Juliana Marciotto Jacob

Efeito da adição de cério em catalisadores Pt/C e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol

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

Área de concentração: Físico-química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Joelma Perez

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

Dedico esta dissertação aos meus pais Hailgton Roberto Jacob e Claudia Regina Marciotto Jacob, e ao meu irmão Jônatas Marciotto Jacob, por todo amor, compreensão, incentivo e apoio, desde o início até a conclusão desta etapa.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da minha vida, por me carregar em seus braços em todas as dificuldades.

À minha família, Hailgton R. Jacob e Claudia R. M Jacob, obrigada Pai e Mãe por acreditarem em mim, me auxiliarem financeira e psicologicamente em cada momento de dificuldade, que não foram poucos nesta etapa.

Ao meu irmão, Jônatas Jacob, obrigada por me dizer sempre que sou seu exemplo, frase esta que sempre me dá forças para não desistir.

À Prof. Dra. Joelma Perez, pela confiança, pela oportunidade de realizar pesquisas como aluna de mestrado, pela orientação, compreensão e paciência, pela disposição de ajudar e pela amizade.

À minha amiga Patricia Corradini, pelas exaustivas explicações e ajudas em todas as etapas do mestrado. Como digo, se não fosse você, eu teria desistido, serei eternamente grata.

Aos professores da banca examinadora Prof. Dr. Margarida Yuri Saeki e Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda, por aceitarem o convite de ser da comissão avaliadora deste trabalho.

Ao Valdecir Paganni, pelos ensinamentos valiosos e pela disposição em me auxiliar em todas as dificuldades.

A todos os meus amigos do laboratório pelo incentivo e força. “Meu muito obrigada a todos os que comparam semi-jóias e avon para me auxiliar financeiramente.” Obrigada: André Sato, Ayaz Hassan, Bruma de Lima, Claudia Nuñez, Elenice Oliveira, Felipe Ibanhi, Flávio Koxo, Gabriel da Silva, Guilherme Saglietti, Jéssica Nogueira, José Luiz Bott, Larissa Almeida, Martin Gonzalez, Murilo Cabral, Nathalia Abe, Otávio Beruski, Patricia Corradini, Pietro Lopes, Rafael Reis, Sabrina Zignani e Thairo Rocha.

À Daiana Furlan, obrigada por ser a irmã que eu não tive, por me ouvir em todas as dificuldades e por sorrir comigo nos momentos de alegria.

À minha república “Rep. Recalque”, obrigada meninas por aguentarem meus surtos de alegria e minhas lamúrias sobre o mestrado, homens e a vida. Obrigada: Ariadini Delgado, Carolina Graciano, Fernanda Asmus, Flavia Gomes, Gabriela Tessarim e Larissa Galo.

Ao Márcio de Paula, do Instituto de Química de São Carlos, pelas medidas de EDX.

Ao Jonas Ferreira e Mauro Fernandes, pelo auxílio e suporte.

À Universidade Federal de São Carlos, pela estrutura na qual foi possível realizar as medidas de TEM.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela disponibilização das medidas de XPS (Projeto SXS - 15166) e XAS (Projeto XAFS1-15144).

À FAPESP, pelos auxílios fornecidos (Projeto 2010/20045-0).

A todos os professores, pela disponibilidade, empenho e dedicação demonstrados e valiosos ensinamentos.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo espaço físico e auxílios fornecidos.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”
Albert Einstein

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”
Charles Chaplin

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito da presença do cério em catalisadores de Pt/C e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol visando aumentar a eficiência da reação, entender o motivo das variações na atividade catalítica e avaliar a estabilidade destes catalisadores nas condições de operação da célula. Todos os catalisadores foram preparados pelo método do ácido fórmico, os dados de espectroscopia XPS confirmaram as porcentagens nas composições dos catalisadores de PtCe/C e PtSnCe/C. Através das técnicas de TEM e XRD verificou-se que, com exceção da proporção PtCe/C 50:50, todos os outros catalisadores apresentaram tamanho de partícula próximos ao tamanho de cristalito. Os dados de XRD não indicam a presença de liga nos catalisadores de PtCe/C e de PtSnCe/C, mas mesmo em forma de óxido, o estanho apresentou um efeito eletrônico, como informado pelos dados de XAS. A adição de cério promove a oxidação do etanol em menores potenciais que a platina. A adição de estanho ao catalisador PtCe/C teve um efeito benéfico na atividade catalítica promovendo a oxidação em potenciais inferiores aos catalisadores de PtCe/C. A interação de Pt-Sn promove a dissociação da água para formar Sn-OH_{ad} próximo a espécies de monóxido de carbono adsorvidas na Pt, facilitando a rápida oxidação de etanol. Os testes de estabilidade indicaram que ao comparar os catalisadores PtSnCe/C com um catalisador comercial de PtSn/C, é possível aferir que a adição de cério promove uma melhora da estabilidade do catalisador.

Palavras chaves: *célula a combustível, oxidação de etanol, platina, estanho, terras raras.*

ABSTRACT

In this work, the effect of the cerium presence in Pt/C and PtSn/C catalysts for ethanol electro-oxidation was studied to increase the efficiency of the reaction, to understand the variations in catalytic activity and to evaluate the catalysts stability at the cell operating conditions. All catalysts were prepared by the formic acid method, and the XPS data confirmed the percentages in the compositions of the catalyst PtCe/C and PtSnCe/C. The XRD and TEM data showed that, with the exception of the proportion PtCe/C 50:50, all other catalysts showed particle size close to the crystallite size. The XRD data does not indicate the presence of alloy in the PtCe/C and PtSnCe/C catalysts, but even in the form of oxide, tin presented an electronic effect, as reported by the XAS data. The addition of cerium promotes oxidation of ethanol in lower potential than platinum. The addition of tin in this catalyst had a beneficial effect on the catalytic activity, promoting the oxidation in lower potential than the PtCe/C catalysts. The interaction of Pt-Sn promotes the dissociation of water to form Sn-OH_{ad} near species of carbon monoxide adsorbed on Pt, facilitating the rapid ethanol oxidation. Stability tests showed when comparing PtSnCe/C catalyst with commercial catalyst PtSn/C, it was possible to determine that the addition of cerium provides an improvement of the catalyst stability.

Keywords: *fuel cells, electrocatalysis, ethanol oxidation, platinum, tin, rare earths.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação de uma célula do tipo PEM abastecida com etanol. ¹³	19
Figura 2- Representação das reações de oxidação de etanol.	20
Figura 3 - Duas células unitárias do CeO ₂ ao longo do eixo z, gerada a partir do arquivo *.cif coletado do ICSD (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) ³¹	22
Figura 4- Rampa de potencial utilizada para os testes de estabilidade dos catalisadores. Linhas vermelhas indicam as curvas registradas.	32
Figura 5- Difrátogramas dos eletrocatalisadores de PtCe/C sintetizados em atmosfera de CO.	36
Figura 6 – Micrografias dos catalisadores PtCe/C 50:50 (A), PtCe/C 70:30 (C) e os respectivos histogramas (B) e (D).	38
Figura 7 – Espectros de XPS obtidos para os materiais PtCe/C 50:50 e 70:30.	39
Figura 8 – Espectros de XPS para Pt 4f e Ce 3d para os catalisadores de PtCe/C e 50:50 e 70:30.	40
Figura 9 – Espectros de XANES <i>in situ</i> na borda L ₃ da Pt para os materiais PtCe/C, em 500 mV (A) e 900 mV (B).	42
Figura 10 - Voltamogramas dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 20 mV.s ⁻¹ em atmosfera de argônio.	43
Figura 11 - Curvas do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO (A) e curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base (B), para os catalisadores de PtCe/C, v: 5 mV.s ⁻¹	44
Figura 12 - Voltamogramas dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH a 10 mV.s ⁻¹ em atmosfera de argônio.	45
Figura 13 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH a 1 mV.s ⁻¹ e suas respectivas derivadas. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.	46
Figura 14 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH em 0,6 V, atmosfera de argônio. Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.	47
Figura 15– Densidades de correntes no tempo de 1000 segundos nas medidas de cronoamperometria para os materiais de PtCe/C.	48
Figura 16 – Voltamograma do catalisador de PtCe/C 50:50 antes e depois da ciclagem. Meio: 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . v: 20 mV.s ⁻¹ . Linhas tracejadas representam a curva do respectivo material não envelhecido.	49

Figura 17 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO a uma linha de base para o catalisador de PtCe/C 50:50. v: 5 mV.s ⁻¹ . Linha tracejada representa curva do respectivo material não envelhecido.....	49
Figura 18 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtCe/C 50:50 e Pt ETEK em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH a 1 mV.s ⁻¹ após teste de estabilidade(A). Voltamogramas derivados em função do potencial (B). Representações normalizadas pela área obtida por <i>stripping</i> de CO. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.	50
Figura 19 - Voltamogramas a 1 mV.s ⁻¹ para ROE em catalisadores PtCe/C a 90 °C, solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² . Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	51
Figura 20 - Cronoamperogramas em 0,5 V para ROE em catalisadores PtCe/C a 90 °C, solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² . Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	51
Figura 21 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtCe/C a 90°C e pressão 3 atm O ₂ , solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	52
Figura 22- Difrátogramas dos eletrocatalisadores de PtSnCe/C sintetizados em atmosfera de CO.....	54
Figura 23 – Micrografias dos catalisadores: PtSnCe/C 70:20:10 (a), PtSnCe/C 60:20:20 (b) e PtSnCe/C 50:20:30 (c), e os respectivos histogramas.	56
Figura 24 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtSnCe/C.....	57
Figura 25 – Espectros de XPS para os orbitais Pt 4f, Sn 3d e Pr 3d dos catalisadores PtSnCe/C.....	58
Figura 26 –Espectros de XANES <i>in situ</i> na borda L ₃ da Pt para os catalisadores PtSnCe/C, em 500 mV (A) e 900 mV (B).	61
Figura 27 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 20 mV.s ⁻¹	62
Figura 28 - Curvas do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO para os catalisadores de PtSnCe/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s ⁻¹	63
Figura 29 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnCe/C, v: 5 mV.s ⁻¹	63
Figura 30 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH. v: 10 mVs ⁻¹ . Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.....	64
Figura 31 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH a 1 mV.s ⁻¹ . Voltamogramas derivados em	

função do potencial. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.....	65
Figura 32 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH em 0,6 V. Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.....	66
Figura 33 – Densidades de correntes no tempo de 1000 segundos nas medidas de cronoamperometria para os materiais de PtSnCe/C.....	67
Figura 34 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C antes e depois do envelhecimento eletroquímico. Meio: 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 50 mV.s ⁻¹ . Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido.....	68
Figura 35 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnCe/C. v: 5 mV.s ⁻¹ . Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.	68
Figura 36 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH a 1 mV.s ⁻¹ após teste de estabilidade. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO (A). Derivadas das respectivas curvas (B). Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.	69
Figura 37 - Voltamogramas a 1 mV.s ⁻¹ para ROE em catalisadores PtSnCe/C a 90 °C, solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² . Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	71
Figura 38 - Cronoamperogramas em 0,5 V para ROE em catalisadores PtSnCe/C a 90 °C, solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² . Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	71
Figura 39 - Voltamogramas lineares em PEMFC de etanol direto para os catalisadores de PtSnCe/C a 90 °C e pressão 3 atm O ₂ , solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² . Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	72
Figura 40 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtSnCe/C a 90°C e pressão 3 atm O ₂ , solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ . Ânodo: 1 mg Pt.cm ⁻² Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm ⁻²	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições de operação e aplicações de cinco tipos de células a combustível. ⁷	17
Tabela 2- Porcentagem atômica, em massa e quantidade de Pt (mg) existente nas diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtCe/C.	34
Tabela 3- Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtCe/C obtidos em atmosfera de CO.	37
Tabela 4 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para os catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30, e porcentagem atômica para cada sinal.	40
Tabela 5 – Energia de ligação dos componentes Ce $3d_{5/2}$ para os catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30, e porcentagem atômica para cada sinal.	40
Tabela 6 - Porcentagem atômica dos catalisadores PtCe/C estimadas pelos dados de XPS.	41
Tabela 7- Quantidade de Pt (mg), tamanho de cristalito (nm) e área ativa (cm^2) das diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtCe/C.	45
Tabela 8 – Valores de corrente em 1000 segundos e mg de Pt para cada eletrocatalisador.	47
Tabela 9 - Porcentagem atômica e em massa das diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtSnCe/C.	53
Tabela 10- Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtSnCe/C obtidos em atmosfera de CO.	54
Tabela 11 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.	58
Tabela 12 – Energia de ligação dos componentes Sn $3d_{5/2}$ para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.	59
Tabela 13 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.	59
Tabela 14 - Porcentagem atômica dos catalisadores PtSnCe/C estimadas pelos dados de XPS.	59
Tabela 15 - Tamanho de cristalito e área ativa dos eletrocatalisadores PtSnCe/C.	64
Tabela 16 – Valores de corrente em 1000 segundos e mg de Pt para cada catalisador.	66
Tabela 17- Porcentagem de aumento da área ativa dos catalisadores PtSnCe/C.	69

LISTA DE ABREVIACÕES

- AFC - *Alkaline fuel cells* - Células a combustível alcalinas
- cfc - Cúbica de face centrada
- XRD - Difração de Raios X
- EDX - *Energy dispersive X-ray spectroscopy* - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
- ERH - Eletrodo reversível de hidrogênio
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrona
- MCFC - *Molten carbonate fuel cells* - Células a combustível de carbonato fundido
- MEA - Conjunto membrana-eletrodos
- PAFC - *Phosphoric acid fuel cells* - Células a combustível de ácido fosfórico
- PEMFC - *Proton exchange membran fuel cell* - Células a combustível de membrana de troca protônica
- ROE - Reação de oxidação de etanol
- SOFC - *Solid oxide fuel cells* - Células a combustível de óxido sólido
- TEM - *Transmission electron microscopy* - Microscopia eletrônica de transmissão
- v – Velocidade de varredura
- XANES - *X-ray Absorption Near-Edge Structure* – Absorção de raios X próximo a borda
- XAS – *X - ray absorption spectroscopy* - Espectroscopia de absorção de raios X
- XPS – *X - ray photoelectron spectroscopy* - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
- (d) = tamanho médio do cristalito na direção do plano de difração
- (k) = constante de proporcionalidade
- (λ) = comprimento de onda da radiação incidente
- (θ) = ângulo de difração
- (β) = largura da meia altura do pico de difração
- (d_{cfc}) = distância interatômica na estrutura cúbica de face centrada
- (a_{exp}) = parâmetro de rede dos materiais
- (n_{Pt}) = fração atômica da Pt
- (n_{Ce}) = fração atômica do Ce
- (n_{Sn}) = fração atômica do Sn
- (A_{Pt}) = área total dos orbitais Pt 4f
- (A_{Ce}) = área total dos orbitais Ce 3d

