos índices de Miller Pt [n(111)x(100)]. Pt (17 15 15), Pt (533) e C Pt(211).....71
- Figura 4.5 – Voltametria cíclica das superfícies bi-orientadas de Pt (211), Pt (533) e Pt (17 15 15) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 50 mV /s.....71
- Figura 4.6 – Voltametria cíclica das superfícies bi-orientadas de Pt (211), (533) e (17 15 15) em e ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e em presença de 0,2 mol L⁻¹ de etanol. Velocidade de varredura de 50 mV /s.....73
- Figura 4.7 – Superfície de Pt (17 15 15) e nanopartícula de Pt-Sn sintetizada utilizando-se o MAF, ambas apresentam terraços (111) e defeito cristalográfico de degrau.....74
- Figura 4.8 – Esquema das possíveis formas de adsorção do etanol (i, ii) e acetaldeído (iii) sobre superfícies de platina ou platina-estanho.76
- Figura 6.1 – Resultados obtidos com o DEMS acoplado a saída de reagente do ânodo da célula a combustível de etanol direto. A) variando-se a corrente da célula; B) dados tratados variando-se a temperatura e rastreando massas específicas dos reagentes.....81

Lista de tabelas

Tabela 1 – Razão atômica nominal dos catalisadores e razão atômica resultante obtida por EDX.....	19
Tabela 2 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos materiais de Pt-Sn preparados e os materiais comerciais fornecidos pela E-TEK.....	22
Tabela 3 – Quantidade de estanho não ligado a platina.....	23
Tabela 4 – Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletro-catalisadores de Pt-Sn submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C.....	27
Tabela 5 – Vacância da banda d da platina determinada pelo método de Mansour e pelo método de Shukla.....	49
Tabela 6 – Parâmetros ajustados na região de EXAFS.....	52

Lista de abreviações e símbolos

DEFC – Célula a combustível de etanol direto, sigla da expressão inglesa *direct ethanol fuel cell*.

MAF – Método de redução química de metais utilizando o Ácido Fórmico.

Pt-Sn – Catalisadores bimetálicos contendo platina e estanho

Pt₉Sn – Catalisador bimetálico contendo 9 átomos de Pt para 1 átomo de Sn.

Pt₄Sn – Catalisador bimetálico contendo 4 átomos de Pt para 1 átomo de Sn.

Pt₃Sn – Catalisador bimetálico contendo 3 átomos de Pt para 1 átomo de Sn.

Pt₂Sn – Catalisador bimetálico contendo 2 átomos de Pt para 1 átomo de Sn.

Pt₁Sn ou PtSn – Catalisador bimetálico contendo 1 átomos de Pt para 1 átomo de Sn.

PtSn₃ – Catalisador bimetálico contendo 1 átomo de Pt para 3 átomos de Sn.

TT – Tratamento térmico

PTFE – Politetrafluoretileno

MEA – Sigla do inglês “*Membrane Electrode Assembly*”

BET – Área superficial obtida por absorção de nitrogênio

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

EDX – Energia dispersiva de raios-X

DRX – Difração de raios-X

HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

XAS – Espectroscopia de absorção de raios-X

XANES – Absorção de raios-X próximo da borda de absorção

EXAFS – Sigla do inglês “*Extended X-ray Adsorption Fine Structure*”

Capítulo I

1 – Introdução

Neste capítulo será apresentada a motivação das pesquisas em energia alternativa, uma apresentação da célula a combustível e o etanol usado diretamente na célula a combustível de etanol direto.

1.1 – Energia

No Brasil predomina a geração de energia elétrica de fonte hidráulica, tendo em vista os recursos naturais disponíveis, sendo cerca de 90% da potência gerada de fontes hidrelétricas (CASTRO 2003)¹. Entretanto outras fontes de energia estão sendo desenvolvidas, como as usinas termoeletricas, devido ao fato de que o potencial hidroelétrico é finito e em algumas regiões do país chega a praticamente zero e muitas vezes o recuso hídrico encontra-se afastado dos centros de consumo (ZAMBON 2004)².

Em nível mundial o principal insumo para geração de energia é o petróleo contribuindo com 38% da energia gerada, em segundo lugar fica o carvão com 24,7% em terceiro o gás natural com 23,7%, depois energia nuclear com 6,6% e a hidrelétrica com 6,5% (RODRIGUES 2003)³. Entretanto, as fontes de energia alternativa tornam-se

necessárias e urgentes e várias razões justificam as pesquisas nesta área. Em termos ambientais há o problema do aquecimento global devido a emissão de gás carbônico (CO_2) para a atmosfera em grande quantidade principalmente pela queima de petróleo. A situação é agravada pela crescente demanda de energia que acompanha o crescimento da população mundial.

Neste sentido, o Brasil já possui um programa de desenvolvimento de energia alternativa, do Ministério de Ciência e Tecnologia, o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PROH2) iniciado em julho de 2002, onde o objetivo é criar condições para o desenvolvimento de uma tecnologia nacional em sistemas energéticos baseados em células a combustível visando a produção de energia elétrica limpa e eficiente; criar condições para o estabelecimento de uma indústria nacional para a produção de sistemas energéticos e incentivar a instalação destes sistemas energéticos baseados em células a combustível que incluam desde a produção de células, integradores de sistema e fornecedores de serviço e ainda incentivar a instalação de sistemas energéticos baseados em células a combustível visando, atingir 50 MW de capacidade num prazo de 10 anos.

1.2 – Células a combustível

Células a combustível são sistemas conversores de energia, que operam via eletroquímica, isto é, o combustível é oxidado no ânodo e o oxigênio, geralmente do ambiente é reduzido a água no cátodo (TICIANELLI 1989)⁴. A célula a combustível é composta de dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, e um eletrólito (condutor iônico).

Há vários tipos de células a combustível as quais são classificadas pelo tipo de eletrólito e a temperatura de operação (FUEL CELL HANDBOOK 2004)⁵. Neste trabalho utilizou-se uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) onde, como eletrólito é utilizado uma membrana de Nafion[®], fornecida pela Du-Pont. Este tipo de célula a combustível opera desde a temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C (PAGANIN 1997)⁶. Com essa versatilidade de temperatura este tipo de célula é o mais recomendável para sistemas móveis como veículos e sistemas portáteis (COLMATI 2005)⁷, (COLMATI 2007)⁸.

Isso incentiva a pesquisa na utilização do etanol como combustível neste sistema, uma vez que no Brasil, a produção e a distribuição do etanol estão bastante desenvolvidas. Além disso, a célula a combustível é um sistema bastante eficiente, devido a operação eletroquímica e não via combustão como nas máquinas térmicas. As células a combustível não ficam limitadas ao ciclo de Carnot podendo-se obter potências superiores a 50% em conversão de energia elétrica. Em co-geração este valor pode chegar até a aproximadamente 97% de eficiência (LARMINIE 2001)⁹.

Entretanto, as células a combustível ainda apresentam problemas para aplicação, a redução do oxigênio no cátodo possui uma cinética lenta o que gera perda de potência do sistema (SALGADO 2004)¹⁰. O eletrólito utilizado é uma membrana que tem a propriedade de trocar prótons, e atualmente o Nafion[®] é o que apresenta a melhor condução protônica (HAMANN 1998)¹¹. Entretanto a membrana de Nafion[®] é permeável ao combustível que atravessa do ânodo para o cátodo, onde é oxidado gerando um potencial misto neste eletrodo o que gera perda de desempenho (SONG 2005)¹². Ademais, no caso dos álcoois, a reação de oxidação do combustível não é eficiente, sendo que o combustível não é completamente oxidado a CO₂. Por exemplo,

quando se utiliza etanol como combustível, a oxidação completa gera 12 elétrons por molécula, mas o etanol é muitas vezes oxidado a acetaldeído e ácido acético o que gera de 2 a 4 elétrons por molécula de álcool o que corresponde em grandes perdas de corrente elétrica (VIGIER 2004)¹³.

Outros combustíveis podem ser utilizados na célula a combustível como o hidrogênio ou metanol. Para o metanol o problema é similar ao apresentado para o etanol sendo que os intermediários formados são o formaldeído e o ácido fórmico (IWASITA 2003)¹⁴ além do CO que fica adsorvido sobre a superfície do catalisador (LIZCANO-VALBUENA 2002)¹⁵. Para o hidrogênio o problema está no combustível que é obtido por reforma de hidrocarbonetos e possui um residual de CO que também fica adsorvido sobre o catalisador da célula a combustível e diminui sítios ativos para a reação acarretando numa perda de eficiência do sistema (SANTIAGO 2003)¹⁶. Um residual de 50 ppm de CO no hidrogênio causa uma perda de 50% de eficiência na célula a combustível (IGARASHI 2001)¹⁷. Ademais o hidrogênio é gasoso o que demanda um maior número de periféricos.

1.3 – Catalisadores

Os catalisadores utilizados na célula a combustível são compostos de nanopartículas de Pt ou ligas Pt-M, onde M é um metal de transição como Ru, Sn, Ni, Fe entre outros ancorados em um suporte condutor, geralmente pó de carbono de alta

área superficial. Outros suportes têm sido alvo de pesquisas como os nanotubos de carbono (CARMO 2003)¹⁸. Os catalisadores são preparados na forma de nanopartículas para se obter uma maior área superficial e assim uma pequena carga do metal nobre é utilizada, normalmente se utiliza desde 0,1 a 2 mg Pt cm⁻² (WENDT 2000)¹⁹. O segundo metal é para auxiliar a catálise na eletro-oxidação do combustível e assim o catalisador fica mais tolerante ao CO residual no H₂ obtido por reforma (SANTIAGO 2003)¹⁶, ou consegue oxidar o CO adsorvido formado como intermediário da reação de oxidação do metanol (LIZCANO-VALBUENA 2002)¹⁵.

Vários estudos de catalisadores têm sido realizados mostrando que o segundo metal normalmente não é genérico, ou seja, para cada reação um determinado metal deve ser ligado a Pt. Para o caso da oxidação de H₂ em presença do CO o catalisador que apresenta um melhor desempenho é o Pt-Mo (SANTIAGO 2003)¹⁶ já para a oxidação de CO formado como intermediário da reação de oxidação de metanol o melhor desempenho é observado com o Pt-Ru (LIZCANO-VALBUENA 2004)²⁰ mas o Sn também tem mostrado um desempenho satisfatório na eletro-oxidação de metanol (COLMATI 2005)²¹. No caso da redução de oxigênio, que acontece no cátodo, os metais mais utilizados com a platina são o Co, Ni e Fe. O Co é o metal que tem apresentado uma melhor estabilidade na liga e um melhor desempenho na reação de redução de oxigênio na presença de metanol e etanol (SALGADO 2004)¹⁰, e para a reação de oxidação de etanol o material Pt-Sn tem mostrado resultados interessantes (VIGIER 2004)²² como será apresentado ao longo deste trabalho.

Os materiais eletrocatalíticos são preparados por diversos métodos partindo de sais de íons dos metais que são reduzidos e ancorados no suporte de carbono.

1.4 – Etanol

O etanol é um combustível de baixa toxicidade produzido em larga escala no Brasil. O uso do etanol como combustível evita o desequilíbrio de gás carbônico na atmosfera uma vez que a produção do etanol é feita através da fermentação de cana de açúcar. Com o plantio da cana de açúcar a planta capta o CO_2 da atmosfera durante o processo de fotossíntese. Quando utilizado como combustível esse CO_2 volta à atmosfera assim o ciclo do carbono é pouco comprometido e diminui o efeito estufa do planeta.

Na célula a combustível a oxidação do etanol gera maior densidade de potência comparada com as máquinas térmicas, assim uma menor quantidade de álcool é utilizada para gerar uma mesma quantidade de energia e com isso menor quantidade de CO_2 são emitidos na atmosfera.

O problema da oxidação do etanol é que pode seguir diferentes mecanismos que geram intermediários bastante estáveis como o acetaldeído e o ácido acético, causando perdas de corrente e diminuindo a eficiência do sistema.

A eletro-oxidação do etanol sobre uma superfície, platina por exemplo, possui um mecanismo ainda não completamente elucidado. Entretanto, utilizando-se técnicas como espectroscopia de infravermelho *in situ* e espectrometria de massas acopladas a sistemas eletroquímicos, alguns intermediários desta reação têm sido detectados e dois principais mecanismos têm sido propostos e relatados na literatura (LAMY 2004)²³, segundo as equações (1) e (2).

onde $\text{C}_{(1)}$ são intermediários adsorvidos com um carbono, $\text{C}_{(2)}$ são intermediários adsorvidos com 2 carbonos. O mecanismo seguindo a equação (2) é muitas vezes chamado de oxidação direta uma vez que os intermediários não são estáveis, exceto o CO_{ads} .

Objetivos

O objetivo deste trabalho é preparar nanocatalisadores de Pt-Sn suportados em carbono de elevada área superficial com diferentes razões atômicas de Pt/Sn, caracterizar estes materiais através de técnicas físicas e eletroquímicas e avaliar o desempenho no ânodo de uma célula a combustível de etanol direto.

Estudar a eletro-oxidação de etanol sobre superfícies de monocristais de Pt com baixos e altos índices de Miller para verificar como a presença de defeitos cristalinos influenciam no mecanismo da oxidação do etanol.

Capítulo II

2. - Experimental

O trabalho experimental desenvolvido nesta pesquisa compreende várias etapas como preparação de catalisadores, tratamentos do catalisador e preparação de eletrodos. Neste capítulo é descrito como foram realizadas essas etapas e a forma como foram realizados os experimentos.

2.1 – Tratamento do suporte de Carbono

Como suporte do catalisador foi utilizado pó de carbono Vulcan XC-72R fornecido pela Cabot. Esse pó de carbono possui uma área BET aproximadamente de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DICKS 2006)²⁴, entretanto este material possui vários grupos funcionais alifáticos como CH, CH₂, CH₃ (WANG 2005)²⁵ que influenciam negativamente na eletrocatálise. O tratamento térmico remove essas impurezas e o catalisador apresenta um melhor desempenho. O tratamento foi realizado utilizando-se um forno tubular MAITEC com rampa de aquecimento programável através de controladores FLYEVER modelo FE30. O carbono foi colocado em cadinho de porcelana e introduzido em um

tubo de quartzo suprido por um fluxo constante de argônio e a temperatura foi elevada até 850 °C permanecendo durante 5h. (TICIANELLI 1992)²⁶.

