Patricia Gon Corradini

Efeito da adição de praseodímio em catalisadores de Pt 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
2012

*Dedico essa dissertação aos meus pais,
Sandra Corradini e Edmar Corradini,
e à minha irmã, Larissa Corradini;
por todo apoio, carinho e que mesmo com a distância,
propiciavam-me conforto e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

A Jeová Deus por minha vida, pela magnífica instrução e revigoramento que Suas orientações fornecem (Isa 30:21; 40:29-31). “Digno és Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e honra, e o poder, porque criaste todas as coisas e todas as coisas foram criadas por tua vontade”. – Rev. 4:1

À minha amada família: à minha mãe, Sandra Corradini, minha melhor amiga, que me auxilia em tudo e mesmo com a relativa distância, faz-se presente em todos os momentos; ao meu pai, Edmar Corradini, pelo apoio e incentivo; e à minha irmã, Larissa Corradini, que sempre irradia alegria e simpatia por onde passa.

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

Aos professores da banca examinadora, Dra. Elisete Aparecida Batista e Dr. Hamilton Varela, por aceitarem o convite de ser da comissão avaliadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ermete Antolini, pela discussão e colaboração neste e em trabalhos paralelos.

À minha amiga-irmã Milena Helmer Lauer, pela amizade estreitada pela convivência diária agradável, pela paciência de ouvir meus “lamúrios” e pela companhia em grandes “aventuras” São-carlenses e cidades vizinhas.

Ao Valdecir Paganni, pelo acolhimento caloroso, pelos ensinamentos de química, e principalmente pelas orientações valiosas sobre a vida.

Ao meu amigo Nickson Perini, pela colaboração neste e em trabalhos paralelos, pela disposição de ajudar e pela enorme paciência que sempre demonstrou.

Ao Flávio Nikkuni (Koxó), pela amizade, pelas ideias, sugestões e explicações, pela disposição em ajudar e discutir os dados e pela ajuda com as imagens de TEM.

Aos todos os meus amigos do laboratório, pelo auxílio, incentivo e ideias para a realização deste trabalho, em especial: André Sato, Ayaz Hassan, Bruno Batista, Cristiane Oliveira, Drielly Oliveira, Elenice Oliveira, Elton Sitta, Felipe Ibanhi, Gabriel da Silva, Guilherme Saglietti, José León, Juliana Jacob, Liliane Battirola, Murilo Cabral, Pietro Lopes, Raphael Nagao, Sabrina Zignani, Thairo Rocha e Thayane Carpenedo.

Aos todos os meus colegas do grupo de eletroquímica, pelo suporte e disposição de ajudar.

Aos meus amigos do Grupo de Fluorescência Molecular, por sempre me esperar na hora do almoço (eu sei que isso era bem difícil) e pelos inúmeros momentos agradáveis e “cafés” revigorantes, em especial: Anderson Arandas, Tiago Chimenez, Teobaldo e Rafael (Gusmão).

Às minhas amigas incríveis, que me ajudam a melhorar como pessoa e acompanharam, perto ou longe, todas as minhas angústias e ansiedades, e deixam minha vida muito mais alegre: Jerusa Rafael, Fabíola Wantil, Bruna Gomes e Kizye Tavares.

Às minhas famílias São-carlenses, que sempre que eu pensava em desanimar, ajudavam-me a recuperar minha alegria, em especial: Ana Beatriz Lopes - minha querida *filhinha*, Edna; Viviane, Valquíria, Maria e Olivar; Família Déo; Família Marino e Família Caixeta.

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

Ao José Augusto Lopes da Rocha, do Instituto de Física de São Carlos, pela realização das medidas de DRX.

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

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 - 13594) e XAS (Projeto XAFS1-13589).

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.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado (Processo 160454/2011-5).

*“Se alguém pensa que tem adquirido conhecimento de algo,
ele ainda não o conhece como devia conhecer.”*

- 1 Coríntios 8:2

RESUMO

O efeito da presença do praseodímio em catalisadores de Pt/C e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol foi estudado neste trabalho. Os principais objetivos foram estudar alterações na rota sintética da metodologia do ácido fórmico, visando catalisadores com propriedades físico-químicas que aumentem a eficiência frente a reação de oxidação de etanol; entender o motivo das variações na atividade catalítica; e avaliar a estabilidade dos catalisadores nas condições de operação da célula. A atmosfera de síntese dos catalisadores de PtPr/C influencia fortemente as atividades catalíticas destes materiais. Os catalisadores sintetizados em atmosfera de CO apresentaram antecipação do potencial de pico de oxidação de CO e maior área ativa em relação aos materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. A mudança de atmosfera para gás CO promoveu mudanças físicas como a redução do tamanho médio de cristalito e tamanho médio de partícula. A adição de praseodímio promove a oxidação do etanol em menores potenciais que a platina, por favorecer o mecanismo bifuncional. A adição de estanho ao catalisador PtPr/C teve um efeito benéfico na atividade catalítica. Os dados DRX 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 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 os catalisadores PtSnPr/C apresentam grande variação da área ativa com sucessivas ciclagens. Apesar da dissolução de espécies de estanho, a adição de praseodímio contribuiu para elevar a estabilidade dos catalisadores sintetizados.

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

ABSTRACT

The effect of praseodymium presence in Pt/C and PtSn/C catalysts for ethanol electro-oxidation was investigated. The main objectives were the evaluation of a modified formic acid synthesis method for the preparation of PtPr/C and PtSnPr/C catalysts with enhanced activity for the ethanol oxidation reaction and stability at the cell operating conditions. The synthesis atmosphere of PtPr/C catalysts highly influences the catalytic activity of these materials. The catalysts synthesized in CO atmosphere showed a lower onset potential for CO oxidation and a higher active surface area than those synthesized in a hydrogen atmosphere. The CO atmosphere promoted physical changes such as reduction of crystallite size and particle size. Addition of praseodymium to Pt/C catalyst improved the activity for ethanol oxidation by the bifunctional mechanism. Tin addition to the PtPr/C catalyst had a beneficial effect on catalytic activity. XRD data no indicated Pt-Sn alloy, but even in oxide form, tin presented an electronic effect, as reported by XAS data. The interaction of Pt with Sn promotes the dissociation of water to form Sn-OH_{adsorbed} close to carbon monoxide adsorbed on the Pt, and it facilitates a fast ethanol oxidation. Stability tests showed a change in the active area of the PtSnPr/C catalysts after repetitive potential cycling. Although the tin species dissolution, the praseodymium addition increased the catalysts stability.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de uma célula do tipo PEM.	22
Figura 2 - Representação das reações de oxidação de etanol.	23
Figura 3 - Representação do mecanismo cinético. As reações indicadas pelas setas espessas são assumidas em equilíbrio. Neste modelo, são assumidos quatro adsorbatos principais, dois de vida curta (etóxi e adsorbato*) e interações são indicadas por quatro setas tracejadas e dois quadrados.	24
Figura 4 – Rampa de potencial utilizada para os testes de estabilidade dos catalisadores. Linhas vermelhas indicam as curvas registradas.	37
Figura 5 - Representação do pH inicial de precipitação em função do número atômico da série dos lantanídeos.	40
Figura 6 - Difractogramas dos eletrocatalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio.	42
Figura 7 – Micrografia eletrônica de transmissão (a) e histograma (b) obtidos para o catalisador PtPr/C na razão atômica 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio.	44
Figura 8 – Espectros de XPS obtidos para o material PtPr/C 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio e para a Pt comercial.	45
Figura 9 – Espectros de XPS para Pt 4f e Pr 3d para os catalisadores de Pt/C e PtPr/C 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio.	46
Figura 10 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 20 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio.	50
Figura 11 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio. v: 5 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Detalhe: pico de oxidação de CO na Pt. Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt.	51
Figura 12 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/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 mV.s ⁻¹ em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.	52
Figura 13 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr 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 em atmosfera de argônio (a). Derivada da corrente em função do potencial (b). Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.	53
Figura 14 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtPr/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 0,600 V, atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO. Detalhe em menores correntes.	54
Figura 15 – Densidades de correntes no tempo de 2800 segundos na medidas de cronoamperometria para os materiais de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio.	55

- Figura 16 - Difrátogramas dos eletrocatalisadores de PtPr sintetizados em atmosfera de CO. Materiais sintetizados em 40 minutos (a) e na composição atômica 3:1 com diferentes tempos de adição (b)..... 57
- Figura 17 – Micrografias dos catalisadores sintetizados com tempo de adição de 40 minutos: PtPr/C 9:1 (a), PtPr/C 3:1 e PtPr/C 1:1 (c); e dos catalisadores PtPr/C 3:1 sintetizados com tempo de adição de 15 min (d), 5 min (e) e adição instantânea (f); e os respectivos histogramas. 59
- Figura 18 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO, com tempo de adição de 40 minutos (a) e a composição PtPr 3:1, com diferentes tempos de adição (b)..... 61
- Figura 19 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO com tempo de adição de 40 minutos (a) e o material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b). 62
- Figura 20 – Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO, com adição de 40 minutos, em 500 mV (a) e 900 mV (b). 64
- Figura 21 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (a) e na proporção PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b)..... 65
- Figura 22 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em CO. v : 5 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (a) e na proporção PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b). Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt. 66
- Figura 23 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 10 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b). Normalização pela área obtida por *stripping* de CO..... 68
- Figura 24 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 1 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b) e respectivas derivadas em função do potencial. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO..... 69
- Figura 25 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $0,600 \text{ V}$, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e PtPr/C 3:1 com diferentes tempos de adição sem normalização (b). Normalização pela área obtida por *stripping* de CO. 70
- Figura 26 – Densidades de correntes no tempo de 2800 segundos na medidas de cronoamperometria para os materiais de PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO, em 40 minutos (a) e PtPr 3:1 para diferentes tempos de adição (b)..... 71
- Figura 27 – Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais sintetizados PtPr/C 3:1 em diferentes atmosferas, em 500 mV (a) e 900 mV (b). 72
- Figura 28 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C 3:1 em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 . v : 20 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de H_2 e CO. 73