(A_{Sn}) = área total dos orbitais Sn $3d$

(a_{Ce}) = fator de correção do cério, de 24,7

(a_{Pt}) = fator de correção da platina, de 15,9

(a_{Sn}) = fator de correção do estanho, de 48,2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	16
1.2	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS	17
1.3	MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DE ETANOL	19
1.4	APLICAÇÕES DO TERRA RARA CÉRIO	21
1.4.1	Catalisadores de PtCe/C	22
1.4.2	Catalisadores de PtSnCe/C	23
2	OBJETIVOS	25
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	26
3.1.1	Catalisadores PtCe/C	26
3.1.2	Catalisadores PtSnCe/C	27
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	27
3.1.3	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	27
3.1.4	Difração de Raios X	28
3.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	28
3.1.6	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	29
3.1.7	Espectroscopia de Absorção de Raios X	30
3.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	30
3.1.8	Testes em Camada Ultrafina	30
3.1.8.1	Caracterização em meio ácido	31
3.1.8.2	Caracterização em meio etanólico ácido	31
3.1.9	Teste de Estabilidade	31
3.1.10	Testes em Célula Unitária de 5 cm ²	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	CATALISADORES PTCE/C	34
4.1.1	Caracterização Física	34
4.1.1.1	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	34
4.1.1.2	Difração de Raios X	35
4.1.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
4.1.1.4	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	39
4.1.1.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X	41
4.1.2	Caracterização Eletroquímica	42
4.1.2.1	Testes em camada ultrafina	42
4.1.2.1.1	Meio ácido	43
4.1.2.1.2	Meio etanólico ácido	45
4.1.2.2	Teste de estabilidade	48
4.1.2.3	Testes em célula unitária de 5 cm ²	50
4.1.2.3.1	Meia célula	50
4.1.2.3.2	Célula completa	52

4.2 CATALISADORES PTSNCE/C	53
4.1.3 Caracterização física	53
4.1.3.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva.....	53
4.1.3.2 Difração de Raios X.....	53
4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
4.1.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	57
4.1.3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X	60
4.1.4 Caracterização Eletroquímica.....	62
4.1.4.1 Testes em camada ultrafina	62
4.1.4.1.1 Meio ácido.....	62
4.1.4.1.2 Meio etanólico	64
4.1.4.2 Teste de estabilidade.....	67
4.1.4.3 Testes em célula unitária	70
4.1.4.3.1 Meia célula	70
4.1.4.3.2 Célula completa	72
5 CONCLUSÃO	74
6 REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são uma das tecnologias-chave para o futuro¹. A produção de energia elétrica sustentável é uma preocupação da sociedade. Durante os últimos 20 anos, as aplicações das células a combustível estão principalmente em substituir os motores de combustões internas, e fornecimento de energia em aplicações estacionárias e portáteis.²

A história das células a combustível é de mais de 20 anos, na verdade ela existe por quase dois séculos. Há controvérsia sobre quem descobriu o princípio de células a combustível. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi o químico alemão Christian Friedrich Schönbein, cujo trabalho foi publicado na revista *Philosophical* na edição de janeiro de 1839. Por outro lado, foi postulado que Sir William Robert Grove foi quem introduziu o conceito de célula a combustível de hidrogênio. Apesar desta falta de consenso, Grove descobriu que, ao conectar em série os pares de eletrodos de platina que compunham seu experimento poderia aumentar a diferença de potencial, criando o que ele chamou de bateria de gás. Essa bateria de gás foi caracterizada e estudada com mais profundidade por Ostwald, no final do século XIX. Durante a segunda grande guerra Thomas Francis Bacon foi o responsável pelo desenvolvimento da primeira célula a combustível de hidrogênio e oxigênio com aplicações práticas, que foi utilizada pioneiramente em submarinos ingleses.²⁻³

As células a combustível são, por definição, dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química em energia elétrica, sem promover combustão. Nelas, a produção de energia elétrica não se dá por trabalho de expansão, como num motor, mas sim pela utilização da energia das ligações químicas dos reagentes. Por esta razão teoricamente apresenta uma elevada eficiência, reduzindo a quantidade de combustível necessária para produzir a mesma quantidade de energia que um motor a combustão interna.⁴⁻⁵⁻⁶ Além da maior eficiência outras características que as tornam viáveis são: não existência de partes móveis e, como resultado, sem poluição sonora; e sem emissões de gases poluentes, tais como SO_x, NO_x e CO (dependendo da origem do combustível).⁷

As células a combustível são classificadas com base na natureza do eletrólito utilizado. Nesta classificação, as células a combustível incluem os seguintes tipos: (1) células a combustível alcalinas (AFC - *Alkaline Fuel Cells*), que utilizam eletrólito de solução alcalina,

como hidróxido de potássio; (2) células a combustível de ácido fosfórico (PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cells*), com eletrólito de solução de ácido fosfórico; (3) células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC); (4) células a combustível de carbonato fundido (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cells*), que utilizam eletrólito de carbonato fundido; (5) células de combustível de óxido sólido (SOFC- *Solid Oxide Fuel Cells*), com eletrólito cerâmico. A Tabela 1 resume as propriedades de funcionamento e aplicação dos cinco tipos principais de células a combustível.⁷

Tabela 1- Condições de operação e aplicações de cinco tipos de células a combustível.⁷

Tipo de Célula	Temperatura de operação (°C)	Densidade de potência (mW/cm ²)	Eficiência da célula (%)	Tempo de uso (hr)	Custo (\$/kW)	Área de aplicação
AFC	60-90	100-200	40-60	>10.000	>200	Espacial, portátil
PAFC	160-220	200	55	>40.000	3000	Distribuição de energia
PEMFC	50-80	350	45-60	>40.000	>200	Portátil, móvel e estacionária
MCFC	600-700	100	60-65	>40.000	1000	Geração de energia distribuída
SOFC	800-1000	240	55-65	>40.000	1500	Geração contínua

Dentre as células a combustível citadas, a que vem ganhando destaque em pesquisas para aplicações estacionárias e veiculares são a do tipo PEM. A célula de combustível de membrana trocadora de prótons é uma tecnologia promissora devido à sua alta densidade de potência, operação a baixas temperaturas, peso reduzido, baixas emissões, operação silenciosa e rápido acionamento e desligamento.⁴⁻⁸

1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS

Em células a combustível do tipo PEM, as membranas de troca iônica possuem estrutura de gel polimérico, que são hidratadas para conferir a capacidade de transferência de prótons.⁷

As primeiras membranas de trocas protônicas surgiram em meados da década de 50. A primeira a ser utilizada foi uma versão sulfonada de poliestireno. Porém, somente no final da década de 1960 foi desenvolvido pela Dupont o Nafion, um polímero de fluoretileno sulfonado e que apresenta excelentes propriedades mecânicas, ótima estabilidade química e durabilidade, sendo também um ótimo condutor protônico. Por este motivo ainda hoje é o

material mais utilizado como eletrólito sólido trocador de prótons, conferindo peso reduzido às células a combustível e, portanto, possibilitando o desenvolvimento para utilização em sistemas portáteis, não estacionários e de baixa temperatura de operação.⁹

A parte central da célula a combustível é o conjunto de membrana-eletrodos (MEA), na qual ocorrem as reações eletroquímicas. O papel da membrana entre os eletrodos é conduzir os prótons produzidos no ânodo para o cátodo. Os íons existentes avançam para o cátodo através da membrana eletrolítica e lá produzem água e calor com os elétrons livres obtidos da reação de redução de oxigênio.⁷

Os melhores desempenhos demonstrados por PEM são aquelas que utilizam gás hidrogênio como combustível. Metanol e etanol vêm sendo utilizados e particularmente o etanol é um combustível promissor, apresenta baixa toxicidade quando comparado com metanol e alta densidade de energia teórica (cerca de $8,00 \text{ kWh.kg}^{-1}$).¹⁰ Entretanto, ainda existem várias dificuldades que impedem a comercialização em larga escala dessa tecnologia. As principais perdas na eficiência nestas células devem-se: *i*) ao alto sobrepotencial anódico; *ii*) a ocorrência da oxidação parcial do álcool;¹¹ e *iii*) a produção de espécies intermediárias, como o CO, que permanecem adsorvidas na superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos.¹² Adicionalmente, o cruzamento de combustível (etanol e de seus produtos intermediários da oxidação) do ânodo para o cátodo através da membrana de eletrólito promovem envenenamento no cátodo, prejudicando a reação de redução do oxigênio, dificultando o uso de PEM alimentadas com etanol.¹³

Entretanto, nos últimos anos, células do tipo PEM diretamente alimentadas pelo etanol vêm recebendo mais atenção devido as suas possíveis vantagens, e as pesquisas direcionam no sentido de resolver os problemas apontados anteriormente. A Figura 1 ilustra uma célula a combustível do tipo PEM abastecida com etanol.

Figura 1- Representação de uma célula do tipo PEM abastecida com etanol.¹³

1.3 MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DE ETANOL

O etanol é um atrativo combustível alternativo para células PEM; assim a oxidação eletroquímica deste sobre platina tem sido objeto de estudo por vários anos.¹⁴ A reação de oxidação etanol (ROE) ocorre em várias etapas complexas, que envolve espécies adsorvidas, tais como acetil,¹⁵⁻¹⁶ acetato adsorvido,^{16,17} monóxido de carbono,^{17,18} espécies CH_x^{16,18} e geralmente produz ácido acético, acetaldeído e dióxido de carbono (CO₂) como produto final.^{14,15} Vários estudos sobre a eletro-oxidação do etanol se dedicam à identificação dos intermediários adsorvidos no eletrodo e elucidação do mecanismo da reação. O mecanismo de oxidação global do etanol em solução ácida pode ser resumido nas reações em paralelo representadas na Figura 2.^{19,20}

Figura 2- Representação das reações de oxidação de etanol.

Fonte: COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Faraday Discussions. 140, 379-397, 2009.

A formação de CO_2 passa por dois intermediários adsorvidos. Exceto para a formação de acetaldeído, a oxidação para outros produtos, tais como o ácido acético e monóxido de carbono, requer uma fonte de oxigênio, normalmente fornecida pela ativação ou dissociação da água. Em geral, a ativação de água na platina ocorre em torno de 0,55 V vs eletrodo padrão de hidrogênio, e abaixo deste potencial, a superfície do metal normalmente está coberta principalmente por CO_{ads} e CH_x . A ROE também é influenciada pela adsorção do ânion do eletrólito.²¹

Quebrar a ligação C-C para oxidação total a CO_2 é a principal dificuldade na eletrocatalise do etanol. A temperaturas moderadas, um catalisador de platina pura é envenenado pelos intermediários fortemente adsorvidos, principalmente pelo monóxido de carbono (CO_{ads}). Ligas de Pt contendo um segundo ou de um terceiro metal em geral facilitam a posterior oxidação do monóxido de carbono em potenciais inferiores aqueles observados para a Pt pura, o que melhora as propriedades eletrocatalíticas.²²

Para melhorar o desempenho das células, estudos recentes têm sido direcionados a modificar catalisadores de Pt puros. Um dos métodos consiste na modificação da estrutura da superfície de Pt. Por exemplo, Tarnowski e Korzeniewsk (1997)²³ comparam a eletro-oxidação de etanol em Pt (111), Pt (557) e Pt (335) e descobriram que a produção de ácido acético com monocristais diminui com o aumento da densidade de superfície. Outro método utilizado para modificar os catalisadores é sintetizar ligas binárias ou terciárias com Pt. Aditivos típicos incluem $\text{Sn}^{19,24}$, $\text{Ru}^{19,25}$, Rh^{19} , W^{19} e $\text{Pd}^{19,26}$. Liu e Wang (2008)²⁷ relataram que o melhor catalisador binário é Pt-Sn, embora a atividade deste para oxidação total do etanol ser pior do que a de Pt sozinha. A liga com Sn parece suprimir a produção de CO_2 e aumentar a seletividade para CH_3COOH e CH_3CHO .²⁷

Recentemente o uso de terras raras em células a combustível em baixa temperatura vem sendo reportada. Materiais de terras raras podem ser aplicados em células abastecidas com hidrogênio ou álcoois de baixo peso molecular, como catalisadores no ânodo e/ou cátodo ou como aditivos em membranas poliméricas.²⁸

1.4 APLICAÇÕES DO TERRA RARA CÉRIO

O CeO_2 é também chamado de óxido de cério ou céria, e se destaca por possuir diversas propriedades interessantes devido à sua configuração eletrônica. O óxido tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. A causa deste efeito é uma transformação contínua e reversível entre principalmente o sesquióxido (Ce_2O_3) e o dióxido de cério (CeO_2), um pobre e outro rico em oxigênio.²⁹

A estrutura do óxido de cério é cúbica de face centrada, do tipo fluorita, como pode ser visto na Figura 3 com duas células unitárias ao longo do eixo z. Podemos observar que o íon de oxigênio tem coordenação igual a quatro (liga-se a quatro íons de Ce) enquanto que o íon de Ce possui coordenação de oito oxigênios. O CeO_2 é usado como abrasivo na indústria de polimento de vidros e no polimento ótico de alta precisão, sendo o melhor polidor para o cristal de lentes de óculos, para o quartzo e pedras preciosas, devido à dureza do grão. Além disso, o alto índice de refração e a alta transmitância na região do visível e do infravermelho próximo habilitam o seu uso em componentes óticos. É aplicado também como isolante em transistores de silício por causa de suas propriedades físicas, tais como gap de 3,6 eV, alta constante dielétrica e parâmetros de rede que combinam bem com o silício.³⁰⁻³¹

Os elementos de terras raras são dezessete elementos da Tabela Periódica: quinze elementos com números atômicos entre 57 a 71, ou seja, a partir de lantânio ao lutécio; além de incluir o escândio e ítrio. Na América do Sul, principalmente no Brasil, há uma grande reserva de terras raras, no qual a sua produção data de 1884, sendo um dos países mais antigos na exploração destes.³²

Figura 3 - Duas células unitárias do CeO_2 ao longo do eixo z, gerada a partir do arquivo *.cif coletado do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*)³¹

1.4.1 Catalisadores de PtCe/C

O Brasil é um dos países com as maiores reservas de metais de terras raras, outro fato que justifica o interesse em estudar suas aplicações. Entre eles, um dos mais abundantes terras raras é o cério. Uma importante característica do $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são as camadas que podem ser depositadas em um metal oxidável.³³

Catalisadores de PtCe/C foram preparados por Rui Lin *et al.*³⁴, e utilizados como material de ânodo para verificar a tolerância a CO em células a combustível PEM. As suas propriedades físicas foram caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, apresentando nanopartículas de Pt altamente dispersas sobre o suporte de carbono. A atividade de oxidação de hidrogênio foi fortemente dependente dos teores de cério. O efeito do envenenamento do catalisador na oxidação anódica do hidrogênio, na presença de CO foi estudado em células unitárias. O catalisador de Pt e CeO_2/C com 60:20:20 de Ce, apresentou-se mais tolerante ao CO. A explicação foi relacionada ao efeito bi-funcional do CeO_2 , que fornece as espécies oxigenadas para a eletro-oxidação de CO, aumentando a tolerância de CO em PEMFC.

