Nathalia Abe Santos

Estudo das variações das propriedades físico-químicas de catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Nd-Sn/C para a eletro-oxidação de etanol.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

**Área de concentração: Físico Química
Orientadora: Profa. Dra. Joelma Perez**

**São Carlos
2016**

Dedicatória

Dedico...

***Ao meu marido pela companhia,
paciência e compreensão.***

***Aos meus amados pais: Mathias e Arlete, às minhas
irmãs, aos meus sobrinhos por todo amor, apoio,
confiança e compreensão.***

***Aos meus amados e exemplares avós Zé e Lourdes (“in memoriam”) por
me ensinarem o caminho dos estudos desde criança.***

Agradecimentos

Agradeço...

À Profa. Joelma Perez pela oportunidade, confiança e orientação.

Ao técnico Valdecir Paganin por todas discussões científicas e ajudas no trabalho experimental.

Aos meus colegas de laboratório de laboratório: Jessica, Patricia, Martin, Gabriel, Otávio, pelas discussões científicas, convivência e mas principalmente pela amizade e amparo nos momentos difíceis.

Ao técnico Marcio pelas contribuições nas medidas de EDX,

A técnica Ana Curro e Gabriel Silva pelas medidas de TEM.

Ao Técnico Marcelo Galegaro pelas medidas de DRX.

Ao LNLS, pelas medidas de XPS.

Ao Instituto de Química da USP de São Carlos, pela oportunidade.

À FAPESP, pelo financiamento, Processo 2013/17546-5.

***“Um cientista no seu laboratório não é
apenas um técnico: é também uma criança
colocada perante fenômenos naturais que a
impressionam como um conto de fadas.”***

Marie Curie

***“Ninguém é tão grande que não possa aprender,
nem tão pequeno que não possa ensinar.”***

Escopo.

Resumo

O desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação de oxidação de etanol em células a combustível requer a compreensão da influência das propriedades dos materiais (composição e cristalinidade) na atividade catalítica. Assim, foi trabalhado com materiais a base de Pt-Sn tratados termicamente em atmosfera de hidrogênio e argônio com ou sem recobrimentos de camada protetora de MgO e com catalisadores à base de Pt, Sn e Nd. Para o sistema Pt-Sn/C tratados termicamente, as caracterizações físicas mostraram que foi possível sintetizar nanopartículas suportadas sem aglomerações com diferentes fases cristalinas e graus de liga. A utilização de MgO como protetor no tratamento térmico foi eficiente e não permitiu grande variação do tamanho das nanopartículas de Pt-Sn. Os materiais Pt-Sn/C apresentaram perfis voltamétricos similares em meio ácido. Também apresentaram melhor desempenho para a reação de oxidação de CO adsorvido quando comparado ao catalisador comercial, tanto antes e após o teste de envelhecimento acelerado (TEA). As medidas após o TEA dos materiais tratados com hidrogênio apresentaram diferenças no perfil da varredura linear da oxidação de CO adsorvido, o que indica mudança na estrutura superficial desses catalisadores possivelmente devido à lixiviação do metal ou ao aumento do tamanho de partícula. Também foi observado que o catalisador com menor quantidade de Sn na fase liga apresentou a melhor estabilidade para reação de oxidação de etanol. Os resultados do sistema de catalisadores Pt-Sn e/ou Nd, mostraram que houve uma melhora da oxidação de etanol para os catalisadores que contêm Nd após o TEA, possivelmente as ciclagens lixiviam Nd, o que evita a coalescência das partículas metálicas. Os dados de FTIR indicam que os catalisadores que contêm Sn apresentam as bandas de ácido acético mais intensas. Já os catalisadores que contêm Nd apresentaram bandas de CO adsorvido menos intensas, indicando uma adsorção de CO mais fraca. Também foi observado que o catalisador trimetálico Pt-Sn-Nd/C apresentou o melhor desempenho em teste de célula unitária.

Abstract

The development of efficient catalyst to ethanol oxidation reaction in fuel cells requires the comprehension of the influence of material properties (composition and crystallinity) on the catalytic activity. Herein, PtSn-based catalysts were synthesized and annealed in H₂ or Ar atmosphere with and without MgO protective coating. Also, catalysts Pt, Sn and Nd-based were synthesized. The physical characterization of annealed Pt-Sn/C samples shows the formation of nanoparticles with different crystalline phases and alloy amounts with no agglomeration. The MgO coating was an efficient protector since the Pt-Sn particles did not grow during annealing. All the Pt-Sn/C catalysts present similar voltammetric profile in acidic electrolyte and shows better catalytic activity for CO oxidation than commercial Pt, before and after accelerated aging test (AAT). Differences in the linear sweep profile during CO oxidation before AAT indicate changes in the surface structure of catalysts annealed in H₂ atmosphere, which can be explained by metal dissolution or particles growth. Studies also show catalysts with lower Sn amount in alloy phase are more stable for ethanol oxidation. The results of Pt-Sn and/or Nd catalysts system show improvement in the ethanol oxidation activity by Nd-based catalysts before AAT. It is possible that the cycling can dissolve Nd, preventing metals particles coalescence. Sn-based catalysts show strong acetic acid infrared absorption bands in FTIRAS analyses. CO bands appear less intense for Nd-based catalysts, which indicates a weak CO adsorption on these materials. In addition, the trimetallic Pt-Sn-Nd/C catalyst presents the best performance in unitary cell tests.

Lista de Figuras

Figura 1: Eletrodo de trabalho formado por uma camada ultrafina de catalisador depositada sobre o carbono vítreo.....	30
Figura 2: Célula e eletrodos utilizados nas medidas eletroquímica em meia células.	31
Figura 3: Pastilha utilizada para as medidas de EDX.....	33
Figura 4: Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas FTIRAS.....	35
Figura 5: MEA utilizado nas medidas de célula unitária.	36
Figura 6 - Difratomogramas de raios X dos materiais com e sem camada de MgO e de alguns padrões.....	41
Figura 7 - Difratomogramas de raios X dos materiais sem recobrimento MgO e de alguns padrões.....	42
Figura 8 - Comparação dos difratogramas de raios X dos materiais tratados em hidrogênio a 500 °C ou 800 °C com e sem recobrimento MgO e o padrão da fase Niiglite.....	43
Figura 9 - Detalhe dos difratogramas de Raios X apresentados na Figura 6 e 7.	44
Figura 10- Dados de DR-X experimental e o tratado/deconvoluído para o catalisador Pt-Sn/C_STT.....	44
Figura 11- Espectros de EDX para os catalisadores Pt-Sn/C tratados com solução ácida para a remoção do MgO.....	48
Figura 12 - Ajustes dos espectros de XPS dos sinais Pt 4f, para os catalisadores indicados na Figura.	50

Figura 13- Ajustes dos espectros de XPS dos sinais Sn 3d, para os catalisadores indicados na Figura.....	51
Figura 14 - Micrografias TEM dos nanocatalisadores Pt-Sn/C antes do TEA, tratamentos indicados na figura.	55
Figura 15 - Detalhes das micrografias TEM dos nanocatalisadores Pt-Sn/C_rec_MgO.	56
Figura 16 – Comparação das micrografias de transmissão eletrônica ante e após o TEA para os nanocatalisadores Pt-Sn/C, tratamentos indicados na figura.	57
Figura 17 – Diagrama do tamanho médio de partículas para o catalisador Pt-Sn/C ETEK antes e após o TEA.	57
Figura 18 - Histogramas de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores tratados termicamente, composições indicadas na Figura.	57
Figura 19 – Distribuições de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores tratados termicamente recobertos com MgO, composições indicadas na Figura.....	58
Figura 20 – Distribuições de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores tratados termicamente a 800 °C recobertos com MgO, composições indicadas na Figura.....	59
Figura 21 – Terceiras voltametrias cíclicas - 0,05 e 0,6 V dos catalisadores a base Pt e Sn. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹ . As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.	61
Figura 22 – Comparação das voltametrias cíclicas - 0,05 e 0,6 V ante e após o TEA, H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio e velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹ . As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.	62

Figura 23 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1 V para os catalisadores sintetizados. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 5 min. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	63
Figura 24 – Comparação do teste estabilidade para das curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1 V para os catalisadores sintetizados a base de Pt e Sn.	64
Figura 25 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.	66
Figura 26 – Comparação das cronoamperometrias dos para os materiais Pt-Sn/C_ETEK, Pt-Sn/C_MgO_H e Pt-Sn/C_MgO_A.....	66
Figura 27 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V para os catalisadores Pt-Sn/C, solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.....	67
Figura 28 – Correlação da perda da atividade catalítica para reação de etanol e a quantidade de Sn na fase liga. Cronoamperometrias: linhas cheias antes e linhas pontilhadas após teste de ciclagens e dados da porcentagem de Sn calculados por DRX.....	68
Figura 29 - a) Difratomogramas de raios X dos catalisadores contendo Pt, Sn e Nd. b) Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores sintetizados por ácido fórmico. A linha vertical em 67,4° indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.	70
Figura 30 - Imagens de microscopias eletrônica de varredura do catalisador Pt-Nd/C utilizadas para a análise de composição média.	72
Figura 31 - Ajustes dos espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Nd 4d para os catalisadores indicados na Figura, antes do TEA.	73
Figura 32 – Espectros ajustados de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Nd para os catalisadores indicados na Figura, após o TEA	74

Figura 33 - Micrografias TEM do nanocatalisador trimetálico Pt-Sn-Nd/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados por Ácido Fórmico.	77
Figura 34 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador a base de Pt, Sn e/ou Nd sintetizados por Ácido Fórmico, composição indicada na Figura.	78
Figura 35 - Micrografias TEM dos nanocatalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd após o TEA.	79
Figura 36 - Distribuições de tamanho de partícula após os TEA dos catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd sintetizados por Ácido Fórmico, composição indicada na Figura.	80
Figura 37 - Voltametrias cíclicas, 3º ciclo - 0,05 e 0,6 V em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 20 mV s ⁻¹ . As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.	81
Figura 38 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1 V para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 5 min. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.	82
Figura 39 - Comparação das áreas da integração da curva corrente potencial da oxidação de CO.	83
Figura 40 - Varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: a) 10 mV s ⁻¹ e b) 1 mV s ⁻¹ . Na Figura 24 b as linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.	84
Figura 41 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. As linhas cheias são referentes	

às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.....	86
Figura 42 - Espectros coletados entre 0,1 a 1,2 V para os catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd.	87
Figura 43 - Bandas referentes aos espectros coletados dos produtos da oxidação de etanol em diferentes potenciais.....	89
Figura 44 - Espectros coletados em 0,6 V em diferentes tempo para o catalisador Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C sintetizados por ácido fórmico.	90
Figura 45 - Bandas detalhadas referentes aos espectros de CO ₂ coletados em 0,6 V em diferente tempo.	91
Figura 46 - Curvas de polarização e de densidades de potência em células unitária. Condições: ânodos Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C carga de 1 mg de Pt cm ⁻² , Cátodo: Pt/C E-TEK 20% em massa, carga de 1 mg de Pt cm ⁻² . Etanol 1 mol L ⁻¹ . Temperatura da célula e do O ₂ utilizado nas medidas igual a 90 °C. Pressão no cátodo = 3 atm.	92

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Sequência de medidas para análise da estabilidade dos materiais.	32
Tabela 2 - Nomes dos catalisadores e procedimento experimental.....	38
Tabela 3 - Propriedades estimadas dos dados de DRX para os catalisadores sintetizados.	46
Tabela 4– Composição relativa atômica por EDX para os catalisadores Pt-Sn/C recoberto com MgO e após a extração da camada de MgO.....	47
Tabela 5 – Comparação da composição relativa atômica estimada por EDX para os catalisadores Pt-Sn/C no estado inicial e após TEA	49
Tabela 6- Relação entre os estados oxidados da Pt e o pico de energia obtidos por XPS antes e após o TEA.	52
Tabela 7 – Composição e pico de energia calculados por XPS para o Sn, antes e após o TEA.	53
Tabela 8- Propriedades estimadas dos dados de DRX para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.	70
Tabela 9– Dados de EDX para os catalisadores após o TEA, composição relativa atômica.....	71
Tabela 10– Dados de XPS para os catalisadores antes e após o TEA, composição relativa atômica e pico de energia para a Pt.....	75
Tabela 11 – Composição e pico de energia obtidos para o Sn antes e após o TEA para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.	75
Tabela 12 – Dados obtidos por medidas de XPS antes e depois do TEA, composição e pico de energia para o Nd dos catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.	76

Tabela 13 - Produtos formados durante a oxidação de etanol identificados por FTIR e o número de ondas de suas respectivas bandas.	88
--	----

Lista de abreviações

a: parâmetro de rede.

a_{Pt} : parâmetro de rede da Pt pura (3,927 Å).

a_{ex} : o parâmetro de rede calculado.

a_L : o segundo parâmetro de rede de referência.

B: largura do pico em radianos onde a intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo de máxima intensidade.

d: tamanho médio de cristalito.

DAFC: *Direct alcohol fuel cell*.

DEFC: *Direct ethanol fuel cell*.

DEMS: *Differential electrochemical mass spectrometry*.

DRX: Difractometria de raios - X

EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*.

EDX: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

fcc: estrutura cúbica de face centrada.

FTIRAS: espectroscopia no infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ*.

GC: Cromatografia gasosa.

HPLC: *High performance liquid chromatography*.

MEA: *membrane electrode assembly*.

PA: parâmetro de rede.

PEMFC: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*.

R_0 : espectro de referência.

TEA: Teste de envelhecimento acelerado.

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão.

TC: Tamanho médio de cristalito.

TP: Tamanho médio de partícula.

TR: Terra-rara.

XANES: *X-ray absorption near edge structure*.

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

x_{Me} : Porcentagem do segundo metal na fase liga.

x_{liga} : Fração molar do segundo metal no material utilizado como referência.

%Sn: Porcentagem de estanho na fase liga.

λ : Comprimento de onda da radiação (1,5406 Å).