2.2 – Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de Pt-Sn foram preparados por redução química de metais em solução. Foi preparada uma suspensão de carbono Vulcan XC-72R em solução 2 mol L⁻¹ de ácido fórmico e aquecida em banho térmico a 80 °C. A esta suspensão foram adicionadas as soluções de 0,25 mol L⁻¹ de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O) fornecido pela Aldrich e aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de estanho (SnCl₂) fornecido pela Merk. Após a adição dos sais precursores o catalisador foi filtrado e seco (PINHEIRO 2003)²⁷, (GONZALEZ 1997)²⁸. Para preparar catalisadores ternários foi adicionado os três sais precursores simultaneamente. Todos os catalisadores utilizados neste trabalho contem 20 % em massa de metal sobre o carbono.

Uma parte do material preparado foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂ por uma hora a 100, 200, 300, 400 e 500 °C utilizando um forno tubular MAITEC programável com um controlador de temperatura FLYEVER modelo FE30.

2.3 – Caracterização física dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios X (DRX), absorção de raios-X (XAS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

O experimento de EDX foi realizado utilizando-se um Microscópio de varredura Digital Scanning Microscope DSM 960 da Zeiss. Feixe de elétrons de 20 KeV. Micronanalizador Link analytical QX 2000. Detector de silício dopado com Lítio. Para esse experimento 1 mg do catalisador foi disperso em uma suspensão de 6 % de PTFE em massa e pastilhado, essa pastilha é colada com cola de prata sobre um porta amostra metálico e introduzido no microscópio eletrônico. Foram coletados dados em quatro pontos distintos da amostra e o resultado final corresponde a uma média destes pontos.

A difração de raios-X de alta intensidade foi realizada utilizando-se um difratometro Huber com passo em 2θ de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas na linha de luz D12-DRX1. Para esse experimento foram utilizados 5 mg do catalisador colocados em um suporte confeccionado em PTFE. Com os dados de difração de raios-X foram calculados o tamanho médio de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer (WEST 1984)²⁹ e o parâmetro de rede utilizando-se inicialmente a equação de Bragg (GIACOVAZZO 1992)³⁰ e posteriormente um refinamento da célula unitária (MASCARENHAS 1985)³¹, que é mais preciso, uma vez que neste método utiliza-se as posições de todos os picos do difratograma. Para esses cálculos utilizou-se o pico de difração referente a orientação (220) que aparece em $2\theta \approx 67^\circ$, porque nesta região não há interferência significativa do suporte de carbono.

A Espectroscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS utilizando-se um Microscópio

JEOL, JEM 330. Para essas análises o porta amostra utilizado foi uma grade de cobre de 300 mesh com 0,5 cm de diâmetro recoberta por um filme de carbono.

Para os experimentos de TEM foi preparada uma suspensão do catalisador em álcool isopropílico, agitada em sistema de ultra-som e com uma seringa foi colhida uma alíquota da amostra e depositada sobre a grade de cobre com o filme de carbono. Colocou-se a grade de cobre com a amostra no porta-amostra do microscópio e se realizaram os experimentos.

Com as imagens de TEM em baixa resolução foram preparados histogramas que mostram a freqüência que aparece um tamanho de partícula. O cálculo do tamanho médio de partículas foi realizado utilizando-se a equação 3.

$$T = \sum n_k d_k / n \quad (3)$$

Onde T é tamanho de partícula, n_k é a freqüência em que aparecem partículas com o tamanho d_k e n é o número total de partículas.

Os experimentos de Absorção de Raios-X (XAS) foram realizados *in situ* com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 e 900 mV vs. ERH. Os espectros foram analisados nas regiões de XANES e EXAFS. Para esses experimentos os eletrodos de trabalho foram preparados contendo 6 mg Pt cm⁻². O pó catalítico foi suspenso em uma solução de Nafion[®] e álcool isopropílico e posteriormente seco. Após seco o catalisador foi prensado sobre a camada difusora (ver abaixo) e utilizado para as análises de XAS. O contra eletrodo foi um eletrodo de Pt não suportado com uma área superior ao eletrodo de trabalho, no qual foi feita uma janela para a passagem livre do feixe de raios-X. Assim o feixe interage somente com o material do eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados nas bordas de absorção LIII e LII da platina (11564 eV e

13273 eV, respectivamente). Estes experimentos foram conduzidos na linha de Luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas.

2.4 – Preparação dos eletrodos para a célula a combustível

O eletrodo da célula a combustível é composto por duas camadas. Uma delas, a camada difusora composta de tecido de carbono, pó de carbono e politetrafluoretileno (PTFE). E uma segunda camada, a camada catalisadora, composta pelo catalisador e Nafion[®]. Para preparar a camada difusora foi preparada uma suspensão de pó de carbono e PTFE em água e distribuída sobre as duas faces do tecido de carbono de modo a obter uma carga de 3 mg de carbono cm⁻². A água é descartada permanecendo apenas o carbono e o PTFE. Posteriormente essa camada difusora é submetida a um tratamento térmico a 220 °C por 30 minutos e 330 °C por mais 30 minutos. A preparação da camada catalisadora seguiu a mesma metodologia, partindo-se de uma suspensão do catalisador e Nafion[®] em álcool isopropílico. Distribui-se essa suspensão em uma das faces da camada difusora previamente preparada, posteriormente esse eletrodo é secado a 80 °C em estufa por 60 minutos. Todos os eletrodos foram preparados com carga de 1 mg de Pt cm⁻².

Neste trabalho foram utilizados como ânodos os catalisadores de Pt-Sn contendo diferentes razões atômicas. Para comparação foi utilizado também o catalisador Pt₃Sn/C lot A1030721 comercial fornecido pela E-TEK e como cátodo foi utilizado sempre o material Pt/C fornecido pela E-TEK lot 0820623.

2.5 – Preparação da célula a combustível

O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo conhecido como MEA sigla do inglês “Membrane Electrode Assembly” foi preparado por prensagem a quente, aplicando-se 50 kPa a 125 °C por 2 minutos.

Uma vez prensado, o conjunto eletrodos/membrana foi montado em um sistema composto de placas de carbono com canais de distribuição dos reagentes. A área geométrica dos eletrodos utilizados era de 4,6 cm². Esse sistema é preso entre um par de placas de alumínio, nas quais são introduzidas resistências para controlar a temperatura do sistema. Um desenho esquemático é apresentado na Figura 2.1.

Para realizar os experimentos eletroquímicos a célula a combustível era alimentada com solução de 1 mol L⁻¹ de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo. Como cátodo foi utilizado sempre o material Pt/C E-TEK 20%. Alguns experimentos foram realizados alimentando o cátodo com H₂ e, nessa configuração este eletrodo funciona como eletrodo de referência e contra eletrodo ao mesmo tempo. Neste sistema foram realizados experimentos de oxidação de CO_{ads} e curvas de voltametria de varredura linear.

Alimentando-se a célula a combustível com solução de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo foram registradas curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula. Para registrar o potencial do ânodo e cátodo durante o funcionamento da célula a combustível foi adicionado um eletrodo de referência e assim neste caso foram registrados os potenciais do cátodo, ânodo e célula, como será melhor abordado no capítulo III.

Figura 2.1 – Esquema de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, abaixo em detalhe o conjunto eletrodo membrana.

As reações eletródicas acontecem na interface eletrodo-eletrólito, chamada de tripla fase reacional (GONZALEZ 2000)³². Por esse motivo o eletrodo deve ter uma estrutura porosa como mostra o detalhe na Figura 2.1. Neste sentido, para um melhor aproveitamento do eletrodo, a camada catalisadora deve estar mais homogênea possível (SILVA 1992)³³.

2.6 – Preparação dos monocristais de Pt com baixos e altos índices de Miller

Os eletrodos monocristalinos de Pt foram preparados seguindo o procedimento descrito por Clavilier (CLAVILIER 1986)³⁴. O método consiste em fundir um fio de platina em uma chama de propano e oxigênio até gerar uma gota que com o resfriamento lento forma-se uma esfera facetada com as orientações do monocristal de Pt. Essa esfera é colocada em um goniômetro através da reflexão de laser nas faces (111) e (100) é orientada. Uma vez orientada, os eixos do goniômetro são fixados e é realizado o polimento na face desejada.

Para os experimentos com os monocristais foi utilizada uma célula eletroquímica confeccionada em vidro Pirex contendo quatro aberturas na parte superior para entrada do eletrodo de trabalho, eletrodo de referencia, eletrodo auxiliar e borbulhador de gás.

Como eletrodo de referencia foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio, como eletrodo auxiliar foi usado um fio de platina.

Antes de entrar na célula eletroquímica o eletrodo era submetido a um tratamento em chama para limpar a superfície e diminuir defeitos superficiais. O eletrodo era resfriado em atmosfera de $H_2 + Ar$ e protegido por uma gota de água deionizada por um sistema Elga Purelab.

O eletrodo de trabalho era polarizado em 100 mV vs. ERH antes de entrar em contato com o eletrólito a fim de o eletrodo entrar na solução com o potencial controlado. Os experimentos foram realizados utilizando-se a configuração de menisco.

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica na ausência e presença de etanol no eletrólito.

Para a limpeza do sistema, a célula era imersa em solução de permanganato de potássio acidificada com ácido sulfúrico por 12h e após esse período era lavada com peróxido de hidrogênio e lavada com água fervente exaustivamente.

Capítulo III

3. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização física e eletroquímica dos materiais de Pt-Sn preparados e dos materiais Pt_3Sn e Pt fornecidos pela E-TEK. Este capítulo será subdividido em caracterização física e caracterização eletroquímica para uma melhor compreensão.

Parte 1 – Caracterização física

3.1 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDX) é uma técnica utilizada para identificar a composição elementar de uma amostra. A análise de EDX é integrada a um microscópio eletrônico de varredura. Durante o experimento a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, e elétrons são ejetados de camadas exteriores dos átomos da amostra. Com a vacância gerada os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e para isso liberam energia na forma de raios-X (EDX Analysis, 2007)³⁵.

A quantidade de energia liberada pelos elétrons quando vão de uma camada exterior para uma camada interior depende do nível de energia inicial e final, e como os átomos possuem estados específicos ele pode ser identificado. O resultado da análise de EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto. Cada um destes picos é único para cada átomo e correspondem a um único elemento. Quando o elemento presente está em maior quantidade o pico é mais intenso. A integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a porcentagem relativa do elemento presente.

A análise de EDX para os catalisadores de Pt-Sn preparados através de redução química de metais em solução, usando como agente redutor o ácido fórmico, resultou em razões atômicas próximas às razões nominais. Na Tabela 1 é apresentado o catalisador, a razão atômica nominal e a razão atômica resultante obtida por EDX. Para essas análises foram tomados 4 pontos distintos da amostra e o resultado final é uma média dos valores destes quatro pontos. Vale ressaltar que os valores não diferiam de um ponto a outro, indicando que a amostra possui uma distribuição homogênea dos metais. Isso mostra que o MAF é bastante eficiente para a redução de íons Pt e Sn, mesmo quando se preparam catalisadores com altos teores de estanho ao contrário de outros íons metálicos como é o caso do Ru (LIZCANO-VALBUENA 2002)³⁶, Ni (SANTOS 2003)³⁷, Co (SALGADO 2005)³⁸, W e Os (BORTHOLIN 2006)³⁹, com os quais não é possível obter mais de 20 a 25% destes metais junto com a platina.

Tabela 1 – Razão atômica nominal dos catalisadores e razão atômica resultante obtida por EDX

Catalisador	Relação atômica nominal	Relação atômica (EDX)
Pt ₉ Sn	90:10	88:12
Pt ₄ Sn	80:20	81:19
Pt ₃ Sn	75:25	77:23
Pt ₂ Sn	66:34	66:34
PtSn	50:50	56:44
PtSn ₃	25:75	21:78

Vários estudos têm sido realizados inserindo modificações ao método de preparação de catalisadores com o ácido fórmico com o objetivo de obter maiores teores do segundo metal (LIZCANO-VALBUENA 2003)⁴⁰, (SANTOS 2006)⁴¹.

3.2 – Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica importante porque pode ser usada para encontrar as posições relativas dos átomos em um sólido, o que contribui para o entendimento geral da estrutura e as propriedades físicas e químicas (MAHAN 1995)⁴². Os padrões de difração são produzidos sempre que a luz atravessa, ou é refletida por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bem evidente o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual a distância na qual se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino. As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda dos raios-X e assim o raio-X é a radiação mais adequada para este propósito.

Foram realizados experimentos de difração de raios-X dos catalisadores de Pt-Sn preparados e dos comerciais. Para efeitos didáticos a análise destes dados será dividida entre os catalisadores com baixo e alto teor de estanho.

3.2.1 – Catalisadores com baixo teor de estanho

As Figuras 3.1 e 3.3 mostram os difratogramas de raios-X obtidos para os catalisadores Pt-Sn preparados e para os materiais Pt₃Sn e Pt comerciais fornecidos

pela E-TEK. A Figura 3.1 mostra os difratogramas para os materiais como preparados e a Figura 3.3 mostra os difratogramas para os materiais submetidos a tratamento térmico em atmosfera de H_2 a 200 e 500 °C.

Observa-se que os difratogramas apresentam picos característicos de estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina pura.

Figura 3.1 . Difratograma de raios-X dos materiais Pt-Sn preparados com diferentes teores de Sn.

Nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 3.1 observa-se que há um deslocamento dos picos de difração para valores de 2θ menores com o aumento do teor de Sn nos catalisadores de Pt-Sn. Isto é devido a que Pt e Sn formam soluções sólidas (KUZNETSOV 1986)⁴³. Entretanto, os picos deslocados do Pt₃Sn não chegam a mesma posição dos do material comercial Pt₃Sn E-TEK. Isso é devido ao fato que nem no Pt₃Sn preparado todo o Sn contido no catalisador está inserido na rede cristalina da

platina, e parte deste estanho está na forma de óxidos. Na tabela 2 são apresentados os parâmetro de rede e o tamanho médio de cristalito dos catalisadores de Pt-Sn.