Os estudos de S.H. Bonilla *et al.*³³ sobre a deposição espontânea e deposição eletroquímica de cério em superfícies de platina em solução ácida, mostraram efeitos

catalíticos superiores frente a reação de oxidação de metanol em relação a Pt pura, mas os efeitos foram os mesmos para a platina modificada por cério independente do método de deposição.

Lihong Yu e Jingyu Xi³⁵ desenvolveram uma técnica de co-deposição em ultrassom de nanopartículas de CeO₂ para aumentar a atividade do catalisador Pt/C, para as DAFC. As nanopartículas de Pt e CeO₂ foram dispersas uniformemente nos eletrodos resultando numa grande quantidade de CeO₂ e Pt/C. Estes estudos eletroquímicos da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas (metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) confirmaram que CeO₂ melhora o desempenho dos catalisadores de Pt/C e PtRu/C.

1.4.2 Catalisadores de PtSnCe/C

Segundo Arun Murthy *et al.*³⁶ a adição de Ce em catalisadores de PtSn promovem a ROE: (i) aumentando o grau de formação da liga de Sn, produzindo desse modo uma composição ótima de fases e liga de óxido e (ii) diminuindo o tamanho de partícula. Sn e os óxidos de Ce podem interagir para promover o mecanismo bi-funcional fornecendo espécies oxigenadas em menor potencial quando comparados a Pt, não sendo competitivos mas de forma complementar. Os voltamogramas de CO_{ads} mostraram que a ligação entre CO_{ads} e PtSnCe/C é mais fraca do que em PtSn/C, o que resulta em uma tolerância de CO reforçada. Análises voltamétricas e estudos de impedância faradaica revelaram o desempenho superior de PtSnCe/C, não só no que diz respeito à remoção oxidativa de CO_{ads} mas também no que diz respeito à dissociação inicial da ligação CH.³⁶

A reação de oxidação do etanol também foi investigada por R.F.B. De Souza *et al.*²², utilizando eletrocatalisadores de PtSnCe/C em razões de massa diferentes (72:23:5, 68:22:10 e 64:21:15), que foram preparados pelo método do precursor polimérico. A microscopia eletrônica de transmissão revelou que as partículas variaram em tamanho de cerca de 2 a 5 nm. Mudanças nos parâmetros de rede observados para Pt sugerem a incorporação de Sn e Ce na rede cristalina da Pt, com a formação de uma liga entre Pt, Sn e/ou Ce. Entre os catalisadores PtSnCe/C investigados, a composição 68:22:10 apresentou a maior atividade para oxidação do etanol, e as curvas de corrente versus tempo obtidas na presença de etanol, em meio ácido, mostrou uma densidade de corrente de 50% mais elevada do que a observada para o comercial PtSn/C (ETEK). Durante as experiências realizadas em células a combustível individuais de etanol direto, a densidade de potência para o ânodo PtSnCe/C

68:22:10 era aproximadamente 40% maior do que o obtido utilizando o catalisador comercial. Os dados de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostraram que o comportamento observado para a oxidação do etanol pode ser explicado em termos do mecanismo bi-funcional. A presença de Sn e Ce parece favorecer a oxidação de CO, uma vez que produzem uma espécie contendo oxigênio para oxidar o acetaldeído para o ácido acético.

Os resultados observados na literatura incentivam a aplicação de metais terras raras para a ROE. A síntese de eletrocatalisadores eficientes para oxidação deste combustível pode promover a comercialização de células do tipo PEM. Nesse intuito, o presente projeto visa sintetizar e avaliar eletrocatalisadores constituídos por PtCe/C e PtSnCe/C. Com a pesquisa pretende avaliar comparativamente a atividade eletrocatalítica dos catalisadores para ROE e correlacionar as propriedades físicas e químicas com a atividade apresentada.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são sintetizar e avaliar eletrocatalisadores de PtCe/C e PtSnCe/C. Os eletrodos serão suportados em carbono e avaliados frente à reação de oxidação de etanol. O principal objetivo é aumentar a eficiência da reação de oxidação de etanol, entender o motivo das variações na atividade catalítica e avaliar a estabilidade destes catalisadores nas condições de operação da célula. Para tal estudo, serão utilizadas células do tipo PEM alimentadas com etanol no ânodo e oxigênio no cátodo.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i) Preparar eletrocatalisadores de PtCe e PtSnCe, suportados sobre carbono de alta área de superfície, utilizando como rota de síntese o método do ácido fórmico;
- ii) Caracterização física e eletrônica dos materiais obtidos, com auxílio de técnicas tais como espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX); difração de raios X (XRD); microscopia eletrônica de transmissão (TEM); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); e espectroscopia de absorção de raios X (XAS);
- iii) Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores para ROE;
- iv) Correlacionar as propriedades físicas e químicas (tamanho, composição, cristalinidade) com a atividade eletrocatalítica para a ROE;
- v) Avaliar comparativamente o desempenho eletrocatalítico dos materiais obtidos;
- vi) Avaliar a estabilidade dos catalisadores para a ROE;
- vii) Avaliar o desempenho dos catalisadores preparados na célula a combustível unitária de etanol.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A utilização de catalisadores na forma de nanopartículas é importante para aumentar a área de superfície, o que permite diminuir a quantidade de metal nobre utilizado. No caso da eletrocatalise, é importante se obter elevada homogeneidade na forma e tamanho, e adequado controle da dispersão e da composição, pois esses fatores determinam a atividade eletrocatalítica do material.

Os métodos de preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados suportados sobre carbono de alta área de superfície estão baseados em métodos de impregnação. Diversas metodologias para a redução de sais metálicos impregnados em carbono têm sido investigadas, como a redução em fluxo de hidrogênio³⁷, a redução por ácido fórmico³⁸ e a redução por alcoóis³⁹. O método do ácido fórmico consiste na preparação de catalisadores via redução química. Eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo.⁴⁰ Este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na eletro-oxidação de metanol e de etanol.^{41,42} No entanto, como a formação das partículas ocorre pela redução dos precursores impregnados sobre o suporte, é possível que a morfologia deste afete a estrutura e tamanho das partículas.

3.1.1 Catalisadores PtCe/C

A metodologia para a preparação dos eletrocatalisadores de PtCe/C consistiu em adicionar 40 mL de ácido fórmico 0,5 mol.L⁻¹ (Sigma Aldrich® ; 98,0%) em carbono Vulcan®, ajustando o pH para 12,5 e aquecendo a mistura a 80 °C, em atmosfera de gás redutor. Em estudos preliminares⁴³ foram testadas duas atmosferas: gás hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Com o monóxido de carbono se obteve melhores resultados e por esta razão foi aplicado como atmosfera redutora neste estudo.

Preparou-se uma solução contendo ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar®; 99,9%) e cloreto de cério III (Sigma Aldrich®; 56,81% em massa de Ce). A solução

com os precursores foi adicionada em um intervalo de 15 minutos.⁴³ Aguardou-se 30 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 90 °C por 2 horas. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% em massa de metal em carbono. Quatro razões metálicas atômicas de PtCe/C foram sintetizadas: 50:50, 70:30, 80:20 e 90:10.

3.1.2 Catalisadores PtSnCe/C

Para a preparação dos eletrocatalisadores de PtSnCe/C foram adicionados 40 mL de ácido fórmico 0,5 mol.L⁻¹ (Sigma Aldrich®) em carbono Vulcan®, ajustando o pH para 12,5 e aquecendo a mistura a 80 °C, em atmosfera de gás CO.⁴³ Adicionou-se, durante o intervalo de 15 minutos, a solução contendo os precursores: ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar®; 99,9%), cloreto de cério III (Sigma Aldrich®; 56,81% em massa de Ce) e cloreto de estanho II (Sigma Aldrich®; 99,0%). Aguardou-se 30 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 90 °C por 2 horas. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% m/m de metal em carbono. A razão metálica atômica entre platina, estanho e cério para cada síntese foi: 70:20:10, 60:20:20 e 50:20:30.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física dos materiais PtCe/C e PtSnCe/C sintetizados foi realizada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), por difração de raios X (XRD), por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e por espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

3.1.3 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A técnica de EDX foi utilizada para obtenção da proporção mássica entre o carbono e os metais; e a proporção atômica entre a platina, cério e estanho. As análises de energia dispersiva foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor 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 I_{probe} de 950 pA. A área da amostra analisada foi de 640x640 μm .

Durante o experimento a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, e elétrons são ejetados de camadas interiores dos átomos da amostra. Com o buraco gerado os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e para isso liberam energia na forma de raios X. A quantidade de energia liberada pelos elétrons quando vão de uma camada exterior para uma interior depende do nível de energia inicial e final, e como os átomos possuem estados específicos ele pode ser identificado. O resultado do EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto.

As amostras enviadas para análise eram pastilhas no formato de discos com 1,6 mm de diâmetro, preparadas após maceração de aproximadamente 10 mg do catalisador, com uma emulsão de Teflon[®] 0,5% e afixadas em um suporte com cola de prata. Foram obtidos valores para 3 pontos da amostra, sendo utilizada uma média desses valores como o resultado.

3.1.4 Difração de Raios X

A técnica de XRD foi utilizada para determinar as características estruturais do PtCe/C e PtSnCe/C, como presença de óxidos cristalinos, tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores, parâmetro de rede dos materiais e distância interatômica da Pt.

XRD é uma técnica importante porque pode ser usada para encontrar as posições relativas dos átomos em um sólido, o que contribui para o entendimento geral da estrutura e suas propriedades físicas e químicas. Os padrões de difração são produzidos sempre que a luz atravessa, ou é refletida por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete regularmente.⁴⁴

A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), gerado a 40 kV e 20 mA em um difratômetro (Rigaku[®] – ULTIMA IV). As varreduras foram obtidas a 1°min^{-1} pra 2θ entre 10° a 100° .

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica de imagem, onde um feixe de elétrons é transmitido através da amostra e forma-se uma imagem que é detectada em uma tela fluorescente, ou em um filme fotográfico ou em um detector como uma câmera

CCD. A TEM possui uma vasta aplicação, sendo que a técnica permite visualizar a distribuição e formato das partículas no suporte de carbono. Em alta resolução podem-se verificar defeitos cristalinos, orientação, faces e forma das nanopartículas.⁴⁵

Para os estudos de composição, morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas de PtCe/C e PtSnCe/C, foi utilizado o microscópio da Philips CM 120, com cátodo de LaB₆, operando a 120 keV, da Universidade Federal de São Carlos. Para realizar a análise de TEM, as amostras foram dispersas em etanol, submetidas ao ultrassom por 2 minutos, depositadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono e posteriormente, secas ao ar. A análise da distribuição dos tamanhos de partículas foi feita medindo-se no mínimo o diâmetro de 200 partículas.

3.1.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

Por meio desta técnica, torna-se possível obter informação das energias de ligação de fotoelétrons ejetados dos átomos da superfície ou perto dela. A análise de XPS foi realizada na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).⁴⁶ O espectro de XPS foi coletado utilizando uma energia de fóton (E_{ph}) incidente de 1840 eV, fornecida pelo monocromador de cristal duplo de InSb (111). O analisador hemisférico de elétrons (Specs - Phoibos 150) foi programado para passagem de 20 eV, com passo de energia de 0,2 eV e tempo de aquisição de 200 ms.

A resolução energética global alcançada foi cerca de 0,3 eV a $E_{ph} = 1840$ eV. A pressão de base da câmara de análise foi de $1,3 \cdot 10^{-9}$ mBar. A calibração da energia dos fótons do monocromador foi realizada na borda K do Si (1839 eV). Uma calibração adicional do analisador de energia foi realizada utilizando uma folha de Au padrão (Au 4f). Todas as medições de XPS foram realizadas à temperatura ambiente. A contribuição inelástica dos espectros de nível eletrônico Pt 4f, Ce 3d e Sn 3d foi subtraída utilizando método de Shirley. Os espectros foram montados usando perfis mistos de curvas Gaussiana-Lorentziana, para Pt, Sn e Ce para as formas oxidadas e Doniach-Sunjić para Pt metálica e Sn metálico. A largura máxima à meia altura (FWHM) variou entre 1,6 e 2,0 eV, e a exatidão das posições dos picos para Pt e Sn foi de $\pm 0,2$ eV. Os parâmetros de *splitting*, isto é, a diferença de energia de ligação de dois estados com diferentes números quânticos, foram mantidos constantes para o Sn ($8,5 \pm 0,5$ eV) e para o Ce ($18,1 \pm 0,5$ eV), de acordo com os valores encontrados na literatura.⁴⁷⁻⁴⁸

3.1.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X pode ser realizada *in situ* em sistemas eletroquímicos. Com esta técnica é possível obter informações sobre a ocupação eletrônica e estrutural dos catalisadores em estudo. Os experimentos de absorção de raios X tem a finalidade de avaliar a vacância de elétrons na banda de valência dos metais.

Os experimentos de XAS *in situ* foram realizados na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS),⁴⁹ na energia de absorção da borda L₃ da Pt, acoplado a um potenciostato/galvanostato Autolab 302N. A célula eletroquímica utilizada possuía uma janela que permitia a passagem da radiação pela amostra. A configuração adotada para os testes foi de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi confeccionado do material PtCe/C, calculado com uma carga de platina de 6,0 mg.cm⁻², com área de 1,27 cm², o contra-eletrodo foi uma rede de platina e o eletrodo de referência foi reversível de hidrogênio (ERH). O eletrólito utilizado foi 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. Os espectros de absorção de raios X de estrutura fina foram obtidos no sistema polarizado em 0,5 V e 0,9 V. O programa utilizado para análise dos espectros de absorção foi Athena e os dados foram tratados com os procedimentos descrito na literatura.⁵⁰

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os testes eletroquímicos para os catalisadores binários de PtCe/C e ternários de PtSnCe/C foram realizados em duas configurações: camada ultrafina e célula unitária de 5 cm².