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 A Reação de Oxidação de Etanol.....	18
1.2 Eletrocatalisadores para reação de oxidação de etanol	20
1.3 Propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores.....	23
1.4 Aplicação de terras raras na oxidação de etanol	24
1.5 Estabilidade dos eletrocatalisadores	25
2. OBJETIVOS	27
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 Preparação dos catalisadores a base de Pt-Sn pelo método do poliol modificado	28
3.2 Recobrimento e tratamento térmico pós-síntese das nanopartículas	28
3.3 Ancoragem das partículas e tratamento térmico.....	29
3.4 Extração da camada protetora de MgO	29
3.5 Preparação dos catalisadores a base Pt, Sn e/ou Nd pelo método do Ácido Fórmico	30
3.6 Caracterização das propriedades eletroquímicas.	30
3.7 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	32
3.8 Difração de Raios X (DRX)	33
3.9 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	33
3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	34
3.11 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção in situ (FTIRAS)	34
3.12 Medida em células unitária.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA O SISTEMA Pt-Sn/C TRATADOS TERMICAMENTE	38
4.1. Difração de raios-X.....	39
4.2 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva	47
4.3 Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X.....	49
4.4 Microscopia de transmissão eletrônica	54
4.5 Caracterização eletroquímica.....	60
4.6 Oxidação de CO adsorvido (Stripping de CO).....	63
4.7 Oxidação de etanol em meio ácido	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA Pt-Sn-Nd SINTETIZADO POR ÁCIDO FÓRMICO.	69
5. 1. Difração de raios-X	69
5. 2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	71

5. 3.	Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X.....	72
5. 4.	Microscopia eletrônica de transmissão.....	76
5. 5.	Caracterização eletroquímica para os catalisadores sintetizados pelo método de Ácido Fórmico	80
5. 6.	Oxidação de CO adsorvido (Stripping CO).....	81
5. 7.	Oxidação de etanol.....	84
5. 8.	Espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção in situ.....	86
5. 9.	Medidas em célula unitária	91
6.	CONCLUSÕES	93
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1. INTRODUÇÃO

Os modelos atuais de geração de energia são responsáveis por altos índices de poluição e algumas mudanças no meio ambiente. Esse cenário preocupa a sociedade e incentiva a busca por novas fontes de energia menos poluentes e danosas ao meio. Sendo assim, as células a combustível mostram-se como uma boa alternativa porque são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica com alta eficiência e produzem poucos resíduos tóxicos ao meio ambiente¹.

Entre os diferentes tipos de células a combustível, a célula de membrana de troca protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) merece destaque porque opera em temperaturas relativamente baixas (de 70 a 90° C). A PEMFC que utiliza gás hidrogênio como combustível é a mais eficiente. No entanto, existem alguns inconvenientes associados ao armazenamento e transporte do hidrogênio².

Diante do exposto, as células a combustível de álcool direto (DAFC) tornam-se interessantes, pois utilizam um álcool e podem minimizar esses problemas relativos ao combustível gasoso, porque possui fácil armazenamento e apresenta menores problemas no transporte².

1.1 A Reação de Oxidação de Etanol

O etanol é bastante atrativo para substituir o hidrogênio, pois é um combustível viável e mais limpo ecologicamente, derivado de matéria prima renovável. Ainda não podemos deixar de destacar que o Brasil já possui sistemas produção em larga escala e redes de distribuição de etanol para automotivos bem estabelecidos³.

As células de etanol direto também podem operar em temperaturas mais baixas², mas possuem algumas limitações. Teoricamente a reação de oxidação de etanol no

ânodo tem alta densidade energética porque a reação de oxidação por molécula libera 12 elétrons³⁻⁴, como pode ser observado na Equação 1.

Equação 1

No entanto, na prática a reação é complexa e envolve vários intermediários e produtos e apresenta alguns problemas que dificultam a aplicação do etanol como combustível em DAFCs, tais como velocidade lenta, formação de intermediários fortemente adsorvidos à superfície dos catalisadores⁵ e ineficiência da ruptura da ligação C-C necessária para a oxidação total da molécula do álcool a CO₂⁵.

A reação de etanol pode ser representada pelas Equações 2 e 3⁶⁻⁷, e essas vias são bastante citadas nos trabalhos dessa área.

Equação 2

Equação 3

Essas equações mostram que a formação de CO₂ pode ocorrer através de intermediários adsorvidos com 1 e 2 átomos de carbonos, respectivamente C1 e C2, com diferentes graus de desidrogenação. A dificuldade da quebra da ligação C-C favorece a oxidação incompleta do etanol e a formação de intermediários como acetaldeído e ácido acético como produto majoritário⁴.

O mecanismo da reação de oxidação de etanol sobre a superfície de Pt é muito estudado e alguns pesquisadores já observaram a natureza dos produtos e intermediários adsorvidos dessa reação pelas técnicas FTIR, DEMS, GC ou HPLC⁸⁻⁹⁻¹⁰⁻¹¹⁻¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵. Mesmo que esse mecanismo seja bastante investigado ainda é controverso em relação à presença dos intermediários formados e adsorvidos durante a reação de oxidação de etanol¹⁵⁻¹⁶⁻¹⁷.

O estudo e o entendimento sobre o mecanismo e de fenômenos que envolvem a reação de oxidação de etanol é muito importante para a viabilidade de DAFCs alimentada por esse álcool porque, como já comentado anteriormente, a reação de

oxidação de etanol é complexa e pode seguir muitas etapas e pode envolver cerca de 40 intermediários e produtos de reação¹⁸.

1.2 Eletrocatalisadores para reação de oxidação de etanol

A Pt pura é considerada o metal mais ativo para a oxidação dos combustíveis usados nas DAFCs e é comumente utilizada na forma de nanopartículas¹⁹. Entretanto, é rapidamente envenenada por espécies intermediárias da reação de oxidação do álcool que ficam adsorvidas em sua superfície²⁰. Assim, adiciona-se um segundo metal à Pt para tentar diminuir o envenenamento.

Entre os metais que podem ser adicionados a Pt, o Sn é sem dúvida o mais estudado para a reação de oxidação de etanol⁴. Comparando catalisadores compostos por Pt-Sn e Pt pura, o primeiro é considerado mais ativo para a oxidação do etanol porque, de maneira geral, as correntes de oxidação são maiores para Pt-Sn/C e a reação inicia-se em potenciais menos positivos ³⁻²¹⁻²². A melhora catalítica apresentada para os catalisadores que contém Sn pode ser devido ao efeito bifuncional e/ou ao efeito eletrônico²⁰.

O mecanismo bifuncional foi proposto por Watanabe e Motoo²³ e mostra que as espécies oxigenadas formadas em baixos potenciais sobre os sítios do segundo metal facilitam a oxidação dos intermediários adsorvidos sobre os sítios de Pt.

As equações 4-7 representam o mecanismo bifuncional na reação de oxidação de metanol sobre a superfície de catalisador a base de Pt e Ru²³. O metanol se adsorve sobre a platina gerando intermediários adsorvidos, principalmente o CO. Em potenciais mais baixos que 0,3 V, a água é ativada sobre o Ru, produzindo grupos oxigenados que permanecem adsorvidos. As espécies oxigenadas e CO adsorvido difundem superficialmente e reagem através de um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, levando a cabo o processo oxidativo que libera a o sítio da superfície da platina.

Mesmo que o mecanismo bifuncional tenha sido proposto inicialmente para explicar a melhora da oxidação de metanol devido à adição de Ru à Pt, ele também é utilizado para explicar a os efeitos da adição de outros metais, como exemplo Sn, frente a reação de oxidação de etanol^[8-16-24].

Já o efeito eletrônico é baseado na modificação da estrutura eletrônica da Pt devido à sua interação com o segundo metal²⁵, a qual pode enfraquecer a adsorção do intermediário sobre a superfície do catalisador. Kim et al²⁶, estudaram Pt/C e Pt-Sn/C com a técnicas de XANES, os materiais apresentaram diferenças na altura da linha branca, o que é indicador qualitativo do preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt. Os autores observaram que as intensidades integradas dos espectros foram para todos os catalisadores Pt-Sn/C menores comparadas ao catalisador Pt/C e uma tendência decrescente com o aumento do teor de Sn na fase liga, mostrando que quanto maior a quantidade de Sn presente na liga maior é o preenchimento da banda 5 d da Pt . Eles também observaram ao analisar a estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS) que a distância da ligação Pt-Sn parecia diminuir ligeiramente com o aumento do teor de Sn na liga, sugerindo uma interação Pt-Sn mais forte com o aumento concentração de Sn ²⁶.

Léger et al. testaram catalisadores que continham Sn em célula unitária e analisaram a distribuição dos produtos da reação de oxidação de etanol por HPLC. Os resultados do trabalho mostraram que a adição de Sn à Pt pura provoca a diminuição na produção de acetaldeído e CO₂ (indicando inibição na quebra da ligação C-C) e aumento na produção de ácido acético o que contribui para melhorar a performance em termos de corrente no teste de célula unitária ²⁷.

Lamy et al. que também trabalharam com catalisadores à base de Pt-Sn, propuseram um mecanismo da reação de oxidação de etanol baseado nas observações de medidas FTIRAS e HPLC. Os autores mostram que a presença de Sn na fase liga com a Pt permite a adsorção dissociativa de etanol seguida da quebra da ligação C-C em potenciais mais baixos com uma maior seletividade do que Pt pura e que inicia a produção de ácido acético em menores potenciais⁸.

O efeito do Sn em catalisadores suportados a base de Pt ainda não é bem claro. Alguns pesquisadores mostram que a presença Sn oxidado no ânodo de DEFC apresenta bons resultados e essa melhora é explicada pelo efeito bifuncional. No entanto também existem trabalhos que mostram que a presença de Sn na fase liga com a Pt aumenta o desempenho da reação de oxidação de etanol devido ao efeito eletrônico¹⁶.

É muito difícil fazer generalizações sobre o desempenho catalítico porque a atividade catalítica de materiais a base de Pt pode variar devido à muitos parâmetros associados ao catalisador, tais como: estrutura, morfologia, tamanho de partícula²⁸⁻²⁹.

O grau de liga no catalisador Pt-Sn/C influencia o comportamento catalítico. De maneira que o baixo grau de liga pode aumentar o rendimento de ácido acético, pois as espécies oxidadas, considerando o mecanismo bifuncional, aumentaria a produção de ácido acético porque fornecer mais espécies OH para os intermediários adsorvidos e também que o alto grau de liga tem importância no desempenho na célula combustível a etanol direto devido ao efeito eletrônico¹⁶.

Colmati et al³⁰ realizaram um estudo variando alguns parâmetros de catalisadores suportados a base de Pt + Sn tratados termicamente a 200 °C e 500 °C. Quando comparados, os catalisadores apresentaram diferentes fases, tamanhos de partículas e atividade catalítica. Sendo que o material tratado a 500 °C obteve o tamanho médio de partícula próximo de 7,7 nm com partículas de até 120 nm e fase Pt-Sn mais rica em Sn. O catalisador tratado a 200 °C apresentou fase Pt₃Sn, tamanho médio de 4,4 nm e o melhor desempenho para oxidação de etanol.

Em suma, dos estudos até então conduzidos sobre eletrocatalisadores de Pt-Sn suportados em carbono fica evidente que o controle das propriedades físico químicas dos materiais torna-se fundamental. É muito difícil identificar qual ou quais fatores foram responsável pelo pior ou melhor desempenho catalítico, uma vez que estes

estão sendo alterados simultaneamente: estrutura, morfologia, tamanho de partícula, quantidade de liga e/ou óxidos.

1.3 Propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores

O tratamento térmico em atmosfera redutora é um método eficiente para aumentar o grau de liga de nanopartículas. No entanto pode resultar no aumento do tamanho de médio de partículas devido ao processo de coalescência. Uma maneira de evitar o crescimento descontrolado de nanopartículas durante o tratamento térmico é recobrir as nanopartículas com algum material estável termicamente em uma estrutura core-shell para proteger os núcleos metálicos contra sinterização³¹⁻³²⁻³³.

O MgO é um óxido estável com temperatura de ebulição ao redor de 2000 °C³¹, a qual é superior às temperaturas normalmente utilizadas em processos de redução via tratamento térmico. A utilização de MgO como agente protetor no tratamento térmico dos catalisadores pode ser promissor na área de eletrocatalise porque permite mudar a composição liga/óxidos dos metais sem alterar significativamente o tamanho das nanopartículas. Ainda é possível controlar a cristalinidade através da temperatura.

Os 3 parâmetros: composição, tamanho de partícula e cristalinidade influenciam na resposta catalítica do material³⁴⁻³⁵⁻³⁶⁻³⁷⁻³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰ e com o tratamento térmico com recobrimento pode-se trabalhar com 2 destes, tamanho de partícula e cristalinidade, e mantê-los fixos, e assim compreender melhor a relação dessas propriedades e a atividade catalítica da reação de oxidação de etanol.

Para que tratamento térmico com recobrimento de MgO apresente um resultado no mínimo razoavelmente bom é imprescindível que as nanopartículas apresentem pequena faixa de distribuição de tamanho. Para isso pode-se lançar mão do uso de método de síntese coloidal, tais como: Microemulão, Sol-gel, Poliol, entre outros.

Neste trabalho foi escolhido trabalhar com o método de Poliol modificado para a síntese das nanopartículas de Pt-Sn porque esse método apresentada muitas vantagens. O método poliol foi primeiramente proposto por Fièvet et al. e está baseado na redução dos cátions metálicos por um poliol, como o etilenoglicol ou o

dietilenoglicol, que atua não somente como agente redutor, mas também como solvente e agente protetor no meio reacional⁴¹.

Sun et al. propuseram uma primeira modificação no método utilizando hexadecanodiol como agente redutor, octieléter como solvente e uma mistura de ácido oleico e oleilamina como surfactantes⁴². Tal modificação trouxe algumas vantagens ao método, como: (i) maior cristalinidade e composição química mais homogênea do produto final, uma vez que a utilização de um solvente com maior temperatura de ebulição permite que as reações sejam realizadas em temperaturas mais elevadas, permitindo uma maior difusão dos átomos dentro do retículo cristalino do sólido; (ii) uma etapa de nucleação mais homogênea das nanopartículas devido à utilização de um redutor com maior cadeia carbônica e com boa solubilidade no meio reacional; (iii) melhor controle morfológico e de tamanho, resultado da grande afinidade dos grupos carboxílico e amino dos surfactantes (ácido oleico e oleilamina, respectivamente) pelos átomos metálicos da superfície da nanopartícula, o que impede que esta cresça descontroladamente.

Estes estudos de recobrimento com tratamento térmico visam o controle o tamanho de partícula e variação das fases de liga e óxido dos catalisadores Pt-Sn/C, bem como a análise dos aspectos mecanísticos da oxidação do etanol. Estes aspectos são cruciais para melhorar o entendimento da eletrocatalise de oxidação do etanol e desenvolvimento de materiais mais eficientes.

1.4 Aplicação de terras raras na oxidação de etanol

Outra frente de estudo deste trabalho foi a adição de Nd á Pt e Pt-Sn para investigar a influência desse elemento na oxidação de etanol, uma vez que nos últimos anos, materiais formados por terra-rara (TR) para aplicação em células a combustível vem sendo reportados²⁰. Embora ainda escassos, tais estudos mostram boa atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol para catalisadores a base de Pt quando um TR é adicionado²⁰⁻⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁴⁶⁻⁴⁷⁻⁴⁸.

O trabalho de Corradini et al,⁴⁶ mostrou que a adição de praseodímio, e Sn à Pt resulta em um catalisador com boa atividade catalítica para a oxidação de etanol e melhor estabilidade nos testes de células à combustível unitária.