Tabela 2 – Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos materiais de Pt-Sn preparado e os materiais comerciais fornecido pela E-TEK.

Catalisador	Parâmetro de rede /nm	Tamanho médio de cristalito / nm
Pt ₉ Sn	0,39431	3,31
Pt ₄ Sn	0,33240	3,53
Pt ₃ Sn	0,39590	3,50
Pt ₂ Sn	0,39606	3,57
PtSn	0,40180	3,32
PtSn ₃	**	**
Pt-Sn E-TEK	0,40015	3,80
Pt E-TEK	0,39075	3,00

** não determinado – O difratograma não apresenta picos com resolução suficiente para determinar esses parâmetros.

Fazendo-se um gráfico de Sn contido no catalisador vs. o parâmetro de rede do material observa-se uma relação linear, como mostra a Figura 3.2. O mesmo comportamento foi observado (ZHOU 2003)⁴⁴ em catalisadores de Pt-Sn preparados utilizando um outro método e variando o teor de Sn desde 10 a 50% em átomos.

Figura 3.2 - Parâmetro de rede dos materiais de Pt-Sn preparados pelo ácido fórmico contendo diferentes razões atômicas de Pt e Sn.

Com isso, admitindo-se que para os materiais Pt-Sn se cumpre a lei de Vegard pode-se calcular o grau de liga destes materiais e ainda determinar a quantidade de Sn não ligado à Pt. Os valores são apresentados na Tabela 3.

A equação usada para calcular o grau de liga é

$$x = [(a - a_0) / (a_s - a_0)] x_s \quad (4)$$

onde a é o parâmetro de rede da amostra, a_0 é o parâmetro de rede da platina e a_s é o parâmetro de rede da liga Pt₃Sn E-TEK (assumindo 100% de liga) e x_s é a fração de Sn na amostra.

Tabela 3 – Quantidade de estanho não ligado a platina.

Material	Estanho não ligado / %
Pt ₃ Sn	9,2
Pt ₂ Sn	15,9

A Figura 3.3 mostra os difratogramas de raios-X do material Pt₃Sn como preparado e deste material submetido a tratamento térmico a 200 e 500 °C em atmosfera de H₂ por 1h. Nota-se, que para o material tratado a 200 °C há um deslocamento dos picos de difração em relação ao difratograma do material sem o tratamento térmico. Esse deslocamento sugere uma maior inserção de átomos de Sn na rede cristalina da Pt, aumentando o grau de liga deste material. Já quando o material é submetido a tratamento térmico a 500 °C observam-se picos mais agudos, o que indica que houve aglomeração das nanopartículas, o que foi comprovado por microscopia eletrônica de transmissão como será apresentado adiante. Também no difratograma do material submetido ao tratamento térmico a 500 °C observam-se o

aparecimento de outros picos característicos de outras fases intermetálicas tais como Pt_3Sn , PtSn entre outras, (COLMATI 2007)⁴⁵.

Figura 3.3 - Difrátogramas de raios-X dos materiais Pt_3Sn como preparados e submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C em atmosfera redutora.

Note-se que os catalisadores de Pt_3Sn submetidos a tratamento térmico acima da temperatura de fusão do Sn (veja no apêndice II) apresentaram picos referentes a outra fase, diferente da fcc (apêndice I), e com a formação destas fases o desempenho eletroquímico para a reação de eletro-oxidação de etanol diminui como será melhor discutido mais adiante.

3.2.2 – Catalisadores com alto teor de estanho

Para catalisadores com alto teor de Sn observa-se que aparecem as fases Pt_3Sn , PtSn e picos de difração da estrutura hcp característica do Sn. No apêndice I

são apresentados os respectivos padrões de difração. A fase Pt_3Sn_1 é a composição ideal do mineral rustenburgite e estável desde temperaturas ambientes até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já a fase Pt_1Sn_1 comum no mineral stanniferous, não é muito estável em baixas temperaturas e co-existe com a fase Pt_3Sn_1 (SHELTON 1981)⁴⁶. Existem outras fases como Pt_2Sn_3 e $PtSn_4$ e Pt_1Sn_1 que são observadas em elevadas relações Sn/Pt (RADMILOVIC 2005)⁴⁷. Quando o catalisador de PtSn é submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora já é possível observar mudanças no difratograma de raio-X como apresentado na Figura 3.4. Os picos tornam-se mais estreitos e mais intensos devido a uma aglomeração das partículas.

Figura 3.4 – Difrátogramas de raios-X dos catalisadores de Pt_1Sn_1 preparados usando-se o método do ácido fórmico e submetido a tratamento térmico a 200 e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora em atmosfera de hidrogênio.

A Figura 3.4 mostra os difratogramas de Pt_1Sn_1 onde nota-se que o difratograma referente ao material sem tratamento térmico apresenta características de uma estrutura fcc. Entretanto, com o tratamento em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, já se nota o aparecimento das intermetálicas de Pt-Sn ($2\theta = 23^{\circ}$) e fases hcp ($2\theta = 30^{\circ}$) (apêndice I). Já com o

tratamento em 500 °C observa-se o aumento do tamanho do cristalito similar ao discutido anteriormente para o caso do Pt_3Sn e o aparecimento de fases características de alto teor de estanho.

A Figura 3.5 é mostra que quando o catalisador contém mais Sn do que Pt e é submetido ao tratamento térmico em 500 °C aparentemente não modifica mais a estrutura cristalina do catalisador mas alguns picos possuem intensidades relativas diferenciadas. No caso de Pt_3Sn mesmo contendo menos Sn do que Pt observa-se picos característicos da fases intermetálicas e face hcp mas no caso deste material prevalece a estrutura fcc.

A Figura 3.5 mostra os difratogramas dos catalisadores de Pt-Sn com baixo e alto teor de Sn tratados termicamente em 500 °C.

Figura 3.5 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores Pt-Sn submetidos a tratamento térmico a 500 °C em atmosfera de hidrogênio.

Os materiais com alto teor de Sn não submetidos ao tratamento térmico apresentam uma baixa cristalinidade, o que pode ser observado no difratograma do

material PtSn_3 mostrado na Figura 3.6. Quando o tratamento é realizado a 200 °C (abaixo do ponto de fusão do estanho, anexo I) observa-se que o material começa a tornar-se um pouco mais cristalino, mas ainda não se observam picos significativos no difratograma deste material (Figura 3.6). Diferente do material PtSn mostrado na Figura 3.4, quando o tratamento térmico é feito em 500 °C, aumentam os picos característicos da face fcc e ainda surge o aparecimento dos picos das fases Pt_3Sn e PtSn .

Figura 3.6 – Difratogramas de raios-X dos materiais PtSn preparados e submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C por uma hora em atmosfera de hidrogênio.

Tabela 4 – Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletro-catalisadores de Pt-Sn submetidos a tratamento térmico a 200 e 500 °C.

Catalisador	Parâmetro de rede / nm	Tamanho médio de cristalito / nm
<i>Tratados a 200 °C</i>		
Pt_3Sn TT 200 °C	0,39896	5,0
PtSn TT 200 °C	0,39928	5,7
PtSn_3 TT 200 °C	-	-
<i>Tratados a 500 °C</i>		
Pt_3Sn TT 500 °C	0,4012	32,9
PtSn TT 500 °C	0,4012	36,6
PtSn_3 TT 500 °C	-	-

Um experimento de difração de raios-X com o material submetido a tratamento térmico, durante o experimento, de difração foi realizado na linha de luz D10B-XPD do LNLS. Neste experimento o material estava em um forno com atmosfera de nitrogênio. Não foi possível utilizar atmosfera de hidrogênio por questões de segurança. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 3.7 Neste caso foram coletados difratogramas de raios-X desde a temperatura ambiente até 500 °C com aumento de temperatura de 50 em 50 °C. Observa-se que o aumento do tamanho de cristalito começa principalmente a partir de 250 °C, mas a formação de liga (deslocamento do pico) já se inicia a partir de 200 °C.

Figura 3.7 – Difratogramas de raios-X obtidos durante o tratamento térmico da amostra Pt_3Sn . Tratamento em atmosfera de nitrogênio. Inserido: Região do pico (220) ampliada para ver melhor o comportamento das curvas com o aumento da temperatura.

Neste caso não se observa um deslocamento significativo dos picos de difração e nem o aparecimento da segunda fase, provavelmente, porque o tempo de exposição da amostra na temperatura indicada foi curto (aproximadamente 30 min), enquanto que o tratamento realizado anteriormente foi de uma hora e a atmosfera inerte, neste caso não contribui para a redução de estanho presente na forma de óxidos, diferente de quando o tratamento foi realizado em atmosfera redutora de H_2 . Os picos marcados com * na Figura 3.7 são característicos de SnO_2 (ZHANG 2004)⁴⁸, (KANG 2007)⁴⁹ conhecido como cassiterita. Neste trabalho foi possível realizar esse tipo de experimento porque o método de preparação do catalisador (MAF) não requer um tratamento térmico como etapa do processo. Já outros métodos utilizado por outros autores passam por tratamentos a 300 °C (BOUCHER 2003)⁵⁰ o que já leva o material a um grau de liga considerável. O tamanho de partícula fica da ordem de 3 a 4 nm. Realizando o tratamento térmico a 200 °C do material PtSn em diferentes atmosferas (JIANG 2004)⁵¹ foi observado um melhor desempenho na célula a combustível de etanol direto quando o material Pt_3Sn é tratado em atmosfera de oxigênio. Entretanto, o desempenho obtido na célula a combustível está próximo ao obtido, utilizando-se o catalisador tratado em atmosfera de H_2 , mas ambos os tratamentos levaram a uma perda de eficiência do catalisador comparado com o material sem ter sido submetido a tratamentos térmicos. Neste caso durante a preparação do catalisador o sistema reacional foi mantido em 130 °C.

3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia eletrônica é uma técnica de imagem, onde um feixe de elétrons é transmitido através da amostra e forma uma imagem que é detectada em uma tela fluorescente, ou em um filme fotográfico ou em um detector como uma câmera CCD. A Microscopia eletrônica de transmissão possui uma vasta aplicação, no caso a técnica permite visualizar a distribuição e formato das partículas no suporte de carbono, em alta resolução pode-se verificar defeitos cristalinos, orientação, faces e forma das nanopartículas.

3.3.1 – Microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução

Foram realizadas microscopias eletrônicas de transmissão em baixa e alta resoluções. Em baixa resolução (200 kx) foi possível observar que as partículas metálicas possuem uma distribuição homogênea sobre o substrato de carbono, observou-se também que as partículas não apresentam aglomerados. A Figura 3.8 apresenta algumas imagens obtidas no microscópio em baixa resolução. Com as imagens de microscopia eletrônica em baixa resolução foi possível levantar histogramas da frequência do tamanho das partículas em cada uma das amostras.

Pt₉Sn

Pt₄Sn

Pt₃Sn

Pt₂Sn

PtSn

Pt₃Sn E-TEK

Figura 3.8 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa resolução (200 kx) dos eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados em suporte de carbono.

A Figura 3.9 apresenta os histogramas obtidos a partir das imagens de transmissão em baixa resolução.

Figura 3.9 – Histogramas da frequência do tamanho médio de partícula dos catalisadores de Pt-Sn preparados em suporte de carbono.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução dos materiais de Pt_3Sn submetidos a tratamentos térmicos a 200 e 500 °C são mostradas na Figura 3.10. As imagens estão de acordo com os resultados de difração de raios-X que mostraram que o tamanho médio de partículas aumenta pouco quando o tratamento térmico é realizado a 200 °C. Mas quando o tratamento é realizado a 500 °C há presença de partículas pequenas no material, ocorrendo também a aglomeração de partículas formando algumas com tamanho elevado como mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa resolução do material Pt_3Sn preparado e submetido a tratamentos térmicos a 200 e 500 °C em atmosfera redutora de H_2 .

Levantando-se o histograma dos materiais Pt_3Sn submetidos ao tratamento térmico, nota-se que o tratamento realizado a 500 °C promove a aglutinação das nanopartículas, o que diminui área efetiva do catalisador e leva a uma diminuição de eficiência no sistema eletroquímico como será apresentado na seção 3.4.4. Os histogramas dos materiais de Pt_3Sn submetidos ao tratamento térmico são mostrados na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Histogramas dos materiais Pt₃Sn submetidos a tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂ por 1 hora a A: 200 °C e B: 500 °C.

Nas Figuras 3.9 e 3.11 aparece uma curva que é um ajuste gaussiano das colunas de frequência de aparecimento dos tamanhos de partículas no catalisador. Esse ajuste gaussiano mostra um valor (pico) que é a média do tamanho das partículas do catalisador em estudo. Assim, mesmo para o material Pt₃Sn TT 500 °C no qual partículas bastante grandes (cerca de 80 nm) o pico do ajuste gaussiano aparece em aproximadamente 12 nm o que diz que o tamanho médio de partículas deste catalisador é de 12 nm e não de 36,6 nm como determinado por DRX. Isso acontece porque o DRX determina o tamanho de cristalito e não o tamanho de partícula, o tamanho médio de partícula e tamanho médio de cristalito são similares apenas quando as partículas são da ordem de poucos nanômetros (1 a 5 nm). Além disso, nota-se que o ajuste gaussiano é mais adequado à distribuição dos materiais não submetidos ao tratamento térmico. Já quando o material é submetido ao tratamento térmico o ajuste não corresponde a distribuição do histograma e no caso do material submetido ao tratamento a 500 °C o pico do ajuste é menos intenso que a frequência de partículas, o

que mostra que há partículas de maior tamanho devido a aglomeração neste material (Boucher et al., 2005)⁵².

3.3.2 – Microscopia eletrônica de transmissão alta resolução

Com o microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução é possível observar que as partículas metálicas são facetadas e ainda pode-se ver a orientação da face exposta. Para a maioria dos materiais de Pt e Pt-Sn observa-se uma orientação (111), mas há outras orientações expostas como mostrado na Figura 3.12. Para o material Pt₃Sn tratado termicamente a 500 °C. Por difração de raios-X observa-se que o material com alto teor de Sn e submetido a tratamento térmico a 200 °C já apresenta outras fases diferentes da cúbica de face centrada da Pt.