Figura 29 – <i>Annealing</i> de CO eletroquímico em em 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 20 mV.s ⁻¹ para o catalisador PtPr/C 3:1 sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Total de ciclos: 70. A evolução das curvas voltamétricas foram demonstradas a cada 5 ciclos.	74
Figura 30 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base, dos catalisadores de PtPr/C sintetizados diferentes atmosferas. v: 5 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Linha pontilhada referente a curva de CO no PtPr 3:1 antes do <i>annealing</i> eletroquímico.....	75
Figura 31 - Comparação dos voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr/C 3:1 sintetizados em diferentes atmosferas e após tratamento de <i>annealing</i> (a) e respectivas derivadas das curvas pelo potencial (b). Meio: 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e 1,0 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₅ OH. v: 1 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.....	75
Figura 32 – Representação esquemática da estrutura do catalisador PtPr/C 3:1 após <i>annealing</i> eletroquímico.....	76
Figura 33 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C sintetizados em 40 minutos antes e depois da ciclagem. Meio: 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . v: 20 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido. Detalhe: curvas para Pt/C.	78
Figura 34 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO a uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.....	78
Figura 35 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr 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, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (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.	79
Figura 36 – Representação esquemática de um catalisador bimetalico submetido à ciclagem em meio ácido.	80
Figura 37- Voltamogramas a 1 mV.s ⁻¹ (a) e cronoamperogramas em 0,500 V (b) para ROE em catalisadores PtPr/C a 90 °C. Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica.	82
Figura 38 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtPr/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	83
Figura 39 - Difratoogramas dos eletrocatalisadores de PtSnPr/C sintetizados.	85
Figura 40 – Micrografias dos catalisadores de PtSnPr/C 70:10:20 (a), PtSnPr/C 70:15:15 (b) e PtSnPr/C 45:45:10 (c) e os respectivos histogramas.....	87
Figura 41 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtSnPr/C.	88
Figura 42 – Espectros de XPS para os orbitais Pt 4f, Sn 3d e Pr 3d dos catalisadores PtSnPr/C.....	89
Figura 43 –Espectros de XANES <i>in situ</i> na borda L ₃ da Pt para os catalisadores PtSnPr/C, em 500 mV (a) e 900 mV (b).....	91
Figura 44 - Voltamogramas dos catalisadores PtSnPr/C em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a 20 mV.s ⁻¹ em atmosfera de argônio.	93

Figura 45 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo de <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnPr/C sintetizados. v: 5 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt.	94
Figura 46 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnPr/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 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.	95
Figura 47 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnPr/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 em atmosfera de argônio (a) e as curvas derivadas pelo potencial (b). Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO.....	96
Figura 48 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtSnPr/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 0,600 V, em atmosfera de argônio. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO. Detalhe em menores correntes.....	97
Figura 49 – Densidade de corrente em 2800 segundos obtidas da cronoamperometria em 0,600 V para os catalisadores de PtSnPr/C.	97
Figura 50 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnPr/C sintetizados em 40 minutos antes e depois do envelhecimento eletroquímico. Meio: 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 50 mV.s ⁻¹ em atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido.	98
Figura 51 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do <i>stripping</i> de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnPr/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s ⁻¹ , atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.....	99
Figura 52 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr 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, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Representação com normalização pela área obtida por <i>stripping</i> de CO (b). Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.	100
Figura 53- Voltamogramas a 1 mV.s ⁻¹ (a) Cronoamperogramas em 0,500V (b) para ROE em catalisadores PtSnPr/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	102
Figura 54- Voltamogramas lineares em PEMFC de etanol direto para os catalisadores de PtSnPr/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	103
Figura 55 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtSnPr/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	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de operação e aplicações de cinco tipos de células a combustível.....	20
Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtPr/C obtidos em atmosfera de hidrogênio.....	43
Tabela 3 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para catalisadores Pt/C e PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.....	46
Tabela 4 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem da área de cada sinal.....	48
Tabela 5 - Carga e área obtida do <i>stripping</i> de CO para os materiais obtidos pela síntese do ácido fórmico em atmosfera de hidrogênio.....	52
Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtPr/C obtidos em atmosfera de CO.....	57
Tabela 7 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.....	62
Tabela 8 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.....	63
Tabela 9- Porcentagem atômica dos catalisadores PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO, estimadas pelos dados de XPS.....	63
Tabela 10 - Carga e área obtida por <i>stripping</i> de CO para os materiais obtidos pela síntese do ácido fórmico em atmosfera de CO.....	67
Tabela 11 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ e Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 sintetizados em diferentes atmosferas e porcentagem da área de cada sinal.....	73
Tabela 12 – Redução da área ativa para os catalisadores PtPr/C.....	79
Tabela 13 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtSnPr/C.....	86
Tabela 14 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.....	90
Tabela 15 – Energia de ligação dos componentes Sn $3d_{5/2}$ para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.....	90
Tabela 16 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.....	91
Tabela 17 - Carga e área obtida do <i>stripping</i> de CO para os catalisadores PtSnPr/C.....	94
Tabela 18 – Redução da área ativa dos catalisadores PtSn 3:1 e PtSnPr/C.....	100

LISTA DE ABREVIACÕES

AFC - *Alkaline fuel cells* - Células a combustível alcalinas

cfc - Cúbica de face centrada

DRX - Difração de Raios X

EDX - *Energy dispersive X-ray spectroscopy* - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

EPH - Eletrodo padrão de hidrogênio

ERH - Eletrodo reversível de hidrogênio

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncronon

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

USGS - *United States Geological Survey*

v – Velocidade de varredura

XANES - *X-ray Absorption Near-Edge Structure*

XAS - *X-ray absorption spectroscopy* - Espectroscopia de absorção de raios X

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy* - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO I	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
2.1.1 Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica.....	21
2.2 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL	23
2.2.1 Modificação da estrutura da Pt.....	26
2.2.2 Ligas de Platina	26
2.2.2.1 Aplicação de Terras Raras em oxidação de etanol.....	27
3 OBJETIVOS.....	30
CAPÍTULO II.....	31
4 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	31
4.1.1 Catalisadores PtPr/C.....	31
4.1.2 Catalisadores PtSnPr/C	32
4.2 CARATERIZAÇÃO FÍSICA	32
4.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	33
4.2.2 Difração de Raios X.....	33
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	33
4.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	33
4.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X	34
4.3 CARATERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	35
4.3.1 Testes em camada ultrafina.....	35
4.3.1.1 Caracterização em meio ácido.....	35
4.3.1.2 Caracterização em meio etanólico.....	36

4.3.1.3	<i>Teste de annealing de CO eletroquímico</i>	36
4.3.1.4	<i>Teste de estabilidade</i>	36
4.3.2	Testes em Célula Unitária de 5 cm²	37
CAPÍTULO III		39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS CATALISADORES DE PtPr/C	39
5.1	SÍNTESE COM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO	39
5.1.1	Caracterização Física	41
5.1.1.1	<i>Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva</i>	41
5.1.1.2	<i>Difração de Raios X</i>	41
5.1.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	44
5.1.1.4	<i>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X</i>	45
5.1.2	Caracterização Eletroquímica	49
5.1.2.1	<i>Meio ácido</i>	49
5.1.2.2	<i>Meio etanólico</i>	52
5.2	SÍNTESE COM ATMOSFERA DE MONÓXIDO DE CARBONO	55
5.2.1	Caracterização Física	56
5.2.1.1	<i>Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva</i>	56
5.2.1.2	<i>Difração de Raios X</i>	56
5.2.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	58
5.2.1.4	<i>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X</i>	60
5.2.1.5	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X</i>	63
5.2.2	Caracterização Eletroquímica	65
5.2.2.1	<i>Meio ácido</i>	65
5.2.2.2	<i>Meio etanólico</i>	68
5.2.3	Comparação das atmosferas	72
5.2.4	Teste de estabilidade	77
5.2.5	Testes em célula unitária	81

5.2.5.1 Configuração de meia célula	81
5.2.5.2 Configuração de célula completa	82
CAPÍTULO IV.....	84
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS CATALISADORES DE PTSNPR/C	84
6.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES PTSNPR/C	84
6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	85
6.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	85
6.2.2 Difração de Raios X.....	85
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	86
6.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	88
6.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X	91
6.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	92
6.3.1 Teste em camada ultrafina	92
6.3.1.1 Meio ácido.....	92
6.3.1.2 Meio etanólico.....	94
6.3.1.3 Teste de estabilidade	98
6.3.2 Testes em célula	101
6.3.2.1 Configuração de meia célula	101
6.3.2.2 Configuração de célula completa	103
CAPÍTULO V	105
7 CONCLUSÃO.....	105
CAPÍTULO VI.....	106
8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO	106
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXOS	114

1 INTRODUÇÃO

A sociedade está cada vez mais preocupada com a produção de energia elétrica. Problemas ambientais associados à queima de combustíveis fósseis, esgotamento de recursos não renováveis e acidentes em usinas de energia nuclear impressionam a todos. Recursos energéticos limpos e eficazes são necessários para um futuro sustentável.¹ Nesse âmbito, a tecnologia de células de combustível, que convertem energia química diretamente em energia elétrica, é uma alternativa promissora devido à alta eficiência termodinâmica e compatibilidade ambiental.^{2,3}

Entre os vários tipos de células de combustível, células a combustível de membrana de troca protônica (*Proton exchange membran fuel cell* - PEMFC) atraem a atenção de forma mais significativa devido às vantagens, tais como rápida inicialização, durabilidade e possibilidade de aplicação em diversas áreas: desde unidades auxiliares de potência a automóveis.²

Até o momento, as células PEM mais eficientes são as que utilizam gás hidrogênio (H_2) como combustível, isto é, oxidam H_2 no ânodo enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. Pequenas moléculas orgânicas, como ácido fórmico, metanol, etanol e glicerol, são consideradas alternativas viáveis para substituir o H_2 . Dentre os combustíveis citados, o etanol é atrativo por ser líquido, menos tóxico e renovável, visto que pode ser obtido a partir da fermentação de biomassa.⁴ No entanto, para células que utilizam etanol como combustível, ainda existem diversos problemas que impedem a comercialização dessa tecnologia. As principais perdas na eficiência nestas células devem-se: *i*) a ocorrência da oxidação parcial do álcool;⁵ e *ii*) a produção de espécies intermediárias, como o monóxido de carbono (CO), que permanecem adsorvidas na superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos.⁶

De forma a melhorar os catalisadores para as reações que ocorrem no ânodo destas células, a primeira abordagem é o desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes aos produtos intermediários formados na oxidação do etanol. Esforços para mitigar o envenenamento de platina têm se concentrado sobre a adição de metais oxofílicos (Ru, Sn, entre outros). Geralmente, a associação entre a platina e o segundo metal melhora a atividade eletrocatalítica porque permite que o catalisador realize a remoção oxidativa do CO adsorvido.⁶ Muitos estudos baseados em catalisadores bimetálicos relataram que o melhor catalisador binário é PtSn, visto que este apresenta maiores densidades de corrente de oxidação do etanol e a reação tem início em menores potenciais, comparado à platina.