De Souza et al, estudou com FTIR a oxidação de etanol em Pt-SnCe/C com diferentes proporções preparados pelo método de precursores polimérico. Observaram uma melhor atividade catalítica para o catalisador Pt-Sn-Ce 68:22:10 e atribuíram essa melhora à combinação de dois fenômenos: enfraquecimento de adsorção de CO e presença de espécies oxigenadas superficiais que auxiliam na oxidação de intermediários adsorvidos ⁴⁹. No entanto Jacob J. M. et al, mostraram que catalisadores trimetálicos a base de Pt-Sn-Ce são menos tolerantes ao envenenamento de intermediários da reação de oxidação de etanol que catalisadores Pt/C e Pt-Sn/C e que medidas de DEFC são mais influenciada pela maior quantidade de Sn do que pela adição de Ce⁵⁰

Outro trabalho envolvendo a adição de TR (RE = La, Eu, Gd, Y, Sm e Er) à catalisadores PtRu para a oxidação de metanol também reportam uma melhora na atividade catalítica. Nesse trabalho o catalisador comercial PtRu/C foi dopado com TR e os resultados apresentados mostram uma maior tolerância ao CO para os catalisadores que contem TR ⁵¹.

1.5 Estabilidade dos eletrocatalisadores

Quando um catalisador apresenta boa atividade catalítica, um novo desafio que aparece é a estabilidade do material. Alguns catalisadores bimetálicos a base de Pt até apresentam boa ou razoável atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol, entretanto não são estáveis, sendo necessárias mais informações sobre a estabilidade desses catalisadores.

A estabilidade pode ser influenciada pelo tamanho de partícula, de maneira que quanto maior a partícula que forma o catalisador melhor é a estabilidade, mas em geral ocorre a diminuição da atividade eletrocatalítica. As partículas metálicas pequenas sofrem coalescência após as ciclagens o que acarreta na diminuição da área de superfície e também em mudanças estruturais superficiais^{52 53-54}.

O aumento do tamanho de partícula pode ser consequência da migração da platina na superfície do suporte, de maneira que duas partículas encontram-se e unem-se³⁷⁻⁵³⁻⁵⁴. É importante salientar que a superfície do suporte pode interagir fortemente com as partícula e assim dificultar a migração e manter a distribuição e a dispersão das partículas ⁵⁵⁻⁵⁶⁻⁵⁷.

Outro fator que pode influenciar o aumento do tamanho de partícula é o processo de dissolução/reprecipitação de platina, no qual a Pt dissolve-se e em seguida ocorre a redeposição, isso foi reportado em medidas de célula unitária em eletrólito de ácido fosfórico. É importante salientar que antes de ocorrer a redeposição é necessário a saturação do eletrólito com os íons de Pt, o que é fácil porque que a platina é pouco solúvel em meio ácido³⁷.

Mesmo que esse trabalho de doutorado não aborde a estabilidade de suporte não podemos deixar de comentar que a esse fenômeno também influência a estabilidade do catalisador em termos de área ativa de platina, pois quando o suporte sofre corrosão a partícula de metal pode ser liberada no eletrólito ou migrar e coalescer com outra partícula³⁷⁻⁵⁸.

A adição de um segundo ou terceiro metal ao catalisador a base de Pt pode contribuir para boa atividade catalítica, contudo pode ocorrer dissolução desses metais e afetar a atividade e estabilidade. A lixiviação desses metais ocorrem preferencialmente porque eles apresentam potencial de redução menor comparado ao da Pt.³⁷⁻⁵²⁻⁵⁹

No entanto, a saída do segundo metal também pode aumentar a rugosidade do material e/ou causar mudanças estruturais na superfície e propiciar uma melhora da atividade catalítica. Isso mostra que nem sempre instabilidade de um material é um resultado negativo⁵².

Diante do exposto, o trabalho foi dividido em i) preparar e estudar a influência das propriedades físico químicas dos catalisadores de Pt-Sn suportados em carbono de alta área superficial, utilizando tratamento térmico com recobrimento visando controlar tamanho de partícula e cristalinidade e variar quantidade de Sn na fase liga/quantidade de óxidos, ii) estudar o efeito da adição de Nd aos catalisadores a base Pt e Pt-Sn suportados sobre carbono na reação de oxidação de etanol.

2. OBJETIVOS

Sintetizar catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd suportados sobre carbono e estudar a influência de suas propriedades físicas e químicas na reação de oxidação de etanol e na estabilidade eletroquímica.

Para tal, foram realizadas as seguintes etapas:

- i) Síntese das nanopartículas de Pt-Sn/C por Poliol, otimização do método de recobrimento com MgO e tratamento térmico em diferentes atmosfera.
- ii) Síntese dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn/C por Ácido Fórmico;
- iii) Caracterização física dos materiais obtidos com técnicas como: difratometria de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM); espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- iv) Avaliação da atividade eletrocatalítica e da estabilidade dos catalisadores para a reação de oxidação de etanol;
- v) Correlação entre as propriedades físicas e químicas (tamanho, composição, cristalinidade) com a atividade eletrocatalítica frente à reação de oxidação de etanol dos catalisadores sintetizados.

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação dos catalisadores a base de Pt-Sn pelo método do Poliol Modificado

As nanoparículas Pt-Sn com composição nominal atômica 60:40, bem como o recobrimento das nanopartículas por MgO foram preparados pelo método de Poliol Modificado.

Esse trabalho teve como base o método de Poliol desenvolvido pelo Sun⁴². As nanopartículas compostas com Pt-Sn foram sintetizadas em um sistema de refluxo em atmosfera inerte (argônio). Os precursores de Pt e Sn foram dissolvidos numa mistura de 1,2-hexadecanodiol e dioctiléter. A mistura foi aquecida até aproximadamente 110 °C. Os protetores ácido oléico e oleilamina foram adicionados à mistura anterior e aquecido sob refluxo até aproximadamente 270 °C. A limpeza das nanopartículas obtidas foi realizada separando as nanopartículas por centrifugação, seguida da redispersão em hexano e etanol.

Então, as nanopartículas foram submetidas ao recobrimento por MgO.

3.2 Recobrimento e tratamento térmico pós-síntese das nanopartículas

O método da proteção das nanopartículas com MgO também foi baseado em um trabalho de Sun et al, ³¹. Uma suspensão de nanopartículas Pt-Sn em hexano foi adicionada à uma solução de $Mg(acac)_2$ + tetradecanodiol em benziléter na temperatura de 80 °C, a temperatura foi elevada a 120 °C e mantida por 20 min. Posteriormente, o sistema foi mantido em refluxo por 60 min. na temperatura de 298 °C.

3.3 Ancoragem das partículas e tratamento térmico.

A ancoragem das nanopartículas Pt-Sn recobertas por MgO e sem recobrimento foi efetuada pela adição de uma dispersão de carbono de alta área superficial Vulcan XC-72 Cabot em isopropanol à outra dispersão de nanopartículas em hexano na composição nominal metal:carbono 20:80 (em massa). Na etapa final da preparação, os catalisadores suportados foram filtrados, lavados com água, acetona e álcool, e secos em estufa a 80 °C por 2 horas.

Os catalisadores preparados recobertos ou não foram tratados termicamente em forno tubular com fluxo de gás 6% hidrogênio em nitrogênio ou gás argônio em temperatura 500°C por 1 hora. O catalisador recoberto com MgO também foi tratado a 800 °C por um hora.

3.4 Extração da camada protetora de MgO

Para a extração da camada de MgO, os materiais suportados foram tratados com uma solução 0,5M de H₂SO₄. Primeiramente, os materiais recobertos foram resuspensores na solução de ácido sulfúrico e seguido do tratamento: 10 min. no banho ultrassônico, 1 h em repouso, 20 min. ultrassom, 1 h em repouso, 10 min. ultrassom e 30 min. repouso. Por fim, os materiais foram filtrados com água MilliQ e seco por 2 horas a 80 °C.

3.5 Preparação dos catalisadores a base Pt, Sn e/ou Nd pelo método de Ácido Fórmico

Os catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd com composição nominal atômica 70:30 para os bimetálicos e 70:15:15 para os trimetálicos foram preparados pelo método do ácido fórmico.

O método de Ácido Fórmico é simples e foi desenvolvido pelo grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos⁶⁰. A preparação dos catalisadores por esse método foi realizado através da adição dos da solução aquosa contendo os sais dos precursores metálicos à uma solução de ácido fórmico 0,5 mol.L⁻¹ a 80 °C e com borbulhamento de gás hidrogênio. A mistura foi mantida a 80 °C por 15 min. seguido do resfriamento até a temperatura ambiente. Por fim, o material obtido foi filtrado com água e seco em estufa a 80 °C por 2 horas.

3.6 Caracterização das propriedades eletroquímicas.

Os catalisadores suportados obtidos foram testados na forma de camada ultrafina depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo, ver Figura 1. Uma suspensão do catalisador foi preparada adicionando-se uma massa do catalisador a uma solução de isopropanol + Nafion (5 % massa). Um volume da suspensão foi depositado sobre o carbono vítreo e seco em temperatura ambiente, no final foi obtido um eletrodo de trabalho com de 28 µg de metais por centímetro quadrado de área geométrica do eletrodo para todos os catalisadores.

Figura 1 – Eletrodo de trabalho formado por uma camada ultrafina de catalisador depositada sobre o carbono vítreo.

Fonte: Autoria própria.

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula de 3 eletrodos, a qual está mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Célula e eletrodos utilizados nas medidas eletroquímica em meia células.

Fonte: Autoria própria.

Os aspectos gerais do comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores foram avaliados por voltametria cíclica em soluções de H_2SO_4 . A área de Pt eletroquimicamente ativa foi avaliada por medidas de oxidação de CO adsorvido (*stripping* de CO). O teste de envelhecimento acelerado (TEA) com a finalidade de verificar a estabilidade dos materiais foi realizado com a sequência de medidas mostrada na Tabela 1.

A oxidação de etanol também foi realizada em soluções ácidas (0,5 M H_2SO_4 + 1,0 M etanol) por cronoamperometria em 0,6V. O potenciostato utilizado foi um Solartron SI 1287.

Tabela 1 – Sequência de medidas para análise da estabilidade dos materiais, teste de envelhecimento acelerado (TEA).

Medidas	Intervalo de potencial (V)	Vel. varredura (v/s)	
Voltametria cíclica –10 ciclos (só para os materiais recobertos com MgO)	0,05-1,0	0,050	
Voltametria cíclica - 3 ciclos	0,05-0,8	0,050	
Stripping CO: 0,10 V por 30 min seguido de 2 ciclos (0,1-1,0 V) a 0,005 v/s			
Voltametria cíclica – 3 ciclos	0,05-0,6	0,020	
Voltametria cíclica – 3 ciclos	0,05-0,8	0,05	
Voltametria cíclica – 25 ciclos	0,5-1,0	0,050	8
Voltametria cíclica – 3 ciclos	0,05-0,8	0,050	vezes
Voltametria cíclica – 3 ciclos	0,05-0,6	0,020	
Stripping CO: 0,10 V por 30 min seguido de 2 ciclos (0,1-1,0 V) a 0,005 v/s			
Cronoamperometria, 0,060V por 60 min.			

Fonte: Autoria própria.

3.7 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As medidas de espectroscopia de Raios X por energia dispersiva foram realizadas com um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado a um microscópio eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e Iprobe de 950 pA. A área da amostra analisada foi de 640x640 µm.

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de 1,6 mm de diâmetro, ver Figura 3, a qual foi confeccionada pela compactação de aproximadamente 10 mg

de catalisador umedecido com água. A composição utilizada foi o valor médio de 3 pontos analisados da amostra.

Figura 3 – Pastilha utilizada para as medidas de EDX.

Fonte: Autoria própria.

Também foi realizada análise de EDX antes e após o TEA na camada ultrafina, a qual foi preparada com a mesma metodologia utilizada nas medidas eletroquímicas e descrita na seção 3.6; a composição nessa análise foi o resultado da média de no mínimo 3 regiões.

3.8 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um difratômetro (Rigaku® – ULTIMA IV) ou em um difratômetro Bruker D8 Advance operando com radiação com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), gerado a 40 kV e 20 mA. As varreduras foram obtidas a 1°min^{-1} e 2θ entre 10° a 100° .

3.9 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron utilizando-se um espectrômetro Thermo Scientific™ K-alpha™+ acoplado com um monocromador de alumínio e raio-X com energia de 1487eV. Para a coleta dos espectros foi utilizado um feixe spot de 400 μm , com passo de energia de 0,1 eV e

tempo de aquisição de 200 ms. O ruído de fundo dos espectros, provenientes do espalhamento inelástico dos elétrons do caroço, foi subtraído utilizando-se o método Shirley. A composição da camada superficial foi determinada a partir da relação entre as áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando-se perfis gaussianas e lorentzianas.

3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foi utilizado um microscópio da Joel 2100, com cátodo de LaB6, operando a 200 keV para a obtenção das microscopias ou com um microscópio eletrônico Philips CM120. A preparação da amostra para análise foi a deposição de uma suspensão muito diluída de catalisador em isopropanol sobre uma grade de cobre recoberta com carbono.

3.11 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ* (FTIRAS)

As espécies presentes na interface eletrodo-eletrólito formadas e consumidas durante a reação de oxidação de etanol foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ* (FTIRAS). A célula⁶¹ foi constituída de uma entrada central para o eletrodo de trabalho (camada ultrafina do catalisador depositada sobre Au), entradas laterais para os eletrodos de referência e auxiliar e para um borbulhador de gás argônio, assim como representado na Figura 4.

Figura 4 – Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas FTIRAS.

Fonte: Autoria própria.

A parte inferior da célula foi aberta e o contato entre a célula e a janela de ZnSe foi vedado por um anel de Teflon. Primeiramente, um espectro de referência (R_0) foi coletado em 0,05 V. Na sequência, foram aplicados saltos de potencial (de 0,1 em 0,1V), sendo coletado um espectro (média de 32 interferogramas) em cada potencial. Outra medida realizada foi a aplicação de 0,6 V por 15 min. e coletados espectros de 2 em 2 até 18 min. O controle do potencial foi realizado com um Solartron SI 1287.

3.12 Medida em células unitária

Para as medidas em célula unitária foram confeccionados eletrodos de difusão de gás com a metodologia desenvolvida pelo nosso grupo. Os eletrodos foram elaborados através da deposição uniforme de uma camada de catalisador sobre a uma camada difusora de área próxima de 5 cm² composta por tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) recoberto por pó de carbono (Vulcan XC-72R) e Teflon®. A suspensão da camada catalisadora foi realizada pela adição de 35,5 % m/m de Nafion® (solução de 6,0 %, DuPont) à 64,5% de catalisador, com carga de 1,0 mg_{Pt} cm⁻². A mistura foi agitada em ultrassom por 5 minutos e seguida da secagem em condições ambiente na capela. Após, o pó formado foi disperso em 2-propanol, então

a suspensão formada foi depositada uniformemente sobre a camada difusora com o auxílio de um pincel. Quando se deu a transferência de toda suspensão, o eletrodo de difusão foi aquecido à 80 °C por 1 hora em atmosfera ambiente, para eliminação do solvente.

O MEA (*membrane electrode assembly*) foi elaborado pela prensagem de dois eletrodos de difusão, cátodo e ânodo separados por uma membrana de Nafion® 115, com 125 µm de espessura, produzidas pela DuPont, ver a imagem de um MEA na Figura 5. As condições de prensagem foram: 50 atm, a 125 °C, por 120 segundos. O cátodo de todas as medidas foi produzido com Pt/C comercial da ETEK® (20% m/m de Pt). Já o ânodo foi confeccionado com catalisadores sintetizados Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C (20% m/m de metal).