Figura 3.12 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução dos materiais de Pt-Sn preparados utilizando-se o ácido fórmico.

Figura 3.13 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos materiais de Pt-Sn preparados utilizando-se o ácido fórmico e submetidos a tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 .

Na imagem (1') do material Pt_3Sn submetido ao tratamento térmico a 500 °C (Figura 3.13) nota-se que há um defeito de linha na superfície da partícula, além disso pode-se notar que a orientação desta superfície não é típica (111), uma vez que os átomos não formam um hexágono mas sim um retângulo, podendo ser uma orientação típica (100). Porém há no mesmo material partículas com orientação (111) como é mostrado na imagem (2'), e é possível ainda ver que esta partícula possui ainda um formato cubo-octaédrico. O efeito de diferentes orientações e defeitos cristalinos será bastante abordado no Capítulo 4 que trata da eletro-oxidação de etanol sobre

monocristais de Pt. Neste momento o interessante é notar que, ao preparar nanopartículas que são utilizadas como eletro-catalisadores em sistemas aplicados ocorrem defeitos cristalinos na superfície e também há diferentes orientações expostas o que modifica a reatividade do catalisador. Entretanto não há como controlar a formação destes defeitos e tampouco a orientação das nanopartículas.

Parte 2 – Caracterização eletroquímica

Esta parte do capítulo III trata de caracterização eletroquímica dos catalisadores preparados e do catalisador E-TEK.

3.4 – Caracterização eletroquímica dos catalisadores de Pt-Sn

3.4.1 – Voltametria de varredura linear

Para avaliar eletroquimicamente os catalisadores, curvas de voltametria de varredura linear foram realizadas com a célula a combustível alimentada com solução de etanol no ânodo e com hidrogênio no cátodo. Com esse sistema o ânodo opera como eletrodo de trabalho e o cátodo opera como eletrodo de referência reversível de hidrogênio e como eletrodo auxiliar ao mesmo tempo (HOGARTH 2002)⁵³. Este sistema já foi utilizado neste laboratório (LIZCANO-VALBUENA 2002)³⁶ para estudos de oxidação da metanol e CO_{ads}. O eletrodo de trabalho foi submetido a varredura de potenciais desde 100 a 800 mV a 10mV s⁻¹ a fim de verificar o potencial de início da oxidação do álcool nos diferentes materiais preparados, comparando os materiais de Pt-Sn e Pt-Ru (ZHOU 2005)⁵⁴, para a eletro-oxidação de etanol. Foi observado que o

Pt-Sn é mais ativo para a reação de oxidação de etanol que tem início em aproximadamente 100 mV vs. ERH enquanto que no Pt-Ru a reação tem início apenas em 300 mV vs. ERH mantendo a célula em 90 °C. Esses experimentos foram realizados em várias temperaturas (desde 40 a 100 °C). Na Figura 3.14 é apresentada uma comparação entre os eletrodos de PtSn como preparados realizado em temperatura ambiente.

Figura 3.14 – Voltametria de varredura linear dos materiais Pt-Sn preparados, eletrodos com 1mg Pt cm⁻², célula alimentada com etanol 1mol L⁻¹ a 1 ml min⁻¹ no ânodo e hidrogênio no cátodo. V = 10 mV/s, T ambiente.

As curvas de voltametria linear (Figura 3.14) mostram que nos catalisadores de PtSn com maiores teores de estanho (Pt:Sn 2:1 e 3:1) a eletro-oxidação de etanol se inicia em potenciais bastante baixos, aproximadamente 250 mV vs. ERH, enquanto que no catalisador de Pt a eletro-oxidação de etanol se inicia apenas em 550 mV vs. ERH. O catalisador de Pt₃Sn E-TEK apresenta um comportamento similar ao catalisador Pt₉Sn preparado neste laboratório, o que pode ser devido ao fato que o material Pt₃Sn

E-TEK apresenta um maior grau de liga, há poucos óxidos na superfície do catalisador e os intermediários da reação permanecem adsorvidos na superfície do eletrodo.

Muitas vezes não é possível extrapolar resultados obtidos em experimentos fundamentais diretamente para sistemas práticos, devido à diferença do ambiente químico no qual está sendo realizado o experimento. Isso porque geralmente um catalisador se mostra eficiente para uma reação em um sistema fundamental, mas quando utilizado em um sistema prático o material apresenta um desempenho bastante aquém do esperado (COLMATI 2002)⁵⁵. Principalmente o material de Pt_3Sn que se mostra bastante dependente da temperatura de operação (COLMATI 2006)⁵⁶. Neste caso o material Pt-Sn tem um desempenho inferior ao Pt-Ru em temperatura ambiente, mas em altas temperaturas ($\sim 90^\circ\text{C}$) observa-se o inverso (COLMATI 2006)⁵⁶. Neste sentido, foram realizadas curvas de voltametria de varredura linear a 90°C que é a temperatura de operação da célula a combustível de etanol direto com alguns dos materiais de Pt-Sn preparados neste laboratório.

Figura 3.15 - Voltametria de varredura linear dos materiais Pt-Sn preparados, eletrodos com 1 mg Pt cm^{-1} , célula alimentada com etanol 1 mol L^{-1} a 1 ml min^{-1} no ânodo e hidrogênio no cátodo. $V = 10\text{ mV/s}$ temperatura da célula = $T\ 90^\circ\text{C}$.

O experimento de voltametria de varredura linear realizado na mesma temperatura de operação da célula a combustível apresentou um melhor desempenho para o catalisador contendo a razão 1:1 dos metais de Pt-Sn, provavelmente devido ao elevado grau de liga deste material e ainda a presença de óxidos de Sn.

3.4.2 – Eletro-oxidação de monóxido de carbono

A eletro-oxidação de monóxido de carbono é muitas vezes utilizada para determinar a área ativa dos catalisadores compostos de ligas binárias, porque em catalisadores binários não é muito recomendado utilizar a carga de oxidação de hidrogênio devido à formação de óxidos superficiais no segundo metal. Neste caso, faz-se um *stripping* de CO. Mantendo-se a célula polarizada com o eletrodo do ânodo em 100 mV vs. ERH alimenta-se o compartimento anódico da célula a combustível com CO por 20 min e posteriormente com N₂ por 40 min para remover o CO do compartimento anódico, permanecendo apenas o CO adsorvido no catalisador. O potencial é varrido desde 50 a 800 mV vs. ERH a uma velocidade de 10 mV s⁻¹ e registra-se o pico de oxidação de CO. Com a carga obtida pela integração da área abaixo do pico de oxidação de CO_{ads} obtém-se a área eletroquimicamente ativa do catalisador. Para este experimento o cátodo é alimentado com H₂ e opera simultaneamente como eletrodo de referência e contra eletrodo.

Na Figura 3.16 é mostrado o resultado do *stripping* de CO. Para os catalisadores de Pt-Sn. Observou-se um comportamento interessante, quanto maior o teor de Sn no catalisador uma menor a área de CO_{ads} foi encontrada.

Figura 3.16 – Curvas de oxidação de CO_{ads}. A) *stripping* de CO ads em 50 mV vs. ERH potencial varrido desde 100mV a 1000mV, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. b) área de CO obtida pela carga calculada da area abaixo do *stripping* de CO.

Neste caso, a área de CO_{ads} está diminuindo com o aumento do Sn no catalisador. Em todos os eletrodos foi mantida a carga de Pt de 1 mg Pt cm^{-2} , portando essa diferença na área de CO é devida a modificações que o Sn produz na atividade. Como o Sn doa densidade eletrônica para a platina como será abordado mais adiante em experimentos de absorção de raios-X, a platina começa a doar elétrons para o CO adsorvido e com isso preenche os orbitais anti-ligantes da molécula e enfraquece a adsorção, além disso o CO não se adsorve sobre o Sn e com aumento do teor de Sn no catalisador aumenta o teor de Sn na superfície e diminui a carga de CO_{ads} (CIAPINA 2006)⁵⁷. Ainda, como não é todo o estanho que forma liga e parte está na forma de óxidos, estes podem fornecer oxigênio ao CO e assim oxidá-lo a CO₂, tornando livres

os sítios ativos de Pt. Resultados similares foram relatados na literatura por outros autores (CRABB 2000)⁵⁸, (ARENZ 2005)⁵⁹.

3.4.3 – Absorção de raios-X (XAS)

Experimentos de absorção de raios-X são ideais porque podem ser realizados *in situ* em sistemas eletroquímicos. Com esta técnica é possível obter informações químicas e estruturais. A absorção de raios-X é específica de cada elemento, assim é possível estudar um elemento em um composto, por exemplo, em uma liga. Em eletrocatalise a grande vantagem da técnica de absorção de raios-X é poder estudar o estado d da platina (McBREEN 1999)⁶⁰.

A caracterização eletrônica e estrutural dos átomos de Pt em todos os materiais electrocatalisadores foram realizadas por XAS *in situ* (*X-ray Absorption Spectroscopy*) nas regiões XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Adsorption Fine Structure*) (KONINGSBERGER 1988)⁶¹. Os experimentos foram realizados na borda L III da Pt em 11564 eV onde ocorre a transição $2p_{3/2} - 5d$ na forma de um pico de absorção, chamado linha branca, localizado no intervalo entre 5 eV antes da borda a 5 eV após a borda. A magnitude do pico está relacionada diretamente com a ocupação do estado eletrônico 5d da platina, e quanto maior a magnitude da linha branca maior é a vacância do estado 5d.

Os experimentos de absorção de raios-X têm a finalidade de avaliar a vacância de elétrons na banda de valência dos metais. Neste trabalho foi estudada a vacância na banda d da Pt uma vez que os experimentos de absorção de raios-X foram realizados nas bordas L_{III} (11 564 eV) e L_{II} (13 273 eV) da platina que era a energia que o Laboratório Nacional de Luz Sincrotron podia oferecer. Para a borda K do Sn

(29 200 eV) a energia é muito alta para o anel de armazenamento e a borda L_{III} do Sn (3 929 eV) era muito baixa e está no limite da linha de luz experimental (XAFS1).

Os experimentos de absorção de raios-X foram realizados em uma célula eletroquímica preparada com aberturas especiais para a passagem do feixe de raios-X de modo que o feixe interage apenas com o eletrodo de trabalho (McBREEN 1995)⁶². Para esses experimentos o eletrodo de trabalho foi polarizado a 300 mV vs. ERH e em 800 mV vs. ERH para maximizar os efeitos de esvaziamento da banda d da Pt. (o potencial do eletrodo anódico da célula a combustível alimentada com etanol direto opera nesta faixa de potenciais como será mostrado na seção 3.4.4).

Figura 3.17 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Sn com diferentes razões atômicas de Pt e Sn, na borda L_{III} da Pt. E = 300 mV vs. ERH.

Figura 3.18 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt-Sn com diferentes razões atômicas de Pt e Sn, na borda L_{III} da Pt. $E = 800$ mV vs. ERH.

A Figura 3.17 mostra as curvas de absorção de raios-X na borda L_{III} da Pt para os catalisadores de Pt-Sn preparados e para comparação utilizou-se o catalisador de Pt comercial fornecido pela E-TEK. Como padrão foi utilizado uma folha de platina metálica *ex-situ*. Neste experimento o eletrodo de trabalho estava polarizado em 300 mV vs. ERH e nota-se que a intensidade da linha branca é muito similar entre todos os materiais, devido ao fato que neste potencial, final da região de absorção/dessorção de hidrogênio sobre a platina e início da dupla camada elétrica, não está sendo removida qualquer densidade de elétrons da banda d da Pt. Por esse motivo também as intensidade são similares ao padrão metálico *ex-situ*. Por outro lado, o material Pt-Sn na região de hidrogênio pode apresentar um aumento na intensidade da linha branca, devido à adsorção do próprio hidrogênio sobre a platina (MUKERJEE 1999)⁶³. Já quando o eletrodo é polarizado em 800 mV vs. ERH (Figura 3.18), observa-se que a intensidade da linha branca correspondente ao material de Pt possui o maior valor, isso

porque neste potencial já se está adsorvendo grupos OH na superfície do eletrodo e o oxigênio é um forte captor de elétrons, o que aumenta a vacância da banda d da Pt. Nos materiais contendo estanho a intensidade não é acrescida tanto quanto na platina pura porque o estanho doa densidade de elétrons para a platina e assim diminui a vacância na banda d da Pt, resultando em uma menor intensidade da linha branca.

Quando o material de Pt_3Sn é submetido ao tratamento térmico em atmosfera redutora a intensidade da linha branca não aumenta tanto como os materiais que não foram submetidos ao tratamento térmico, como apresentado na Figura 3.19. Neste caso o eletrodo de trabalho está polarizado em 300 mV vs. ERH e observa-se que o material submetido ao tratamento térmico possui uma menor intensidade da linha branca devido a uma maior formação de liga como discutido anteriormente na seção de difração de raios-X. Assim o Sn ligado a Pt doa densidade de elétrons para a platina resultando em uma menor vacância na banda d da Pt.

Figura 3.19 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt_3Sn e Pt_3Sn submetidos a tratamento térmico a 200 °C em atmosfera redutora de H_2 , absorção próxima a borda L_{III} da Pt. E = 300 mV vs. ERH.

Figura 3.20 – Espectroscopia de absorção de raios-X dos catalisadores de Pt_3Sn e Pt_3Sn submetido a tratamento térmico a 200 °C em atmosfera redutora de H_2 , absorção próxima a borda L_{III} da Pt. E = 300 e 900 mV vs. ERH.

Mesmo quando o potencial do eletrodo de trabalho é elevado a 900 mV vs. ERH como mostrado na Figura 3.20 a intensidade da linha branca do material submetido ao tratamento térmico aumenta muito pouco em comparação ao material que não foi submetido ao tratamento térmico.