3.1.8 Testes em Camada Ultrafina

Para avaliação eletroquímica dos catalisadores nessa configuração, preparou-se uma suspensão do material sintetizado, com álcool 2-propanol e solução de Nafion[®] 6%. Com auxílio de uma microsseringa, depositou-se uma camada fina, de 28 µg de metal.cm⁻², sobre um eletrodo de carbono vítreo de 0,38 cm², seco ao ar. A célula eletroquímica utilizada foi de três eletrodos: de trabalho, o material em camada ultrafina; auxiliar de Pt; e de referência reversível a hidrogênio (ERH). Todos os experimentos foram realizados a 25 °C em atmosfera de argônio. As medidas eletroquímicas foram obtidas no potenciostato/galvanostato Solartron Analytical[®] modelo 1285.

3.1.8.1 Caracterização em meio ácido

Inicialmente, as amostras foram submetidas a dez varreduras cíclicas de potencial entre 0,05 e 0,8 V *vs* ERH, a 50 mV.s⁻¹ não apresentando mudanças significativas no perfil voltamétrico. Realizaram-se medidas de voltametria cíclica em solução ácida de H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹), a 20 mV.s⁻¹, entre 0,05 e 0,6 V *vs* ERH. Para determinação de área de platina ativa utilizou-se a metodologia descrita na literatura como *stripping* de CO.⁵¹ Nessa técnica, os catalisadores foram submetidos a um pré tratamento de 300 segundos de borbulhamento de CO, e em sequência, 1500 segundos com gás argônio, mantendo a célula em modo potenciostático em 0,10 V *vs* ERH. Realizaram-se três ciclos a 5 mV.s⁻¹ de 0,1 a 1,0 V *vs* ERH.

3.1.8.2 Caracterização em meio etanólico ácido

As propriedades eletrocatalíticas em relação à oxidação de etanol foram avaliadas por voltametrias cíclicas a 10 mV.s⁻¹ e varreduras lineares de potencial a 1 mV.s⁻¹, entre 0,05 a 1,0 V *vs* ERH, em solução de H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹) e etanol (1,0 mol.L⁻¹). Neste meio, também foram realizadas medidas potenciostáticas em 0,6 V *vs* ERH, por 3600 segundos, sempre em uma nova superfície de eletrodo.

3.1.9 Teste de Estabilidade

Alguns materiais de PtCe/C e PtSnCe/C sintetizados em atmosfera de CO foram submetidos a sucessivas ciclagens para avaliação da estabilidade do catalisador em meio ácido, em configuração de camada ultrafina. A metodologia adotada foi baseada na literatura, que utilizam 200 ciclos no intervalo de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹.⁵² A sequência de testes realizados era iniciada com a realização de um *stripping* de CO, descrito na sessão 3.1.8.1, na qual determina-se a área de superfície do material. Realizaram-se três ciclos de 0,05 a 0,8 V *vs* ERH a 20 mV.s⁻¹ e depois a 50 mV.s⁻¹, para uma caracterização inicial do catalisador. A seguir o material era submetido a 200 ciclos de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹. Em intervalos de 25 ciclos, realiza-se 3 ciclos no intervalo de 0,05 a 0,8 V. A rampa de ciclagem utilizada está esquematizada na Figura 4.

Figura 4- Rampa de potencial utilizada para os testes de estabilidade dos catalisadores. Linhas vermelhas indicam as curvas registradas.

Para avaliação da perda de área do material, um *stripping* de CO foi realizado. Após a ciclagem em meio ácido, os eletrodos envelhecidos foram submetidos a uma voltametria linear em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e etanol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) a 1 mV.s^{-1} , para observar o efeito do envelhecimento na atividade catalítica na reação de oxidação de etanol.

3.1.10 Testes em Célula Unitária de 5 cm^2

A avaliação eletroquímica em eletrólito líquido é útil para estudos fundamentais e para determinar se um material é promissor para aplicação em células a combustível. Entretanto, para uma avaliação mais próxima das condições de operação de uma célula a combustível, foram realizados testes em configuração de célula unitária. Para a configuração de célula unitária foram utilizados eletrodos de difusão de gás, com grande área de superfície, que eram compostos de duas camadas, uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora era composta por tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) recoberto por pó de carbono (Vulcan XC-72R) e Teflon[®] e foram confeccionadas pela metodologia desenvolvida pelo próprio grupo.⁵³ As camadas difusoras eram fornecidas pelo laboratório e continham área de $4,62 \text{ cm}^2$. Sobre a camada difusora, foi depositada uniformemente a camada catalisadora. Esta era composta de 34,5 % m/m de Nafion[®] (solução de 6,0 %, DuPont) e do 65,5% de catalisador, com carga de $1,0 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$. O catalisador e o Nafion[®] foram misturados, agitados em ultrassom por 10 minutos e depois secos em capela. Após secagem do solvente do Nafion[®], o pó obtido foi disperso em 2-propanol e, com o auxílio de um pincel, o material

foi transferido uniformemente sobre a camada difusora. Após a transferência de todo o material, secou-se o eletrodo de difusão em forno a 90 °C por 1 hora, para retirar qualquer resíduo de solvente.

O cátodo foi mantido constante, sendo produzido com catalisador de Pt/C comercial da ETEK[®] (30%Pt/C). O ânodo foi confeccionado de PtCe/C e PtSnCe/C, sintetizados em atmosfera de CO. Para o transporte de prótons entre o ânodo e cátodo foram utilizadas membrana de Nafion[®] 115, com 125 µm de espessura, produzidas pela DuPont. As membranas foram previamente tratadas com solução de 3% da H₂O₂ a 75-80 °C, para retirada de impurezas orgânicas e com solução de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, para retirada de impurezas metálicas e acondicionadas em recipientes com água deionizada até o uso.

Os conjuntos eletrodos/membrana (MEA – do inglês *membrane electrode assembly*) foram obtidos por união de um par de eletrodos (cátodo e ânodo) à membrana e um par de espaçadores por prensagem de 50 atm, a 125 °C, por 120 segundos. Os espaçadores foram utilizados para compensar o excesso de volume no centro do MEA e assim, minimizar vazamentos na célula unitária.

Os MEAs são inseridos entre duas placas de grafite, que permite a percolação dos combustíveis (solução de etanol no ânodo e gás oxigênio no cátodo) na camada catalítica. O sistema é acondicionado por placas de alumínio para facilitar o manuseio e serem os coletores de corrente. A célula montada é monitorada por uma estação de trabalho, que permite o controle da temperatura, pressão e fluxo de gases.

Para avaliação da contribuição do ânodo, medidas em meia célula foram realizadas, na qual, gás hidrogênio era injetado no cátodo, servindo como um eletrodo reversível a hidrogênio, e etanol no ânodo. Medidas eletroquímicas foram realizadas com auxílio do potenciostato/galvanostato Autolab 302N. Curvas de polarizações lineares foram realizadas, entre 0,1 a 0,6 V *vs* ERH a 1,0 mV.s⁻¹ e medidas de cronoamperometria a 0,5 V por 3600 segundos cada. As medidas foram realizadas a 90 °C. O sistema também foi avaliado por configuração completa, na qual o gás oxigênio era injetado no cátodo, com a pressão mantida em 3 atm, e etanol no ânodo. Nesse arranjo, curvas de polarização de estado estacionário, em modo galvanostático, foram obtidas. Além disso, curvas de polarizações lineares foram realizadas, entre o potencial de circuito aberto da célula e 0,2 V *vs* ERH a 1,0 mV.s⁻¹. As medidas foram realizadas a 90 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CATALISADORES PTCE/C

4.1.1 Caracterização Física

A utilização do gás monóxido de carbono favorece a redução do íon hexacloroplatínico. As alterações das reações de redução da platina pelo controle da atmosfera por monóxido de carbono podem ser descritas pelas equações: ⁵⁴

4.1.1.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A técnica de EDX confirmou a presença dos metais platina e cério nos catalisadores PtCe/C sintetizados em atmosfera de CO. Apesar da técnica não ser muito precisa para presença de carbono, os resultados obtidos confirmaram a proporção mássica próxima de 20% de metal. As composições atômicas foram confirmadas, sendo estas: PtCe/C 50:50; PtCe/C 70:30, PtCe/C 80:20 e PtCe/C 90:10.

Tabela 2- Porcentagem atômica, em massa e quantidade de Pt (mg) existente nas diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtCe/C.

Catalisador		% massa	% atômica	mg de Pt
PtCe 50:50	Pt	61	53	23,2
	Ce	39	47	
PtCe 70:30	Pt	72	65	30,5
	Ce	28	35	
PtCe 80:20	Pt	87	83	33,9
	Ce	13	17	
PtCe 90:10	Pt	87	82	37,0
	Ce	13	15	

4.1.1.2 Difração de Raios X

Com o intuito de se obter o tamanho médio de cristalito, assumiu-se uma configuração esférica das partículas do catalisador e utilizou-se a equação de Scherrer, descrita na equação:

55

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

onde (d) = tamanho médio do cristalito na direção do plano de difração; (k) = constante de proporcionalidade igual a 0,9; (λ) = comprimento de onda da radiação incidente; (θ) = ângulo de difração; (β) = largura da meia altura do pico de difração, aproximado por uma gaussiana.

O pico de difração utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito médio foi (220), e a largura de meia altura foi obtida por ajuste de uma curva gaussiana. O pico de difração de Pt (220) foi usado como referência de modo a minimizar a influência do suporte de carbono.⁵⁶ A partir da análise dos difratogramas de raio X também foi calculado o parâmetro de rede dos materiais (a_{exp}), determinado pela equação 4, também utilizando-se o plano cristalográfico (220) da platina, e rearranjando a equação 4 para a_{exp} (equação 5):⁵⁷

$$\lambda = \frac{2 \sin \theta a_{exp}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

$$a_{exp} = \frac{\lambda \sqrt{2}}{\sin \theta} \quad (5)$$

onde (λ) = comprimento de onda da radiação de raio X ; (θ) = ângulo correspondente à reflexão de Bragg.

A distância interatômica entre dois átomos de platina na estrutura cúbica de face centrada (d_{fcc}) pode ser determinada pela equação 6:⁵⁸

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (6)$$

A literatura indica que para boa resposta eletrocatalítica em catalisadores de Pt/C, especialmente para a reação de oxidação de etanol, o tamanho médio de cristalito deve ser abaixo de 5 nm.⁵⁹

Os difratogramas dos materiais sintetizados em atmosfera de CO estão representados na Figura 5. O pico em 2θ igual a $26,0^\circ$, presente em todas as composições, refere-se ao plano (200) do grafite.

Como não ocorre deslocamento dos picos de difração da Pt, em todas as composições, indica que o Ce adicionado não está influenciando as orientações cristalográficas, isto é, não existe liga entre Pt e Ce.⁶⁰

Figura 5- Difratogramas dos eletrocatalisadores de PtCe/C sintetizados em atmosfera de CO.

Utilizou-se a equação de Scherrer (eq. 3) para calcular o tamanho médio de cristalito. O pico de difração utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito médio foi (220), e a largura de meia altura foi obtida por ajuste de uma curva gaussiana. Os parâmetros de rede e distância interatômica da platina também foram calculadas, utilizando as equações 5 e 6. Os tamanhos de cristalito médio (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os materiais PtCe/C, sintetizados em atmosfera de CO, estão na Tabela 3.

Tabela 3- Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtCe/C obtidos em atmosfera de CO.

Catalisador	d / nm	a_{exp} / Å	d_{cfc} / Å
Pt	2,3	3,92	2,77
PtCe 50:50	7,9	3,91	2,77
PtCe 70:30	7,4	3,91	2,77
PtCe 80:20	7,9	3,91	2,77
PtCe 90:10	7,6	3,91	2,77

Os valores de a_{exp} e d_{cfc} dos catalisadores foram menores que da platina, que é de 3,921 Å e 2,772 Å, respectivamente. Os valores obtidos de a_{exp} , com exceção do 70:30, foram maiores ao relatado na literatura para $Pt_3-(CeO_x)_1/C$, que relataram 3,912 Å.⁶¹ Nas condições de síntese adotadas, o cério provavelmente é incorporado em forma de óxidos e oxi-hidróxidos amorfos.

4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para determinar as faixas de distribuição de tamanho das partículas e avaliar a dispersão destas no suporte de carbono. A Figura 6A representa a micrografia obtida por PtCe/C sintetizado em atmosfera de CO, na proporção atômica 50:50 e a Figura 6C a micrografia do catalisador 70:30.

Os histogramas obtidos para os catalisadores de PtCe/C nas proporções 50:50 e 70:30 estão representados nas Figuras 6B e 6D respectivamente. A faixa de distribuição dos tamanhos de partícula apresentada pelo material de proporção 50:50 variou de 0,49 a 4,46 nm e pelo material de proporção 70:30 variou de 1,4 a 19,2 nm. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor de 2,64 nm para o catalisador 50:50 e 7,1 nm para o catalisador 70:30. O tamanho médio de partícula encontrado foi próximo ao valor de tamanho médio de cristalito (d) obtido por XRD, de 7,4 nm para o catalisador 70:30.

Figura 6 – Micrografias dos catalisadores PtCe/C 50:50 (A), PtCe/C 70:30 (C) e os respectivos histogramas (B) e (D).

A discrepância no número do tamanho médio por TEM com o tamanho de cristalito de XRD para o catalisador PtCe/C 50:50 foi justificada pelos rendimentos da fórmula Scherrer, que considera um volume médio da dimensão das partículas, e partículas maiores contribuem de forma desproporcional, elevando os valores obtidos para d .²⁶ Assim, essa variação pode ser justificada pela influência de possíveis aglomerados e/ou existência de grandes partículas.

4.1.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

O XPS fornece informações sobre a densidade de estados eletrônicos do catalisador metálico. A estrutura eletrônica de um metal é modificada pela adição de outros metais, pois estes alteram a tensão do retículo cristalino ou permitem a transferência de carga entre os componentes da liga. A técnica é usada como uma ferramenta analítica porque as informações das alturas e áreas de pico, em relação às energias de ligação, permitem a identificação dos compostos presentes e fornece estimativas de sua concentração.⁶²

Os espectros de XPS dos catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30, em um grande intervalo de energia, estão representados na Figura 7. Os espectros revelam os picos dominantes de carbono, utilizado como suporte; há presença de oxigênio e de platina. Nesta varredura não foi possível observar os picos relacionados ao cério e também não foi identificada nenhuma possível contaminação no respectivo catalisador sintetizado.