Além das características químicas, a atividade eletrocatalítica para a oxidação de etanol é fortemente influenciada pelas propriedades físicas dos catalisadores, tais como composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula, distância entre as partículas, grau de liga e quantidade de óxidos.^{4, 7, 8} Assim, uma caracterização física criteriosa dos catalisadores é fundamental para a avaliação de eficiência catalítica e elucidação de mecanismos.

Uma etapa importante para a comercialização das células a combustível de etanol direto é desenvolver eletrocatalisadores eficientes para oxidação deste combustível. Na tentativa de aumentar a atividade e estabilidade eletrocatalítica, um terceiro metal tem sido adicionado aos catalisadores binários de PtSn, e em alguns casos tem demonstrado desempenho superior. O desempenho de eletrodos de PtSn/C modificados com terras raras tem sido, aos poucos, relatado. O presente trabalho visa avaliar o efeito de praseodímio, um metal terra rara, em catalisadores de Pt/C e PtSn/C para eletro-oxidação de etanol. Os principais objetivos são avaliar a eficiência para reação de oxidação de etanol, elucidar as variações nas atividades catalíticas, caracterizar a estabilidade dos catalisadores sintetizados e estudar os materiais nas condições de operação da célula unitária.

Para melhor apresentação do estudo, o trabalho foi dividido em seis capítulos. O Capítulo I fornece a revisão bibliográfica e os objetivos da dissertação. No Capítulo II, há o detalhamento do procedimento experimental adotado. Os capítulos III e IV referem-se, respectivamente, as caracterizações físicas e eletroquímicas dos catalisadores PtPr e dos materiais inéditos PtSnPr. O Capítulo V abrange as conclusões relevantes do trabalho. Devido as interessantes informações obtidas, o Capítulo VI fornece algumas sugestões de como o estudo pode ser continuado.

CAPÍTULO I

Esse capítulo fornece uma visão geral do estudo, a revisão bibliográfica dos aspectos pertinentes a células a combustível, oxidação de etanol, a aplicação de terras raras nessas áreas e os objetivos desse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são, por definição, dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química em energia elétrica, sem promover combustão. As principais características que as tornam mais viáveis que outros equipamentos de conversão de energia são: maior eficiência termodinâmica; não existência de partes móveis e, como resultado, sem poluição sonora; e a não emissões de gases poluentes, tais como SO_x , NO_x e CO .⁹

As células a combustível são classificadas com base na natureza do eletrólito utilizado. Elas estão divididas em: *i*) células a combustível alcalinas (AFC - *Alkaline Fuel Cells*), que utilizam eletrólito de solução alcalina, como hidróxido de potássio; *ii*) células a combustível de ácido fosfórico (PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cells*), com eletrólito de solução de ácido fosfórico; *iii*) células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC); *iv*) células a combustível de carbonato fundido (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cells*), que utilizam eletrólito de carbonato fundido; *v*) 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.⁹

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

Tipo de Célula	Temperatura de operação (°C)	Densidade de potência (mW.cm ⁻²)	Eficiência da célula (%)	Tempo de uso (h)	Custo (\$/kW ⁻¹)	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

Fonte: Adaptado de ROWSHANZAMIR, PEIGHAMBARDoust e AMJADI.⁹

Dentre as células a combustível citadas, a que vem ganhando destaque em pesquisas para aplicações estacionárias e veiculares são as do tipo PEM, em razão da elevada densidade de potência, combinadas a baixa temperatura de operação e peso reduzido.¹⁰

2.1.1 Células a Combustível de Membrana de Troca Protônica

A célula de combustível de membrana de troca protônica é uma tecnologia promissora devido à sua alta densidade de potência, operação a baixas temperaturas, baixas emissões de gases poluentes, operação silenciosa e rápido acionamento e desligamento.

As PEMFC cada vez mais têm recebido atenção mundial devido ao potencial de aplicação estacionária, em transporte e em eletrônicos portáteis. Essa tecnologia já fornece o desempenho e durabilidade suficiente para ser competitiva com outras tecnologias nas aplicações citadas. Segundo Zhang e colaboradores, durante o período de 2005 a 2010, o número de publicações concernente a PEMFC teve um crescente aumento. Isso evidencia o interesse neste tipo de células.¹

Em células a combustível do tipo PEM, as membranas de troca iônica possuem estruturas de gel polimérico, que são hidratadas para possuírem a capacidade de transferência de prótons. Em 1970, uma membrana de troca catiônica quimicamente estável, com base em sulfonato de politetrafluoroetileno, foi desenvolvida pela Dupont, conhecida como Nafion®. Atualmente o Nafion® é utilizado como membrana padrão para células PEM.¹⁰

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.¹⁰ A Figura 1 ilustra o funcionamento de célula a combustível do tipo PEM.

Figura 1 - Representação de uma célula do tipo PEM.

Fonte: Adaptado de BASU e PRAMANIK.¹¹

Os melhores desempenhos demonstrados por PEM são aquelas que utilizam gás hidrogênio como combustível. Entretanto células do tipo PEM diretamente alimentadas pelo etanol vêm recebendo mais atenção devido às suas possíveis vantagens. O etanol é um combustível promissor, pois não é tóxico e pode ser facilmente produzido em grande quantidade a partir da fermentação do açúcar. A alta densidade de energia teórica do etanol (cerca de $8,00 \text{ kWh.kg}^{-1}$) torna-o bom candidato para combustível das células do tipo PEM.¹²

Com a comercialização de células de combustível e a implantação inicial nestas aplicações de mercado, é esperado uma melhoria adicional no desempenho, durabilidade e custo.¹ No entanto, alguns desafios dificultam o uso de PEM alimentadas com etanol, tais como: alto sobrepotencial anódico, difícil eletro-oxidação completa de etanol a baixas temperaturas e o cruzamento de combustível do ânodo para o cátodo através da membrana.¹¹ O cruzamento de etanol e de seus produtos intermediários da oxidação também promovem envenenamento no cátodo, prejudicando a reação de redução do oxigênio. Referente a perdas na eficiência energética no ânodo das células, os principais motivos são *i)* a ocorrência da oxidação parcial do álcool;⁵ e *ii)* a produção de espécies intermediárias, como o monóxido de carbono (CO), que permanecem adsorvidas na superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos.⁶

A maior parte das investigações experimentais nas PEMFC baseia-se no desempenho de uma célula unitária. Pesquisas em célula unitária são utilizadas principalmente para avaliar: *i)* as propriedades e o comportamento dos materiais empregados em eletrodos; *ii)* montagem,

durabilidade e contaminação do MEA; e *iii*) os mecanismos das reações observadas nas células, principalmente as envolvendo a oxidação dos combustíveis empregados.¹²

2.2 REAÇÃO 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.¹³ A reação de oxidação etanol (ROE) ocorre em várias etapas complexas, que envolve espécies adsorvidas, tais como acetil,^{14, 15} acetato adsorvido,^{15, 16} monóxido de carbono,^{16, 17} espécies CH_x ^{15, 17} e geralmente produz ácido acético, acetaldeído e dióxido de carbono (CO_2) como produto final.^{13, 14} 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 2.¹⁸

Figura 2 - Representação das reações de oxidação de etanol.

Fonte: Adaptado de COLMATI, *et al.*¹⁹

A formação de CO_2 passa por, no mínimo, 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 (EPH), e abaixo deste potencial, a superfície do metal normalmente está coberta principalmente por CO_{ads} e CH_x . A ROE também depende da adsorção do ânion do eletrólito; e especialmente a cobertura de acetato é mais pronunciada na presença de co-adsorbatos de íons sulfato.²⁰

Recentemente, Melke e colaboradores (2012)¹³ realizaram estudos de ROE com catalisadores de Pt/C comercial, testados em configuração de meia célula unitária, na qual o cátodo foi abastecido com gás hidrogênio, atuando como eletrodo reversível a hidrogênio

(ERH). Durante as medidas potenciostáticas, espectros absorção de raios X de estrutura fina (EXAFS) foram obtidos com resolução temporal. O modelo cinético proposto pelos autores está representado na Figura 3. Acetaldeído e CO_2 são considerados os principais produtos obtidos pela ROE em platina e intermediário CO_{ads} é o principal veneno sobre este catalisador, bloqueando a reação em menores potenciais. Nesse modelo, considerou-se a oxidação do acetaldeído como uma reação lenta, e assim, a formação de ácido acético foi negligenciada.

Figura 3 - Representação do mecanismo cinético. As reações indicadas pelas setas espessas são assumidas em equilíbrio. Neste modelo, são assumidos quatro adsorbatos principais, dois de vida curta (etóxi e adsorbato*) e interações são indicadas por quatro setas tracejadas e dois quadrados.