Figura 5 – MEA utilizado nas medidas de célula unitária.

Fonte: Autoria própria.

As membranas que permitiram o transporte de prótons entre o ânodo e cátodo foram previamente tratadas com solução de 3% de H_2O_2 a 75-80 °C e com solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , para eliminar, respectivamente, impurezas orgânicas e impurezas metálicas. Após o tratamento de limpeza, elas foram armazenadas em recipientes com água deionizada até o uso.

As condições de medidas utilizadas na célula unitária foram gás oxigênio injetado no cátodo com a pressão de 3 atm e etanol no ânodo num fluxo de 10 mL por min. Foram coletadas curvas de polarização, em modo galvanostático a 90 °C. Medidas eletroquímicas foram realizadas com auxílio do potenciostato/galvanostato Autolab

302N e a célula acoplada à uma estação de trabalho para o controle da temperatura, pressão e fluxo de gases.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA O SISTEMA Pt-Sn/C TRATADOS TERMICAMENTE

Os materiais sintetizados foram nomeados de acordo com o tratamento térmico como mostrado na Tabela 2. De maneira que os catalisadores que foram recobertos com MgO, tratados em atmosfera de inerte ou redutora a 500 °C e que depois tiveram a camada de MgO removida foram chamados, respectivamente, Pt-Sn/C_MgO_A ou Pt-Sn/C_MgO_H, o catalisador tratado a 800 °C em hidrogênio foi nomeado Pt-Sn/C_MgO_H_800. Os materiais que não foram recobertos com MgO e tratado termicamente com argônio ou hidrogênio foram nomeados por Pt-Sn/C_A e Pt-Sn/C_H. Na discussão dos dados de DRX foram utilizados os materiais a base de Pt + Sn ainda com camada de MgO, esses foram denominados de Pt-Sn/C_rec_MgO.

Esses materiais Pt-Sn/C foram caracterizados após TEA por EDX e a por XPS para identificar a composição final e saber se houve lixiviação e por TEM para verificar se ocorreu o aumento do tamanho de partículas devido a coalescência.

Tabela 2 – Nomes dos catalisadores e procedimento experimental.

Catalisador	Procedimento experimental
Pt-Sn/C ETEK	Catalisador comercial.
Pt-Sn/C_STT	Catalisador como preparado, sem tratamento térmico
Pt-Sn/C_A	Tratamento térmico a 500 °C em argônio sem recobrimento.
Pt-Sn/C_H	Tratamento térmico a 500 °C em hidrogênio sem recobrimento.
Pt-Sn/C_rec_MgO	Catalisador recoberto com MgO, sem tratamento térmico.
Pt-Sn/C_rec_MgO_A	Catalisador recoberto com MgO tratado a 500 °C em argônio
Pt-Sn/C_rec_MgO_H	Catalisador recoberto com MgO tratado a 500 °C em hidrogênio
Pt-Sn/C_MgO_A	Catalisador recoberto com MgO e tratado a 500 °C em argônio e com extração da camada de MgO.
Pt-Sn/C_MgO_H	Catalisador recoberto com MgO e tratado a 500 °C em hidrogênio e com extração da camada de MgO.
Pt-Sn/C_MgO_H_800	Catalisador recoberto com MgO e tratado a 800 °C em hidrogênio e com extração da camada de MgO.

Fonte: Autoria própria.

4.1. Difração de raios-X

Os materiais foram caracterizados por DRX antes e após o tratamento térmico e antes e após a remoção da camada de MgO. Uma comparação geral com os

difratogramas dos materiais e os padrões de Pt JCPDS 4-802, MgO JCPDS 89-7746 e MgOH JCPDS 7-239 estão mostrados na Figura 6.

Os sinais da estrutura cúbica de face centrada (fcc) típica da platina metálica são os mais intensos. Os materiais Pt-Sn recoberto com camada de MgO e suportados sobre carbono foram sintetizados em triplicata. Para esses materiais antes do tratamento térmico ((A, B, C) Pt-Sn/C_rec_MgO) é possível observar os sinais relativos ao Mg(OH)₂. Essa fase é formada quando o MgO é exposto à umidade do ar ou entra diretamente em contato com a água⁶², ver Equação 8. O óxido de magnésio também é chamado de Magnésia e o hidróxido de magnésio de Brucita⁶³.

Após as sínteses em triplicata, duas sínteses foram misturas e divididas em 2 partes e cada parte foi tratada termicamente em uma atmosfera e temperatura. Na Figura 6 é observado que os difratogramas dos materiais com camada de MgO e tratados a 500 °C (Pt-Sn/C_MgO_A e Pt-Sn/C_MgO_H) apresentam apenas os sinais referentes ao MgO. O que é razoável, uma vez que o Mg(OH)₂ quando tratado em temperaturas acima de 200 °C sofre decomposição e então é formado o MgO⁶³⁻⁶⁴, ver Equação 9.

Os dados de DRX também mostram que não existem sinais de MgO após o tratamento de limpeza em meio ácido, como era esperado.

Figura 6 – Difratomogramas de raios X dos materiais preparados com e sem camada de MgO e de alguns padrões, indicados na figura.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 7 estão apresentados os difratogramas do material comercial Pt-Sn/C_ETEK e dos catalisadores Pt-Sn/C sintetizados **sem o recobrimento** de MgO e tratado a 500° C em atmosfera de hidrogênio ou argônio. É observado para todos os materiais os sinais da estrutura cúbica de face centrada (fcc) típica da platina metálica, com picos em 2θ em aproximadamente 40, 46, 67 e 81°, correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente⁶⁵. O Pt-Sn/C_H apresenta também os sinais de uma outra fase, a qual é uma liga Pt-Sn chamada Nigliite.

Os sinais dos difratogramas dos catalisadores tratados termicamente comparados com os sinais do catalisador como preparado e do comercial estão mais resolvidos e finos indicando que nos materiais tratados termicamente ocorreu o aumento do tamanho médio de partícula.

Para o material sem tratamento térmico, Pt-Sn_C_STT, também é possível observar a presença da fase de óxido de estanho.

Figura 7 – Difratomogramas de raios X dos materiais sem recobrimento MgO e de alguns padrões. Os losangos azuis indicam os sinais da fase Nigllite no catalisador Pt-Sn/C_H e os losangos verdes indicam os sinais da fase casseterita no catalisador Pt-Sn_STT

Fonte: Autoria própria.

O difratograma do Pt-Sn/C_MgO_800 está apresentado na Figura 8. Nessa Figura também é mostrada uma comparação do padrão da fase Nigllite com os outros materiais tratados com hidrogênio. É possível observar que nos catalisadores Pt-Sn/C_H e Pt-Sn/C_MgO_H_800 ocorreu a formação da fase liga Pt-Sn com alta quantidade de Sn. Essa fase Pt-Sn é conhecida como Nigllite, foi reportada primeiramente na literatura pelo geólogo Scholtz em 1936⁶⁶.

Figura 8 – Comparação dos difratogramas de raios X dos materiais tratados em hidrogênio a 500 °C ou 800 °C com e sem recobrimento MgO e o padrão da fase Niglite. Flechas azuis apontam os sinais da fase Niglite no catalisador Pt-Sn/C_MgO_H_800.

Fonte: Autoria própria.

Para uma análise mais detalhada dos catalisadores tratados termicamente com ou sem MgO foram utilizados os sinais referentes aos planos cristalográficos (220) da Pt, que aparecem em aproximadamente 67°, porque esses não sofrem interferência dos sinais de difração do suporte de carbono. Esses sinais de difração estão mostrados em detalhe na Figura 9.

Os catalisadores que estão recobertos com MgO possuem os sinais menos intensos, como pode ser visto na Figura 9, devido ao recobrimento por isso não foi realizado o tratamento detalhado dos dados de DRX para esses catalisadores.

Figura 9 – Detalhe dos difratogramas de Raios X apresentados nas Figura 6 e 7.

Fonte: Autoria própria.

Para o catalisador Pt-Sn/C_STT foi utilizado o dado deconvoluido apresentado na Figura 10 porque esse catalisador apresentou uma mistura de fases como foi mostrado na Figura 7. Assim foi necessário um tratamento que separou a contribuição de cada fase.

Figura 10 – Dados de DR-X experimental e o tratado/deconvoluido para o catalisador Pt-Sn/C_STT.

Fonte: Autoria própria.

Considerando que as partículas sejam esféricas, o tamanho médio de cristalito foi calculado pela Equação 10 que é a de Scherrer ⁶⁷:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad \text{Equação 10}$$

onde d é tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico em radianos onde a intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo de máxima intensidade. O parâmetro de rede (a) foi calculado usando a Equação 11:

$$a = \sqrt{2} \cdot \lambda / \sin \theta_B \quad \text{Equação 11}$$

Para o catalisador Pt-Sn/C, a porcentagem do segundo metal na fase liga, x_{Me} , foi estimada pela lei de Vegard que é a Equação 12 ⁶⁸:

$$x_{Me} = x_{liga} (a_{Pt} - a_{ex}) / (a_{Pt} - a_L) \quad \text{Equação 12}$$

onde a_{Pt} é o parâmetro de rede da Pt pura (3,927 Å)³⁵, a_{ex} é o parâmetro de rede calculado para os catalisadores a partir da equação 11 e a_L é o segundo parâmetro de rede de referência, ou seja, o parâmetro de uma solução sólida PtMe ($Pt_3Sn = 4,00$ Å⁶⁹). x_{liga} é a fração molar do segundo metal no material utilizado como referência, para Pt-Sn/C foram realizados tomando como referência a liga Pt_3Sn para a qual $x_{liga} = 0,25$.

A Tabela 3 mostra os resultados da análise dos dados de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados.

Tabela 3 – Propriedades estimadas dos dados de DRX para os catalisadores sintetizados. TC é tamanho médio de cristalito, PA é o parâmetro de rede, %Sn é porcentagem de estanho na fase liga e TP é tamanho médio de partícula.

Propriedades Catalisador	TC (nm)	PA (Å)	%Sn	TP (nm)
Pt-Sn/C_ETEK	3,4	4,000	24,7	
Pt-Sn/C_STT	2,2	3,964	12,4	2,4
Pt-Sn/C_H	10,3	3,997	23,6	—
Pt-Sn/C_A	5,7	3,989	20,9	3,6
Pt-Sn/C_MgO_H	4,3	3,989	20,7	4,0
Pt-Sn/C_MgO_A	3,2	3,977	17,0	2,8
Pt-Sn/C_MgO_H_800	6,2	3,986	19,8	6,6

Fonte: Autoria própria.

Os dados estimados por DRX indicam que houve aumento na rede cristalina da Pt (3,927) e a análise dos difratogramas mostra que os picos de difração deslocaram para menores valores de 2θ para todos catalisadores. O deslocamento é resultado da formação da fase liga entre Pt e Sn e o origina pela expansão da rede cristalina devido a inserção de Sn que é um átomo maior na rede cristalina da Pt.

Os catalisadores tratados termicamente recobertos com MgO, até mesmo o catalisador tratado a 800°C, possuem menor tamanho de cristalito comparados os catalisadores tratados termicamente sem recobrimento, mostrando que o recobrimento com MgO inibiu a coalescência das partículas durante o tratamento térmico.

Os catalisadores tratados em atmosfera de hidrogênio apresentaram maior quantidade de Sn na fase liga comparados aos tratados em argônio na mesma temperatura de 500 °C, como já era esperado, pois a atmosfera de hidrogênio é redutora.

Fazendo uma comparação geral dos dados do catalisador Pt-Sn/C_MgO_800, tratados a 800° com o tratado a 500°C recoberto com MgO, foi observado que o aumento de temperatura contribui para aumentar o tamanho médio de cristalito, entretanto não aumentou a quantidade de Sn na liga e formou mistura de fases.

4.2 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

Uma comparação entre a composição atômica Pt-Sn-Mg antes e após o processo de extração de MgO está apresentada na Tabela 4. É possível observar que a quantidade de Sn nos catalisadores tratados termicamente com MgO diminui de 40% para 30%, mostrando que um pouco do Sn lixiviou durante o tratamento em meio ácido para a extração do MgO.

Tabela 4 – Composição relativa atômica por EDX para os catalisadores Pt-Sn/C recoberto com MgO e após a extração da camada de MgO.

Catalisador	Pt-Sn	Pt-Sn-Mg
Pt-Sn/C_rec_MgO_A	60:40	9:5:86
Pt-Sn/C_MgO_A	70:30	71:28:1
Pt-Sn/C_rec_MgO_H	60:40	9:5:86
Pt-Sn/C_MgO_H	69:31	68:30:2
Pt-Sn/C_rec_MgO_H_800	56:44	7:4:89
Pt-Sn/C_MgO_H_800	65:35	**

** valor de magnésio foi negativo. Fonte: Autoria própria.

Inicialmente a quantidade de Mg para os catalisadores recobertos é cerca de ~ 86% (% atômica) e após a extração da camada de MgO, a quantidade do óxido pode ser desprezada, o valor está próximo ao erro da técnica, em massa a quantidade de MgO é 0,28% e o erro nessa medida experimental foi de 0,24%. A Figura 11, a qual é o espectro de EDX para catalisadores após a remoção de MgO, mostra que o sinal

de Mg está dentro do ruído da medida, o que indica que não tem Mg ou este está em concentrações muito baixa fora do limite de detecção do equipamento.

Figura 11 – Espectros de EDX para os catalisadores Pt-Sn/C após tratamento com solução ácida para a remoção do MgO.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 mostra a composição atômica relativa determinada por EDX para os catalisadores como sintetizados e tratados termicamente com e sem MgO. Analisando os resultados é observado que foram obtidos catalisadores bimetálicos a base de Pt e Sn e a quantidade metal:suporte é de aproximadamente 20:80.

Nesta tabela também estão apresentamos os valores encontrados para composição relativa entre Pt:Sn antes e após o catalisador ser submetido ao teste de envelhecimento acelerado, observa-se uma pequena diminuição na quantidade de Sn nos 5 catalisadores tratados termicamente, indicando que houve uma pequena perda de Sn durante as ciclagens. A lixiviação do Sn foi menor que a observada após a remoção de MgO, possivelmente porque a remoção do MgO é realizada em banho ultrassom.

A dissolução do segundo metal pode ocorrer durante a etapa de envelhecimento como foi mostrado no trabalho de revisão de Salgado e Antolini. Esses autores também mostraram que nem sempre a instabilidade de material devido à dissolução do segundo metal tem resultado negativo, pois esse processo pode promover um aumento da rugosidade do catalisador e também pode alterar a estrutura eletrônica do material resultando em melhor atividade catalítica após envelhecimento⁵².

Tabela 5 – Comparação da composição relativa atômica estimada por EDX para os catalisadores Pt-Sn/C antes e após TEA .

Catalisador	Pt-Sn Inicial	% C (massa)	Pt-Sn após TEA
Pt-Sn_ETEK	75:25	80	71:29
Pt-Sn/C_STT	61:39	81	62:38
Pt-Sn/C_A	60:40	81	65:35
Pt-Sn/C_H	60:40	80	65:35
Pt-Sn/C_MgO_A	70:30	85	77:23
Pt-Sn/C_MgO_H	69:31	84	77:23
Pt-Sn/C_MgO_H_800	65:35	84	72:28

Fonte: Autoria própria.