Existe uma forma de quantificar a vacância da banda d da Pt, integrando-se a área da intensidade da linha branca das bordas L_{III} e L_{II} e aplicando-se a equação 5 pode-se obter o valor da vacância da banda 5 d da platina (MANSOUR 1984)⁶⁴ de forma bastante precisa.

$$fd = (\Delta A_3 + 1.11 \Delta A_2) / (A_{3r} + 1.11 A_{2r}) \quad (5)$$

onde fd é a ocupação relativa da banda d, ΔA_3 é a diferença entre as áreas abaixo da linha branca da borda de absorção L_{III} da amostra e do metal referência, ΔA_2 é a

diferença entre as áreas abaixo da linha branca da borda de absorção L_{II} da amostra e do metal referência, A_{2r} e A_{3r} são as áreas da integração da linha branca do referencial nas bordas L_{II} e L_{III} respectivamente. Neste caso quanto menor o valor de f_d maior é a ocupação da banda d.

Uma outra forma de realizar esse cálculo, quando não há possibilidade de obter o espectro de absorção de raios-X na borda L_{II} é utilizar como recurso uma função arco-tangente (SCHUKLA 2004)⁶⁵ que resulta em uma aproximação bastante significativa (SOUSA 2007)⁶⁶, não resultando em um valor preciso da vacância da banda d da platina, mas indicando a tendência dos materiais em estudo.

Utilizando-se o material de Pt_2Sn preparado no laboratório utilizando-se o MAF e o catalisador Pt comercial fornecido pela E-TEK e como padrão uma folha de platina metálica foram realizados experimentos de absorção de raios-X nas bordas L_{III} e L_{II} da Pt com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 e 1100 mV vs. ERH. Neste caso foi utilizado um potencial anódico bastante elevado com o objetivo de maximizar o esvaziamento da banda d da platina. Foram realizados os dois cálculos de vacância, proposto por (MANSOUR 1984)⁶⁴, utilizando-se as bordas L_{III} e L_{II} e o proposto por (SCHUKLA 2004)⁶⁵, utilizando-se a borda L_{III} e um arco-tangente como linha de base em lugar da borda L_{II} . A Figura 3.21 mostra os espectros coletados na linha de luz D04B-XAFS1 do LNLS com o eletrodo de Pt_2Sn nas bordas L_{II} e L_{III} .

Figura 3.21 – Absorção de raios-X na borda **A**:LII e **B**:LIII da platina. **A**, determinação de ΔA_2 similar para ΔA_3 . **B** borda LIII e ajuste do arco-tangente usado como linha de base para determinar área ΔA_3 .

Os resultados obtidos com esses experimentos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 5 – Vacância da banda d da Platina determinada pelo método de Mansour e pelo método de Shukla.

Material (1100 mV vs. ERH)	método Mansour / fd	método Shukla
Pt E-TEK	0.3489	7.94 eV
Pt ₂ Sn MAF	0.3167	6.98 eV

O método de Shukla dá informação da vacância da banda d através da integração de um ajuste lorentziano resultante da subtração da absorção de raios-X e o arco-tangente ajustado.

Os resultados da vacância da banda d da Pt confirmam que o estanho doa densidade eletrônica para a platina e por esse motivo o material Pt₂Sn apresenta uma menor vacância na banda d da Pt comparado com o material comercial E-TEK.

A região EXAFS dos espectros XAS contribui principalmente com informações estruturais após converter o espaço de energia para onda vetorial usando a equação (6) (McBREEN 1999)⁶⁰.

$$K = [(2m/\hbar^2) (E-E_0)]^{1/2} \quad (6)$$

O espectro EXAFS é uma superposição de contribuições de diferentes esferas de coordenação. A expressão teórica é dada pela equação (7).

$$\chi_k = \sum_j (A_j(k) \sin(2KR_j + \phi_j(K))) \quad (7)$$

onde j é j-ésima esfera de coordenação, R_j é a distância entre o átomo que absorve e o átomo da esfera de coordenação j, ϕ é fase total e A é amplitude da função.

A amplitude é expressa através da equação (8).

$$A_j(k) = [N_j/kR_j^2] S_0^2(k) F_j(k) \exp[-2(R_j/\lambda)] \exp[-K^2\delta_j^2k] \quad (8)$$

onde N_j é o j-ésimo número de coordenação, F: amplitude de coordenação do átomo da j-ésima esfera, δ^2 é o fator Debye-Waller característico de desordem na estrutura, S_0^2 é a redução da amplitude do átomo que absorve e λ é o comprimento de onda da radiação incidente (TEO 1986)⁶⁷.

A análise de EXAFS envolve determinar os parâmetros R, N, δ^2 e os parâmetros ϕ e F são obtidos através dos padrões ou cálculos teóricos. Estes parâmetros foram determinados para alguns dos catalisadores utilizados neste trabalho e são mostrados na Tabela 5.

A contribuição de cada esfera de coordenação pode ser isolada fazendo-se a transformada de Fourier, e os resultados são picos no espaço R representando o átomo central e a distância interatômica entre o átomo individual e a estrutura de coordenação como mostrado na Figura 3.22. Este valor de R é menor do que o valor real de distância devido a mudança de fase (ϕ).

Foi analisada a região de EXAFS para os materiais Pt_3Sn , Pt_3Sn submetido ao tratamento térmico a 200 °C, Pt suportada e usando como padrão uma folha de Pt metálica. A Figura 3.22 mostra o espectro no espaço k destes materiais e os ajustes realizados, utilizando-se o programa Athena (RAVEL 2005)⁶⁸, (NEWVILLE 2001)⁶⁹.

Figura 3.22 – Espectro EXAFS na borda L_{III} da Pt com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 mV vs. ERH.

Figura 3.23 – Transformada de Fourier (k) das oscilações de EXAFS com o eletrodo polarizado em 300 mV vs. ERH.

Os valores dos parâmetros ajustados na região Exafs são mostrados na tabela 5.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados na região Exafs.

Catalisador	Coordenação	R / Å	S0 ²	$\Delta\sigma$ / Å	ΔE_0 / eV
Pt ₃ Sn	Pt-Pt	2,75	8,01	0,007	6,88
	Pt-Sn	2,8			
	Pt-O	2,38	0,88		
Pt ₃ Sn TT 200 °C	Pt-Pt	2,77	0,48	0,006	4,26
	Pt-Sn	2,8			
Pt E-TEK	Pt-Pt	2,75	0,65	0,006	8,12
Pt Folha	Pt-Pt	2,75	0,82	0,005	9,79

Os valores apresentados na tabela 6 mostram, um aumento na distância Pt-Pt com a adição do estanho no catalisador. A equação de EXAFS (eq., 8) mostra que o número de coordenação é multiplicado pelo fator S0². Neste caso, para os ajustes da região de EXAFS, o número de coordenação (N) foi obtido mantendo fixo igual a 1 e uma variável criada resulta no valor de N. No material não tratado termicamente existe uma coordenação Pt-O devido a presença de óxidos neste material, já quando o

material foi submetido ao tratamento não foi necessário adicionar esse caminho para obter um ajuste satisfatório das curvas.

Resultados similares foram encontrados por outros autores (SIRI 2005)⁷⁰, (RAMALLO-LÓPEZ 2003)⁷¹ em catalisadores de Pt-Sn preparados por outros métodos.

3.4.4 – Célula a combustível unitária

Os resultados dos experimentos realizados em uma célula a combustível tipo PEM alimentada com etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo são apresentados nas Figuras 3.24 e 3.25. Os experimentos foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência, mas sim em relação ao cátodo. Assim, o potencial da célula (E) resultante é a diferença entre os potenciais do ânodo (U_a) e cátodo (U_c).

$$E = U_a - U_c \quad (9)$$

A Figura 3.24 mostra as curvas obtidas na célula a combustível com os eletrocatalisadores de Pt-Sn preparados usando o MAF, sem ter sido submetido a nenhum tratamento térmico.

Figura 3.24 – Curvas de densidade de corrente vs. Potencial da célula. Ânodo Pt-Sn com diferentes teores de Sn, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O₂ puro. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm⁻².

Nota-se a partir da Figura 3.24 que com o aumento do teor de Sn no catalisador o desempenho da célula a combustível melhora. Entretanto, na relação 3:1, o material comercial E-TEK ainda fornece um melhor desempenho para o sistema, o que pode ser devido ao baixo grau de liga dos materiais preparados pelo MAF como mostrado na Tabela 2 (COLMATI 2007)⁷². A presença do Sn mesmo não ligado já diminui o potencial de início de oxidação de etanol em relação a Pt pura. Vários trabalhos têm sido publicados sobre a análise dos produtos formados durante o funcionamento da célula a combustível alimentada com etanol direto (ROUSSEAU 2006)⁷³ e estes trabalhos mostram que os produtos principais formados são o ácido acético e acetaldeído. (VIGIER 2006)⁷⁴ mostram uma comparação entre os produtos formados quando o ânodo da DEFC é de Pt pura e quando o ânodo é composto por PtSn e chegam a conclusão que na platina forma-se principalmente acetaldeído enquanto que quando o

catalisador do ânodo for PtSn o produto principal formado é o ácido acético. Com a formação de ácido acético a geração de corrente aumenta o que resulta em um aumento de desempenho na célula a combustível. Esse aumento de desempenho é observado quando se aumenta o teor de Sn porque há mais Sn formando liga com a Pt, apesar de aumentar também a quantidade de Sn que não forma liga. O Sn que forma liga aumenta a atividade catalítica do catalisador Pt-Sn devido a formação da fase Pt₃Sn (COLMATI 2007)⁴⁵, já o Sn não ligado pode auxiliar na formação de hidroxila na superfície do catalisador o que auxilia a oxidação de intermediários adsorvidos.

Mantendo a relação Pt:Sn em 3 para 1 que é a mesma razão do catalisador comercial fornecido pela E-TEK foram realizados tratamentos térmicos a 100, 200, 300, 400 e 500 °C por uma hora em atmosfera de H₂. O resultado obtido na célula a combustível com esses catalisadores é apresentado na Figura 3.25.

Figura 3.25 - Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula. Ânodo Pt₃Sn submetido ao tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂ em diferentes temperaturas, cátodo Pt/C E-TEK. Ânodo alimentado com solução de 1 mol L⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O₂. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm⁻².

Nota-se um melhor desempenho da célula a combustível com o catalisador de Pt_3Sn tratado termicamente a $200\text{ }^\circ\text{C}$, que pode ser explicado pelo efeito da formação de liga entre os metais Pt e Sn mas sem modificar a estrutura fcc da platina. Mesmo com o aumento no grau de liga entre Pt e Sn no caso do material Pt_3Sn preparado usando o método do ácido fórmico e submetido ao tratamento térmico observa-se na Figura 3.3 os picos característicos da presença de cassiterita o que não é observado no material comercial da E-TEK e isso pode favorecer a oxidação de intermediários adsorvidos. Assim o etanol pode adsorver-se mais facilmente através do carbono 1 sobre os átomos de Pt. O Sn doa elétrons para a Pt, que fica com uma densidade de carga negativa e na molécula de etanol o oxigênio do grupo OH retira densidade eletrônica do C1, com isso o carbono 1 fica com densidade de carga positiva facilitando a adsorção sobre os átomos de Pt que recebem elétrons do Sn. Desta forma o etanol começa a perder prótons e ser oxidado, mas ainda não é possível quebrar a ligação C-C e os principais produtos formados são o acetaldeído e o ácido acético (VIGIER 2006)⁷⁴. Com a baixa formação de liga entre a platina e o estanho a adsorção do etanol sobre a platina através do carbono C1 é menos eficiente, devido a baixa densidade eletrônica na Pt ou formação de liga com um metal que retira densidade eletrônica da banda 5 d da platina como o rutênio (OLIVEIRA-NETO 2002)⁷⁵ o etanol pode adsorver-se pelo átomo de oxigênio e assim, quando começa a ser oxidado na superfície do catalisador, pode formar traços de CH_4 proveniente do grupo CH_3 do etanol (IWASITA 1994)⁷⁶ e (VIGIER 2004)²².

3.4.5. – Célula a combustível com eletrodo de referência

Um eletrodo reversível de hidrogênio foi acoplado na célula a combustível para registrar o potencial do ânodo e do cátodo ademais do potencial da célula. Assim os três potenciais foram registrados, o potencial da célula, o potencial do ânodo e o potencial do cátodo. Na Figura 3.26 é apresentado um esquema da célula a combustível com o eletrodo de referência.

Figura 3.26 – Esquema da célula a combustível com o eletrodo de referência reversível de hidrogênio.

O potencial da célula é independente da presença do eletrodo de referência, sendo apenas a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. Já os potenciais destes eletrodos (cátodo e ânodo) são registrados em relação ao eletrodo de referência (LI 2004)⁷⁷. A diferença entre os potenciais do cátodo e do ânodo resulta no potencial da célula e substituindo os três valores registrados não se observaram desvios significativos, mesmo tendo um potencial de junção que é a fronteira entre o ácido sulfúrico 0.5 mol L⁻¹, usado no eletrodo de referência e o eletrólito da célula a

combustível que é a membrana de Nafion[®]. Ademais há também a diferença de temperatura, o referencial está fora da célula a combustível (a temperatura ambiente) enquanto que a célula a combustível está operando a temperaturas de 60 a 100 °C. Com isso é possível observar em que potencial os eletrodos da célula estão trabalhando, especialmente o ânodo onde acontece a oxidação do etanol.

A Figura 3.27 mostra o desempenho dos eletrodos do cátodo, ânodo e célula a combustível com os catalisadores comerciais de Pt₃Sn e Pt fornecidos pela E-TEK, essas curvas foram registradas com a célula a combustível a 90 °C.

Figura 3.27 – Curvas de densidade de potencia vs. potencial da célula, potencial do eletrodo do ânodo, potencial do cátodo e potencial do ânodo calculado (equação 9). Célula a combustível a 90 °C, ânodo de Pt₃Sn E-TEK alimentado com solução de etanol 1 mol L⁻¹ e cátodo de Pt/C E-TEK, alimentado com 3 atm de O₂. Carga dos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². (A = Pt₃Sn E-TEK; B = Pt/C E-TEK)

3.4.6 – Operação da Célula a combustível desde baixas temperaturas

Foram realizados experimentos com a célula a combustível desde baixas temperaturas, no intervalo de 40 até 110 °C, devido ao fato que uma célula inicia o funcionamento em baixa temperatura (ambiente) e a temperatura aumenta devido às reações exotérmicas que fornecem calor a todo o sistema aumentando a eficiência do

sistema devido a uma maior velocidade das reações com o aumento da temperatura. Já acima de 110 °C a célula a combustível perde desempenho devido a um maior cruzamento do etanol do ânodo para o cátodo e também devido a uma desidratação da membrana de Nafion[®] usada como eletrólito.