Fonte: Adaptado de MELKE *et al.*¹³

A reação de etanol com acetaldeído requer a remoção de apenas dois átomos de hidrogênio e pode prosseguir através de um dos dois mecanismos indicados na Figura 3, que diferem-se pelo átomo de hidrogênio que é removido primeiro. Segundo Melke e colaboradores (2012), a formação de acetaldeído pode prosseguir com a remoção inicial do átomo de H a partir do grupo hidroxila, formando espécies etóxi na superfície.¹³ Essas espécies são intermediários de curta duração e, por conseguinte, estão em menor concentração na superfície. O outro mecanismo envolve a remoção inicial de H a partir do Ca. Este mecanismo ocorre em potenciais inferiores, e a formação de espécies etóxi ocorre em

potenciais mais elevados, em paralelo com a remoção de hidrogênio a partir de H_2O . Em paralelo com a formação de acetaldeído, os C_α adsorvidos com dois carbonos (C_2) podem sofrer quebra de ligação C-C e proceder às espécies adsorvidas com um carbono (C_1), nomeadas CH_x e CO na Figura 3. De acordo com a constatação teórica, em superfícies de platina, a quebra da ligação C-C ocorre antes da desidrogenação.²¹ Com espécies OH adsorvidas, que são geradas pela de ativação de água em potenciais intermediários, espécies C_1 podem ser oxidadas a CO_2 . Além disso, a ativação de água ainda pode prosseguir em potenciais mais elevados, oxidando CO da superfície e liberando sítios catalíticos ativos.

Apesar de muitos avanços na compreensão do mecanismo de oxidação do etanol, há ainda alguns aspectos pouco claros. Por exemplo, não há acordo sobre a natureza das espécies adsorvidas. Alguns autores têm sugerido que acetaldeído é o principal intermediário para quebra da ligação C-C e aumentar o número de compostos adsorvidos com apenas um carbono (C_1);¹⁹ entretanto, alguns estudos relatam uma cobertura inferior de espécies C_1 durante a oxidação de acetaldeído, com uma contribuição pequena na corrente de oxidação (0,15% a 0,9 V vs ERH) em comparação ao etanol. Além disso, as vias que levam formação de ácido acético ainda não são completamente conhecidas. De acordo com alguns trabalhos, a ligação carbono-carbono é preservada, e uma quantidade maior de intermediários do tipo C_2 são formados;¹⁸ outros alegam que os intermediários principais contêm apenas um átomo de carbono e são do tipo C_1 .¹⁸ Muitas vezes assume-se que o acetaldeído é um intermediário, mas uma relação por via direta também tem sido relatada. A formação de ácido acético é provável, mas espera-se que, para um catalisador Pt/C, a formação seja menor que 20% em peso à temperatura ambiente.¹³

A platina não é o melhor catalisador para a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, tais como álcoois de cadeia curta. A oxidação do etanol sobre Pt produz intermediários fortemente adsorvidos e gera produtos indesejáveis por meio de reações paralelas, o que causa uma considerável perda de capacidade para gerar eletricidade. A clivagem da ligação C-C, necessária para a oxidação a CO_2 , é um dos grandes desafios na eletrocatalise de oxidação do etanol.¹⁸ Para melhorar o desempenho das células, estudos recentes têm sido direcionados a modificar catalisadores de Pt através de dois meios possíveis: *i*) modificação da estrutura da superfície e *ii*) formação de liga.

2.2.1 Modificação da estrutura da Pt

A oxidação do etanol é uma reação sensível à estrutura. Portanto, os produtos finais da oxidação dependem da estrutura superficial do eletrodo. Além disso, a composição do eletrólito também pode alterar a reatividade do eletrodo. Normalmente a presença de ânions dificulta a interação das moléculas orgânicas de reagir com a superfície, devido à forte adsorção sobre a superfície do eletrodo, resultando em uma diminuição da densidade de corrente.¹⁹

Tarnowski e Korzeniewsk²² 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 superficial.

Colmati e colaboradores¹⁹ mostram que o eletrodo de Pt (111) apresenta pequena atividade para oxidação de pequenas moléculas orgânicas, comparado aos planos basais (110) e (100). Para eletrodos Pt (111), o principal produto da oxidação é o ácido acético e acetaldeído, com pouca formação de CO. No eletrodo de Pt (100) a reação que origina CO, a partir de etanol ou acetaldeído, ocorre em baixos potenciais, entre 0,30 e 0,40 V *vs* ERH, e a formação de CO₂ intensifica-se entre 0,65 a 0,80 V *vs* ERH. O eletrodo de Pt (110) apresenta a maior atividade catalítica para a quebra da ligação C-C. Por outro lado, nesse plano basal a oxidação de acetaldeído a ácido acético tem a menor taxa de reação, comparado aos demais planos basais estudados.

2.2.2 Ligas de Platina

A abordagem mais comum para o reforço da atividade eletroquímica para oxidação de álcoois, tais como metanol e etanol, é o desenvolvimento de ligas binárias e/ou ternárias com Pt, usando metais de liga que podem ajudar a mitigar o efeitos de envenenamento. Aditivos típicos incluem Sn^{7, 18, 23, 24}, Ru^{18, 25}, Rh¹⁸, W¹⁸ e Pd^{18, 26}. A melhoria da catálise de oxidação do álcool sobre estes materiais geralmente é interpretado em termos da facilitação do mecanismo bifuncional, no qual o segundo metal possibilita, em menores potenciais, a formação de espécies hidroxila necessárias para a oxidação completa do álcool e para a remoção do CO_{ads} formado na reação intermediária.

Outra característica atribuída ao segundo metal são os efeitos eletrônicos. A mudança da ocupação da última banda energética da platina pode resultar em um enfraquecimento do vínculo entre o CO adsorvido e a superfície do catalisador.²⁷⁻²⁹ Trabalhos recentes mostraram

que até mesmo a presença de óxidos influenciam a ocupação da banda 5d da Pt e, consequentemente, a atividade catalítica.³⁰

Liu e Wang²¹ relataram que o melhor catalisador binário é PtSn, visto que a reação de oxidação de etanol tem início em menores potenciais e apresenta maiores densidades de corrente do que catalisadores de Pt/C. Entretanto, a atividade deste catalisador para oxidação completa do etanol mostra-se pior do que a de Pt sozinha. Em geral, a liga com Sn parece suprimir a produção de CO₂ e aumentar a seletividade para CH₃COOH e CH₃CHO, o que indica que não são eficazes para a quebra da ligação C-C.^{21, 24}

A oxidação eletroquímica de etanol tem sido extensivamente estudada sobre catalisadores de PtSn em diferentes composições. Análise dos catalisadores geralmente mostra que a maior parte do Sn não está na forma de liga, mas em estados oxidados.^{23, 31} A literatura aponta que para sistemas PtSnO_x uma melhora significativa da oxidação de etanol também é observada, e justificada pelo mecanismo bifuncional.^{24, 32}

Apesar do grande número de estudos publicados sobre a oxidação de etanol em materiais suportados de PtSn, analisar o papel que as fases liga e óxidos desempenham não é uma tarefa fácil. A comparação de resultados da literatura é dificultada pelas diferentes propriedades físicas dos catalisadores utilizados em cada estudo. Em termos gerais, várias rotas sintéticas são analisadas, e não raro encontra-se diferenças significativas nas atividades eletrocatalíticas de materiais PtSn/C relatados na literatura. As propriedades físicas tais como composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula e grau de liga, são fortemente influenciadas pelo método de obtenção e estão diretamente relacionadas à resposta eletrocatalítica do material. Um entendimento detalhado do papel de fases de liga e óxido, bem como a elucidação dos aspectos mecanísticos da oxidação do etanol sobre catalisadores PtSn/C parece crucial para melhorar a eletrocatalise de oxidação do etanol e para o desenvolvimento de novos materiais e mais eficientes.²³

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.^{33, 34}

2.2.2.1 Aplicação de Terras Raras em oxidação de etanol

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. Estes elementos podem ser agrupados em terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd) e terras raras médios e pesados (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).³⁵

Diferentemente do que o nome sugere, terras raras não são realmente raros; são relativamente abundantes na crosta terrestre. As reservas destes metais são presentes em cerca de 34 países. A China tem contribuído muito para a produção de terras raras no mundo, mas não é único fornecedor. Na América do Sul, principalmente no Brasil, há uma grande reserva desses materiais. No Brasil a produção de terras raras data de 1884, sendo um dos países mais antigos na exploração destes.³⁵

De acordo com o relatório da *United States Geological Survey* (USGS) em 2010, o Brasil possui a maior parte das reservas para a produção industrial. O Brasil possui 37%; a China ocupa o segundo lugar, com 25%; a Comunidade de Estados Independentes (ex-União Soviética) o terceiro com 13%; e Vietnã ocupa o quarto lugar com 10%.³⁵

Os óxidos de terras raras apresentam uma série de características que os tornam interessantes para estudos catalíticos. Lu e Tang³⁶ elaboram catalisadores Pt-LnO_x/C (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr e Nd) por precipitação úmida e método de redução. Com exceção do Nd, todos mostraram atividade superior frente à reação de oxidação de metanol comparados a Pt/C.³⁶ Wang e colaboradores³⁷ avaliaram a eletro-oxidação do etanol em eletrodos de Pt/C contendo Pr₆O₁₁. A caracterização eletroquímica demonstrou que o óxido de praseodímio aumentou a atividade eletroquímica da Pt.

Neto e colaboradores¹⁶ sintetizaram catalisadores PtLn/C (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Lu), preparados em uma única etapa, e estes foram testados para eletro-oxidação de etanol em meio ácido. Todos os eletrocatalisadores mostraram maiores valores de densidade de corrente do que a apresentada pelo Pt/C na faixa de potencial de interesse em células de etanol direto (0,2-0,6 V vs ERH). Os autores indicaram que ainda era necessário modificar a metodologia de preparação dos catalisadores, a fim de diminuir o tamanho das partículas e investigar o comportamento destes em células de etanol unitárias.³⁴ Outro trabalho apresentou modificações com CeO₂ para reações de oxidação de etanol, e demonstraram desempenho superior quando comparado ao catalisador de PtSn.³⁴

Wang e colaboradores³⁸ prepararam nanocatalisadores de PtSnEu e PtSn, suportados em carbono. Os resultados do trabalho revelaram que a adição de Eu ao catalisador de Pt-Sn/C aumentou significativamente a atividade catalítica em reações de oxidação de etanol.

A atividade superior de eletrocatalisadores de Pt com terras raras em comparação com eletrocatalisadores de Pt provavelmente pode ser atribuída ao mecanismo bifuncional no qual

a Pt atua na adsorção e dissociação de etanol e os metais terras raras fornecem espécies oxigenadas em potenciais mais baixos para remoção oxidativa do CO adsorvido.³⁴

As características observadas na literatura incentivam a aplicação de metais terras raras para a reação de oxidação de etanol (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 PtPr e PtSnPr. A pesquisa pretende avaliar comparativamente a atividade eletrocatalítica dos catalisadores para ROE e correlacionar as propriedades físicas e químicas com a atividade apresentada.