Figura 7 – Espectros de XPS obtidos para os materiais PtCe/C 50:50 e 70:30.

Os espectros de XPS dos orbitais 4f Pt dos catalisadores de PtCe/C 50:50 e 70:30 estão representados na Figura 8. Os espectros de Pt 4f foram deconvoluídos em três dubletos, que correspondem a diferentes estados de oxidação da Pt 4f_{7/2} e da Pt 4f_{5/2}. A linha com maior intensidade está centralizada em 71,30 eV para 50:50 e 71,38 para 70:30, e esta pode ser atribuída à Pt de valência zero, no estado metálico, bem próximo ao valor listado na literatura de 71,2 eV.⁴⁸

Figura 8 – Espectros de XPS para Pt 4f e Ce 3d para os catalisadores de PtCe/C e 50:50 e 70:30.

As energias de ligação obtidas para os componentes dos picos de Pt 4f_{7/2} estão demonstradas na Tabela 4, juntamente com a porcentagem atômica para cada sinal.

Tabela 4 – Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{7/2} para os catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30, e porcentagem atômica para cada sinal.

PtCe/C 50:50	PtCe/C 70:30	Espécie
71,30 eV (32%)	71,39 eV (46%)	Pt (0)
72,48 eV (40%)	72,40 eV (16%)	Pt (II) – PtOH ₂
74,80 eV (28%)	74,80 eV (38%)	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ . nH ₂ O

A Figura 8 também apresenta a região do orbital 3d do Ce, no qual os espectros foram deconvoluídos em três dubletos. Na Tabela 5 estão apresentadas as energia dos picos de XPS para os catalisadores PtCe/C.

Tabela 5 – Energia de ligação dos componentes Ce 3d_{5/2} para os catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30, e porcentagem atômica para cada sinal.

PtCe/C 50:50	PtCe/C 70:30	Espécie
885,8; 880,3 eV (54%)	886,1; 879,0 eV (48%)	Ce (III)
882,8; 888,8; 917,2 eV(46%)	882,4; 888,6; 917,3 eV (52%)	Ce (IV)

A composição atômica da superfície foi estimada por XPS. Para correlacionar a concentração de superfície dos metais no catalisador de PtCe/C, utilizou-se a relação das áreas dos espectros 4f da Pt e 3d do Ce, corrigidos pelos fatores catalogados, representados na equação 8 e 9. A porcentagem atômica de platina e do cério obtidas estão representadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem atômica dos catalisadores PtCe/C estimadas pelos dados de XPS.

Catalisador	Pt	Ce
PtCe 50:50	73%	27%
PtCe 70:30	74%	26%

Para correlacionar a concentração de superfície dos metais nos catalisadores de PtCe/C 50:50 e 70:30, utilizou-se a relação das áreas dos espectros 4f da Pt e 3d do Ce, corrigidos pelos fatores catalogados. A equação utilizada foi:

$$\frac{\eta_{Pt}}{\eta_{Ce}} = \frac{A_{Pt} a_{Ce}}{A_{Ce} a_{Pt}} \quad (8)$$

onde: (n_{Pt}) = fração atômica da Pt; (n_{Ce}) = fração atômica do Ce; (A_{Pt}) = área total dos orbitais Pt 4f; (A_{Ce}) = área total dos orbitais Ce 3d; (a_{Ce}) = fator de correção do cério, de 24,7; e (a_{Pt}) = fator de correção da platina, de 15,9.

Considerando que a amostra apenas apresenta platina e cério, a soma da fração atômica de platina com a fração atômica do cério deve ser igual a 1, como apresentado na equação 9.

$$\eta_{Pt} + \eta_{Ce} = 1 \quad (9)$$

4.1.1.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica XAS, sobre condições eletroquímicas *in situ*, foi utilizada para avaliar as características eletrônicas e estruturais dos átomos de platina nos eletrocatalisadores PtCe/C.

Os experimentos foram realizados na borda L₃ da Pt (11,564 keV), na região de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*). Para essa caracterização física, foram utilizadas células eletroquímicas com aberturas especiais para a passagem do feixe de raios X,

de modo que a radiação interage apenas com o eletrodo de trabalho. Para os experimentos, o eletrodo de trabalho foi polarizado a 500 mV e 900 mV *vs* ERH.

Os espectros de XANES obtidos estão apresentados na Figura 9. A absorção da borda L_3 da Pt corresponde a transição $2p_{3/2}5d$, na forma de um pico, denominado de linha branca. A magnitude deste pico está relacionada com a ocupação do estado eletrônico $5d$ da platina e quanto maior a intensidade, menor é a ocupação deste orbital.⁵²

Em 500 mV (Fig. 9A), potencial na região de dupla camada elétrica no qual não ocorre processos faradáicos, a concentração de PtCe/C 70:30 apresenta maior magnitude de linha branca que o catalisador PtCe/C 50:50. Em 900 mV (Fig. 9B), ocorre a oxidação da platina, e mesmo nessas condições, é possível analisar o efeito eletrônico do cério na banda da Pt. O aumento da intensidade da linha branca da platina com o aumento do potencial é explicado pelo aumento de espécies oxigenadas na superfície. Neste potencial, o material PtCe/C 70:30 também apresentou a magnitude maior na linha branca.

Figura 9 – Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais PtCe/C, em 500 mV (A) e 900 mV (B).

4.1.2 Caracterização Eletroquímica

Os catalisadores de PtCe/C foram caracterizados eletroquimicamente em duas configurações: célula de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho em forma de camada ultrafina; e célula unitária de 5 cm².

4.1.2.1 Testes em camada ultrafina

Para os testes em camada ultrafina, a caracterização foi feita em dois meios: ácido (0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄) e etanólico ácido (0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH).

4.1.2.1.1 Meio ácido

Tem sido relatado que interação entre um metal nobre, como a platina, com Ce, aumenta a atividade catalítica. A ação de promoção do CeO_2 é atribuída: a capacidade de armazenamento de oxigênio a baixas temperaturas; maior redutibilidade na presença de Pt; maior dispersão da Pt sobre CeO_2 e prevenção da sinterização das partículas do metal. Espera-se que os átomos de oxigênio presentes na rede do óxido de cério possam direta ou indiretamente estar envolvidos na remoção de CO, que é formado durante a eletro-oxidação do etanol.⁶⁰

A Figura 10 representa os voltamogramas em meio ácido dos catalisadores obtidos em atmosfera de CO. Os picos observados entre 0,05 a 0,3 V vs EHR estão relacionados a adsorção e dessorção de H_2 . As proporções 50:50, 70:30 e 80:20 apresentaram cargas próximas nesta região enquanto a proporção de 90:10 apresentou a maior delas.

De acordo com a microscopia eletrônica de transmissão, a composição 50:50 apresentou menor tamanho médio de partícula, comparado a composição 70:30, assim esse material provavelmente apresenta maior área ativa que os outros catalisadores.

Segundo Corradini, ao avaliar materiais de composição semelhante, mas sintetizados com a adição do precursor com variação de tempo, observa-se a relação direta do tamanho médio de cristalito e do tamanho médio de partícula.⁴³

Figura 10 - Voltamogramas dos catalisadores de PtCe/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio.

Realizou-se *strippings* de CO para avaliar a área ativa dos materiais. A Figura 11 representa a subtração do primeiro ciclo do *stripping* de CO de uma linha de base (A) e as

curvas do primeiro ciclo para as diferentes proporções dos catalisadores de PtCe/C (B). Na Figura 11(B) o catalisador PtCe/C 50:50 apresentou o pico de oxidação de CO aproximadamente no mesmo potencial que a Pt, em 0,78 V vs ERH, representado no gráfico pela linha tracejada. O catalisador PtCe/C 70:30 apresentou um pico em 0,73 V, o PtCe/C 80:20 um pico em 0,71 V e o PtCe/C 90:10 um pico em 0,67 V. A presença de cério promove a oxidação do CO em potenciais menores do que a platina. Quanto maior a concentração de cério no catalisador, mais próximo do potencial de oxidação da platina o potencial do catalisador se encontra. A concentração que melhor evidenciou a oxidação do CO em menor potencial foi a PtCe/C 90:10.

A literatura afirma que o favorecimento da oxidação de CO com início em menores potenciais que o observado na platina policristalina, pode ser observado por vários fatores, e entre os principais estão: efeito eletrônico, e por facilitar o mecanismo bifuncional, por geração de espécies oxigenadas em menores potenciais.⁶¹

Figura 11 - Curvas do 1º ciclo do *stripping* de CO (A) e curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base (B), para os catalisadores de PtCe/C, v: 5 mV.s⁻¹.

A área ativa dos catalisadores foi determinada através da integração da área abaixo dos picos observados na Figura 11(B). Os valores obtidos estão na Tabela 7.

Tabela 7- Quantidade de Pt (mg), tamanho de cristalito (nm) e área ativa (cm²) das diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtCe/C.

Catalisador	Tamanho de cristalito/nm	Área ativa/cm ²	mg de Pt
PtCe 50:50	7,9	0,50	23,27
PtCe 70:30	7,4	0,36	30,58
PtCe 80:20	7,9	0,81	33,91
PtCe 90:10	7,6	0,59	37,04

4.1.2.1.2 Meio etanólico ácido

A atividade para eletro-oxidação de etanol dos catalisadores sintetizados em atmosfera de CO foi avaliada por voltametria cíclica, polarização linear e cronoamperometria em soluções de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol.

Os voltamogramas dos materiais normalizados pela área ativa estão representados na Figura 12. As atividades catalíticas dos materiais sintetizados estão próximas, sendo que as atividades do PtCe/C 50:50 e do PtCe/C 70:30 estão superiores a atividade da platina. Os catalisadores com adição de Ce apresentaram potencial de início de oxidação de etanol menores que a Pt pura, em torno de 0,40 V vs ERH.

Figura 12 - Voltamogramas dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 10 mV.s⁻¹ em atmosfera de argônio.

As polarizações lineares obtidas em etanol estão representadas na Figura 13. As densidades de corrente dos catalisadores apresentam valores próximos, sendo o catalisador

com maior quantidade de cério (PtCe/C 50:50) o que apresentou maior valor, porém ainda inferior a densidade de corrente da platina.

Figura 13 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ e suas respectivas derivadas. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Ao lado dos voltamogramas lineares na Figura 13 estão representadas as curvas das derivadas pelo potencial. Dois picos positivos principais são observados: um pico em potenciais altos, próximos a 0,74 V para PtCe/C e em 0,79 V (pico 1) para Pt/C; e outro a mais baixo potencial, no intervalo de 0,66-0,68 V (pico 2). A presença desses picos sugerem diferentes adsorbatos ou mudanças nas taxas de reação. Como listado na literatura para outros metais como Sn e Ru, Ce não promove melhora da Pt na quebra da ligação C-C, mas os principais produtos da oxidação de etanol são acetaldeído e ácido acético. É conhecido que que a formação de acetaldeído e ácido acético podem ocorrer por mecanismos diferentes^{15,17}. Por exemplo, o etanol . pode ser adsorvido dissociativamente em sítios de Pt, tanto por adsorção de O- ou C-, formando acetaldeído. Esses processos paralelos de adsorção de etanol/ dessorção de acetadeído ocorrem em diferentes potenciais. Assim que o acetaldeído é formado, este se adsorve em sítios da Pt, gerando espécies Pt-CH₃-CO:

Mas na presença do Ce, ocorre a formação de espécies OH⁻ em menores potenciais que a Pt, devido a ativação da água, conforme a equação 3:

e espécies de acetaldeído adsorvidas podem reagir com espécies OH e produzir ácido acético, de acordo com:

Na Figura 14 estão apresentados os cronoamperogramas. Os catalisadores apresentaram densidades de corrente para ROE na ordem: 50:50 > 70:30 > 80:20 > 90:10.

Figura 14 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH em 0,6 V, atmosfera de argônio. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Foram comparadas as densidades de corrente dos catalisadores no tempo de 1000 segundos, os resultados encontram-se na tabela 8 e estão representados na Figura 15.

O catalisador PtCe/C 50:50 é o que apresenta a maior densidade de corrente, porém inferior a densidade de corrente da platina, como já apresentado pela polarização linear.

Tabela 8 – Valores de corrente em 1000 segundos e mg de Pt para cada eletrocatalisador.

Catalisador	mg de Pt	Corrente / mA.cm ⁻²
PtCe 50:50	23,27	0,036
PtCe 70:30	30,58	0,028
PtCe 80:20	33,91	0,023
PtCe 90:10	37,04	0,012

Figura 15– Densidades de correntes no tempo de 1000 segundos nas medidas de cronoamperometria para os materiais de PtCe/C.

4.1.2.2 Teste de estabilidade

Uma grande durabilidade dos catalisadores é um importante requisito para a aplicação em sistemas de PEM. Em catálise por nanopartículas de platina, o crescimento de partícula diminui a área ativa e o desempenho da célula. Íons dissolvidos de platina, provenientes das nanopartículas podem se depositar em outras partículas de platina, levando a um crescimento do tamanho de partícula.⁶³ Alguns autores sugerem que a dissolução da platina é acelerada pela ciclagem do potencial, e sucessivos processos de oxidação e redução podem ser responsáveis por esse processo. Existem alguns artigos sobre durabilidade de catalisadores de liga de Pt, como também vários métodos utilizados para simular um envelhecimento, tanto em medidas em célula convencional de três eletrodos, como células unitárias.⁶³

Para melhor caracterização dos materiais PtCe/C, um estudo inicial da estabilidade do PtCe/C 50:50 foi realizado. Neste trabalho, optou-se por utilizar um método listado na literatura em célula de três eletrodos, que utiliza 200 ciclos no intervalo de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹.⁵² As camadas foram submetidas a um *stripping* de CO, para determinação inicial da área de superfície ativa. Realizaram-se três ciclos de 0,05 a 0,8 V vs ERH a 20 mV.s⁻¹ e depois a 50 mV.s⁻¹, para uma caracterização inicial do catalisador. A seguir, o material era submetido a 200 ciclos de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹. Em intervalos de 25 ciclos, realiza-se 3 ciclos no intervalo de 0,05 a 0,8 V.

As voltametrias realizadas em meio ácido antes e após o envelhecimento estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 – Voltamograma do catalisador de PtCe/C 50:50 antes e depois da ciclagem. Meio: $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. v : 20 mV.s^{-1} . Linhas tracejadas representam a curva do respectivo material não envelhecido.