4.3 Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X

Os sinais dos espectros de XPS antes e após TEA dos catalisadores a base Pt-Sn/C estão mostrados nas Figuras 12 e 13. Para a Pt, o sinal 4f foi deconvoluído em três dubletes correspondente à separação spin-órbita Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} dos diferentes estados de oxidação. O pico com maior intensidade centrado em 71,3 eV é muito próximo ao valor 71,2 eV⁷⁰ encontrado na literatura é atribuído à Pt metálica. As linhas Pt 4f_{7/2} centradas em energias de ligação entre 72,9-73,1 eV e 75,0-75,4 eV são referentes respectivamente às espécies de Pt(II) e Pt(IV). Já o sinal 3d do Sn foi deconvoluído em dois sinais⁷¹, um centrado entre 485,6 eV atribuído ao Sn metálico e outro referente ao Sn (IV) em 487,6 eV.

As medidas de o XPS permitem calcular a quantidade relativa entre as espécies oxidadas dos metais presente na amostra e os resultados dos cálculos para os catalisadores Pt-Sn/C deste trabalho estão apresentados na Tabela 6 e 7.

Figura 12 – Espectros de XPS e ajustes referentes à Pt 4f, para os catalisadores indicados na Figura, medidas realizadas no pó antes do TEA e no eletrodo de camada ultrafina após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Figura 13 – Espectros de XPS e ajustes referentes à Sn 3d, para os catalisadores indicados na Figura, medidas realizadas no pó antes do TEA e no eletrodo de camada ultrafina após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Relação entre os estados oxidados da Pt e o pico de energia obtidos por XPS antes e após o TEA.

		Antes TEA			Após TEA		
		Pt (0)	Pt (II)	Pt (IV)	Pt (0)	Pt (II)	Pt (IV)
Pt-Sn_ETEK	Composição (%)	72	22,5	5,8	76,8	16,6	6,6
	Centro pico (eV)	71,4	72,8	74,9	71,5	72,8	74,9
Pt-Sn_STT	Composição (%)	65	28,2	6,5	73,8	19,3	6,9
	Centro pico (eV)	71,4	72,8	74,9	71,4	72,8	75,2
Pt-Sn_MgO_A	Composição (%)	79	18,6	3,1	76,5	19	4,5
	Centro pico (eV)	71,3	72,8	75	71,4	72,8	75,1
Pt-Sn_MgO_H	Composição (%)	74	20,6	5,4	76,6	17,7	5,6
	Centro pico (eV)	71,3	72,8	74,9	71,5	72,8	75,1
Pt-Sn_A	Composição (%)	81	15,4	3,7	76,5	19	4,5
	Centro pico (eV)	71,4	72,8	74,8	71,4	72,8	75,1
Pt-Sn_H	Composição (%)	79	17,2	3,8	76,6	17,7	5,6
	Centro pico (eV)	71,4	72,8	74,9	71,5	72,8	75,2
Pt- Sn/C_MgO_H_800	Composição (%)	80,4	16,2	3,4	78,5	17	4,5
	Centro pico (eV)	71,3	72,8	74,9	71,4	72,8	74,9

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Composição e pico de energia calculados por XPS para o Sn, antes e após o TEA.

		Antes TEA		Após TEA	
		Sn (0)	Sn (IV)	Sn (0)	Sn (IV)
Pt-Sn_ETEK	Composição (%)	17,1	82,9	13,9	86,1
	Centro do pico eV	485,6	486,9	485,7	487,4
Pt-Sn_STT	Composição (%)	10,6	89,4	10,3	89,7
	Centro do pico eV	485,6	487,1	485,7	487,6
Pt-Sn_A	Composição (%)	8,7	91,3	25,9	74,1
	Centro do pico eV	485,5	486,7	485,7	487,3
Pt-Sn_H	Composição (%)	14,7	85,3	36,9	63,1
	Centro do pico eV	485,5	486,7	485,7	487,4
Pt-Sn_MgO_A	Composição (%)	26,6	71,4	45,4	54,6
	Centro do pico eV	485,6	486,5	485,7	487,2
Pt-Sn_MgO_H	Composição (%)	35,3	64,7	66	34
	Centro do pico eV	485,7	486,7	485,7	487,2
Pt-Sn/C_MgO_H_800	Composição (%)	35,6	64,5	32,3	67,7
	Centro do pico eV	485,7	487,2	485,7	487,5

Fonte: Autoria própria.

A quantidade dos estados oxidados da Pt, com exceção do catalisador Pt-Sn/C como preparado, variou pouco comparando todos os catalisadores. A Pt metálica apresentou a maior concentração cerca de 80% para os catalisadores tratados termicamente, 70% para o catalisador ETEK e 65% para o catalisador como preparado. Todos os catalisadores apresentaram o estado (IV) da Pt em quantidade minoritária.

Com relação aos estados de oxidação do Sn observou-se um aumento bastante significativo da quantidade de estanho metálico para os materiais tratados termicamente protegidos com MgO, os quais também apresentam valores superiores ao catalisador comercial. Entretanto de acordo com os resultados de DRX isso não implicou em um aumento do Sn na fase liga.

A quantidade dos estados oxidados da Pt, com exceção do catalisador Pt-Sn/C como preparado, variou pouco comparando os dados dos catalisadores antes e após o TEA. O catalisador como preparado apresentou 65% de Pt metálica no início e 74% após o TEA.

Comparando os dados iniciais (antes TEA) do Pt-Sn_MgO_H tratado a 500 °C e a 800 °C é notado que não tem grande diferença entre as quantidades de estados oxidados. Os catalisadores Pt-Sn_ETEK, Pt-Sn/C_STT e o tratado a 800 °C em hidrogênio variaram muito pouco a composição após TEA, mostrando-se estáveis em relação aos estados oxidados.

No entanto, podemos observar que a quantidade o estado oxidado do Sn variou bastante após o TEA para os catalisadores que foram tratados termicamente a 500 °C, indicando que ocorreu um a redução do óxido de Sn e aumento da quantidade de Sn metálico após o TEA. Essa variação pode implicar em diferente atividade catalítica, a qual será discutida posteriormente nesse trabalho.

4.4 Microscopia de transmissão eletrônica

Na Figura 14 estão apresentas comparativamente as imagens de TEM para o catalisador contendo Pt e Sn. É possível observar que as nanopartículas estão razoavelmente bem dispersas sobre o carbono suporte sem aglomerações.

Figura 14 – Micrografias TEM dos nanocatalisadores Pt-Sn/C, catalisadores indicados na figura.

Fonte: Autoria própria.

O material Pt-Sn/C_rec_MgO parece estar aglomerado, mas na figura 15 podemos ver com mais detalhe que as partículas estão bem próximas sem aglomerações, também podemos observar que não é possível diferenciar as partículas de Pt-Sn e o recobrimento MgO.

Alguns trabalhos mostram que é possível observar uma estrutura core-shell nas microscopias, no entanto esses materiais não estavam ancorados³¹⁻³³. Possivelmente o carbono suporte dos catalisadores desse trabalho interfere no contraste entre os

diferentes componentes e impedindo a diferenciação das partículas de Pt-Sn e do recobrimento MgO.

Figura 15 – Detalhes das micrografias TEM dos nanocatalisadores Pt-Sn/C_rec_MgO.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 mostra a comparação das microscopias antes e após o TEA para os todos os catalisadores de Pt-Sn/C. Com exceção do catalisador Pt-Sn/C_STT que após o TEA está um pouco aglomerado e apresenta regiões do carbono sem partícula, os demais materiais mantiveram as partículas distribuídas de forma homogênea sobre o carbono antes e após as ciclagens.

As Figuras 17, 18, 19 e 20 apresentam os histogramas dos materiais Pt-Sn/C. A construção dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula foi realizada estimando o tamanho de cerca de 150 partículas por micrografia, em uma região previamente determinada da imagem de TEM. O tamanho médio de partícula foi estimado foi máximo de uma curva lognormal ajustada ao histograma de distribuição de tamanho.

Figura 16 – Comparação das micrografias de transmissão eletrônica ante e após o TEA para os nanocatalisadores Pt-Sn/C, tratamentos indicados na figura.

Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Diagrama do tamanho médio de partículas para o catalisador Pt-Sn/C ETEK antes e após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Figura 18 – Histogramas de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores (indicados na figura) tratados termicamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Distribuições de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores tratados termicamente recobertos com MgO.

Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Distribuições de tamanho de partícula antes e após o TEA para os catalisadores (indicados na figura) tratados termicamente a 800°C recobertos com MgO.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 está apresentada a distribuição de tamanho de partículas do Pt-Sn/C ETEK. Observa-se que houve um aumento do tamanho médio de partícula após o TEA, de 2,6 para 3,4 nm.

A comparação dos diagramas de distribuição de tamanho das amostras sem e com tratamento térmico sem recobrimento com MgO (Figura 18) indicam que os materiais tratados apresentam uma larga distribuição de tamanho e partículas maiores que 18 nm, esse comportamento era esperado porque alguns trabalhos já mostravam que tratamento térmico aumenta o tamanho de partículas assim como alarga a intervalo de tamanho médio⁷². Para estes materiais foram observadas pequenas variações no tamanho de partícula após o TEA, com exceção do tratado com hidrogênio que não pode ser avaliado devido a distribuição não uniforme, não foi possível ajustar uma lognormal na distribuição de tamanho médio de partícula obtido como mostrado na Figura 18.

Contudo, os catalisadores tratados termicamente com recobrimento de MgO (Figura 19), obtiveram tamanho médio de partícula entre 3 a 4 nm, e uma distribuição mais uniforme, pode-se dizer que essas partículas são formadas por um cristalito porque apresentam tamanhos médios de partículas muito próximos aos tamanhos médios de cristalito estimado por DRX (Tabela 3). Para estes materiais não foram observadas pequenas variações no tamanho de partícula após o TEA.

No geral, os resultados dos catalisadores tratados a 500 °C com recobrimento de MgO indicam que o recobrimento foi eficiente, corroborando os resultados de DRX, pois mostram que não ocorreu a coalescência das partículas, uma vez que as partículas tratadas com argônio não apresentaram variação de tamanho médio de partícula quando comparadas às partículas do material Pt-Sn/C_MgO_STT e as partículas tratadas em atmosfera de hidrogênio apresentaram um pequeno aumento no tamanho de partícula que pode ser resultado da pequena incorporação de Sn na fase liga.

A Figura 20 apresenta o diagrama das amostras Pt-Sn/C tratada termicamente em atmosfera de hidrogênio a 800°C. Esse material apresentou partículas com tamanho aproximadamente igual ao tamanho de cristalito estimado a partir dos difratogramas de DRX. O tamanho médio das partículas desse material é maior comparado ao material sem tratamento térmico, no entanto manteve tamanho partícula menor e distribuição de tamanho mais estreita em relação aos materiais tratados termicamente sem recobrimento.

Também observar-se que o tamanho médio de partícula dessa amostra não variou devido às ciclagens, esses resultados concordam com alguns trabalhos da literatura que mostraram que partículas maiores são mais estáveis. Meier et al, conclui que o tamanho de partícula tem uma forte influência na estabilidade de partículas de maneira que os materiais compostos com partículas de 2 nm são mais afetados [37](#) e ainda sugerem que o tratamento térmico melhora a estabilidade porque diminui a quantidade de partículas pequenas assim como aumenta a distância entre as partículas.

4.5 Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico geral dos diferentes catalisadores está mostrado na Figura 21, na qual as linhas cheias estão mostrando as voltametrias iniciais e as linhas pontilhadas são as curvas voltamétricas após o TEA. De modo geral, os materiais apresentaram perfis voltamétricos similares, típicos de catalisadores à base de Pt-Sn suportados sobre carbono.

Os valores de correntes são muito similares na região de adsorção/dessorção de hidrogênio para todos os materiais. Os catalisadores tratados termicamente com proteção com MgO a 500 °C também apresentam similaridade entre si no valor de corrente na região de dupla camada.

Já os materiais tratados termicamente sem recobrimento apresentam diferenças significativas nas correntes da região da dupla camada. Geralmente, maior capacitância da dupla camada é atribuída à maior quantidade de óxido presente no material^{73, 74}. A capacitância da dupla camada dos materiais tratados termicamente **sem** recobrimento corrobora os dados de XPS (Tabela 7) pois o material que foi tratado com hidrogênio (atmosfera redutora) possui menor capacitância da dupla camada, o que é devido a menor quantidade de Sn na fase óxido porque tem mais Sn metálico.

Já entre os materiais tratados com MgO a 500°C não existe diferença significativa no valor de corrente na região de dupla camada, isso pode estar relacionado com uma camada de óxido formada na superfície desses materiais durante o processo de limpeza da cobertura de MgO. Esse efeito não é observado na amostra tratada a 800 °C, no entanto esse material tem muitas outras diferenças, por isso é difícil fazer comparação desse material com os tratados a 500 °C.

Figura 21 – Terceiras voltametrias cíclicas - 0,05 e 0,6 V dos catalisadores à base Pt e Sn. Solução: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹. As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Após o TEA, é possível observar a definição na região de adsorção/dessorção de hidrogênio. Para os catalisadores tratados com MgO não é verificada alteração nas correntes de dupla camada. Essas observações são mostradas com mais detalhes na Figura 22. A definição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio pode ser devido à variação da estrutura superficial dos catalisadores devido às ciclagens.

Figura 22 – Comparação das voltametrias cíclicas - 0,05 e 0,6 V ante e após o TEA, H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com argônio e velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

4.6 Oxidação de CO adsorvido (*Stripping* de CO)

As varreduras lineares da oxidação de CO adsorvido obtidas para os catalisadores Pt-Sn/C estão apresentados na Figura 23. Todos os catalisadores tratados termicamente apresentaram melhor desempenho para a reação de oxidação de CO adsorvido quando comparados aos catalisadores sem tratamento térmico, Pt-Sn/C_STT e ao comercial Pt ETEK, antes (linhas cheias) e após o TEA (linhas pontilhadas). Esses resultados mostram que durante o tratamento térmico ocorreu mudança superficiais que facilitam a oxidação de CO.

Figura 23 – Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1 V para os catalisadores sintetizados. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 5 min. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

No geral, os materiais tratados com hidrogênio e o comercial apresentaram diferenças mais pronunciadas no perfil da varredura linear da oxidação de CO adsorvido após o TEA, Figura 24. Essa diferença pode estar associada à mudança na estrutura superficial do catalisador. Beden et al. ⁷⁵ estudaram catalisadores de Pt monocristalina e mostraram que a reação de oxidação de CO em meio ácido é sensível a estrutura superficial da Pt. Farias⁷⁶, et al. também mostraram que a estrutura em influencia na oxidação de CO em meio básico.

Correlacionando esses resultados de oxidação de CO com os dados de caracterização física, DRX, é possível observar uma tendência entre a variação do

perfil das varreduras lineares de oxidação CO com maior quantidade de Sn na liga, associado a uma maior mudança na estrutura superficial após o TEA.