3 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são sintetizar e avaliar eletrocatalisadores de PtPr/C e PtSnPr/C frente à reação de oxidação de etanol.

Alterações na rota sintética, tais como atmosfera de reação e tempo de adição, foram estudadas visando elucidar os efeitos na constituição física dos catalisadores e obter materiais mais ativos para ROE.

Para avaliação eletroquímica, duas configurações foram utilizadas: *i*) células de três eletrodos, para estudos fundamentais e *ii*) células unitárias do tipo PEM de 5 cm², alimentadas com solução de 1,0 mol.L⁻¹ de etanol no ânodo e oxigênio no cátodo, para avaliação da densidade de corrente e eficiência energética.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i*) Preparar eletrocatalisadores de PtPr e PtSnPr, suportados sobre carbono de alta área superficial, utilizando como rota de síntese o método do ácido fórmico e estudar alterações neste método;
- 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 (DRX); 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 o desempenho dos catalisadores preparados na célula a combustível unitária de etanol.

CAPÍTULO II

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais adotados no trabalho. Dois tipos de materiais foram estudados: binários PtPr/C e terciários PtSnPr/C.

Para os materiais binários de PtPr, modificações e otimizações na rota de síntese foram avaliadas. Três alterações foram propostas: alteração de pH, alteração de atmosfera de síntese e tempo de adição dos precursores. Os materiais PtPr foram caracterizados fisicamente e a avaliação eletroquímica foi realizada em duas configurações: em célula de três eletrodos e teste em células unitárias. Para avaliar a influência da atmosfera de síntese sobre a atividade catalítica, estudos eletroquímicos de *annealing* de CO foram realizados.

Os catalisadores terciários PtSnPr/C foram sintetizados, baseando-se nos resultados obtidos para os catalisadores binários. Os materiais PtSnPr foram caracterizados fisicamente e a avaliação eletroquímica foi realizada em duas configurações: em célula de três eletrodos e teste em células unitárias.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A utilização de catalisadores na forma de nanopartículas é importante para aumentar a área superficial, o que permite diminuir a quantidade de metal nobre utilizado. No caso da eletrocatalise, além do aumento de área, é necessário obter homogeneidade na forma e tamanho, adequando o controle da dispersão e da composição, pois esses fatores determinam a atividade eletrocatalítica do material. Para o estudo proposto, escolheu-se uma metodologia simples, conhecida como método do ácido fórmico, e foram estudadas algumas alterações para esta.

4.1.1 Catalisadores PtPr/C

A metodologia de preparação dos eletrocatalisadores de PtPr/C consistiu em adicionar 50 mL de 0,5 mol.L⁻¹ de ácido fórmico (Sigma Aldrich® ; 98,0%) em carbono Vulcan®, com o pH ajustado para 12,5 e aquecer a mistura a 80 °C, em atmosfera de gás redutor. Duas atmosferas foram testadas: gás hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Preparou-se

uma solução contendo ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar[®]; 99,9%) e cloreto de praseodímio III (Sigma Aldrich[®]; 34,0% em massa de Pr). A solução com os precursores foi adicionada em um intervalo de 40 minutos. Esperou-se 30 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 80 °C por 2 horas. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% em massa de metal em carbono. Três razões metálicas atômicas de PtPr foram sintetizadas: 9:1; 3:1 e 1:1.

Para avaliação do tempo de adição nas características do catalisador de PtPr/C, realizou-se a síntese da composição atômica PtPr 3:1, em atmosfera de CO, e programou-se a adição dos precursores em três tempos: instantânea, 5 minutos e 15 minutos. Esperou-se 30 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 80 °C por 2 horas.

4.1.2 Catalisadores PtSnPr/C

A preparação dos eletrocatalisadores de PtSnPr/C consistiu em adicionar 50 mL de 0,5 mol.L⁻¹ de ácido fórmico (Sigma Aldrich[®]) em carbono Vulcan[®], com o pH ajustado para 12,5 e aquecer a mistura a 80 °C, em atmosfera de gás CO. Adicionou-se lentamente a solução contendo os precursores: ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar[®]; 99,9%), cloreto de praseodímio III (Sigma Aldrich[®]; 34,0% em massa de Pr) e cloreto de estanho II (Sigma Aldrich[®]; 99,0%). Esperou-se 30 minutos após a adição dos precursores. O material obtido foi filtrado e seco em estufa a 80 °C por 2 horas. Prepararam-se catalisadores com razão de 20% m/m de metal em carbono. Três razões atômicas metálicas de PtSnPr foram sintetizadas: 45:45:10; 70:15:15 e 70:10:20.

4.2 CARATERIZAÇÃO FÍSICA

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

4.2.1 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 da proporção atômica entre a platina, praseodímio e estanho. O equipamento usado foi um espectrômetro (Zeiss-Leica[®] 440) com detector de SiLi. As amostras enviadas para análise eram pastilhas de 1,6 mm de diâmetro, preparadas pela maceração do catalisador, de aproximadamente 10 mg, 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.

4.2.2 Difração de Raios X

A técnica de DRX foi utilizada para determinar as características estruturais do PtPr e PtSnPr, como presença de óxidos cristalinos, tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores, parâmetro de rede dos materiais e distância interatômica da Pt. A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ 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° .

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para os estudos de composição, morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas de PtPr/C e PtSnPr/C, foi utilizado o microscópio da Philips CM 120, com cátodo de LaB_6 , 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.

4.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica é muito utilizada no estudo das propriedades dos catalisadores. 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).³⁹ 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, Pr 3p e Sn 3d foi subtraída utilizando método de Shirley. Os espectros foram montados usando perfis mistos de curvas Gaussiana-Lorentziana, para Pt e Sn; e Doniach-Sunjic para Pr. A largura total à meia-máxima (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. O fator α das curvas de Doniach-Sunjic foi de 0,03. 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 Pr ($20,5 \pm 0,5$ eV), de acordo com os valores encontrados na literatura.^{40, 41}

4.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X fornece informações sobre a ocupação eletrônica e estrutural dos catalisadores em estudo. Os experimentos de XAS *in situ* foram realizados na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS),⁴² na energia de absorção da borda L_3 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 PtPr/C, calculado com uma carga de platina de $6,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, com área de $1,27 \text{ cm}^2$; o contra-eletrodo foi uma rede de platina e o eletrodo de referência foi reversível de hidrogênio (ERH). O eletrólito utilizado foi $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Os espectros de absorção de raio X de estrutura fina foram obtidos no sistema polarizado em 0,500 V e 0,900 V.

O programa utilizado para análise dos espectros de absorção foi WinXas⁴³ e os dados foram tratados com os procedimentos descrito na literatura.⁴⁴

4.3 CARATERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

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

4.3.1 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. 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.

4.3.1.1 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.⁴⁵ 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.

4.3.1.2 Caracterização em meio etanólico

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 H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e etanol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Neste meio, também foram realizadas medidas potencioestáticas em 0,600 V *vs* ERH, por 3600 segundos, sempre em uma nova superfície de eletrodo.

4.3.1.3 Teste de annealing de CO eletroquímico

Para simular os efeitos da atmosfera na síntese dos eletrocatalisadores, realizou-se *annealing* de CO eletroquímico nos catalisadores de PtPr/C na composição atômica 3:1, sintetizados em atmosfera de hidrogênio. A técnica de *annealing* consistiu em variar o potencial do material entre 0,05 a 1,0 V *vs* ERH, a 20 mV.s^{-1} , 70 vezes em atmosfera de CO, em meio ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4). A variação da área ativa foi avaliada pela realização de *stripping* de CO antes e após a ciclagem.⁴⁵

Após o *annealing* de CO, o eletrodo foi submetido a uma voltametria linear em meio ácido com etanol ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) a 1 mV.s^{-1} , para observar a mudança na resposta eletroquímica na eletro-oxidação de etanol.

4.3.1.4 Teste de estabilidade

Os materiais de PtPr sintetizados em atmosfera de CO foram submetidos a sucessivas ciclagens para avaliação da estabilidade do catalisador em meio ácido. 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} .⁴⁶

A sequência de testes realizados era iniciada com a realização de um *stripping* de CO, descrito na sessão 4.3.1.1, na qual determina-se a área superficial 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 em 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.

4.3.2 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 superficial, 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.⁴⁷ As camadas difusoras eram fornecidas pelo laboratório e continham área próxima de 5 cm^2 .

Sobre a camada difusora, foi depositada uniformemente a camada catalisadora. Esta era composta de $34,5 \text{ \% m/m}$ de Nafion[®] (solução de $6,0 \text{ \%}$, 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 80 °C por 1 hora, para retirar qualquer resíduo de solvente.

O cátodo foi mantido constante, sendo produzido com catalisador de Pt/C comercial da E-TEK[®] (30%Pt/C). O ânodo foi confeccionado de PtPr e PtSnPr, 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 0,100 a 0,600 V *vs* ERH a 1,0 mV.s⁻¹ e medidas de cronoamperometria a 0,500 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 0,200 V *vs* ERH a 1,0 mV.s⁻¹. As medidas foram realizadas a 90 °C.

CAPÍTULO III

Compostos de lantanídeos normalmente possuem excelentes propriedades ópticas, elétricas e químicas, devido à estrutura eletrônica e os numerosos modos de transição que envolvem os elétrons dos orbitais 4f. As propriedades dos compostos de lantanídeos tornam estes atraentes para aplicações práticas em catálise.⁴⁸ Nesse capítulo são apresentadas a caracterização física dos materiais PtPr/C sintetizados, a influência da atmosfera e tempo de adição dos precursores na síntese, a caracterização eletroquímica em meio ácido e as atividades eletrocatalíticas na reação de oxidação de etanol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS CATALISADORES DE PtPr/C

5.1 SÍNTESE COM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO

As sínteses dos catalisadores PtPr/C foram realizadas em solução de ácido fórmico. A quantidade de metal foi fixa em 20% em massa e três proporções atômicas metálicas foram escolhidas para os testes, sendo estas: PtPr 9:1, PtPr 3:1 e PtPr 1:1.