A Figura 3.28 mostra o desempenho da célula a combustível em diferentes temperaturas de operação.

Figura 3.28 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula com a célula a combustível em **A**: 40 °C, **B**: 60 °C e **C**: 110 °C. Ânodo Pt₃Sn e Pt₃Sn submetido ao tratamento térmico a 200 e 500 °C e cátodo de Pt/C fornecido pela E-TEK. Carga dos eletrodos de 1 mg Pt cm⁻². Ânodo alimentado com solução 1 mol L⁻¹ de etanol e cátodo alimentado com 3 atm de O₂.

Resultados obtidos na célula a combustível unitária mostram que a potência máxima aumenta com o aumento da temperatura, o que indica que a célula funcionando em temperaturas próximas de 100 °C o desempenho é melhor. Para o sistema entrar em funcionamento ainda a frio a potência máxima fornecida com o catalisador de Pt₃Sn submetido ao tratamento térmico em 200 °C é de aproximadamente 2 mW cm⁻² já quando a célula está funcionando a 110 °C a potência máxima fornecida é de 35 mW cm⁻².

Outros metais também têm sido utilizados para formação de ligas com a platina para ânodos de célula a combustível de etanol direto. Entre esses materiais PtRu, PtW, PtPd mantendo a razão atômica de 1:1 apresentam desempenho inferior ao material de

PtSn também 1:1 (ZHOU 2003)⁴⁴, nesse mesmo trabalho quando varia-se a composição do catalisador de Pt-Sn, encontram um melhor desempenho para o material Pt_2Sn , devido a formação da fase Pt_3Sn quando há pouco estanho na composição do catalisador. Já quando foi preparado o material PtSn a fase Pt_3Sn forma-se em menor quantidade e majoritariamente forma-se a fase PtSn que não apresenta um bom desempenho na eletro-oxidação de etanol (SIMÕES 2007)⁷⁸.

Com o aumento da temperatura aumenta-se a densidade de potência fornecida pela célula devido a um aumento na cinética das reações de oxidação do álcool e de redução de oxigênio. Entretanto a célula a combustível de membrana trocadora de prótons está limitada a temperaturas entre 100 a 110 °C devido a desidratação da membrana de Nafion® (PASSOS 2002)⁷⁹. Se a membrana estiver pouco hidratada perde a propriedade de conduzir prótons e aumenta a resistência interna da célula a combustível (FREIRE 2001)⁸⁰, o que diminui a eficiência de geração de energia do sistema. No caso da célula de álcool direto essa hidratação pode estar menos comprometida uma vez que a célula a combustível é alimentada com solução líquida de etanol no ânodo e os prótons atravessam a membrana no sentido do ânodo para o cátodo, mas há um fator negativo que é o cruzamento do combustível através da membrana que é oxidado no cátodo o que também gera uma perda de eficiência do sistema.

3.5 – Catalisadores ternários

Para esse fim foram estudados dois metais diferentes, o Rutênio e o Ródio adicionados ao PtSn e a Pt. Estudos anteriores mostraram que o Ru não forma liga com a Pt é um material que forma espécies oxigenadas nas superfícies dos catalisadores e

diminui significativamente o potencial de oxidação de CO adsorvido sobre Pt. No caso do Rh esse metal foi estudado porque, também em estudos anteriores foi mostrado que o Rh tem capacidade de quebrar a ligação C-C do etanol mesmo quando não forma liga com a Pt.

3.5.1 – Catalisadores de PtSnRh

Algumas pesquisas mostram que o Rh é um metal capaz de romper a ligação C-C favorecendo a oxidação completa do etanol a CO_2 (BERGAMASKI 2005)⁸¹. Neste sentido foram preparados eletrodos de Pt-Rh e Pt-Sn-Rh variando-se a razão atômica no caso do material ternário com o objetivo de obter maiores densidades de corrente na célula a combustível.

A Figura 3.29 mostra curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula para os catalisadores de Pt-Rh e Pt-Sn-Rh com diferentes relações atômicas entre esses metais.

Figura 3.29 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula a combustível a 90 °C. Ânodo de PtSn, PtRh, PtSnRh e cátodo com Pt/C E-TEK. Carga de Pt nos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². célula alimentada com solução 1 mol L⁻¹ de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo.

A Figura 3.29 mostra que o material de PtSnRh_{0,3} no ânodo leva a um melhor desempenho da célula a combustível em altas densidade de corrente o que indica que uma pouca quantidade de Rh auxilia na oxidação do etanol (COLMATI *in press*)⁸². Em estudos em célula monitorando o produto da reação de oxidação de etanol por DEMS (SOUZA 2002)⁸³ o catalisador de Pt₃Rh em baixos potenciais apresenta uma maior geração de CO₂. Isso indica que neste caso o catalisador de PtSnRh_{0,3} auxilia a oxidação do etanol a CO₂. Da mesma forma, (SOUZA 2002)⁸³ o catalisador com alto teor de Rh apresenta uma maior formação de acetaldeído. Ácido acético não foi monitorado nesse trabalho. Esses resultados foram obtidos com o eletrodo polarizado em aproximadamente 500 mV que é praticamente o mesmo potencial do eletrodo da célula a combustível como foi apresentado na seção 3.4.4 quando um eletrodo de referência foi acoplado a célula a combustível.

3.5.2 – Catalisadores de PtSnRu

Foram preparados catalisadores ternários similar aos anteriores, mas utilizando-se o Ru em lugar do Rh. Na literatura há vários trabalhos que mostram que o material de PtSn apresenta um melhor rendimento na eletro-oxidação do etanol mas somente consegue formar acetaldeído e ácido acético. Por outro lado o material de PtRu apresenta um melhor rendimento para a oxidação de CO_{ads} (LIZCANO-VALBUENA 2002)³⁶. Neste sentido o material PtSnRu poderia com os metais Pt e Sn oxidar a molécula de etanol e o Ru oxidar o intermediário adsorvido na superfície do catalisador (ANTOLINI 2007)⁸⁴. A Figura 3.30 mostra curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula com os materiais de PtSn, PtRu e PtSnRu.

Como no caso anterior o melhor desempenho foi obtido com o material $\text{PtSnRu}_{0,3}$ ou seja, pouco Ru adicionado a liga PtSn. Na literatura há outros trabalhos deste tipo de material (OLIVEIRA-NETO 2007)⁸⁵ mas foram realizados utilizando um eletrodo rotatório e neste trabalho os autores observaram um melhor desempenho para o material de PtSn mesmo tendo preparado o material ternário de PtSnRu com diferentes razões atômicas entre os três metais. Por outro lado, utilizando-se um catalisador ternário de PtSnRu (ROUSSEAU 2006)⁸⁶ na célula a combustível alimentada com etanol direto sendo que este catalisador era composto pela razão atômica de (Pt:Sn:Ru de 86:10:4) ou seja pouco rutênio, foi observado um aumento no desempenho da célula a combustível de etanol direto comparado com PtSn.

Figura 3.30 – Curvas de densidade de corrente vs. potencial da célula a combustível a 90 °C. Ânodo de PtSn, PtRu, PtSnRu e cátodo com Pt/C E-TEK. Carga de Pt nos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻². Célula alimentada com solução 1 mol L⁻¹ de etanol no ânodo e 3 atm de O₂ no cátodo.

Mann et al. (MANN 2006) mostraram que em altas temperaturas, aproximadamente 130 °C é possível oxidar completamente o etanol independente da quantidade de estanho adicionada a platina, eles prepararam catalisadores de PtSnO e PtSnIrO e concluíram apenas 5% de Sn adicionado já seria suficiente para obter a oxidação completa de etanol. No caso deste trabalho a quantidade de Sn adicionada a Pt e a formação de liga são importantes devido a baixa temperatura de operação, 90 °C.

Capítulo IV

4 – Monocristais de Pt

Neste capítulo será apresentada uma discussão sobre a eletro-oxidação de etanol sobre superfícies monocristalinas de platina que são superfícies muito bem definidas e conhecidas e também será apresentado um paralelo entre o sistema fundamental (monocristais) e o sistema aplicado para a geração de energia (célula a combustível).

4.1 – Eletro-oxidação de etanol sobre superfícies de Pt monocristalinas.

Estudos fundamentais de eletro-oxidação de etanol em superfícies definidas de Pt com orientações (111), (110) e (100) e com superfícies escalonadas com terraços com orientação (111) de diferentes tamanhos e degraus monoatômicos com orientação (110) e (100) foram realizados no laboratório de eletroquímica da Universidad de Alicante na Espanha. Aqui será abordada apenas parte dos dados obtidos.

A distribuição dos átomos de platina nas superfícies de baixos índices de Miller é apresentada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – esquema da distribuição dos átomos de platina nos monocristais de baixo índices de Miller. A Pt(111), B Pt(110) e C Pt(100).

A voltametria cíclica da platina é dividida em três regiões: i) região de adsorção e dessorção de hidrogênio, ii) região da dupla camada elétrica e iii) região de óxidos superficiais (TICIANELLI 2005)⁸⁷. Na continuação será descrito o comportamento do voltamograma com relação a cada superfície utilizada.

Na varredura positiva, no caso da Pt (111) observa-se que no intervalo de potenciais característico da região de hidrogênio não aparecem picos, para potenciais mais positivos que 350 mV observa-se um incremento na corrente e em 500 mV vs. ERH um pico agudo. Nestes potenciais está ocorrendo a adsorção de íons sulfatos na superfície da platina e em 500 mV ocorre uma reorganização deste íons adsorvidos (HERRERO 1994)⁸⁸, por isso surge esse pico bastante pronunciado. Para potenciais mais positivos não se observam picos no voltamograma.

Na varredura negativa observa-se um pico em 750 mV vs. ERH característico da adsorção de sulfato (CLIMENT 2006)⁸⁹ e os demais picos aparecem nas mesmas posições da varredura positiva e correspondem ao mesmo processo anteriormente descrito.

O voltamograma da superfície Pt (110) apresenta um pico na região de hidrogênio em 150 mV vs. ERH que é bastante pronunciado e não se observam mas picos no voltamograma cíclico, apenas um pequeno incremento na corrente na região de óxidos superficiais. O mesmo comportamento é observado na varredura negativa.

Já o voltamograma da superfície Pt (100) apresenta uma pequena corrente na região de hidrogênio aproximadamente em 100 mV vs. ERH. Em 250 mV a corrente começa a aumentar e o pico encontra-se em 400 mV vs. ERH. A região de dupla camada encontra-se entre os potenciais de 450 mV e 550 mV, onde em 550 mV observa-se um aumento na corrente devido a adsorção de íons sulfato na superfície do eletrodo. Nesta superfície não se observa picos característicos na região de óxidos superficiais.

Na Figura 4.2 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos três planos bases (111), (110) e (100) em ácido sulfúrico. 0.5 mol L^{-1} .

Figura 4.2 – Voltametria cíclica das superfícies mono-orientadas de Pt (111), (110) e (100) em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV / s .

Quando se adiciona etanol no eletrólito a uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ o perfil voltamétrico muda drasticamente.

A Figura 4.3 mostra curvas de voltametria cíclica obtidas com as mesmas superfícies de Pt de baixo índice de Miller para a eletro-oxidação de etanol.

Neste caso é possível verificar que na superfície de Pt (111) começa a aumentar a corrente de oxidação do etanol em 400 mV vs. ERH, sendo o menor potencial dentre as três superfícies. A corrente de oxidação define um patamar em 550 mV mas segue aumentando e atinge um máximo em 650 mV que diminui com o aumento do potencial. Na varredura negativa a corrente volta a aumentar e atinge um máximo em 600 mV vs. ERH, e a corrente registrada é maior que a corrente registrada na varredura positiva. Isso pode ser devido ao fato que a superfície (111) favorece a oxidação de etanol a acetaldeído (XIA 1997)⁹⁰ e por isso observa-se um aumento na corrente em baixos potenciais. Acima de 650 mV a corrente diminui porque começa a formação de CO_{ads} mas essa superfície não é ativa para a oxidação de CO e assim diminui a área ativa do eletrodo (LEBEDEVA 2000)⁹¹.

Na superfície Pt (110) aparentemente não é favorecido um mecanismo particular e com isso ocorrem os dois mecanismos simultaneamente, ou seja a formação de acetaldeído e a formação de CO_{ads} devido a adsorção dissociativa do etanol na superfície do catalisador. Nesta superfície observa-se um aumento da corrente em 550 mV vs. ERH e a corrente aumenta com o aumento do potencial. Na varredura reversa a corrente aumenta e atinge um máximo em 670 mV vs. ERH. Neste caso também a corrente registrada na varredura negativa é maior que a corrente registrada na varredura positiva.

A superfície de Pt (100) sugere o favorecimento da adsorção dissociativa do etanol e por isso observa-se o aumento da corrente em potenciais relativamente altos devido a oxidação do CO_{ads} proveniente da dissociação do álcool.

Em todos os casos a corrente registrada na varredura catódica é superior a registrada na varredura de anódica porque ao atingir 800 mV o CO_{ads} é oxidado a CO_2 liberando a superfície do eletrodo. Quando se inicia a varredura de catódica nota-se que na superfície (100) a corrente cai drasticamente devido a formação do CO_{ads} que não é oxidado em potenciais abaixo de 750 mV vs. ERH e a corrente diminui significativamente. Já nas outras superfícies a corrente aumenta e atinge um máximo porque o eletrodo oxida o etanol através da formação do acetaldeído que pode ser oxidado em potenciais menos positivos que o CO_{ads} (COLMATI 2007)⁹².

Figura 4.3 – Voltametria cíclica nas superfícies mono-orientadas de Pt (111), (110) e (100) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ em presença de 0,2 mol L⁻¹ de etanol. Velocidade de varredura de 50 mV /s. T ambiente.