Para uma avaliação semiquantitativa da mudança de área ativa do material PtCe/C, as curvas do primeiro ciclo obtida por *stripping* de CO, subtraídos por uma linha de base, obtidos antes e após a ciclagem estão representados na Figura 17. Pouca variação do pico é observada para o catalisador PtCe/C 50:50. A pequena variação dos voltamogramas podem estar relacionados a mudança da superfície do material.

Figura 17 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO a uma linha de base para o catalisador de PtCe/C 50:50. v : 5 mV.s^{-1} . Linha tracejada representa curva do respectivo material não envelhecido.

A área ativa foi obtida, integrando as curvas apresentadas na Fig. 17. O material sintetizado praticamente não apresentou mudança de área ativa, sendo de $0,91 \text{ cm}^2$ no início e $0,94 \text{ cm}^2$ no final.

Após os testes de estabilidade, foram realizadas medidas em etanol para avaliar o efeito da mudança de área para atividade catalítica, representados na Fig. 18A. O material

50:50 apresentou mudanças na curva de oxidação de etanol e uma redução da densidade de corrente. A platina apresentou maiores densidades de corrente para o material após ciclagem. O catalisador PtCe/C 50:50 apresentou maior potencial de *onset*, perdas nas densidades de corrente obtidas e os valores de corrente foram menores do que a Pt. Provavelmente as sucessivas ciclagens promoveu a dissolução dos óxidos de cério presente no catalisador e isso reduziu a atividade catalítica observada para reação de oxidação de etanol.

Figura 18 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtCe/C 50:50 e Pt ETEK em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ após teste de estabilidade(A). Voltamogramas derivados em função do potencial (B). Representações normalizadas pela área obtida por *stripping* de CO. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

4.1.2.3 Testes em célula unitária de 5 cm²

Os materiais sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente em uma célula unitária, para uma avaliação mais próxima das condições de operação. Foram realizados experimentos em duas configurações: meia célula e célula completa.

4.1.2.3.1 Meia célula

Para avaliação da contribuição do ânodo, medidas em meia célula foram realizadas, na qual, gás hidrogênio era injetado no cátodo, servindo como um eletrodo reversível a hidrogênio, e etanol no ânodo. A quantidade de platina era fixa para os catalisadores, sendo de 1,0 mg Pt.cm⁻².

A Figura 19 e a Figura 20 mostram respectivamente as voltametrias lineares e as cronoamperometrias para ROE a 90°C para os catalisadores PtCe/C 50:50 e 70:30. Os catalisadores de PtCe/C apresentaram valores menores que a Pt pura. O aumento para

atividade catalítica dos catalisadores PtCe/C foi proporcional a concentração de cério na amostra e o catalisador com maior proporção de cério apresentou maior atividade, porém essas atividades foram inferiores a da Pt. A presença de óxidos de cério promovem a oxidação do etanol, mas as diferenças nas características físicas desses materiais em relação ao catalisador de Pt, principalmente o tamanho de partícula, influenciaram fortemente a atividade catalítica.

Figura 19 - Voltamogramas a 1 mV.s^{-1} para ROE em catalisadores PtCe/C a 90°C , solução de etanol 1 mol.L^{-1} . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm^{-2} . Cátodo: $30\% \text{ Pt/C}$, 1 mg Pt.cm^{-2} .

Nas medidas de cronoamperometria em $0,5 \text{ V}$, representadas na Fig.20, pode-se observar que a atividade catalítica segue a ordem: $\text{Pt} > \text{PtCe/C } 50:50 > \text{PtCe/C } 70:30$. Apesar do efeito benéfico da adição de cério, o tamanho de partícula e sua homogeneidade para esses materiais, influenciaram negativamente o rendimento em configuração de meia célula.

Figura 20 - Cronoamperogramas em $0,5 \text{ V}$ para ROE em catalisadores PtCe/C a 90°C , solução de etanol 1 mol.L^{-1} . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm^{-2} . Cátodo: $30\% \text{ Pt/C}$, 1 mg Pt.cm^{-2} .

4.1.2.3.2 Célula completa

O sistema também foi avaliado por configuração completa, na qual o gás oxigênio era injetado no cátodo, com a pressão mantida em 3 atm, e etanol no ânodo. Nesse arranjo, o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência, mas em relação ao cátodo. Assim, o resultado do potencial da célula é a diferença entre os potenciais do ânodo e do cátodo.

As curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas em modo galvanostático. A Figura 21 apresenta as curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto nos catalisadores de PtCe/C para ROE a 90°C.

Os catalisadores de PtCe/C apresentam potencial de circuito aberto próximos a 0,40 V. As densidades máximas de potências para os catalisadores variaram de 2,5 mW.cm⁻² para PtCe/C 50:50; de 0,6 mW.cm⁻² para PtCe/C 70:30 e de 6,8 mW.cm⁻² para Pt. Apesar do efeito benéfico da adição de cério, antecipando o potencial de início de oxidação do etanol, o tamanho de partícula obtido para esses materiais e a homogeneidade afetaram o rendimento da célula.

Figura 21 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtCe/C a 90°C e pressão 3 atm O₂, solução de etanol 1 mol.L⁻¹. Ânodo: 1 mg Pt.cm⁻² Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm⁻².

4.2 CATALISADORES PtSnCe/C

4.1.3 Caracterização física

4.1.3.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A técnica de EDX confirmou a presença dos metais platina, estanho e cério nos catalisadores PtSnCe/C sintetizados em atmosfera de CO. Apesar da técnica não ser muito precisa para presença de carbono, os resultados obtidos confirmaram a proporção mássica próxima de 20% de metal. As composições atômicas e as porcentagens em massa de Ce, Sn e Pt foram determinadas e apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Porcentagem atômica e em massa das diferentes proporções dos eletrocatalisadores PtSnCe/C.

Catalisador		% massa	% atômica
PtSnCe 70:20:10	Pt	82	75
	Sn	9	14
	Ce	9	11
PtSnCe 60:20:20	Pt	70	61
	Sn	10	14
	Ce	20	25
PtSnCe 50:20:30	Pt	65	57
	Sn	8	11
	Ce	27	33

4.1.3.2 Difração de Raios X

Os difratogramas dos materiais estão representados na Figura 22. O pico em 2θ igual a $26,0^\circ$, presente em todas as composições, refere-se ao plano (200) do grafite. Como não ocorre deslocamento dos picos de difração da Pt, em todas as composições, incide que o Ce e/ou Sn adicionado não está influenciando as orientações cristalográficas, isto é, não existe liga entre Pt e Ce e/ou Sn.⁶⁰

Figura 22- Difratomogramas dos eletrocatalisadores de PtSnCe/C sintetizados em atmosfera de CO.

Utilizou-se a equação de Scherrer (eq. 3) para calcular o tamanho médio de cristalito. O pico de difração utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito médio foi (220), e a largura de meia altura foi obtida por ajuste de uma curva gaussiana. Os parâmetros de rede e distância interatômica da platina também foram calculadas, utilizando as equações 5 e 6. Os tamanhos de cristalito médio (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os materiais PtSnCe/C, sintetizados em atmosfera de argônio, estão na Tabela 10.

Tabela 10- Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtSnCe/C obtidos em atmosfera de CO.

Catalisador	d / nm	a_{exp} / Å	d_{cfc} / Å
PtSnCe 70:20:10	5,3	3,92	2,77
PtSnCe 60:20:20	5,5	3,93	2,77
PtSnCe 50:20:30	5,5	3,92	2,77

Os valores de a_{exp} e d_{cfc} dos catalisadores foram próximos aos da platina, que é de 3,921 Å e 2,772 Å, respectivamente. Nas condições de síntese adotadas, o cério provavelmente é incorporado em forma de óxidos e oxi-hidróxidos amorfos.

4.1.3.3 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi novamente utilizada para determinar as faixas de distribuição dos tamanhos de partícula e avaliar a dispersão destas no suporte de carbono. A Figura 23 representa os histogramas e as micrografias obtidas para os catalisadores de PtSnCe/C nas proporções atômica 70:20:10, 60:20:20 e 50:20:30.

As faixas de distribuição dos tamanhos de partícula apresentadas pelos materiais de proporção 70:20:10, 60:20:20 e 50:20:30 foram respectivamente: de 1,25 a 9,65 nm, de 2,75 a 15,79 nm, e 3,24 a 11,16 nm.

Os tamanhos médios de partícula foram determinados por uma curva gaussiana ajustada aos histogramas obtidos, que forneceram os valores de 4,9 nm, 6,2 nm e 6,0 nm para os respectivos catalisadores 70:20:10, 60:20:20 e 50:20:30 e estes estão próximos aos valores de tamanhos médios de cristalito (d) obtidos por XRD, sendo estes 5,3 nm, 5,5 nm e 5,5 nm respectivamente. Pode-se observar que o material obtido tem forma esferioidal e ocorreu deposição do material no suporte de maneira homogênea.

Figura 23 – Micrografias dos catalisadores: PtSnCe/C 70:20:10 (a), PtSnCe/C 60:20:20 (b) e PtSnCe/C 50:20:30 (c), e os respectivos histogramas.

4.1.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

O estado químico do elemento estanho em catalisadores de PtSn/C é bem relevante para atividade eletrocatalítica. Para avaliar a presença de Sn na forma ligada e também para espécies não ligadas, como SnO e SnO₂, na superfície dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Os espectros de XPS de todos os catalisadores de PtSnCe/C em um grande intervalo de energia estão representados na Figura 24. Os espectros revelam os picos dominantes de carbono, utilizado como suporte; a presença de oxigênio, estanho e de platina. Nesta varredura não foi possível observar os picos relacionados ao cério e também não foi identificada nenhuma possível contaminação nos catalisadores sintetizados.

Figura 24 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtSnCe/C.

Os espectros de XPS dos orbitais 4f Pt, 3d Sn e 3d do Ce dos catalisadores de PtSnCe/C estão representados na Figura 25. Para simular as os espectros da Pt 4f, foram utilizados três dubletos, que correspondem a diferentes estados de oxidação da Pt 4f_{7/2} e da Pt 4f_{5/2}. Para Pt 4f_{7/2}, a linha com maior intensidade está centralizada em 71,3-71,4 eV para os catalisadores de PtSnCe/C sendo estes próximos aos da literatura, que atribui o pico de 71,2 eV à Pt de valência zero, no estado metálico.⁴⁸

As energias de ligação obtidas para os componentes dos picos de Pt 4f_{7/2} estão demonstradas na Tabela 11, juntamente com a porcentagem atômica para cada sinal. Os catalisadores PtSnCe/C 70:20:10 e 60:20:20 apresentaram porcentagem de Pt metálica

próximas entre si, em relação a Pt^{2+} e Pt^{4+} . Os três materiais apresentaram menor porcentagem de óxido de platina IV.

Figura 25 – Espectros de XPS para os orbitais Pt 4f, Sn 3d e Pr 3d dos catalisadores PtSnCe/C.

Tabela 11 – Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{7/2} para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnCe/C 70:20:10	PtSnCe/C 60:20:20	PtSnCe/C 50:20:30	Espécie
71,30 (65)	71,41 (61)	71,30 (77)	Pt (0)
72,52 (23)	72,40 (34)	72,58 (20)	Pt (II) – PtOH ₂
74,60 (12)	74,60 (5)	74,60 (3)	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ .nH ₂ O

A Figura 25 também apresenta as regiões do Sn 3d. O sinal foi deconvoluído em dois dubletos para os sinais, Sn 3d_{5/2} e Sn 3d_{3/2}, com *splitting* listado na literatura, de 8,5 eV. A linha centrada em 485,7 eV, para Sn 3d_{5/2}, pode ser atribuída ao Sn na valência zero.⁶⁴ Os valores centralizados em 486,6-486,8 eV para Sn 3d_{5/2} é listado na literatura como estanho

oxidado, de valência II e IV. ⁴⁸ A Tabela 12 apresenta a energia de ligação para cada componente e a porcentagem atômica para cada sinal.

Tabela 12 – Energia de ligação dos componentes Sn 3d_{5/2} para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnCe/C 70:20:10	PtSnCe/C 60:20:20	PtSnCe/C 50:20:30	Espécie
485,8 (39)	484,8 (25)	485,05 (27)	Sn (0)
486,8(61)	486,0 (75)	486,3 (73)	Sn (II,IV) – SnO ₂ , SnO

Apesar dos materiais PtSnCe/C 70:20:10 e 50:20:30 apresentarem grande quantidade de estanho em forma metálica, o XRD não indicou deslocamentos significativos nos picos da Pt. A região do orbital 3d do Ce, também representados na Figura 25, foram deconvoluídos em dois multipletos, assim como utilizados para os materiais PtCe/C. Na Tabela 13 estão apresentadas as energias dos picos de XPS para o catalisadores PtSnCe/C.

Tabela 13 – Energia de ligação dos componentes Pr 3d_{5/2} para catalisadores PtSnCe/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnCe/C 70:20:10	PtSnCe/C 60:20:20	PtSnCe/C 50:20:30	Espécie
885,8; 880,1 (47)	885,3; 880,3 (46)	885,1; 879,7 (54)	Ce (III)
883,1; 888,0; 914,4 (53)	882,6; 888,5; 915,7 (54)	882,3, 888,2; 916,4 (46)	Ce (IV)

A composição atômica da superfície foi estimada por XPS. Para correlacionar a concentração de superfície dos metais no catalisador de PtSnCe/C, utilizou-se a relação das áreas dos espectros 4f da Pt, 3d do Sn e 3d do Ce, corrigidos pelos fatores catalogados, representados nas equação 14 a 17. A porcentagem atômica de platina e do cério obtidas estão representadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Porcentagem atômica dos catalisadores PtSnCe/C estimadas pelos dados de XPS.