Em meio de ácido fórmico, a reação de redução da platina ocorre em duas etapas:⁴⁹

Ao utilizar o precursor de ácido hexacloroplatínico, a redução em presença de ácido fórmico pode ser descrita pelas reações:⁵⁰

A equação que representa a reação global da redução do ácido hexacloroplatínico pode ser descrita por:⁵⁰

As sínteses em pH ácido, próximo de 2,5, não fornecia a razão de metal esperada. O praseodímio é solúvel neste pH. Reações de hidrólise ocorrem para os elementos do bloco *f* em soluções quase neutras nos estados de oxidação III, IV e VI, e muitas vezes predominam sobre outras reações na solução. As reações de hidrólise podem ser expressas por meio da reação geral: ⁵¹

O mecanismo de hidrólise para os elementos Ln^{3+} foi estudada por Suzuki e colaboradores, ⁵¹ que mediu o início da precipitação de $Ln(OH)_3$ por técnica de dispersão óptica. Os valores de pH para a iniciação de precipitação variou de 5,7-7,5 e estão representados graficamente pelo número atômico (Z) na Figura 5.

Figura 5 - Representação do pH inicial de precipitação em função do número atômico da série dos lantanídeos.

Fonte: SUZUKI *et al.* ⁵¹

Para facilitar a incorporação de praseodímio no catalisador, regulou-se o pH para 12,5 e a atmosfera de gás hidrogênio. O controle da atmosfera por hidrogênio favorece a redução da platina. Além da equação 5, resultante da presença de ácido fórmico, a redução de platina pode ocorrer pelas equações: ⁵⁰

O pKa do ácido fórmico indicado na literatura é de 3,75.⁵² Em meio básico, o equilíbrio da dissociação do ácido fórmico é favorecido e a redução de platina ocorre mais facilmente.

5.1.1 Caracterização Física

5.1.1.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A presença de platina e praseodímio nos catalisadores sintetizados em atmosfera de hidrogênio foi confirmada pela técnica de EDX. Apesar de a técnica ser qualitativa, pois a avaliação é apenas uma média de composição de três áreas do material, os resultados obtidos confirmaram a proporção mássica de 20% de metal. A composição atômica metálica indicada também foi confirmada, sendo estas: PtPr 9:1, PtPr 3:1 e PtPr 1:1.

5.1.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas dos materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio estão representados na Figura 6. Para todas as composições de PtPr/C não ocorreu deslocamentos significativos dos picos (111), (200), (220) e (311) que são observados para a Pt na literatura. O praseodímio presente no catalisador PtPr 9:1 provavelmente encontra-se em forma amorfa, pois não foi observado outro pico além dos relacionados com Pt e do grafite, do pico do plano (200) em 2θ igual a $26,0^\circ$. Para os catalisadores PtPr 3:1 e 1:1, os difratogramas apresentaram picos de pequena intensidade em 2θ próximos a 18° e $28,5^\circ$. Estes pequenos picos podem ser relacionados à formação de óxidos⁴⁸ e oxi-hidróxidos de Pr.³⁶ De acordo com a literatura, em catalisadores sintetizados por meio básico, os óxidos de praseodímio podem assumir formas estequiométricas, como Pr_2O_3 , PrO_2 , e também podem ser encontrados em uma gama de fases intermediárias, que incluem $PrO_{1,670}$, $PrO_{1,714}$, $PrO_{1,780}$, $PrO_{1,800}$, $PrO_{1,810}$, e $PrO_{1,833}$.^{48, 53}

Figura 6 - Difratomogramas dos eletrocatalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio.

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: ⁵⁴

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

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.⁵⁵ A partir da análise dos difratogramas de raio X também foi calculado o parâmetro de rede dos materiais (a_{exp}), determinado pela equação 10, também utilizando-se o plano cristalográfico (220) da platina, e rearranjando a equação 10 para a_{exp} (equação 11): ⁵⁶

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

$$a_{exp} = \frac{\lambda \sqrt{2}}{\sin \theta} \quad (11)$$

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 12: ³⁰

$$d_{cfc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (12)$$

O tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os materiais PtPr/C, sintetizados em atmosfera de hidrogênio, estão na Tabela 2. 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 e, o valor ótimo foi de 2,6 nm.⁴ Para trabalhos de Pt-PrO_x/C listados na literatura, é possível observar que o tamanho médio de cristalito obtido por DRX variou de 4,4 a 10 nm.^{36, 57} Todos os catalisadores sintetizados em atmosfera de hidrogênio apresentaram valores intermediários aos encontrados na literatura. Os a_{exp} e d_{cfc} não apresentaram grande diferença entre a platina pura. Os valores obtidos de a_{exp} foram próximos aos relatados na literatura para Pt-PrO_x/C.³⁶ Esses valores indicam que provavelmente os metais platina-praseodímio não formaram liga. O potencial de redução do praseodímio é -2,35 V vs EPH.⁵⁸ Nas condições de síntese adotadas, o praseodímio provavelmente é incorporado em forma de óxidos e oxi-hidróxidos amorfos.

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtPr/C obtidos em atmosfera de hidrogênio.

Catalisador	d (nm)	a_{exp} (Å)	d_{cfc} (Å)
Pt	2,3	3,921	2,772
PtPr 9:1	6,1	3,917	2,770
PtPr 3:1	6,2	3,927	2,777
PtPr 1:1	8,0	3,914	2,768

Reimann e Schaller⁵⁹ estudaram a constituição e a termodinâmica de ligas platina-lantânio. Nesse estudo, os autores estimaram que a solubilidade sólida de La em Pt a 1073 K seria (0,03±0,01) a cada porcentagem de La adicionada. A forte influência de distorção do parâmetro de rede foi considerado como sendo responsável pela solubilidade sólida extremamente baixa de La em Pt. O estudo teórico apontou que apesar da baixa incorporação de La, a solução sólida enriquecida de Pt apresenta estabilidade termodinâmica elevada, e isso foi relacionado à estrutura eletrônica dos componentes. A transferência de carga a partir do nível de Fermi do La para o nível de Fermi do Pt favorece a estabilidade do arranjo, com uma consequente contribuição eletrônica. O praseodímio possui raio iônico próximo ao lantânio e provável baixa solubilidade, o que dificulta a formação de liga; assim, espera-se que o comportamento de PtPr seja semelhante ao descrito para PtLa.⁵⁹

5.1.1.3 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 7a representa a micrografia obtida pela PtPr sintetizado em atmosfera de hidrogênio, na proporção atômica 3:1. Pode-se observar que o material obtido tem forma esférica e ocorreu deposição do material no suporte de maneira homogênea.

O histograma obtido para o catalisador PtPr/C está representado na Figura 7b. A faixa de distribuição de tamanhos de partícula apresentada pelo material variou de 2,3 a 9,3 nm. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor de 5,7 nm. O tamanho médio de partícula encontrado foi próximo ao valor de tamanho médio de cristalito (d) obtido por DRX, de 6,2 nm. O d foi uma boa aproximação para o valor de partícula médio para o material sintetizado em atmosfera de hidrogênio e, assim, apenas a proporção PtPr/C 3:1 sintetizada nesta atmosfera foi caracterizada por TEM.

Lu e Tang sintetizaram catalisadores Pt-PrO_x/C por solubilização dos óxidos de praseodímio em ácido nítrico e calcinação em forno a 600 °C em 2 horas em argônio, obtendo um tamanho de partícula de 5,0 nm para a proporção atômica 3:1,³⁶ bem próximo ao obtido pela rota sintética adotada neste trabalho.

Figura 7 – Micrografia eletrônica de transmissão (a) e histograma (b) obtidos para o catalisador PtPr/C na razão atômica 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio.

5.1.1.4 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.⁶⁰ Além dessas informações, a técnica de XPS fornece importantes correlações concernentes a interações de troca, *splittings* spin-órbita e outras propriedades dos elementos presentes.⁴¹

Os espectros de XPS do catalisador PtPr/C 3:1 sintetizados em atmosfera de hidrogênio em um grande intervalo de energia estão representados na Figura 8. Os espectros revelam os picos dominantes de carbono, utilizado como suporte; a presença de oxigênio e de platina. Nesta varredura não foi possível observar os picos relacionados ao praseodímio e também não foi identificada nenhuma possível contaminação no respectivo catalisador sintetizado.

Figura 8 – Espectros de XPS obtidos para o material PtPr/C 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio e para a Pt comercial.

Os espectros de XPS dos orbitais 4f Pt dos catalisadores de Pt e PtPr 3:1 estão representados na Figura 9. 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 71,3 eV e pode ser atribuída à Pt de valência zero, no estado metálico, bem próximo ao valor listado na literatura de 71,2 eV.⁴⁰ A energia de ligação dos

componentes Pt $4f_{7/2}$ centrado em 72,5 eV e 74,2-74,5 eV pode ser atribuído a espécies Pt^{2+} e espécies Pt^{4+} , respectivamente.⁴⁰

Figura 9 – Espectros de XPS para Pt $4f$ e Pr $3d$ para os catalisadores de Pt/C e PtPr/C 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio.

As energias de ligação obtidas para os componentes dos picos de Pt $4f_{7/2}$ estão demonstradas na Tabela 3, juntamente com a porcentagem atômica para cada sinal. Em geral, Pt é encontrada na valência zero e forma iônica, normalmente como $Pt(OH)_2$ e PtO_2 . Ao comparar o material sintetizado em atmosfera de hidrogênio, é possível observar uma parte metálica maior que a Pt comercial, e a quantidade de óxidos de platina diminui. Essas características podem ser atribuídas à atmosfera de síntese utilizada, que favoreceu o aumento da concentração de platina metálica e por consequência, reduziu a presença de óxidos de platina.

Tabela 3 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para catalisadores Pt/C e PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.