Desta forma pode-se dizer que os estudos de eletro-oxidação sobre superfícies de Pt com baixos índices de Miller indicam que a superfície (111) favorece a oxidação do etanol através da formação de acetaldeído e ácido acético enquanto que a superfície (100) favorece a oxidação do etanol através da formação direta de CO devido a uma adsorção dissociativa. Isso pode ser verificado através do perfil voltamétrico comparado com os relatados na literatura (XIA 1997)⁹⁰. Isto também foi comprovado por experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ*.

4.2 – Eletro-oxidação de etanol sobre superfícies de Pt escalonadas

Aqui será mostrado apenas uma parte dos resultados obtidos na Universidade de Alicante, Espanha com superfícies de Pt escalonadas. Foram realizados estudos com vários eletrodos de Pt com superfícies escalonadas, sendo que as superfícies usadas apresentam terraços com orientação (111) de tamanho pequenos (2 a 3 átomos), médios (5 a 8 átomos) e grandes (10 a 20 átomos) e com degraus monoatômicos de orientação (110) e (100). Neste trabalho serão mostradas apenas as superfícies escalonadas. As superfícies de Pt com altos índices de Miller seguem a nomenclatura Pt $[n(111) \times (100)]$ ou Pt $[n+1, n-1, n-1]$, onde n é o número de átomos nos terraços.

A Figura 4.4 mostra um esquema das superfícies escalonadas com alto índice de Miller. Neste tipo de superfície os terraços possuem orientação (111) e os degraus orientação (100). A superfície Pt (17 15 15) possui terraços largos com 16 átomos de extensão. A superfície Pt (533) possui terraços com 4 átomos de extensão e a

superfície Pt (211) possui terraços com 3 átomos de extensão. Todas as superfícies escalonadas utilizadas possuem degraus monoatômicos.

Figura 4.4 – Esquema da distribuição dos átomos de platina nos monocristais de altos índices de Miller Pt $[n(111) \times (100)]$. Pt (17 15 15), Pt (533) e C Pt(211).

A Figura 4.5 mostra voltametrias cíclicas obtidas com as superfícies de Pt com altos índices de Miller Pt $[n+1, n-1, n-1]$.

Figura 4.5 – Voltametria cíclica das superfícies bi-orientadas de Pt (211), Pt (533) e Pt (17 15 15) em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV /s .

Para as três superfícies a região de hidrogênio está definida entre os potenciais de 100 e 300 mV vs. ERH, a dupla camada elétrica definida entre 300 e 450 mV vs. ERH e a região de óxidos fica definida em potenciais acima 700 mV. Na região de hidrogênio é definido um pico em 125 mV vs. ERH devido a presença dos defeitos na superfície da platina. Entretanto a superfície Pt (17 15 15) que possui os terraços largos não apresenta os picos acentuados na região de hidrogênio, similar ao perfil do plano base Pt(111), porque os terraços são bastante largos e possuem um efeito mais pronunciado do que os degraus no perfil voltamétrico. Em 500 mV observa-se um pico característico da adsorção de íons sulfato, que tem uma menor intensidade que na superfície Pt (211) de terraços curtos. Na região de óxidos não se observam picos no perfil voltamétrico das três superfícies estudadas. No sentido reverso os picos são definidos nas mesmas posições da varredura positiva e possuem as mesmas características das observadas na varredura positiva.

Quando se adiciona etanol no eletrólito e se registram as curvas de voltametria cíclica (Figura 4.6) observa-se que as superfícies de terraços grandes apresentam um perfil voltamétrico similar à superfície de Pt (111) onde a oxidação do etanol começa em potenciais bastante baixos como 350 mV vs. ERH, a corrente aumenta e atinge um máximo em 550 mV vs. ERH e diminui com aumento do potencial. Na varredura reversa a corrente aumenta com a diminuição do potencial e novamente atinge um máximo em 550 mV vs. ERH e diminui novamente tendendo a zero. Esse comportamento pode ser devido ao mecanismo de oxidação de etanol sobre a superfície com terraços largos que é similar ao plano base (111), já que a densidade de degraus é pequena. Nesta superfície o mecanismo da oxidação do etanol é principalmente a formação de acetaldeído e ácido acético, por isso na varredura

positiva a corrente aumenta em baixos potenciais. Após o pico máximo de corrente é que acontece a dissociação do etanol e por isso a corrente diminui, devido a adsorção de CO que somente é oxidado em altos potenciais (COLMATI 2007)⁹³.

Quando a superfície possui terraços curtos a adsorção dissociativa do etanol é favorecida e o perfil voltamétrico é mais similar à superfície de Pt (100) como pode ser observado na Figura 4.6. Neste caso o potencial de oxidação já é elevado e se observa um máximo na corrente do voltamograma apenas acima de 750 mV, que pode ser devido a adsorção de íons sulfato do eletrólito (SHIN 1996)⁹⁴.

A superfície com terraços de tamanho intermediário não apresenta um mecanismo preferencial e o comportamento é aparentemente uma média entre as superfícies de terraços largos e curtos.

Figura 4.6 – Voltametria cíclica das superfícies bi-orientadas de Pt (211), (533) e (17 15 15) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e em presença de 0,2 mol L⁻¹ de etanol. Velocidade de varredura de 50 mV /s.

Os estudos de eletro-oxidação de etanol em superfícies ordenadas têm uma relação direta com as reações que ocorrem nas superfícies das nanopartículas dispersas em carbono. Na preparação de catalisadores suportados a superfície exposta não é bem ordenada como os monocristais de Pt, entretanto defeitos cristalinos são gerados aleatoriamente e com isso diferentes tamanhos de terraços são gerados com diferentes orientações de degraus. A Figura 4.7 mostra um paralelo entre a superfície Pt (111) e uma imagem de HRTEM de uma nanopartícula de Pt-Sn. Nota-se que a partícula de Pt-Sn apresenta um defeito cristalino sendo um degrau, entretanto quando é sintetizado o catalisador os defeitos cristalinos acontecem de forma aleatória e não de forma controlada como nos monocristais de Pt. Pode-se notar também que na nanopartícula ambos terraços possuem orientação (111) mas os resultados obtidos no sistema fundamental não podem ser diretamente extrapolados a sistemas práticos devido a inúmeros fatores, entre eles a temperatura de operação, o meio reacional, e muitos outros que ainda merecem mais estudos para uma melhor compreensão.

Figura 4.7 – Superfície de Pt (111) e nanopartícula de Pt-Sn sintetizada utilizando-se o MAF, ambas apresentam terraços (111) e defeito cristalográfico de degrau.

Quando o terraço é curto o mecanismo da oxidação do etanol é preferencialmente a formação de CO_{ads} . Isso mostra que o tamanho do terraço na

partícula usada na célula a combustível influencia no mecanismo de oxidação do etanol. Por outro lado, no capítulo 3 foi mostrado que altos teores de Sn ou catalisadores com baixo teor de Sn que foram submetidos ao tratamento térmico a 500 °C possuem outra orientação superficial diferente de fcc e que isso leva uma perda de eficiência do sistema eletroquímico. Isso pode ser devido ao fato da adsorção do C1 do etanol ser mais fácil na superfície 111 da estrutura fcc da platina. Devido a hibridação sp^3 do carbono o ângulo entre as ligações é de 109° C-H que posteriormente será C-Pt formando assim um triângulo escaleno entre o átomo de carbono C1 e dois sítios de Pt na superfície do catalisador. Quando essa distância é aumentada, por exemplo pela inserção de um átomo maior como o Sn na rede cristalina da Pt a adsorção do C1 mantendo a hibridação sp^3 fica estirada e assim a molécula de etanol não será completamente oxidada.

Por outro lado o Sn doa densidade eletrônica para a platina e o etanol apresenta uma adsorção mais efetiva quando o catalisador forma uma liga e o etanol pode se adsorver através do grupo OH o que resulta na formação de CH_4 e outros produtos adsorvidos como o CHO (IWASITA 1994)⁷⁶. Além disso, uma pequena quantidade de Sn inserido na rede cristalina da Pt pode criar defeitos cristalográficos e assim aumentar a catalisada reação nesta partícula. Um esquema apresentado na Figura 4.8 mostra essa adsorção.

Figura 4.8 – Esquema das possíveis formas de adsorção do etanol (i, ii) e acetaldeído (iii) sobre superfícies de platina ou platina-estanho.

Pelo esquema das formas de adsorção do etanol sobre a Pt, o etanol pode se adsorver das formas (i) e (ii) dependendo do potencial do eletrodo de Pt. Trabalhos relatados na literatura mostram (IWASITA 1994)⁷⁶ e (VIGIER 2004)¹³ que acima de 0,6V vs. ERH ocorre a adsorção tipo (i) uma vez que o eletrodo de Pt está polarizado acima do potencial de carga zero resultando em carga positiva na superfície da platina. Por outro lado em potencial abaixo de 0,4V vs. ERH a adsorção tipo (ii) é favorecida.

Já para a liga Pt-Sn o etanol se adsorve pelo carbono 1 na Pt porque o Sn doa elétrons para Pt e o C1 doa elétrons para o grupo hidroxila, C1 tem uma densidade de carga positiva e a Pt uma densidade de carga negativa. Após desidrogenação o oxigênio do acetaldeído começa interagir com a platina da superfície principalmente com átomos de estanho que doam densidade eletrônica para a platina e o oxigênio tem densidade eletrônica e por isso na liga a adsorção é mais efetiva. Isso mostra que a adsorção do acetaldeído é diferente da adsorção do etanol (TANEDA 2006)⁹⁵ e estudos sobre a adsorção e eletro-oxidação de acetaldeído (DELBECQ 2005)⁹⁶ mostram que no caso de liga Pt-Sn há duas formas de adsorção do acetaldeído: i) o carbono e o oxigênio do acetaldeído interagem com átomos de platina da superfície; ii) o o carbono

do acetaldeído interage com a Pt da superfície e o oxigênio do acetaldeído interage com o estanho da superfície. O inverso é improvável e ainda a adsorção através de dois átomos de platina é pouco estável. Neste sentido a formação de liga entre Pt e Sn é importante para a adsorção do acetaldeído proveniente de uma primeira desidrogenação do etanol e por este motivo o catalisador Pt_3Sn submetido ao tratamento térmico em $200\text{ }^\circ\text{C}$ promove um melhor desempenho na célula a combustível de etanol direto.

Outra modificação que acontece na superfície catalítica (não mostrada na Figura 4.8) é a desordenação dos átomos de Pt uma vez que o estanho é maior que a platina e os átomos estarão deslocados de suas posições originais.

Capítulo V

5 - Conclusões

O método de preparação dos catalisadores através de redução química dos íons metálicos em solução usando o ácido fórmico como agente redutor é muito eficiente para o material de Pt-Sn mesmo quando a razão atômica é de 1:3.

As partículas metálicas de Pt-Sn ficam distribuídas homogeneamente sobre o substrato de carbono, não apresentam aglomerados e o tamanho de cristalito e partícula apresentaram tamanhos médios próximos aos materiais comerciais fornecidos pela E-TEK.

O método de preparação adotado, método do ácido fórmico (MAF), reduz os metais Pt e Sn, mas o grau de liga do material como preparado é baixo. Um tratamento térmico a 200 °C em atmosfera redutora promove um aumento no grau de liga sem modificar a estrutura fcc da Pt e com isso um foi observado um aumento no desempenho da célula a combustível alimentada com etanol direto.

Quando o tratamento térmico é realizado em altas temperaturas (acima do ponto de fusão do Sn) o grau de liga é aumentado, mas a fase fcc da platina não é característica do catalisador a célula a combustível perde desempenho com esse material.

Com o aumento do grau de liga entre a Pt e o Sn, o Sn doa densidade eletrônica à Pt e assim o etanol se adsorve mais eficientemente sobre o catalisador uma vez que o grupo OH do etanol retira densidade eletrônica do C1.

Com o Tratamento térmico a 200°C observou-se um aumento no desempenho na célula a combustível devido ao aumento do grau de liga e a presença de óxidos de Sn como a cassiterita observada que pode ser detectada por DRX.

Em elevadas temperaturas baixo teor de Sn adicionado à platina já é suficiente para promover a eletro-oxidação completa do etanol, mas em baixas temperaturas o mecanismo depende da composição do catalisador.

Estudos de oxidação de etanol em sistemas fundamentais são importantes para entender o processo de adsorção, oxidação e possível mecanismo de oxidação deste álcool. Em sistemas práticos a reação de oxidação do etanol acontece em sítios de Pt similares aos dos em sistemas fundamentais, exceto que nos sistemas práticos não existe uma superfície bem definida como nos monocristais.

Na preparação de nanopartículas podem ocorrer defeitos cristalinos (degraus) o que tem bastante influência na reação de oxidação de etanol.

Capítulo VI

6 – Perspectivas

Para complementar este trabalho são sugeridos alguns experimentos:

- i) Experimentos que possam identificar os produtos formados na célula a combustível. Isso pode ser realizado acoplando-se na saída da célula a combustível um equipamento como DEMS ou um cromatógrafo. Foram realizados alguns testes preliminares com um DEMS (Omnistar) acoplado diretamente na saída da célula, mas infelizmente não se observou diferenças nos sinais detectados durante o experimento, utilizando-se diferentes catalisadores e diferentes condições da célula a combustível como mostra a Figura 6.1.

Figura 6.1 – Resultados obtidos com o DEMS acoplado a saída de reagente do ânodo da célula a combustível de etanol direto. A) variando-se a corrente da célula; B) dados tratados variando-se a temperatura e rastreando massas específicas dos reagentes.

- ii) Realizar experimentos de operação prolongada para verificar a estabilidade da célula a combustível de etanol direto e quantificar a perda de atividade em função do tempo de uso do sistema.
- iii) Utilizar no cátodo um sistema de distribuição do oxigênio diferente do utilizado neste trabalho. Neste trabalho para alimentar o cátodo com oxigênio, apesar de pressurizado (3 atm de O₂), foi utilizado um sistema serpentina. Um sistema tipo interdigital poderia auxiliar a remoção de condensados e assim aumentar a eficiência do sistema como mostrado em estudos anteriores (SOUZA 2003)⁹⁷ utilizando uma célula a combustível de hidrogênio/oxigênio.
- iv) Utilizar catalisadores catódicos estáveis e tolerantes a presença de álcool como iniciado neste laboratório utilizando Pt-Co (LOPES 2007)⁹⁸.