Catalisador	Pt	Sn	Ce
PtSnCe 70:20:10	85%	12%	3%
PtSnCe 60:20:20	58%	22%	20%
PtSnCe 50:20:30	55%	12%	33%

Para correlacionar a concentração de superfície dos metais nos catalisadores de PtSnCe/C utilizou-se a das equações:

$$\frac{\eta_{Pt}}{\eta_{Ce}} = \frac{A_{Pt} a_{Ce}}{A_{Ce} a_{Pt}} = K_1 \quad (14)$$

$$\frac{\eta_{Pt}}{\eta_{Sn}} = \frac{A_{Pt} a_{Sn}}{A_{Sn} a_{Pt}} = K_2 \quad (15)$$

$$\eta_{Ce} = \frac{\eta_{Pt}}{k_1} \quad (16)$$

$$\eta_{Sn} = \frac{\eta_{Pt}}{k_2} \quad (17)$$

onde: (n_{Pt}) = fração atômica da Pt; (n_{Ce}) = fração atômica do Ce; (n_{Sn}) = fração atômica do Sn; (A_{Pt}) = área total dos orbitais Pt 4f; (A_{Ce}) = área total dos orbitais Ce 3d; (A_{Sn}) = área total dos orbitais Sn 3d; (a_{Ce}) = fator de correção do cério, de 24,7; e (a_{Pt}) = fator de correção da platina, de 15,9; (a_{Sn}) = fator de correção do estanho, de 48,2.

Considerando que a amostra apenas apresenta platina, estanho e cério, a soma da fração atômica de platina com a fração atômica do estanho e a fração atômica do cério deve ser igual a 1, como apresentado na equação 18.

$$\eta_{Pt} + \eta_{Sn} + \eta_{Ce} = 1 \quad (18)$$

4.1.3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

As medidas de XAS *in situ* foram utilizadas para avaliar as características eletrônicas e estruturais dos átomos de platina nos eletrocatalisadores PtSnCe/C. A Figura 26 apresenta os espectros XANES *in situ* na borda L₃ da Pt para respectivos catalisadores. No potencial de 500 mV (Fig. 26A), na região de dupla camada elétrica, a intensidade da linha branca seguiu a ordem PtSnCe/C 50:20:30 < PtSnCe/C 70:20:10 < PtSnCe/C 60:20:20. Já no potencial de 900 mV, no qual ocorre a oxidação da Pt (Fig. 26B), o catalisador PtSnCe/C 60:20:20 também apresentou maior intensidade da linha branca, mas a intensidade para os materiais PtSnCe/C 70:20:10 e 50:20:30 se inverteram, sendo o de menor intensidade o PtSnCe/C 70:20:10. Na concentração de PtSnCe/C 60:20:20, a presença de óxidos de estanho e de cério promoveram o maior esvaziamento da banda 5d da Pt, quando comparado aos demais catalisadores.

Figura 26 –Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os catalisadores PtSnCe/C, em 500 mV (A) e 900 mV (B).

Mukerjee e McBreen relataram uma diminuição da intensidade da linha branca para catalisadores comerciais de PtSn/C (Etek[®], composição atômica PtSn 3:1) quando comparado a folha de Pt, o qual foi interpretado pelo preenchimento do orbital $5d$ da Pt, como resultado da liga com Sn.⁶⁵ Não há indícios por XRD da formação de liga entre PtSn nos catalisadores sintetizados, mas observa-se um diferente efeito eletrônico para cada catalisador sintetizado. A diferença de comportamento pode ser justificada pelos diferentes tamanhos de partícula obtidos por TEM e as diferentes composições de óxido de estanho e cério, confirmadas por XPS.

4.1.4 Caracterização Eletroquímica

4.1.4.1 Testes em camada ultrafina

4.1.4.1.1 Meio ácido

Os voltamogramas em meio ácido dos catalisadores de PtSnCe/C estão apresentados na Figura 27. A presença de estanho inibe os picos característicos e quanto maior sua concentração, menos evidente é a região de adsorção/dessorção de H_2 .⁶⁶

O catalisador PtSnCe/C 60:20:20 é o que possui uma menor região de adsorção/dessorção de H_2 , sendo este o de maior tamanho de partícula.

Figura 27 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV.s^{-1} .

A técnica de *stripping* de CO foi utilizada para avaliar a área ativa do material e avaliar os potenciais de oxidação de CO adsorvido sobre a superfície de cada catalisador. Os primeiros ciclos, subtraídos de uma linha de base, para os catalisadores PtSnCe/C sintetizados estão apresentados na Figura 28.

A platina apresenta apenas um pico de oxidação em 0,78 V, enquanto os catalisadores sintetizados de PtSnCe/C apresentam picos mais largos, entre 0,40 e 0,90 V. Estes picos de oxidação mais amplos inferiram menores potenciais de início para eletro-oxidação de CO. As curvas de oxidação demonstram que o potencial de início aproxima-se do 0,3 V, para todos os catalisadores sintetizados. A composição PtSnCe/C 60:20:20 apresentou a melhor atividade para oxidação de CO.

Figura 28 - Curvas do 1º ciclo do *stripping* de CO para os catalisadores de PtSnCe/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s⁻¹.

Na literatura há estudos que afirmam que a interação de Pt-Sn enfraquece a adsorção de CO sobre Pt e promove a dissociação da água para formar Sn-OH_{ad} perto de Pt-CO, facilitando a rápida oxidação de CO.⁶⁶⁻⁶⁷ Os dados XRD não indicam alto grau de liga Pt-Sn, mas mesmo em forma de óxido, o estanho apresentou um efeito eletrônico, como informado pelos dados de XAS.

A área ativa dos materiais pode ser determinada pela integração da área abaixo dos picos observados na Figura 29. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 15. O catalisador PtSnCe/C 60:20:20 apresentou maior área ativa.

Figura 29 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnCe/C, v: 5 mV.s⁻¹.

Tabela 15 - Tamanho de cristalito e área ativa dos eletrocatalisadores PtSnCe/C.

Catalisador	Tamanho de cristalito/nm	Área ativa/cm ²
PtSnCe 70:20:10	5,3	0,93
PtSnCe 60:20:20	5,5	1,00
PtSnCe 50:20:30	5,5	0,83

As áreas ativas e os tamanhos de cristalito para os três catalisadores estão próximos.

4.1.4.1.2 Meio etanólico

A atividade para eletro-oxidação de etanol dos catalisadores PtSnCe/C, assim como os catalisadores de PtCe/C, foi avaliada por voltametria cíclica, polarização linear e cronoamperometria em soluções de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol.

Os voltamogramas dos materiais normalizados pela área ativa estão representados na Figura 30. Como observado para os catalisadores de PtCe/C, o aumento de potencial anódico favorece a oxidação do etanol ($E < 0,85$ V). A taxa da ROE, indicada pela densidade de corrente, decresce após o potencial de 0,90 V. A varredura catódica favorece a redução dos óxidos de platina e reativa a superfície para ROE.⁶⁸ Todos os catalisadores apresentaram potencial de início de oxidação de etanol menores que a Pt pura, PtSnCe/C 70:20:10 e 50:20:30 por volta de 0,40 V e 60:20:20 em torno de 0,3 V.

Figura 30 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de C₂H₅OH. v: 10 mVs⁻¹. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

As polarizações lineares obtidas em etanol, normalizadas pela área ativa obtida por *stripping* de CO, estão representados na Figura 31a. Assim como na voltametria cíclica, as densidades de corrente dos materiais PtSnCe/C foram superiores a apresentada pela Pt.

As derivadas das curvas voltamétricas em função do potencial, apresentadas na Fig. 31b forcem informações interessantes sobre os catalisadores sintetizados. O início de oxidação de etanol acontece por volta de 0,3 V *vs* ERH, enquanto a platina em 0,55 V. O aparecimento de picos nas curvas derivadas indica que ocorrem mudanças da taxa de reação com a variação do potencial. Essas variações podem ser relacionadas à formação de diferentes intermediários, com presença de adsorbatos e à mudança da superfície do catalisador. O perfil da curva do catalisador PtSnCe/C70:20:10 foi diferente ao apresentado pelos catalisadores de proporção PtSnCe/C 60:20:20 e 50:20:30, que apesar de diferenças nos valores, em torno de 0,60 V para o 60:20:20 e 0,67 V para o 50:20:30, apresentam a mesma forma. A variação da concentração dos metais mudou o perfil, o que pode estar relacionado a diferentes mecanismos, ou subprodutos, que cada catalisador promove na reação de oxidação de etanol. Pode-se afirmar que a presença de estanho e cério modifica esse mecanismo e altera as taxas da ROE, antecipando o início da reação e provavelmente alterando os subprodutos.

Figura 31 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹. Voltamogramas derivados em função do potencial. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Os cronoamperogramas obtidos, normalizados pela área ativa, estão apresentados na Figura 32. Todas as composições atômicas de PtSnCe/C avaliadas apresentaram maiores densidades de corrente para reação de oxidação de etanol neste potencial. Ao comparar a estabilidade da corrente com o tempo, em condições potencioestáticas, os catalisadores

PtSnCe/C 60:20:20 e 50:20:30 apresentaram diminuição na densidade de corrente em relação ao outro catalisador sintetizado, durante o período de teste de 1 h.

Figura 32 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH em 0,6 V. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

A Figura 33 apresenta a comparação das densidades de corrente dos catalisadores, normalizadas por *stripping* de CO, em 1000 segundos para os catalisadores de PtSnCe/C. A variação da concentração de cério afetou a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de etanol. Como pode ser visto na Tabela 16, e na Figura 33, em 1000 segundos a corrente para PtSnCe/C 50:20:30 é a mais elevada.

Tabela 16 – Valores de corrente em 1000 segundos e mg de Pt para cada catalisador.

Catalisador	mg de Pt	Corrente / mA.cm ⁻²
Pt ETEK		0,077
PtSnCe 70:20:10	29,9	0,175
PtSnCe 60:20:20	26,6	0,409
PtSnCe 50:20:30	23,8	0,756

Figura 33 – Densidades de correntes no tempo de 1000 segundos nas medidas de cronoamperometria para os materiais de PtSnCe/C.

A adição de estanho ao catalisador PtCe/C teve um efeito benéfico na oxidação de etanol. Os dados XRD não indicam alto grau de liga Pt-Sn, mas mesmo em forma de óxido, o estanho apresentou um efeito eletrônico, como informado pelos dados de XAS. Assim como listado para o favorecimento da oxidação de CO, a interação de Pt-Sn promove a dissociação da água para formar Sn-OH_{ad} perto de Pt-CO, facilitando a rápida oxidação de etanol.⁶⁶⁻⁶⁷

Além disso, os dados de XPS indicaram que todo o cério presente nos catalisadores está em forma de óxido, e isso pode favorecer ainda mais a ocorrência do mecanismo bifuncional.

4.1.4.2 Teste de estabilidade

A estabilidade dos catalisadores em condição de oxidação é uma preocupação para desenvolvimento catalisadores com Pt em aplicações práticas.⁶⁷ A estabilidade dos materiais PtSnCe/C foi submetido à metodologia listada na literatura, na qual utiliza 200 ciclos no intervalo de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹.⁵² As camadas foram submetidas a um *stripping* de CO, para determinação inicial da área de superfície ativa. Realizaram-se três ciclos de 0,05 a 0,8 V vs ERH a 20 mV.s⁻¹ e depois a 50 mV.s⁻¹, para uma caracterização inicial do catalisador. A seguir, o material foi submetido a 200 ciclos de 0,5 a 1,0 V, a 50 mV.s⁻¹. Em intervalos de 25 ciclos, realiza-se 3 ciclos no intervalo de 0,05 a 0,8 V.

As voltametrias realizadas em meio ácido antes e após o envelhecimento estão apresentadas na Figura 34. É possível observar que em todos os voltamogramas ocorreu um aumento da região adsorção/dessorção de hidrogênio, na região de 0,05 a 0,3 V. O aumento da carga nessa região indica um aumento da área de superfície da platina após a ciclagem. Como o estanho inibe esses picos, e o cério não contribui nesse processo, provavelmente ocorreu uma dissolução destes metais na superfície do catalisador.

Figura 34 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnCe/C antes e depois do envelhecimento eletroquímico. Meio: 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ a 50 mV.s⁻¹. Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido.

Para uma avaliação semiquantitativa da mudança de área ativa dos materiais PtSnCe/C, a primeira curva subtraída de uma linha de base obtida dos *strippings* de CO obtidos antes e após a ciclagem estão representados na Figura 35. Para comparação, as curvas obtidas para um catalisador PtSn/C 3:1 comercial (PREMETEC[®]) foram adicionadas no detalhe da Fig. 35. A variação na intensidade dos picos das curvas obtidas é significativa, e estas indicam mudanças na superfície do material.

Figura 35 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnCe/C. v: 5 mV.s⁻¹. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

A área ativa foi obtida, integrando as curvas apresentadas na Fig. 35. Os valores listados na Tabela 17 indicam a porcentagem de aumento da área ativa para adsorção de CO.

Os materiais sintetizados apresentaram grande mudança de área ativa, e quanto maior a concentração de cério, maior o aumento da área ativa, conforme apresentado na tabela 17. A área de adsorção/dessorção de hidrogênio aumentou ligeiramente, como observado na Fig. 36. Ao comparar com um catalisador comercial de PtSn/C 3:1, é possível aferir que a adição de cério promove uma melhora da estabilidade do catalisador.

Tabela 17- Porcentagem de aumento da área ativa dos catalisadores PtSnCe/C.

Material	Aumento da área ativa / %	Área antes do envelhecimento/ cm ²	Área após envelhecimento/ cm ²
PtSnCe/C 70:20:10	25	1,32	1,57
PtSnCe/C 60:20:20	42	1,00	1,42
PtSnCe/C 50:20:30	55	0,94	1,49

Após os testes de estabilidade, foram realizadas medidas em etanol, que estão representados na Figura 36A. Todos os materiais apresentaram mudanças na curva de oxidação de etanol, porém o material não envelhecido apresenta melhor densidade de corrente, ao ser comparado com o material envelhecido.

Figura 36 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnCe/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ após teste de estabilidade. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO (A). Derivadas das respectivas curvas (B). Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

As derivadas das curvas em função do potencial estão representadas na Fig. 36B. O perfil da Pt sofreu pouca alteração após ciclagem. Para os catalisadores ternários PtSnCe/C

ocorre uma diminuição da taxa de reação após o seu envelhecimento. As mudanças das curvas derivadas indicam que provavelmente a mudança da superfície dos materiais alterou o mecanismo, desfavorecendo a reação.

O aumento da área para hidrogênio indica que a área exposta de Pt aumentou, esse aumento pode ser devido a perda das espécies da estanho da superfície, deixando livres os sítios da Pt para a oxidação de CO. Conforme os dados da tabela 17, a área ativa dos materiais diminuiu conforme o aumento da concentração de cério, significando assim que quanto maior quantidade de cério na superfície, menor a área ativa da Pt para oxidação de CO.