Pt etek	PtPr 3:1	Espécie
71,3 (60)	71,2 (62)	Pt (0)
72,5 (26)	72,5 (27)	Pt (II) – $PtOH_2$
74,5 (14)	74,2 (11)	Pt (IV) – PtO_2 , $PtO_2 \cdot nH_2O$

A Figura 9 também apresenta o espectro do PtPr 3:1 na região do orbital $3d$ do Pr. Na literatura encontra-se que os picos dos níveis de energia para vários óxidos de terras raras são acompanhados por um satélite de transferência de carga com deslocamento ± 4 eV em relação ao pico principal de energia. Esses satélites são atribuídos a excitação $O\ 2p \rightarrow Ln\ 4f$. Em alguns casos nesses óxidos, os satélites de transferência de carga são bem notados e formam um ombro ao lado de menor energia de ligação do pico principal. Picos relacionados a processos de perda de energia também podem ocorrer nesses óxidos.⁴¹

Os primeiros relatos de espectro de XPS para espécies de Pr_2O_3 , PrO_2 e Pr_6O_{11} foram realizados por Sarma e Rao, em 1980.⁴¹ Os espectros de óxido de Pr_2O_3 apresentaram ombros no lado de maior energia dos picos do metal, em 932,9 eV, com distância de 2,5-3,0 eV para os níveis de energia externos e de 4-4,5 eV para os níveis de energia internos. Estas características podem estar relacionadas à transferência de carga de emissão ou decaimento. Existem dois outros picos aparentes deslocados de 13-16 eV e 30-31 eV em relação aos maiores picos de energia de ligação, e estes podem estar relacionados a processos de perda de energia. Os espectros de PrO_2 do orbital $4d$ foram bem similares ao Pr_2O_3 , visto que também apresentam satélites de transferência de carga nas energias menores de ligação, ao lado dos picos principais. O pico principal no $3d_{5/2}$ foi localizado em 935,0 eV. Já os óxidos de Pr_6O_{11} , que possuem valência mista, com Pr^{+3} e Pr^{+4} , apresenta o nível $3d_{5/2}$ em 933,0 eV e 935,0 eV. O pico de menor energia é bem próximo ao apresentado para o Pr_2O_3 (932,9 eV), e o pico de maior energia assemelha-se ao pico apresentado pela espécie PrO_2 (935,0 eV). Uma situação similar é encontrada no nível $3d_{3/2}$, a posição do pico principal em Pr_6O_{11} (953,6 eV) é a mesma que em Pr_2O_3 , mas é deslocada para maiores energias para o óxido PrO_2 (952,8 eV), indicando um menor *splitting* spin-órbita nesse último composto.

O espectro para o orbital $3d$ Pr na Figura 9 apresenta intensidades próximas ao estado final $3d\ ^9f^2$, entretanto dois satélites para ambos orbitais $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ também são observados. A forma observada para os picos PtPr é similar aos picos em Pr_2O_3 , que exibem satélites em ambos os lados do pico principal, localizado entre 933 eV.⁶¹ Os íons no Pr_2O_3 são trivalentes com configuração $4f$ no estado fundamental, mas o estado final no espectro de foto emissão é $4f^2$ e $4f^3v$ (no qual v representa um buraco na valência $2p$ do oxigênio) e as configurações são fortemente misturadas com a hibridização covalente, que é induzida por um potencial que age nos elétrons do orbital $4f$.⁶¹ Entretanto, para os íons trivalentes de Pr_2O_3 não é possível observar o satélite localizado em energia de ligação maiores, como para os componentes em $3d_{5/2}$.⁶² Slebarski e colaboradores, ao classificar o espectro de $3d$ do Pr de $PdPr_{0,014}$, observaram efeitos de multipletos, juntamente com o acoplamento do buraco $3d$ com a

camada $4f$ nos picos $3d_{5/2}$, que foram interpretados como estrutura de $3d^9 4f^1$. Eles classificaram os picos em 928 e 949 eV como satélites de configuração $3d_{5/2} 4f^3$ e $3d_{3/2} 4f^3$, respectivamente. Os picos em 939 e 957 eV foram atribuídos ao estado final $3d^9 4f^1$ do praseodímio tetravalente.⁶²

Os espectros do orbital $3d$ Pr na Figura 9 foram deconvoluídos em três dubletos, e as curvas teóricas ajustadas pela teoria de Doniach e Sunjic, utilizadas principalmente para curvas com baixa intensidade e formas assimétricas.⁶³ O perfil Doniach-Sunjic é equivalente à utilização de uma curva Lorentziana para modelar o perfil das curvas experimentais e, da mesma forma, esta deve ser deconvoluída com uma curva gaussiana para aproximar aos picos observados no XPS.

O perfil observado para o catalisador apresenta-se bem diferente que do que o relatado ao Pr metálico.⁶⁴ Devido à presença de Pt, interações podem ter deslocado os valores dos picos observados no catalisador PtPr/C 3:1, ao comparar com os dados obtidos por Slebarski e colaboradores.⁶² Baseado nessas interações, pode-se atribuir que os valores de pico do orbital $3d_{5/2}$, em 934 eV refere-se ao íon trivalente Pr(III), com forma iônica de Pr_2O_3 ; 937 eV para forma tetravalente, na composição de PrO_2 , e 932 eV para interações $3d 4f^3$, de valência mista.⁶⁵ Na Tabela 4 estão apresentadas as energia dos picos de XPS para o catalisador PtPr 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio e as porcentagens da área de cada pico.

Tabela 4 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem da área de cada sinal.

PtPr 3:1	Espécie
934 (47)	Pr (III) – Pr_2O_3
937 (24)	Pr (IV) – PrO_2
932 (29)	Satélite: $3d 4f^3$

Para correlacionar a concentração superficial dos metais no catalisador de PtPr/C 3:1, utilizou-se a relação das áreas dos espectros $4f$ da Pt e $3d$ do Pr, corrigidos pelos fatores catalogados. A equação utilizada foi:

$$\frac{n_{Pt}}{n_{Pr}} = \frac{A_{Pt} a_{Pr}}{A_{Pr} a_{Pt}} \quad (13)$$

onde: (n_{Pt}) = fração atômica da Pt; (n_{Pr}) = fração atômica do Pr; (A_{Pt}) = área total dos orbitais Pt $4f$; (A_{Pr}) = área total dos orbitais Pr $3d$; (a_{Pr}) = fator de correção do praseodímio, de 51,9; e (a_{Pt}) = fator de correção da platina, de 15,9.

Considerando que a amostra apenas apresenta platina e praseodímio, a soma da fração atômica de platina com a fração atômica do praseodímio deve ser igual a 1, como apresentado na equação 14.

$$n_{Pt} + n_{Pr} = 1 \quad (14)$$

As porcentagens atômicas obtidas para PtPr/C 3:1 sintetizado para atmosfera de hidrogênio foram 12% de Pr e 88% Pt na superfície. O valor obtido por XPS apresentou menor concentração de praseodímio esperado no *bulk*, que seria de 25%.

A caracterização por DRX corrobora com o resultado obtido por XPS para material PtPr/C 3:1, visto que não foi identificada espécie metálica de praseodímio no catalisador.

5.1.2 Caracterização Eletroquímica

Os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio foram caracterizados eletroquimicamente em célula de três eletrodos, na qual o eletrodo de trabalho foi depositado em forma de uma camada ultrafina, sobre o eletrodo de trabalho. Os materiais foram avaliados em dois meios: ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) e etanol ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

5.1.2.1 Meio ácido

As medidas eletroquímicas realizadas em camada ultrafina dos materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio estão representadas na Figura 10. A linha tracejada representa o catalisador de Pt Etek[®]. Os catalisadores da proporção PtPr 9:1 e 3:1 apresentaram a região de adsorção/ dessorção de H_2 , entre 0,05 a 0,35 V, com picos definidos. Na razão de PtPr 1:1, o processo quase não é notado. O aumento da concentração de praseodímio reduziu a interação eletroquímica com hidrogênio, visto que a carga relacionada a este processo é diretamente proporcional à concentração de platina no material. Outro fator que corrobora para supressão dos picos nos catalisadores é o tamanho médio de cristalito, sendo que para o material PtPr 1:1, obteve-se o maior valor, de 8,0 nm; contribuindo também para redução da área superficial de platina.

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

Para determinar a área ativa do material, realizou-se *stripping* de CO. Essa técnica é utilizada para determinação de área de platina em catalisadores suportados e para avaliar a tolerância deste à oxidação de CO.^{29, 30} Considera-se que uma monocamada de CO se adsorve na superfície do catalisador e, durante a varredura de potencial, todo ele seja oxidado.

O primeiro ciclo e o terceiro ciclo obtidos no *stripping* de CO dos materiais PtPr/C estão no Anexo 1, na Figura A1. Para melhor comparação entre os materiais, a Figura 11 representa a subtração do primeiro ciclo à uma linha de base. Todos os materiais apresentaram pico de oxidação de CO em menores potenciais do que a platina, representado no gráfico no detalhe e pela linha tracejada, em 0,782 V. O catalisador PtPr 1:1 apresentou menor área superficial, que é reflexo da concentração de platina e do tamanho médio de cristalito obtido. Os materiais PtPr 9:1 e 1:1 apresentaram um ombro na diferença dos dois voltamogramas. Picos múltiplos ou surgimento de ombros podem ser relacionados a vários fatores, que incluem: estrutura de superfície, distribuição das partículas, agregação e fatores eletrônicos.⁶⁶ O material PtPr 3:1 só apresentou um pico. Como observado na Figura 7, esse catalisador apresentou uma boa dispersão no suporte e boa homogeneidade de tamanho de partícula, o que contribuiu para obtenção de apenas um pico de oxidação de CO.

Figura 11 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio. v : 5 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. Detalhe: pico de oxidação de CO na Pt. Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt.