Figura 24 – Comparação do teste estabilidade para das curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1,0 V para os catalisadores sintetizados a base de Pt e Sn (catalisadores indicados na figura).

Fonte: Autoria própria.

Outra observação nos resultados de oxidação de CO adsorvido é que todos catalisadores apresentaram maior potencial de início de oxidação após o TEA, indicando uma perda da eficiência catalítica após as ciclagens consequente das mudanças das características superficiais dos catalisadores.

A degradação de um catalisador depende da dissolução do metal constituinte das partículas ou da coalescência das partículas metálicas [52-59-77](#). A dissolução geralmente é do metal menos nobre porque ele possui maior facilidade de oxidação comparado à Pt. Popov et al., estudaram a durabilidade de catalisador Pt_3Ni_1 em

células combustível tipo PEM e atribuíram a melhora do desempenho à maior capacidade do Ni em sofrer corrosão (oxidar)⁷⁸.

A coalescência pode ocorrer devido à migração das partículas metálicas sobre o carbono seguida da união de duas ou mais nanopartículas e consequente perda de área ativa e mudança da estrutura do catalisador. Como os resultados da oxidação de CO adsorvido foram normalizados pela área ativa podemos concluir que perda da atividade catalítica para reação de oxidação de CO está relacionada à mudança estrutural superficial dos catalisadores.

4.7 Oxidação de etanol em meio ácido

A avaliação da atividade catalítica frente a reação de oxidação de etanol foi realizada por cronoamperometria em solução de etanol 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, saturada com argônio.

Na Figura 25 está apresentada uma comparação geral das curvas de oxidação de etanol em 0,6 V para todos os catalisadores antes (linhas cheias) e após (linhas pontilhadas) o TEA. A queda da corrente verificada ao longo do tempo é associada à formação de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície do catalisador.

Os catalisadores tratados termicamente sem MgO apresentaram as maiores densidades de corrente de oxidação de etanol antes das ciclagens. Após o teste de ciclagem o catalisador Pt-Sn/C_A, Pt-Sn/C_STT e o Pt-Sn/C_H_800 apresentaram o melhor desempenho.

Figura 25 – Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio.

Fonte: Autoria própria.

Comparando os materiais Pt-Sn_ETEK, Pt-Sn_MgO_A e Pt-Sn_MgO_H, Figura 26, que possuem características físicas químicas similares, tais como: estrutura cristalina da Pt determinada por DRX, a mesma composição relativa observada por EDX e não apresentam misturas de fases compostas com Sn. Entretanto a quantidade de Sn na fase liga estimado por DRX (Tabela 3) varia um pouco, de maneira que quanto mais Sn existe na liga melhor maior foi a densidade de corrente. Esse resultado corrobora alguns trabalhos que mostram a presença Sn em catalisador a base Pt melhora a atividade da reação de oxidação de etanol devido ao efeito eletrônico³⁶.

Figura 26 – Comparação das cronoamperometrias dos para os materiais Pt-Sn/C_ETEK, Pt-Sn/C_MgO_H e Pt-Sn/C_MgO_A.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 27 está apresentada a comparação das cronoamperometrias antes e após as ciclagens. No geral, todos os catalisadores apresentaram pior desempenho após o teste, mostrando que as mudanças estruturais superficiais e a lixiviação do material (dados de EDX) que ocorrem durante as ciclagens resultam em pior atividade catalítica para a oxidação de etanol.

Realizando uma comparação com os mesmos materiais da Figura 26, Pt-Sn_ETEK, Pt-Sn_MgO_A e Pt-Sn_MgO_H, observar-se que quanto maior a quantidade de Sn na fase liga, menor é a estabilidade do material para reação de etanol, o que indica essa relação é a correlação dos resultados de DRX (Tabela 3) e as cronoameprometrias (Fig. 27).

Figura 27 – Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V para os catalisadores Pt-Sn/C, solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 mostra essa correlação de maneira mais clara. O material Pt-Sn/C_ETEK obteve maior grau de liga, próximo de 25 % e a maior diminuição da atividade para a oxidação de etanol. Já o material Pt-Sn/C_MgO_A apresentou o menor grau de liga de 17% e não obteve perda significativa da atividade catalítica para a reação de etanol após as ciclagens. O catalisador Pt-Sn/C_MgO_H obteve grau de liga e perda da atividade catalítica frente a reação de etanol intermediária entre os materiais. Esses resultados mostram que a Sn presente na fase liga influencia fortemente na atividade catalítica, assim como na estabilidade do material.

Figura 28 – Correlação da perda da atividade catalítica para reação de etanol e a quantidade de Sn na fase liga. Cronoamperometrias: linhas cheias antes e linhas pontilhadas após teste de ciclagens e dados da porcentagem de Sn calculados por DRX.

Fonte: Autoria própria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA Pt-Sn-Nd SINTETIZADO POR ÁCIDO FÓRMICO.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para o sistema composto pelos catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd. Os catalisadores foram nomeados conforme sua composição: Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C. Primeiramente, estão apresentados e analisados os resultados da caracterização física. Na sequência vem a apresentação e discussão da parte eletroquímica e por fim faz-se uma correlação entre os resultados da caracterização física e eletroquímica.

5. 1. Difração de raios-X

Comparando os difratogramas dos catalisadores na Figura 29, é observado que os três materiais sintetizados apresentam estrutura cúbica de face centrada (fcc) típica da platina metálica (JCPDS-802). Esses catalisadores não apresentaram sinais associados ao Sn e/ou Nd metálicos ou aos seus óxidos, embora não possa ser descartada a presença das espécies oxidadas na forma amorfa.

Os picos (220) da Pt dos difratogramas estão mostrados em detalhe na Figura 29 b. Foi realizada uma análise dos sinais referentes aos planos cristalográficos (220) da Pt e está mostrada na Tabela 8. A metodologia utilizada nessa análise foi a mesma apresentada na Seção 4.6.

Figura 29 – a) Difratomogramas de raios X dos catalisadores contendo Pt, Sn e Nd. b) Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores sintetizados por ácido fórmico. A linha vertical em 67,4° indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Propriedades estimadas dos dados de DRX para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.

Propriedades Catalisador	Tamanho crist. (nm)	Parâmetro rede (nm)
Pt-Sn/C	4,6	3,929
Pt-Nd/C	5,7	3,923
Pt-Sn-Nd/C	3,5	3,949

Fonte: Autoria própria.

É observado que o existe pouco Sn inserido na estrutura cristalina da Pt para as amostras que o contém, uma vez que essas amostras apresentam picos de difração pouco deslocados para menores valores de 2θ em relação à Pt metálica. Esse pequeno deslocamento é oriundo da expansão da rede cristalina devido a inserção de Sn que é um átomo maior (raio atômico 1,62 Å) na rede cristalina da Pt que possui raio atômico de 1,36 Å.

O catalisador Pt-Nd/C não apresentou deslocamento dos picos do difratograma de DRX. No entanto o dado de EDX atesta que o Nd está presente nesse catalisador,

como pode ser visto na Tabela 9. Esses resultados indicam que o Nd está na presença de óxidos, mais sobre essas espécies oxidadas foram estudadas com a técnica como XPS.

5. 2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

Na tabela 9 estão os resultados da análise de EDX. Essa análise foi realizada em duas configurações: *i)* em pastilha, a qual permite verificar a composição da amostra em uma maior área e *ii)* diretamente no eletrodo de trabalho utilizado nas medidas eletroquímicas após o TEA, nessa configuração a análise foi realizada pontualmente em uma pequena área. Foram comparadas as composições dos eletrodos antes e depois do TEA porque nessa configuração é possível separar a contribuição das partículas constituídas apenas com Pt e comparar a apenas composição das áreas tri ou bimetálicas.

Tabela 9 – Dados de EDX para os catalisadores após o TEA, composição relativa atômica.

Catalisador	Pastilha Metal:Metal	Eletrodo antes Metal:Metal	Eletrodo depois Metal:Metal
Pt-Sn	90:10	83:17	79:21
Pt-Nd	77:23	áreas grandes: 55:45 áreas pequenas: 100% Pt	áreas grandes e pequenas: 100% Pt
Pt-Sn-Nd	71:12:17	50:25:25	92:8:0
Pt-Sn	85:15	67:33	

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de EDX antes e após o TEA mostrou que a composição dos materiais que contem Nd não é estável. A concentração de Nd após o TEA é nula, indicando que o Nd é totalmente lixiviado durante as ciclagens.

A análise do eletrodo do Pt-Nd/C antes do TEA mostrou que a composição da amostra não é homogênea, ver Figura 30. Existe uma relação entre a área analisada e a composição, quando a área é muito pequena, a composição é 100% Pt. Para áreas maiores que 1 μm foi observado que a composição de Pt e Nd é maior que a composição da pastilha. A maior concentração de Pt encontrada na configuração de pastilha pode ser devido à presença de partículas pequenas observadas apenas quando analisa-se grandes áreas.

Figura 30 – Imagens de microscopias eletrônica de varredura do catalisador Pt-Nd/C utilizadas para a análise de composição média.

Fonte: Autoria própria.

O material Pt-Sn/C não apresentou variação significativa na composição entre Pt e Sn. A quantidade de Sn no material trimetálico diminui após as ciclagens. Para os catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Sn-Nd/C também é observado maior quantidade de Pt nas pastilhas, o que também pode ser explicada pela presença de partículas muito pequenas apenas analisadas na configuração de pastilha.

5. 3. Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X.

Os sinais dos espectros de XPS antes do TEA dos catalisadores a base Pt, Sn e/ou Nd estão mostrados na Figura 31 e os espectros após o TEA estão apresentados na Figura 32. Os sinais da Pt e do Sn foram deconvoluídos conforme já foi apresentado na seção 4.8.

Como a energia de ligação da linha 3d_{5/2} do Nd (~995 eV) é muito próxima do pico do elétron Auger da camada KLL do oxigênio^{79,80}, utilizou-se o espectro do 4d para a análise do estado oxidado. O único pico centrado em próximo de 122 eV corresponde à espécie Nd⁺³ (Nd(OH)₃)⁷⁹.

Figura 31 – Ajustes dos espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Nd 4d para os catalisadores indicados na Figura, antes do TEA.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – Espectros ajustados de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Nd para os catalisadores indicados na Figura, após o TEA

Fonte: Autoria própria.

As respectivas porcentagens atômicas e o centro de cada sinal dos elementos Pt, Sn e Nd estão apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12, respectivamente. Os resultados para os catalisadores antes do TEA mostram que a porcentagem de Pt metálica varia de 45 a 55%. No geral, as análises de XPS antes do TEA mostram que a quantidade estimada de óxidos de Pt (IV) é aproximadamente constante para as amostras e que existe uma variação entre a quantidade de platina metálica e óxido de platina (II), de maneira que o catalisador trimetálico possui a maior concentração de Pt metálica e menor quantidade de Pt (II) e o catalisador Pt-Sn/C possui a menor concentração de Pt (0) e maior concentração de Pt (II).

Comparando os dados estimados através dos dados de XPS antes e após o TEA, observa-se que a quantidade do óxido de Pt (II) não apresenta grande variação, no entanto ocorre variação entre a quantidade de Pt metálica e óxido de Pt (IV), de maneira que a quantidade de óxido (IV) abaixa para aproximadamente 9% para os

três catalisadores após o TEA ao passo que a quantidade de platina metálica aumenta.

Tabela 10 – Dados de XPS para os catalisadores antes e após o TEA, composição relativa atômica e pico de energia para a Pt.

		Antes TEA			Após TEA		
		Pt (0)	Pt (II)	Pt (IV)	Pt (0)	Pt (II)	Pt (IV)
Pt-Sn-Nd	Composição (%)	55,7	31,7	12,6	60,6	30	9,4
	Centro do pico eV	71,3	72,3	(74,5)	(71,3)	(72,1)	(74,3)
Pt-Sn	Composição (%)	41,8	43,2	15,8	49,5	41,1	9,33
	Centro do pico eV	71,3	72	(74,4)	71,3	72	74,7
Pt-Nd	Composição (%)	46,5	37,7	15,8	53,5	37,2	9,3
	Centro do pico eV	71,3	72	(74,4)	71,3	72,1	74,7

Fonte: Autoria própria.

Para o Sn, observamos que inicialmente os catalisadores são formados majoritariamente por óxido de Sn. Após o TEA, no catalisador trimetálico ocorre uma variação na quantidade dos estados oxidados e esse catalisador no final das ciclagens possui majoritariamente Sn metálico, em contrapartida o catalisador bimetálico que contem Sn permanece com a composição dos estados oxidados estável.

Tabela 11 – Composição e pico de energia obtidos para o Sn antes e após o TEA para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.

		Antes TEA		Após TEA	
		Sn (0)	Sn (IV)	Sn (0)	Sn (IV)
Pt-Sn-Nd	Composição (%)	14,6	85,4	62,5	37,5
	Centro do pico eV	485,6	486,5	485,6	487,1
Pt-Sn	Composição (%)	8	92	7,6	92,4
	Centro do pico eV	485,5	486,9	485,6	487,5

Fonte: Autoria própria.

Em relação ao Nd, observa-se que inicialmente este está presente como um único estado oxidado, Nd (III), nos dois catalisadores que o contem. Já após o TEA apenas o catalisador bimetálico apresenta uma pequena quantidade Nd (III) como pode ser observado na Figura 32 e Tabela 12.

Tabela 12 – Dados obtidos por medidas de XPS dantes e depois do TEA, composição e pico de energia para o Nd dos catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico.

		Antes TEA	Após TEA
		Nd	Nd
Pt-Sn-Nd	Composição (%)	100	Não detectado
	Centro do pico eV	(122,4)	
Pt-Nd	Composição (%)	100	100
	Centro do pico eV	(122,5)	123,8

Fonte: Autoria própria.

5. 4. Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 33 apresenta as imagens de TEM para os catalisadores a base Pt, Sn e/ou Nd. De modo geral, as nanopartículas estão dispersas uniformemente sobre o carbono suporte e apresentam poucos aglomerados.

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula estão mostrados na Figura 34. Os catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 4,1, 5,7 e 4,8 nm, respectivamente, muito próximos aos tamanhos médios de cristalito estimado com dados de difração de raios X (Tabela 8).

Figura 33 - Micrografias TEM do catalisador trimetálico Pt-Sn-Nd/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados por Ácido Fórmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C sintetizados por Ácido Fórmico.

Fonte: Autoria própria.

As microscopias e os histogramas de distribuição de tamanho dos catalisadores após as ciclagens estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. Os catalisadores que contem Nd não apresentam diferença quando se comparam as análises de microscopia antes e depois. As partículas de Pt-Sn estão mais dispersas sobre o carbono, também é possível observar que existem menos partículas dispersa no carbono possivelmente devido ao aumento do tamanho médio de partícula, o qual passou de 4,1 nm para 5,2 nm.