Capítulo VII

7 - Referências Bibliográficas:

- ¹ CASTRO, M. A. A. **Estudo das técnicas de controle de cheias em usinas hidroelétricas com aplicação de novas abordagens.** 2003. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ² ZAMBON, K. L. **Localização de usinas termoelétricas utilizando sistemas de informação geográfica em métodos de decisão multicritério.** 2004. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- ³ RODRIGUES, L. G. L. **Estudo do acoplamento elétrico-energético no planejamento da operação de curto-curtíssimo prazo utilizando fpoca.** 2003. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.
- ⁴ TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ E.R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n.3, p. 268-271, 1989.
- ⁵ FUEL CELL HANDBOOK. Morgantown: EG&E Technical Services, 2004. 427 p.
- ⁶ PAGANIN, V A. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito.** 1997. 120f. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁷ COLMATI, F. **Estudo e desenvolvimento de componentes para mini-células a combustível de metanol direto.** 2003. 66f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ⁸ COLMATI, F.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of operational parameters of mini-direct methanol fuel cell operating at ambient temperature. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 17-23, 2006.
- ⁹ LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained.** Chichester John Wiley, 2001. 308p.
- ¹⁰ SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of Physical Chemistry B: Environmental**, v. 108, n. 46, p. 17767-17774, 2004.
- ¹¹ HAMANN, C.H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry.** Weinheim: Wiley-VCH 1998. 432 p.
- ¹² SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIOPOULOS, V.; TSIKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of Pt-Ru/C-based anode DAFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, p. 65-72, 2005.

- ¹³ VIGIER, F.; COUTANCEAU, F.; 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.
- ¹⁴ IWASITA T. Methanol and CO eletrooxidation. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM A. **HandBook of Fuel cells: fundamentals, technology and applications**, New York: John Willey, 2003. v 2.
- ¹⁵ LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas difusión electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
- ¹⁶ 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.
- ¹⁷ IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Physical Chemistry Chemistry Physics**, v. 3, p. 306-314, 2001.
- ¹⁸ CARMO, M. **Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação direta de metanol**. 1993. 63f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- ¹⁹ WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2002.
- ²⁰ LIZCANO-VALBUENA, W. H.; AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1289-1295, 2004.
- ²¹ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5496-5503, 2005.
- ²² VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY., C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 439-446, 2004.
- ²³ LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J –M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of a new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- ²⁴ DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.
- ²⁵ WANG, G.; SUN, G.; ZHOU, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, S.; GUO, J.; YANG, S.; XIN, Q.; YI, B. Performance improvement in direct methanol fuel cell cathode using high mesoporous area catalyst support. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 1, p. A12-A16, 2005.
- ²⁶ TICIANELLI, E. A. **Eletrodos de difusão de gás** 1992. 125f. Tese (Livre-docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- ²⁷ PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R. Electrocaatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high sureface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.
- ²⁸ GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N; PEREZ, J. **Patente Brasileira**, INPI-SP, nº 00321, 1997.
- ²⁹ WEST, A. R.; WILEY, J. S. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Elsevier, 1984. 743p.

- ³⁰ GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. **Fundamentals of crystallography**. Oxford: Oxford Science, 1992. v. 154.
- ³¹ MASCARENHAS, Y.P.; PINHEIRO, J.M.V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos, IFSC, 1985. CD-ROM.
- ³² GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- ³³ SILVA, S. L. A. **Efeito da distribuição de platina e teflon no comportamento eletroquímico de eletrodos de difusão de gás**. 1992. 111f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- ³⁴ CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; SUN, S. G.; PETIT, M. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 205, p. 267-277, 1986.
- ³⁵ EDX Analysis. Disponível em: <<http://www.siliconfareast.com/edxwdx.html>>. Acesso em: 13, jun. 2007.
- ³⁶ LIZCANO-VALBUENA, W. H. **Desenvolvimento de uma célula a combustível por oxidação direta de metanol**, 2002. 142 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ³⁷ SANTOS, A. M. **Eletrocatalisadores suportados de Pt-Ni para células a combustível de eletrólito polimérico sólido**, 2003. 77f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ³⁸ SALGADO, J. R. C. **Desenvolvimento de catalisadores de Pt-Co/C para a reação de redução de oxigênio em células a combustível de membrana de troca protônica**, 2005. 112f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- ³⁹ BORTHOLIN, É. C. **Preparação de ligas binárias de Pt, W e Os para a oxidação de metanol em células a combustível de baixa temperatura**, 2006. 86f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ⁴⁰ LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; GONZALEZ, E. R. Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3869-3878, 2003.
- ⁴¹ SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, v. 159, p. 869-877, 2006.
- ⁴² MAHAN, B. M. **Química: um curso universitário**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- ⁴³ KUZNETSOV, V. I.; BELYI, A. S.; YURCHENKO, E. N.; SMOLIKOV, M. D.; PROTASOVA, M. T.; ZATOLOKINA, E. V.; DUPLAYAKIN, V. K. Mössbauer spectroscopy and chemical analysis of the composition of Sn-containing components of Pt-Sn/Al₂O₃(Cl) reforming catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 99, p. 159-164, 1986.
- ⁴⁴ ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUN, G., TSIKAKARAS, P., XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.
- ⁴⁵ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalysts prepared by reduction with formic acid: effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.

- ⁴⁶ SHELTON, K. L.; MEREWETHER, P. A.; SKINNER, B. J. Phases and phase relation in the system Pt-Pd-Sn. **Canadian Mineralogist**, v. 19, p. 599-605, 1981.
- ⁴⁷ RADMILOVIC, V.; RICHARDSON, T. J.; CHEN, S. J.; ROSS Jr, P. N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization. **Journal of Catalysis**, v. 232, p. 199-209, 2005.
- ⁴⁸ ZHANG J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1425-1430, 2004.
- ⁴⁹ KANG, S. Z.; YANG, Y.; MU, J. Solvothermal synthesis of SnO₂ nonoparticles via oxidation of Sn²⁺ ions at the water-oil interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 298, p. 280-283, 2007.
- ⁵⁰ BOUCHER, A. C.; ALONSO-VANTE, N.; DASSNOY, F.; VOGEL, W. Structural and electrochemical studies of Pt-Sn nanoparticulate catalysts. **Langmuir**, v. 19 p. 10885-10891, 2003.
- ⁵¹ JIANG, L.; ZHOU, Z.; LI, W.; ZHOU, W.; SONG, S.; LI, H.; SUN, G.; XIN, Q. Effects of treatment in different atmosphere on Pt₃Sn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 866-871, 2004.
- ⁵² BOUCHER, H.; SHEVCHENKO, E. V.; ROBERT, A.; MEKIS, I.; KORNOWSKI, A.; GRÜBEL, G.; WELLER, H. Determination of nanocrystal sizes: A comparasion of TEM, SAXS and DRX studies of highly monodisperse CoPt₃ Particles. **Langmuir**, v. 21, p. 1931-1936, 2005.
- ⁵³ HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for low temperature fuel cells. Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell. In: **Platinum Metals Review**, v. 46, n. 4, p. 146-164, 2002.
- ⁵⁴ 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: effect of Sn contet on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 50-58, 2005.
- ⁵⁵ COLMATI, F.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 474-482, 2002.
- ⁵⁶ COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperatura on the mechanism of etanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98-103, 2006.
- ⁵⁷ CIAPINA, E. G. **Estudo da eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de impedancia eletroquímica**. 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ⁵⁸ CRABB, E. M.; MARSHALL, R.; THOMPSETT, D. Carbon monoxide electro-oxidation properties of carbon supported PtSn catalysts prepares using surface organometallic chemistry. **Journal of Electrochemical Society**, v. 147, n. 12, p. 4440-4447, 2000.
- ⁵⁹ 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 H₂, CO and H₂/CO mixtures. Part II: the structure-activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 232, p. 402-410, 2005.
- ⁶⁰ MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloy nanoparticles. In: WIEKOSKI, A. (Ed.) **Interfacial electrochemistry: theory, experiment and applications**. New York: John Wiley, 1999 p. 895-914.

- ⁶¹ KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. **X-ray absorption, Principles**: applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, New York: John Wiley & Sons, New York, 1988. 676 p.
- ⁶² McBREEN, J. Role os structural and electronic properties of Pt an Pt alloys on electrocatalysis of oxygens reduction: An in sity XANES an EXAFS investigarion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 42, n. 5, p. 1409-1421, 1995.
- ⁶³ MUKERJEE, S.; McBREE, J. An in situ X-ray adsoption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts. Part I. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.
- ⁶⁴ MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L_{2,3} X-ray absorption edge spectra. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 2330-2334, 1984.
- ⁶⁵ SHUKLA, A. K.; RAMAN, R.K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SAREDE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 181-190, 2004.
- ⁶⁶ SOUSA Jr. R.; COLMATI, F.; CIAPINA, E. G.; CONZALEZ, E. R. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2007. In press.
- ⁶⁷ TEO, B. K. **Exafs**: basic principles and data analysis. Berlin: Springer-Verlag, 1986. p. 472.
- ⁶⁸ RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- ⁶⁹ NEWVILLE, M. IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 322-324, 2001.
- ⁷⁰ SIRI, G. J.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; CASELLA, M. L.; FIERRO, J. L. G.; REQUEJO, F.; FERRETTI, O. XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals application to the isobutane dehydrogenation. **Applied catalysis A: General**, v. 278, p. 239-249, 2005.
- ⁷¹ RAMALLO-LÓPEZ, SANTORI, G.F.; GIOVANETTI, L.; CASELLA, M.; FERRETTI, O. A.; REQUEJO, F. G. XPS and EXAFS Pt L_{2,3}-Edge studies of dispersed metallic Pt and PtSn clusters on SiO₂ obtained by organometallic synthesis: Structural and electronic characteristics. **Journal Physical Chemistry B**, v. 107, p. 11441-11451, 2003.
- ⁷² COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B39-B47, 2007.
- ⁷³ ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, F.; LAMY, C.; LEGER, J. -M. 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.
- ⁷⁴ VIGIER, F.; Rousseau, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. -M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.
- ⁷⁵ OLIVEIRA-NETO, A.; GIZ, J. M.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation 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.

- ⁷⁶ IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and Ftir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- ⁷⁷ LI, G.; PICKUP, P. G. Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4119-4126, 2006.
- ⁷⁸ SIMOES, F. C.; ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J. -M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1-10, 2007.
- ⁷⁹ PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Effect of the operational conditions on the membrane and electrode properties of a polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 438-489, 2002.
- ⁸⁰ FREIRE T. J. P.; GONZALEZ, E. R., Effect of membrane characteristics in humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 503, p. 57-68, 2001.
- ⁸¹ BERGAMASKI, K. **Dependência da seletividade da reação de eletro-oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C**. 2005, 139f. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- ⁸² COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R., Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007. In press.
- ⁸³ SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRh electrodes. A study using DEMS and in situ FTIR techniques. **Journal Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.
- ⁸⁴ ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R., Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communication**, v. 9, p. 398-404, 2007.
- ⁸⁵ OLIVERIA-NETO, A.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtRuSn/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87-91, 2007.
- ⁸⁶ ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J. -M. 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.
- ⁸⁷ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R., **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: EDUSP, 2005. 220 p.
- ⁸⁸ HERRERO, E.; FRANASZCZUK, K.; WIECKOWSKI, A. Electrochemistry of methanol at low index cristal planes of platinum: An integrated voltammetric and chronoamperometric study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 5074-5083, 1994.
- ⁸⁹ CLIMENT, V.; GARCÍA-ARAEZ, N.; FELIU, J. M. Influence of alkali cations on the infrared spectra of adsorbed (bi)sulphate on Pt(111) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1577-1582, 2006.

- ⁹⁰ 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. 233-240, 1997.
- ⁹¹ LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; van SANTEN, R. A. Cooxidation on stepped Pt[n(111)x(111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, p. 37-44, 2000.
- ⁹² COLMATI, F.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Eletro-oxidação de etanol sobre monocristais de Pt com diferentes tamanhos de terraços. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30., 2007. Águas de Lindóia. **Livro de resumos...**, São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007. ref EQ 46.
- ⁹³ COLMATI, F.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on single crystal Pt electrodes. In: 201th Meeting of the Electrochemical Society, 211th, 2007, Chicago. **Livro de resumos....** Estados Unidos: Electrochemical Society, 2007. ref #200.
- ⁹⁴ SHIN, J.; TORNQUIST, W. J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C. S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, p. 122-130, 1996.
- ⁹⁵ TANEDA, K.; YAMASAKI, Y., Study of direct type ethanol fuel cells analysis of anode products and effect of acetaldehyde. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 1627-1631, 2006.
- ⁹⁶ DELBECQ, F.; VIGNÉ, F. Acetaldehyde on Pt(111) and Pt/Sn(111): A DFT study of adsorption structures and of the vibrational spectra. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 10797-10806, 2005.
- ⁹⁷ SOUZA, A. **Estudo da geometria de canais de distribuição dos gases em células a combustível de membrana trocadora de prótons**. 2003. 67f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ⁹⁸ LOPES, T.; ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 111-114, 2007.

Apêndice I

Padrões de difração

As Figuras A1 a A5 mostram os padrões de difração de raios-X dos materiais de Pt, Sn, PtSn, Pt₃Sn e PtSn₃ respectivamente.

Figura A1 – Padrão de difração da platina (estrutura cúbica de fase centrada).

Figura A 2 – Padrão de difração do estanho (sistema hexagonal).

Figura A3 – Padrão de difração da fase PtSn (sistema hexagonal).

Figura A4 – Padrão de difração da fase PtSn (sistema cúbico de face centrada)

Figura A5 – Padrão de difração da fase PtSn₃ (alto teor de Sn).

Apêndice II

Propriedades Físico-Químicas

Algumas propriedades Físico-Química dos reagentes químicos utilizados neste trabalho.

Reagente	Massa atômica / g mol^{-1}	Ponto de fusão / °C	Ponto de ebulição / °C
Pt	195.078	1768.4 °C	
Sn	118.710	231.93 °C	
Carbono	12	3550	
Etanol	46,07	-114	78
Acetaldeído	44,05	-125	21
Ácido acético	60,05	16.2	117-118
Nafion [®] Solução 5% em massa	1100		91-104