4.1.4.3 *Testes em célula unitária*

4.1.4.3.1 Meia célula

Para avaliação da contribuição do ânodo, medidas em meia célula foram realizadas, na qual gás hidrogênio era injetado no cátodo, servindo como um eletrodo reversível a hidrogênio, e etanol no ânodo. A Fig. 37 apresenta as voltametrias lineares para ROE a 90°C para os catalisadores PtSnCe/C. Os catalisadores de PtSnCe/C apresentaram valores maiores de densidade de corrente que a Pt pura no intervalo estudado. A diferença entre os catalisadores ternários e a Pt é bem evidenciada, visto que a oxidação de etanol na Pt pura apresenta início por volta de 0,45 V, e o demais catalisadores, próximos a 0,30 V.

A presença de estanho mesmo não ligado já diminui o potencial de início de oxidação de etanol em relação à platina pura.⁴⁵ Segundo Vigier, quando o ânodo é formado por Pt pura forma-se principalmente acetaldeído e com PtSn forma-se ácido acético. Com a formação de ácido acético a geração de corrente aumenta o que resulta no aumento do desempenho da célula. Esse aumento de desempenho é observado quando se aumenta o teor de estanho, porque há mais Sn formando liga com a platina, apesar de aumentar também a quantidade de estanho que não forma liga. O Sn que forma liga aumenta a atividade catalítica devido à formação da fase Pt_3Sn_1 , já o Sn não ligado pode auxiliar na formação da hidroxila na superfície do catalisador o que auxilia a oxidação dos intermediários adsorvidos.¹⁵⁻⁴⁵

Figura 37 - Voltamogramas a 1 mV.s^{-1} para ROE em catalisadores PtSnCe/C a 90°C , solução de etanol 1 mol.L^{-1} . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm^{-2} . Cátodo: $30\% \text{ Pt/C}$, 1 mg Pt.cm^{-2} .

A Figura 38 apresenta os cronoamperogramas a $0,5 \text{ V}$ dos catalisadores PtSnCe/C para ROE em 90°C . Os materiais ternários apresentaram densidade de corrente maiores do que a platina. Neste potencial, a atividade do catalisador PtSnCe/C 70:20:10 foi muito próxima da atividade do catalisador de 50:20:30, e ambas inferiores ao de 60:20:20 de cério. Esse comportamento pode ser justificado pela grande quantidade de espécies de SnO_2 , que muito favorecem o mecanismo bifuncional. Quanto maior a porcentagem de Sn no catalisador, melhor a densidade de corrente obtida, segundo dados do XPS, o catalisador PtSnCe/C 60:20:20 possui 22% de estanho, enquanto os catalisadores de 70:20:10 e 50:20:30 possuem 12% cada.

Figura 38 - Cronoamperogramas em $0,5 \text{ V}$ para ROE em catalisadores PtSnCe/C a 90°C , solução de etanol 1 mol.L^{-1} . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica. Ânodo: 1 mg Pt.cm^{-2} . Cátodo: $30\% \text{ Pt/C}$, 1 mg Pt.cm^{-2} .

4.1.4.3.2 Célula completa

O sistema também foi avaliado por configuração completa, na qual o gás oxigênio era injetado no cátodo, com a pressão mantida em 3 atm, e etanol no ânodo. Nesse arranjo, o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência, mas em relação ao cátodo. Assim, o resultado do potencial da célula é a diferença entre os potenciais do ânodo e do cátodo.

As curvas de polarizações lineares para os catalisadores PtSnCe/C estão apresentadas na Figura 39. Nota-se que para o sistema completo, os catalisadores PtSnCe/C 70:20:10 e 50:20:30 também apresentaram densidades de corrente semelhantes em todo o intervalo de potencial aplicado. A adição de estanho e cério foi benéfica para a oxidação de etanol.

Figura 39 - Voltamogramas lineares em PEMFC de etanol direto para os catalisadores de PtSnCe/C a 90 °C e pressão 3 atm O₂, solução de etanol 1 mol.L⁻¹. Ânodo: 1 mg Pt.cm⁻². Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm⁻².

As curvas de polarização de estado estacionário foram obtidas em modo galvanostático. A Figura 40 apresenta as curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto nos catalisadores de PtSnCe/C para ROE a 90°C. Os catalisadores de PtSnCe/C apresentam potencial de circuito aberto próximos a 2 V. As densidades máximas de potenciais para os catalisadores variaram de 12 mW.cm⁻² para PtSnCe/C 70:20:10, de 14 mW.cm⁻² para PtSnCe/C 60:20:20 e de 13 mW.cm⁻² para PtSnCe/C 50:20:30.

Figura 40 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtSnCe/C a 90°C e pressão 3 atm O₂, solução de etanol 1 mol.L⁻¹. Ânodo: 1 mg Pt.cm⁻² Cátodo: 30% Pt/C, 1 mg Pt.cm⁻².

5 CONCLUSÃO

Os catalisadores de Pt-Ce/C preparados apresentaram atividade catalítica inferior ao catalisador comercial de Pt, entretanto apresentaram como efeito positivo um potencial de início de oxidação do etanol inferior ao catalisador de Pt. A queda de atividade catalítica pode estar relacionada ao tamanho de partícula destes catalisadores. Além disso, os dados XRD não indicaram formação de liga dos catalisadores PtCe, e os dados de XPS confirmaram que o Ce está na de forma de óxidos.

A adição de estanho ao catalisador PtCe/C teve um efeito benéfico na atividade catalítica. Os catalisadores PtSnCe/C apresentaram potencial de início de oxidação do monóxido de carbono e de etanol, menores do que a Pt pura e daqueles obtidos para os catalisadores binários. A melhora da eficiência na oxidação de etanol pode ser justificada por efeito eletrônico e por favorecer o mecanismo bifuncional, visto que este pode disponibilizar espécies oxigenadas em menores potenciais. Os dados XRD não indicaram formação de liga dos catalisadores PtSnCe, e os dados de XPS confirmaram que tanto o Sn, na sua maioria, quanto o Ce estão na de forma de óxidos. O estanho e cério apresentaram um efeito eletrônico, como informado pelos dados de XAS. A presença de estanho nestes catalisadores promoveu uma melhora significativa na eficiência catalítica. A interação de Pt-Sn promove a dissociação da água para formar Sn-OH_{ad} perto de Pt-CO , facilitando a rápida oxidação de etanol. De maneira similar, os óxidos de Ce também podem estar favorecendo, em menor amplitude, a ocorrência deste mecanismo.

Os testes de estabilidade indicaram que o catalisador PtCe/C 50:50 apresenta pequena variação na área ativa antes e após a ciclagem, porém a densidade de corrente em etanol após o a ciclagem diminui consideravelmente, sendo inferior a platina pura. Por outro lado, os materiais PtSnCe /C apresentam grande variação da área ativa com sucessivas ciclagens, e quanto maior a concentração de cério, maior o aumento da área ativa. Ao comparar com um catalisador comercial de PtSn/C 3:1, apesar da dissolução de espécies de estanho, é possível aferir que a adição de cério promove uma melhora da estabilidade do catalisador.

6 REFERÊNCIAS

1. GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis and environmental pollution. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
2. ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
3. SAGLIETTI, G. G. D. A. **Investigação do processo de metanação de CO em ânodos de células a combustível PEMFC**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
4. ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; MARCOS, M.; PEREZ, J.; RODRIGUEZ, M. A. Green inhibitors. Rare earth based systems. **Revista De Metalurgia**, v. 33, n. 6, p. 363-369, 1997.
5. YAMADA, N.; MOHAMAD, M. N. A. Efficiency of hydrogen internal combustion engine combined with open steam Rankine cycle recovering water and waste heat. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1430-1442, 2010.
6. HOU, Y.; WANG, B.; YANG, Z. A method for evaluating the efficiency of PEM fuel cell engine. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1181-1186, 2011.
7. PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010.
8. MILLER, M.; BAZYLAK, A. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 601-613, 2011.
9. DUPONT FUEL CELLS. **Dupont nafion PFSA membranes**. 2009. Disponível em: <<http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2013.
10. ANDREADIS, G.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 22, p. 7497-7508, 2006.
11. DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
12. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663-3674, 2002.
13. PRAMANIK, H.; BASU, S. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 7, p. 635-642, 2010.

14. MELKE, J.; SCHOEKEL, A.; GERTEISEN, D.; DIXON, D.; ETTINGSHAUSEN, F.; CREMERS, C.; ROTH, C.; RAMAKER, D. E. Electrooxidation of Ethanol on Pt. An in Situ and Time-Resolved XANES Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 4, p. 2838-2849, 2012.
15. 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.
16. HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, Acetaldehyde and Acetic Acid Adsorption/Electrooxidation on a Pt Thin Film Electrode under Continuous Electrolyte Flow: An in Situ ATR-FTIRS Flow Cell Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9850-9864, 2010.
17. SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415-2422, 2005.
18. LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
19. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
20. COLMATI, F.; TREMILOSI, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 40, p. 9114-9123, 2009.
21. KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; BEHRENS, R. L.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 2, p. 181-188, 2011.
22. DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; SILVA, J. C. M.; SIMÕES, F. C.; CALEGARO, M. L.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in-situ” studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11519-11527, 2011.
23. TARNOWSKI, D. J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of Surface Step Density on the Electrochemical Oxidation of Ethanol to Acetic Acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 2, p. 253-258, 1997.
24. 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.

25. ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 3, p. 398-404, 2007.
26. ANTOLINI, E.; ZIGNANI, S. C.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. Palladium-based electrodes: A way to reduce platinum content in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2299-2305, 2011.
27. 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.
28. NETO, A. O.; 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.
29. PÉREZ-ALONSO, F. J.; LÓPEZ GRANADOS, M.; OJEDA, M.; TERREROS, P.; ROJAS, S.; HERRANZ, T.; FIERRO, J. L. G.; GRACIA, M.; GANCEDO, J. R. Chemical Structures of Coprecipitated Fe–Ce Mixed Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2329-2339, 2005.
30. ELIDRISSI, B.; ADDOU, M.; REGRAGUI, M.; MONTY, C.; BOUGRINE, A.; KACHOUANE, A. Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 379, n. 1–2, p. 23-27, 2000.
31. BRITO, P. C. A. **Propriedades estruturais e magnéticas do sistema CeO_{2-δ}:M (M = Co, Ni, Fe)**. 2010. 89 f. Tese (Doutorado em Física) – Núcleo de pós-graduação em Física, Universidade Federal de Segipe, São Cristóvão, 2010.
32. XU, F.; LI, A.; LI, T.; XU, K.; CHEN, S.; QIU, L.; CAO, Y. Rare earth element geochemistry in the inner shelf of the East China Sea and its implication to sediment provenances. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 7, p. 702-709, 2011.
33. BONILLA, S. H.; CARVALHO, J. G. A.; ALMEIDA, C. M. V. B.; GIANNETTI, B. F.; ZINOLA, C. F. Platinum surface modification with cerium species and the effect against the methanol anodic reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 203-210, 2008.
34. LIN, R.; CAO, C.; ZHANG, H.; HUANG, H.; MA, J. Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4648-4656, 2012.
35. YU, L.; XI, J. CeO₂ nanoparticles improved Pt-based catalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 15938-15947, 2012.

36. MURTHY, A.; LEE, E.; MANTHIRAM, A. Electrooxidation of methanol on highly active and stable Pt-Sn-Ce/C catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 121, p. 154-161, 2012.
37. KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 3-27, 2001.
38. PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2003.
39. TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.
40. SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
41. NETO, A. O.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.
42. ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 555-561, 2009.
43. CORRADINI, P. G. **Efeito da adição de praseodímio em catalisadores de Pt e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol**. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
44. MAHAN, B. M. **Química: um curso universitário**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.
45. COLMATI, F. **Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**. 2007. 108 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
46. ABBATE, M. V., F.C.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; ROCHA, M.C.; TOLENTINO, H. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, p. 964, 1999.
47. SARMA, D. D. R., C.N.R. XPES studies of oxides of 2nd row and 3rd row transition metals including rare-earths. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 20, p. 25, 1980.
48. MOULDER, J. F. C., J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

49. TOLENTINO, H. C. N. R., A.Y.; ALVES, M.C.M.; BARREA, R.A.; TAMURA, E.; CEZAR, J.C.; WATANABE, N. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 1040, 2001.
50. O'GRADY, W. E. H., P.L.; PANDYA, K.I.; MARICLE, D.L. Structure of Pt/Ru catalysts using X-ray absorption near edge structure studies. **Langmuir** v. 17, p. 3047, 2001.
51. CIAPINA, E. G.; TICIANELLI, E. A. The effect of electrochemical CO annealing on platinum-cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 172-178, 2011.
52. MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.
53. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
54. CHAVE, T. N., N.M.; NITSCHKE, S.; NIKITENKO, S.I. Mechanism of Pt^{IV} sonochemical reduction in formic acid media and pure water. **Chemistry-a European Journal** v. 18, p. 3879, 2012.
55. WARREN, B. E. X-ray diffraction methods. **Journal of Applied Physics**, v. 12, p. 375, 1941.
56. KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁-C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.
57. ZHENG, X. J.; LI, J. Y.; ZHOU, Y. C. X-ray diffraction measurement of residual stress in PZT thin films prepared by pulsed laser deposition. **Acta Materialia**, v. 52, n. 11, p. 3313-3322, 2004.
58. 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.
59. PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; ANTOLINI, E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 654, n. 1-2, p. 108-115, 2011.
60. SCIBIOH, M. A.; KIM, S.-K.; CHO, E. A.; LIM, T.-H.; HONG, S.-A.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 773-782, 2008.
61. 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.

62. CORCORAN, C. J.; TAVASSOL, H.; RIGSBY, M. A.; BAGUS, P. S.; WIECKOWSKI, A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 7856-7879, 2010.
63. YU, P.; PEMBERTON, M.; PLASSE, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. **Journal of Power Sources**, v. 144, n. 1, p. 11-20, 2005.
64. ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, 2009.
65. MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts - Part I. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.
66. GALLAGHER, M. E.; LUCAS, C. A.; STAMENKOVIĆ, V.; MARKOVIĆ, N. M.; ROSS, P. N. Surface structure and relaxation at the Pt₃Sn(111)/electrolyte interface. **Surface Science**, v. 544, n. 2-3, p. L729-L734, 2003.
67. LIU, Y.; LI, D.; STAMENKOVIC, V. R.; SOLED, S.; HENAO, J. D.; SUN, S. Synthesis of Pt₃Sn Alloy Nanoparticles and Their Catalysis for Electro-Oxidation of CO and Methanol. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 12, p. 1719-1723, 2011.
68. SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; PUPO, M. M. S.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; AVACA, L. A. The influence of different co-catalysts in Pt-based ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 668, p. 13-25, 2012.