O tamanho médio de partícula dos catalisadores Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C após as ciclagens apresentaram tamanho próximo de 5,3 e 4,5 nm, respectivamente e pouca grande variação comparado com o tamanho inicial. Lecea et al, estudaram a dispersão de Pt sobre carbono e observaram que grupos oxidados na superfície do suporte aumenta a resistência a sinterização do material porque a migração da Pt é dificultada devido a interação da Pt com as espécies oxidadas⁵⁷. De maneira similar, a presença de óxido de Nd pode ter impossibilitado a coalescência das partículas, pois óxido de Nd contido nas partículas interagiu fortemente com o carbono suporte e impediu a migração das partículas.

Figura 35 - Micrografias TEM dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Distribuições de tamanho de partícula após os TEA dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C sintetizados por Ácido Fórmico, composição indicada na Figura.

Fonte: Autoria própria.

5. 5. Caracterização eletroquímica para os catalisadores sintetizados pelo método de Ácido Fórmico

O comportamento eletroquímico geral dos diferentes catalisadores está mostrado na Figura 37. Observam-se perfis voltamétricos típicos de catalisadores de Pt suportados sobre carbono. Os catalisadores que contem Sn apresentaram as maiores densidades de corrente na região de adsorção/dessorção de hidrogênio antes e depois do TEA.

O interessante nesses resultados é que as correntes para o catalisador Pt-Nd/C possuem pouca diferença antes e depois do TEA. O que indica que não ocorrem mudança superficiais que influenciam na adsorção/dessorção de hidrogênio e que não existe perda de Pt, considerando que a reação de adsorção/dessorção de hidrogênio ocorre sobre a Pt nesse catalisador. A menor densidade de corrente pode estar relacionada com o tamanho de partícula desse catalisador o qual apresentou o maior tamanho médio de partícula observado nas microscopias, ver Figura 33.

Figura 37 - Voltametrias cíclicas, 3º ciclo - 0,05 e 0,6 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹. As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

5. 6. Oxidação de CO adsorvido (Stripping CO)

Os experimentos de oxidação de CO adsorvido (*stripping* de CO) foram realizados para comparar as características da superfície dos distintos catalisadores e para estimar a área ativa. Os resultados das medidas de oxidação de CO adsorvido obtidos para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura 38. A área eletroquimicamente ativa dos catalisadores preparados foi determinada pela carga envolvida na oxidação de CO adsorvido, considerando-se que a cobertura de CO para os eletrodos dos diferentes catalisadores seja completa (uma monocamada) e a carga idêntica à verificada em eletrodos de Pt (420 µC cm⁻²)⁸¹. Foi realizada uma linha base na varredura linear da oxidação de CO para o cálculo das áreas ativas de Pt.

Observa-se na Figura 38 que os materiais que contêm Sn mostraram maior facilidade para oxidação de CO adsorvido, pois apresentaram menor potencial de início de oxidação e esses apresentaram diferenças do perfil de varredura linear de oxidação de CO depois do TEA, portanto esses materiais apresentam mudanças estruturais devido à ciclagem.

Ainda a Figura 38 mostra que não existe diferença entre as varreduras linear de oxidação de CO antes e após o TEA para o catalisador Pt-Nd/C. Como alguns autores mostraram que a reação de oxidação de CO é sensível a estrutura superficial

da Pt^{75 76}, é possível inferir que não ocorreu mudança na estrutura superficial no catalisador Pt-Nd/C durante as ciclagens.

Correlacionando o resultado de *stripping* de CO com os XPS, EDX e TEM para o catalisador Pt-Sn/C, a mudança estrutural do catalisador desse material pode ser atribuída à coalescência das partículas que acarretou no aumento do tamanho de partícula apontado na análise de TEM, uma vez que as composições foram relativas estáveis tanto na medida de XPS e EDX e ocorreu variação do perfil voltamétrico da oxidação de CO.

A variação da estrutura superficial que o stripping CO do material trimetálico mostra pode estar relacionada com a lixiviação do Sn e de Nd durante a ciclagem.

Figura 38 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,1 e 1,0 V para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 5 min. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Solução: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 traz uma comparação entre as áreas integradas da curva corrente potencial da oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores. O catalisador

Pt-Nd/C apresentou menor área ativa o que esta em boa concordância com o maior tamanho de partícula apresentada na imagem de TEM.

Realizando uma comparação das áreas antes e depois do TEA observa-se que os materiais que contem Nd apresentaram um aumento da área ativa para essa reação e o catalisador Pt-Sn/C apresentou uma diminuição da área após a ciclagem.

Figura 39 - Comparação das áreas da integração da curva corrente potencial da oxidação de CO.

Fonte: Autoria própria.

O aumento da área ativa após o TEA nos catalisadores que contem Nd pode estar relacionado com a lixiviação do segundo metal, pois a saída do segundo e/ou terceiro metal permite maior área de Pt para a adsorção de CO. Isso está de acordo com os dados de EDX e XPS, os quais mostram que o Nd é lixiviado.

Como o material Pt-Sn/C não apresenta diferença significativa na composição antes e depois do TEA, a diminuição da área após as ciclagens pode ser atribuída à coalescência das nanopartículas como mostrado por TEM e/ou a perda do material como um todo sem lixiviação preferencial de uma espécie.

5. 7. Oxidação de etanol

As Figuras 40 a e b mostram as varreduras de potencial em solução ácida de etanol em velocidade 10mV.s^{-1} e 1mV.s^{-1} , respectivamente. As linhas pontilhadas na Figura 40 b são referentes às medidas após o TEA. A análise das curvas evidencia que a oxidação do etanol começa em potenciais menores para os catalisadores que contem Sn. É possível observar que as curva dos catalisadores apresentam dois picos de potencial próximos a $0,50\text{ V}$ e $0,85\text{ V}$. Os catalisadores que contem Sn apresentam um deslocamento no primeiro pico de potencial para valores menores, ver Figura 24 a. Essas diferenças podem estar relacionadas com mudanças na contribuição das diferentes vias do mecanismo de oxidação do etanol.

Figura 40 - Varreduras de potencial entre $0,05$ e $1,0\text{ V}$ em solução de etanol $1,0\text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio. Velocidade de varredura: a) 10 mV s^{-1} e b) 1 mV s^{-1} . Na Figura 24 b as linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

Comparando os perfis da varredura linear antes e após o TEA apresentado na Figura 40 b, nota-se que existe uma diferença no perfil da varredura. Os catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Sn-Nd/C apresentaram após o TEA pico de potencial mais definidos. O catalisador Pt-Sn/C possui menor potencial de início de oxidação de etanol antes do

TEA e os outros catalisadores (Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C) apresentaram potencial de início de oxidação antes e após o TEA muito próximo.

A Figura 41 mostra as curvas de cronoamperometria em 0,6 V em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores desse conjunto. Os catalisadores que contêm Sn na composição apresentaram as maiores densidades de corrente de oxidação de etanol, o que pode ser atribuído à presença de Sn e aos seus efeitos no preenchimento da banda 5d da Pt³⁶, enquanto o catalisador Pt-Nd/C apresentou a menor atividade, o que está em boa concordância com a literatura que mostram que o Nd não tem boa atividade catalítica⁸². De maneira geral, pode-se concluir que a presença de Sn é essencial para se obter maiores densidades de corrente para a oxidação de etanol.

A explicação para diminuição da densidade de corrente na cronoamperometria da Fig. 41 e para o aumento do início de potencial da varredura linear da oxidação de etanol, Fig 40 b, para o catalisador bimetálico que contém Sn após o TEA, pode estar relacionada com o aumento do tamanho de partícula e consequente mudança estrutura superficial. Não podemos fazer associação com perda da atividade com a perda de área ativa porque foi realizada uma normalização das correntes dos resultados de oxidação de etanol com a área ativa obtida pelas medidas stripping de CO adsorvido.

A adição de Nd permitiu uma boa resposta catalítica após o TEA, principalmente para o catalisador Pt-Sn-Nd/C o qual apresentou a maior densidade de corrente, embora apresentando a menor quantidade de Pt (Tabela 9, pastilha). Ademais, um efeito benéfico da adição do Nd é a não coalescência após o TEA, devido à presença de espécies oxidadas que interagem fortemente com o suporte⁵² e ao processo de lixiviação do Nd.

Ainda que uma parte Nd tenha sido lixiviado do catalisador trimetálico pelo processo de ciclagens, os dados de XPS mostraram que uma pequena quantidade de permaneceu na amostra. Isso pode ter permitido uma boa resposta catalítica. Mullane et al mostraram uma aumento na atividade da oxidação de etanol ao decorar um eletrodo de Pt/C comercial com pequena concentração entre 2,2 e 5,4 % de Au⁸³.

Também foi observado uma melhora catalítica para reação de metanol quando um catalisador a base de Pt foi decorado com Au, esse catalisador apresentou maior estabilidade e tolerância ao envenenamento quando comparado à Pt pura suportada sobre C. Outros metais são utilizados para decorar Pt e testados para outras reações, como o Ru⁸⁴⁻⁸⁵ e Pd⁸⁶ que utilizados para decorar a Pt e melhoram a reação de oxidação de metanol⁸⁴, CO⁸⁵ e ácido fórmico⁸⁶.

Figura 41 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,6 V para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. As linhas cheias são referentes às voltametrias antes do TEA e as pontilhadas são referentes às voltametrias após o TEA.

Fonte: Autoria própria.

5. 8. Espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção *in situ*.

A Figura 42 mostra os espectros coletados em diferentes potenciais para os catalisadores estudados e analisando-a é possível obter noção das espécies formadas e consumidas durante a aplicação do potencial e essas espécies são representadas por bandas negativas e positivas, respectivamente e estão indicadas

na Tabela 13. Observa-se que todos catalisadores geraram ácido acético, acetaldeído e pouco CO_2 .

Figura 42 - Espectros coletados entre 0,1 a 1,2 V para os catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 - Produtos formados durante a oxidação de etanol identificados por FTIR e o número de ondas de suas respectivas bandas.

Nº de onda / cm^{-1}	Estiramento	Referência
2342	CO_2	6 , 87
2000 e 1810	a CO ligado à superfície linear e ponte, respectivamente	6 , 87
1715	referente ao estiramento C=O: ácido acético e acetaldeído	87 88 89
1380	grupo carboxila do ácido acético	74
1280	estiramento C-O do ácido acético	6
1113	deformação C-H do acetaldeído.	6 87
930	Estiramento assimétrico C-C-O do acetaldeído.	6
1045	banda positiva devido ao consumo de etanol: estiramento C–O.	88

Fonte: Autoria própria.

É observado que o consumo de etanol, a formação de CO adsorvido iniciam em baixos potenciais ($\sim 0,3\text{V}$) e a formação de CO_2 em altos potenciais ($\sim 0,6$) para todos os catalisadores; o que é mostrado com mais detalhes na Figura 43. As bandas referentes ao ácido acético são mais intensas para os catalisadores que contêm Sn, o que está de acordo com alguns trabalhos que mostram catalisadores a base de Sn produzem preferencialmente ácido acético quando oxidam etanol^{[8-27](#)}.

Para o catalisador Pt-Nd/C, a banda do CO_2 é mais intensa quando comparada aos outros materiais. Já a banda de CO adsorvido é pouco intensa para os catalisadores que contêm Nd, o que indica que a adsorção de CO é fraca nesses catalisadores, assim como em catalisador que contêm Ce^{[49](#)}, o que pode facilitar a oxidação de CO a CO_2 .

Figura 43 - Bandas referentes aos espectros coletados dos produtos da oxidação de etanol em diferentes potenciais.

Fonte: Autoria própria.

O estudo de FTIRAS em potencial constante mostra que os materiais apresentam as mesmas espécies formadas e consumidas e também estão indicadas na Tabela 13. No geral, os materiais contendo Sn apresentam as bandas mais intensas, enquanto que o Pt-Nd/C apresenta bandas fracas, ver a Figura 44. Isso está em boa concordância com as cronoamperometrias antes do TEA, as quais mostram que os catalisadores que contêm Sn possuem maior densidade de corrente.

Uma comparação mais detalhada para as bandas em 2343cm^{-1} referente à formação de CO_2 em $0,6\text{V}$ em relação ao tempo está mostrada na Figura 45. Nota-se que os 3 catalisadores permitiram a formação de CO_2 adsorvido com apenas 1 minuto de reação, entretanto os catalisadores produzem preferencialmente ácido acético e acetaldeído.

Figura 44 -Espectros coletados em $0,6\text{ V}$ em diferentes tempo para o catalisador Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C sintetizados por ácido fórmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Bandas detalhadas referentes aos espectros de CO₂ coletados em 0,6 V em diferente tempo.

Fonte: Autoria própria.

5. 9. Medidas em célula unitária

A Figura 46 mostra as curvas de polarização e as densidades de potências em célula combustível de etanol para os catalisadores sintetizados por Ácido Fórmico. Os catalisadores bimetálicos apresentaram densidade de potência máxima bastante baixa e próxima de 7 mW.cm⁻² e potencial de circuito aberto menor que 0,6V.

O baixo rendimento para os catalisador Pt-Sn/C poder ser explicado pela baixa concentração de Sn (Pt-Sn 9:1) no catalisador. Pastor et al⁹⁰, estudaram nanopartículas Pt-Sn com razões 1:1 e 3:1 suportados sobre carbono e nanofibras de carbono e os teste em células unitárias mostraram que os catalisadores com maior quantidade de Sn (proporção 1:1) apresentaram melhor desempenho em relação a densidade de potencia que os catalisadores com proporções 3:1.

O material Pt-Nd/C apresentou a pior respostas em DEFC, uma baixo desempenho para esse catalisador já era esperado uma vez que já mostrado que o adição de Nd à Pt não resulta em boa atividade catalítica quanto comparado à outros terras rara em medidas eletroquímica em meia célula⁸².

Já a boa resposta na célula unitária para o catalisador trimetálico foi muito interessante e possivelmente está relacionada ao efeito bifuncional devido ao Nd que estava presente na forma de óxido, pois como pode ser mostrado com os dados de XPS o Nd está oxidado e não foi totalmente lixiviado nesse catalisador e/ou relacionada à rugosidade que a lixiviação de uma parte do Nd ocasionou, o que permitiu maior área ativa, nessa configuração de medida é possível considerar essa associação porque a normalização foi realizada pela área geométrica do eletrodo.

Figura 46 - Curvas de polarização e de densidades de potência em células unitária. Condições: ânodos Pt-Sn/C, Pt-Nd/C e Pt-Sn-Nd/C carga de 1 mg de Pt cm⁻², Cátodo: Pt/C E-TEK 20% em massa, carga de 1 mg de Pt cm⁻². Etanol 1 mol L⁻¹. Temperatura da célula e do O₂ utilizado nas medidas igual a 90 °C. Pressão no cátodo = 3 atm.

Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÕES

Sistema Pt-Sn tratados termicamente

As caracterizações físicas mostraram que foi possível sintetizar nanopartículas de Pt-Sn com diferenças no grau de liga e fase. Essas partículas foram suportadas sobre carbono sem aglomerações. O recobrimento das nanopartículas com MgO foi eficiente para a temperatura de 500 °C, pois não permitiu que as nanopartículas sofressem coalescência durante tratamento térmico, como pode ser visto nos dados de DRX e TEM.

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram melhor desempenho para a reação de oxidação de CO adsorvido quando comparado ao catalisador comercial Pt ETEK, tanto antes e após o TEA.

Os materiais tratados com hidrogênio apresentaram diferenças pronunciadas no perfil da varredura linear da oxidação de CO adsorvido após o TEA, o que indica maior mudança na estrutura superficial desses catalisadores devido à ciclagem. Possivelmente a mudança estrutural dos catalisadores é resultado da lixiviação do Sn presente na fase liga durante as ciclagens e/ou aumento do tamanho de partícula, o que ocasiona a perda da atividade catalítica desses materiais representada pelo maior potencial de início de oxidação de CO adsorvido e menor densidade de corrente de oxidação de etanol após o TEA.

Uma correlação muito interessante observada foi que quanto mais Sn ligado à Pt menor a estabilidade e maior a perda da atividade catalítica da reação de etanol após as ciclagens.

Sistema Pt-Sn-Nd:

Os estudos de DRX, EDX e XPS mostraram que foi obtido materiais composto por Pt, Sn e/ou Nd suportados sobre carbono e com composições diferentes. Os dados de TEM mostraram que foi possível a obtenção de partículas dispersas sobre o carbono suporte.

Comparando os perfis da varredura linear da oxidação de CO adsorvido antes e após o TEA para os catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Sn-Nd/C foi observado diferenças significativas, de maneira que o pico de potencial é mais definido após o TEA. Um ponto muito interessante, foi a diminuição das densidades de correntes na cronoamperometria para o catalisador Pt-Sn/C o que foi relacionado a perda a mudança estrutural que o catalisador sofreu devido à coalescência das partículas.

Outra observação interessante foi à melhora da oxidação de etanol para os catalisadores que contem Nd após o TEA, possivelmente a presença de óxido de Nd e lixiviação de Nd evitam a coalescência das partículas metálicas.

Analisando os dados de FTIR para os catalisadores a base de Pt, Sn e/ou Nd foi observado que os catalisadores que contem Sn apresentam as bandas de ácido acético mais intensas comparado ao Pt-Nd/C. Nos catalisadores que contem apresentaram bandas de CO adsorvido menos intensas, indicativo que nesses catalisadores a adsorção de CO é mais fraca.

O catalisador trimetálico apresentou o melhor desempenho em célula unitária, possivelmente devido á presença de uma pequena quantidade de óxido de Nd e à rugosidade que formada devido a lixiviação de Nd.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 23, p. 262-266, 2000.
- 2 DAVIES, J. C.; HAYDEN, B. E.; PEGG, D. J. The modification of Pt(110) by ruthenium: CO adsorption and electro-oxidation. **Surface Science**, v. 467, n. 1-3, p. 118-130, 2000.
- 3 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- 4 MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432-10436, 2006.
- 5 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 6 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.
- 7 WANG, Y.; ZOU, S. Z.; CAI, W. B. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.
- 8 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Sn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81-89, 2004.
- 9 SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005.

- 10 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19413-19424, 2004.
- 11 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol and acetaldehyde adsorption on a carbon-supported Pt catalyst: A Comparative DEMS Study. **Fuel Cells**, v. 4, n. 1-2, p. 113-125, 2004.
- 12 LEUNG, L. W. H.; CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe - electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, n. 2, p. 317-336, 1989.
- 13 HOLZE, R. On the adsorption and oxidation of ethanol on platinum as studied with insitu IR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 246, n. 2, p. 449-455, 1988.
- 14 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.
- 15 GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F. S.; MIRANDA, P. B. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 67-82, 2013.
- 16 ZHU, M. Y.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Effect of alloying degree in Pt-Sn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, 2009.
- 17 SONG, S. Q.; TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 187-193, 2006.
- 18 GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F. S.; MIRANDA, P. B. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on Platinum investigated by SFG spectroscopy. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 248, 2014.
- 19 CHEN, A. C.; HOLT-HINDLE, P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3767-3804, 2010.

20 ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 24, p. 15752-15765, 2011.

21 LEGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005.

22 RIBERIO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary Pt-SnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.

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

24 MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 441, n. 1-2, p. 77-81, 1998.

25 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28-38, 2011.

26 KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on Pt-Sn/C catalysts for electrooxidation of C-1-C-3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.

27 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; 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, n. 1, p. 18-24, 2006.

28 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a well-Characterized Pt₃Sn electrode surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 22, p. 8945-8949, 1995.

29 BATISTA, E. A.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 38, p. 14216-14222, 2004.

- 30 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.
- 31 KIM, J.; RONG, C. B.; LEE, Y.; LIU, J. P.; SUN, S. H. From core/shell structured FePt/Fe₃O₄/MgO to ferromagnetic FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 23, p. 7242-7245, 2008.
- 32 KANG, S. S.; SHI, S.; MIAO, G. X.; JIA, Z. Y.; NIKLES, D. E.; HARRELL, J. W. Synthesis and magnetic properties of FePt nanoparticles with hard nonmagnetic shells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 1, p. 350-355, 2007.
- 33 SEBT, S. A.; ZEYNALI, H.; ARABI, H.; AKBARI, H.; ZADEH, M. R. H. Effect of MnO shell to prevent sintering of FePt nanoparticles during the annealing process. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, n. 2, p. 745-753, 2012.
- 34 WANG, H. F.; LIU, Z. P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 10996-11004, 2008.
- 35 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
- 36 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- 37 MEIER, J. C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS, I.; WITTE, J.; BONGARD, H. J.; TOPALOV, A. A.; BALDIZZONE, C.; MEZZAVILLA, S.; SCHUTH, F.; MAYRHOFER, K. J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. **Beilstein J Nanotechnol**, v. 5, p. 44-67, 2014.
- 38 JUANG, R. S.; HSIEH, C. T.; HSIAO, J. Q.; HSIAO, H. T.; TZOU, D. Y.; HUQ, M. M. Size-controlled platinum nanoparticles prepared by modified-version atomic layer deposition for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 845-851, 2015.

39 CHUMILLAS, S.; BUSO-ROGERO, C.; SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Size and diffusion effects on the oxidation of formic acid and ethanol on platinum nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 11, p. 1194-1197, 2011.

40 GOMES, J. F.; PROFETI, D.; DEINER, L. J. Influence of the particle size distribution on the activity and selectivity of carbon-supported platinum nanoparticle catalysts for ethanol electrooxidation. **Chemelectrochem**, v. 1, n. 3, p. 655-662, 2014.

41 FIEVET, F.; FIEVETVINCENT, F.; LAGIER, J. P.; DUMONT, B.; FIGLARZ, M. Controlled nucleation and growth of micrometer-size copper particles prepared by the polyol process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 627-632, 1993.

42 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.

43 BRANDALISE, M.; TUSI, M. M.; RODRIGUES, R. M. S.; SPINACE', E. V.; NETO, A. O. Preparation and characterization of Pt-Sn/C-rare earth using an alcohol reduction process for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 12, p. 1879-1886, 2010.

44 NETO, A. O.; FARIAS, L. A.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using Pt-Sn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 9, p. 1315-1317, 2008.

45 RODRIGUES, R. M. S.; TUSI, M. M.; CHIKASAWA, M. H.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O. Preparation and characterization of PtRu/C-rare earth using an alcohol-reduction process for ethanol electro-oxidation. **Ionics**, v. 17, n. 2, p. 189-193, 2011.

46 CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Activity, short-term stability (poisoning tolerance) and durability of carbon supported Pt-Pr catalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 251, p. 402-410, 2014.

47 CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Structural and electrochemical characterization of carbon supported Pt-Pr catalysts for direct ethanol fuel cells prepared using a modified formic acid method in a CO atmosphere. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 28, p. 11730-11739, 2013.

48 OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A. Y.; RODRIGUES, R. M. D.; LINARDI, M.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; SPINACE, E. V. Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth-C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process. **Ionics**, v. 14, n. 6, p. 577-581, 2008.

49 DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; SILVA, J. C. M.; SIMOES, F. C.; CALEGARO, M. L.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. Pt-SnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR "in-situ" studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11519-11527, 2011.

50 JACOB, J. M.; CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; SANTOS, N. A.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt-Sn-Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 165, p. 176-184, 2015.

51 AN, X. S.; FAN, Y. J.; CHEN, D. J.; WANG, Q.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G. Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8912-8918, 2011.

52 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells - A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 957-968, 2006.

53 LI, J. J.; WANG, J. S.; GUO, X.; ZHAO, J. H.; SONG, C. Y.; WANG, L. C. Improving the stability and ethanol electro-oxidation activity of Pt catalysts by selectively anchoring Pt particles on carbon-nanotubes-supported-SnO₂. **Fuel Cells**, v. 12, n. 5, p. 898-903, 2012.

54 NIKKUNI, F. R.; TICIANELLI, E. A.; DUBAU, L.; CHATENET, M. Identical-location transmission electron microscopy study of Pt/C and Pt-Co/C nanostructured electrocatalyst aging: effects of morphological and compositional changes on the oxygen reduction reaction activity. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 2, p. 104-116, 2013.

55 EHRBURGER, P.; MAHAJAN, O. P.; WALKER, P. L. Carbon as a support for catalysis-effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum. **Carbon**, v. 14, n. 5, p. 295-295, 1976.

56 EHRBURGER, P.; MAHAJAN, O. P.; WALKER, P. L. Carbon as a support for catalysts .1. effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum. **Journal of Catalysis**, v. 43, n. 1-3, p. 61-67, 1976.

57 PRADO-BURGUETE, C.; LINARES-SOLANO, A.; RODRIGUEZ, J. L.; SALINA-MARTINEZ DE LECEA, C. The effect of oxygen groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 115, p. 8, 1989.

58 ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 14, p. 2995-3005, 2003.

59 SHAO, Y. Y.; YIN, G. P.; WANG, Z. B.; GAO, Y. Z. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 2, p. 235-242, 2007.

60 GONZALEZ, E. R. T., E. A.; PINHEIRO, A.; L. N.; PEREZ, J. Patente Brasileira. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido fórmico**, BR n.PI 9.702.816-9, 13 abr. 1999.

61 IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.

62 RAZOUK, R. I.; MIKHAIL, R. S. The hydration of magnesium oxide from the vapor phase. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n. 8, p. 920-925, 1958.

63 WANG, J. A.; NOVARO, O.; BOKHIMI, X.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; NAVARRETE, J.; LLANOS, M. E.; LOPEZ-SALINAS, E. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO. **Materials Letters**, v. 35, n. 5-6, p. 317-323, 1998.

64 DE MATTEIS, L.; CUSTARDOY, L.; FERNANDEZ-PACHECO, R.; MAGEN, C.; DE LA FUENTE, J. M.; MARQUINA, C.; IBARRA, M. R. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol-gel synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 3, p. 451-456, 2012.

65 CARMO, M.; DOS SANTOS, A. R.; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 860-866, 2007.

66 CABRI, L. J.; HARRIS, D. C. New mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (Pt-Sn). **Mineralogical Magazine**, v. 38, n. 299, p. 794-800, 1972.

67 LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after 60 Years - survey and some new results in determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102-113, 1978.

68 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

69 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**, v. 456, n. 1-2, p. 264-270, 2008.

70 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy** : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1992. 261 p.

71 SHUKLA, A. K.; ARICO, A. S.; EL-KHATIB, K. M.; KIM, H.; ANTONUCCI, P. L.; ANTONUCCI, V. An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons. **Applied Surface Science**, v. 137, n. 1-4, p. 20-29, 1999.

72 HUMPHREY, J. J.; SADASIVAN, S.; PLANA, D.; CELORRIO, V.; TOOZE, R. A.; FERMIN, D. J. Surface activation of Pt nanoparticles synthesised by "hot injection" in the presence of oleylamine. **Chemistry**, v. 21, n. 36, p. 12694-701, 2015.

73 SPINACE, E. V.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.

74 DE LIMA, R. B.; MASSAFERA, M. P.; BATISTA, E. A.; IWASITA, T. Catalysis of formaldehyde oxidation by electrodeposits of PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 142-148, 2007.

75 BEDEN, B.; BILMES, S.; LAMY, C.; LEGER, J. M. Electrosorption of carbon-monoxide on platinum single-crystals in perchloric-acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 149, n. 1-2, p. 295-302, 1983.

76 FARIAS, M. J. S.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; FEIU, J. M. On the behavior of CO oxidation on shape-controlled Pt nanoparticles in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 716, p. 16-22, 2014.

77 MAYRHOFER, K. J. J.; HARTL, K.; JUHART, V.; ARENZ, M. Degradation of carbon-supported Pt bimetallic nanoparticles by surface segregation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 45, p. 16348-16349, 2009.

- 78 COLON-MERCADO, H. R.; KIM, H.; POPOV, B. N. Durability study Of Pt₃Ni₁ catalysts as cathode in PEM fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 795-799, 2004.
- 79 MULLICA, D. F.; LOK, C. K. C.; PERKINS, H. O.; BENESH, G. A.; YOUNG, V. The X-Ray photoemission spectra of Nd(OH)₃, Sm(OH)₃, Eu(OH)₃ and Gd(OH)₃. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 71, n. 1, p. 1-20, 1995.
- 80 UWAMINO, Y.; ISHIZUKA, T.; YAMATERA, H. X-Ray photoelectron-spectroscopy of rare-earth compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 34, n. 1, p. 67-78, 1984.
- 81 WATT-SMITH, M. J.; FRIEDRICH, J. M.; RIGBY, S. P.; RALPH, T. R.; WALSH, F. C. Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEM fuel cell electrodes using different adsorbates. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 17, 2008.
- 82 TANG, Z. C.; LU, G. X. High performance rare earth oxides LnO(x) (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1067-1072, 2006.
- 83 PEARSON, A.; O'MULLANE, A. P. A simple approach to improve the electrocatalytic properties of commercial Pt/C. **Chemical Communications**, v. 51, n. 56, p. 11297-11300, 2015.
- 84 CHU, C. C.; SU, Z. H. Gold-decorated platinum nanoparticles in polyelectrolyte multilayers with enhanced catalytic activity for methanol oxidation. **Applied Catalysis a-General**, v. 517, p. 67-72, 2016.
- 85 MAILLARD, F.; LU, G. Q.; WIECKOWSKI, A.; STIMMING, U. Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 34, p. 16230-16243, 2005.
- 86 WU, Y. N.; LIAO, S. J.; SU, Y. L.; ZENG, J. F.; DANG, D. Enhancement of anodic oxidation of formic acid on palladium decorated Pt/C catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 19, p. 6459-6462, 2010.
- 87 KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.

88 DETACCONI, N. R.; LEZNA, R. O.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C. In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1-2, p. 329-337, 1994.

89 GARCIA-RODRIGUEZ, S.; ROJAS, S.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; BARANTON, S.; LEGER, J. M. An FTIR study of Rh Pt-Sn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 520-528, 2011.

90 ASGARDI, J.; CALDERON, J. C.; ALCAIDE, F.; QUEREJETA, A.; CALVILLO, L.; LAZARO, M. J.; GARCIA, G.; PASTOR, E. Carbon monoxide and ethanol oxidation on Pt-Sn supported catalysts: Effect of the nature of the carbon support and Pt:Sn composition. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 168, p. 33-41, 2015.