A presença de praseodímio promove a oxidação do CO em menores potenciais que a platina. Como apontado pelos dados de DRX, para todos os catalisadores preparados não há formação de liga. Adicionalmente, pelos espectros de fotoemissão de raios X para o material PtPr 3:1, foi possível confirmar que o praseodímio presente no catalisador está em forma oxidada. O favorecimento da oxidação de CO pode estar relacionado pela disponibilização espécies oxigenadas em menores potenciais e, assim, facilitar o mecanismo bifuncional.³⁶

A área ativa dos materiais pode ser determinada pela integração da área abaixo dos picos observados na Figura 11 e utilizou-se a relação de que a oxidação de CO adsorvido em 1 cm^2 de platina envolve a transferência de $420 \text{ } \mu\text{C}$.⁶⁷ Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5. As áreas ativas obtidas dos materiais foram coerentes com a caracterização eletroquímica em meio ácido, apresentada na Figura 10. A redução de área de platina era esperada visto que a concentração deste metal também se reduz nos catalisadores. A razão entre a área de PtPr 9:1 para 3:1 e 1:1 foram aproximadamente 1,4 e 4, respectivamente. Essa diferença observada é a metade do que era esperada, caso as razões metálicas fossem obedecidas. A área ativa obtida para todos os materiais é maior do que realmente esperada. O praseodímio tem um efeito benéfico para oxidação de monóxido de carbono. A área ativa obtida dos materiais também foram coerentes com os tamanhos médios de cristalito e partícula obtidos por DRX e MET, respectivamente, também reapresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Carga e área obtida do *stripping* de CO para os materiais obtidos pela síntese do ácido fórmico em atmosfera de hidrogênio.

Material	Carga (μC)	Área ativa (cm^2)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
Pt	13,9	6,63	2,3	
PtPr 9:1	5,57	2,65	6,1	5,7
PtPr 3:1	4,02	1,91	6,2	
PtPr 1:1	1,13	0,54	8,0	

5.1.2.2 Meio etanólico

A atividade para eletro-oxidação de etanol dos catalisadores sintetizados em atmosfera de hidrogênio foi avaliada por voltametria cíclica, polarização linear e cronoamperometria em soluções de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

As voltametrias cíclicas obtidas estão apresentadas na Figura 12. Em meio ácido, o aumento de potencial anódico favorece um aumento de densidade de corrente para todos os materiais ($E < 0,85 \text{ V}$) e depois ocorre um decréscimo de corrente ($0,85 \text{ V} < E < 1,0 \text{ V}$), com máximo entre $0,85$ - $0,9 \text{ V}$. Na varredura catódica, a densidade de corrente aumenta, apresentando máximo de corrente em potenciais menores que na varredura anódica, próximos a $0,80 \text{ V}$. O aumento inicial do potencial favorece a oxidação do etanol, entretanto, também favorece a oxidação do catalisador. A mudança da superfície muda a taxa de adsorção do reagente e inibe a oxidação do etanol após $0,9 \text{ V}$. Assim, a taxa da ROE, indicada pela densidade de corrente, decresce após esse potencial. A varredura catódica favorece a redução dos óxidos de platina e reativa a superfície para ROE.⁶⁸

Figura 12 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. v: 10 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

As curvas foram normalizadas pela área ativa do material, listadas na Tabela 5. O potencial de início de oxidação, na varredura anódica, para os materiais de PtPr foram em torno de 0,45 V *vs* ERH, menores que o potencial de início de oxidação na platina, próximo a 0,55 V *vs* ERH.

As polarizações lineares obtidas em etanol, normalizadas pela área ativa obtida por *stripping* de CO, estão representados na Figura 13a. Assim como nas voltametrias cíclicas, todos os catalisadores de PtPr/C apresentaram maior densidade de corrente que a platina pura.

Figura 13 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ em atmosfera de argônio (a). Derivada da corrente em função do potencial (b). Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

As derivadas das curvas voltamétricas em função do potencial, apresentadas na Fig. 13b fornecem informações interessantes sobre os catalisadores sintetizados. Algumas vantagens listadas na literatura em analisar as derivadas da voltametria são: *i*) $\partial i / \partial E$ elimina a corrente de carga ou minimiza a interferência de fundo, no qual a capacidade da dupla camada muda lentamente em comparação com corrente faradaica em relação ao potencial; *ii*) o potencial de pico pode ser localizado mais precisamente; e *iii*) pode apresentar picos distintos no processo de oxidação de álcoois, que podem estar relacionados aos mecanismos da reação estudada.⁶⁹

O início de oxidação de etanol acontece por volta de 0,45 V *vs* ERH, enquanto a platina em 0,55 V. O surgimento de picos nas curvas da derivada indicam 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 a mudança da superfície do catalisador. Os catalisadores PtPr 9:1 e 3:1 apresentaram o primeiro e segundo pico no mesmo potencial, em torno de 0,75 V; que foi o mesmo potencial

observado no pico de oxidação de CO, representado na Fig. 11. Para os materiais PtPr 1:1 e a Pt, o segundo pico está deslocado para valores de potenciais mais positivos, próximos de 0,80 V; algo também observado na oxidação de CO, que ocorreu em potenciais próximos a 0,78 V. Provavelmente a mudança do perfil da derivada relaciona-se com o diferente mecanismo, ou subproduto, que cada catalisador promove na reação de oxidação de etanol. Pode-se afirmar que a presença de praseodímio modifica esse mecanismo e altera as taxas da ROE, antecipando o início da reação e provavelmente alterando os subprodutos.

Os cronoamperogramas obtidos, normalizados pela área ativa, estão apresentados na Figura 14. Todos os materiais PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio apresentaram maiores densidades de corrente e a densidade de corrente para ROE cresce na ordem: Pt < PtPr 3:1 < PtPr 9:1 < PtPr 1:1.

Figura 14 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtPr/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH em 0,600 V, atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO. Detalhe em menores correntes.

As densidades de corrente, normalizadas pela área ativa do material, obtidas para os catalisadores no tempo de 2800 segundos estão representadas na Figura 15. Os catalisadores com praseodímio apresentam maior atividade catalítica para ROE, sendo que os catalisadores com menores teores de praseodímio, PtPr 9:1 e PtPr 1:1 apresentaram maiores densidades de corrente.

Figura 15 – Densidades de correntes no tempo de 2800 segundos na medidas de cronoamperometria para os materiais de PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio.

A adição de praseodímio teve um efeito benéfico para eletro-oxidação de etanol. A presença de óxidos de praseodímio, indicado pelo XPS, promove a oxidação do etanol em menores potenciais que a platina, por favorecer o mecanismo bifuncional.³⁶ Entretanto, com o intuito de elevar a atividade catalítica para os materiais PtPr/C, mudanças na rota sintética foram estudadas.

5.2 SÍNTESE COM ATMOSFERA DE MONÓXIDO DE CARBONO

Na tentativa de aumentar a área ativa do material, alterou-se a atmosfera redutora para monóxido de carbono (CO) na síntese do ácido fórmico. A utilização desse gás 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:⁵⁰

Para um estudo mais detalhado nas propriedades catalíticas dos materiais PtPr/C, modificações na síntese do material de 3:1 em atmosfera de monóxido de carbono, foram propostas. O tempo de adição dos precursores, e por consequência, o tempo de reação, foi avaliado. Os valores estipulados foram 0 (adição instantânea), 5 minutos, 15 minutos e estes foram comparados com os demais materiais, sintetizados em 40 minutos. Para esses materiais a caracterização física foi realizada por EDX, DRX, TEM e XPS.

5.2.1 Caracterização Física

5.2.1.1 *Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva*

A técnica de EDX confirmou a presença dos metais platina e praseodímio nos catalisadores PtPr/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: PtPr 9:1; PtPr 3:1 e PtPr 1:1. Para o catalisador PtPr 3:1, alterou-se o tempo de adição dos precursores, de 40 minutos para 15 minutos, 5 minutos e adição instantânea. A mudança de tempo de adição não comprometeu a presença dos metais adicionados, exceto para a adição instantânea, que apresentou uma concentração de praseodímio 25% menor que a composição esperada.

5.2.1.2 *Difração de Raios X*

Os difratogramas dos materiais sintetizados em atmosfera de CO estão representados na Figura 16. Na Fig.16a estão apresentados os materiais PtPr/C sintetizados em 40 minutos e na Fig. 16b catalisadores sintetizados de composição próxima, mas de diferente tempo de adição. O pico em 2θ igual a $26,0^\circ$, presente em todas as composições, refere-se ao plano (200) do grafite. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram pequenos deslocamentos dos picos (111), (200), (220) e (311) que são observados para a platina na literatura. Para PtPr 1:1, os difratogramas apresentaram picos de pequena intensidade em 2θ próximos a $24,0^\circ$ e $35,2^\circ$. A mudança do tempo de adição promove mudança das larguras dos picos, principalmente na adição instantânea e de 5 minutos. Assim como obtido para síntese em atmosfera de hidrogênio, o praseodímio pode-se encontrar em forma de óxidos e oxihidróxidos amorfos, em formas estequiométricas, ou em fases intermediárias.^{36, 48, 53}

Figura 16 - Difratomogramas dos eletrocatalisadores de PtPr sintetizados em atmosfera de CO. Materiais sintetizados em 40 minutos (a) e na composição atômica 3:1 com diferentes tempos de adição (b).

Utilizou-se a equação de Scherrer (eq. 9) 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 11 e 12. Os tamanhos de cristalito médio (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os materiais PtPr, sintetizados em atmosfera de CO, estão na Tabela 6. Os catalisadores apresentaram o tamanho médio de cristalito próximo aos materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio (Tabela 2).

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} foram menores ao relatados na literatura para Pt-PrO_x/C, que relataram 3,917 Å e 3,913 Å para a composição atômica 3:1 e 1:1, respectivamente.³⁶ Apesar das condições de síntese adotadas favorecerem a incorporação do praseodímio em forma de óxidos e oxi-hidróxidos amorfos, os materiais sintetizados em atmosfera de CO apresentam maior alteração na rede cristalina da platina do que a síntese realizada em hidrogênio.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtPr/C obtidos em atmosfera de CO.

Catalisador	Tempo de adição	d / nm	a_{exp} / Å	d_{cfc} / Å
PtPr 9:1	40 min	8,3	3,909	2,764
PtPr 3:1	40 min	8,9	3,913	2,767
PtPr 1:1	40 min	6,0	3,911	2,765
PtPr 3:1	15 min	6,4	3,910	2,765
PtPr 3:1	5 min	4,8	3,909	2,764
PtPr 3:1	Instantânea	1,7	3,919	2,771

5.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os catalisadores sintetizados em atmosfera de CO foram caracterizados por TEM. As micrografias e os histogramas dos materiais estão apresentados na Figura 17. Os catalisadores apresentaram deposição adequada no suporte de carbono.

O histogramas obtidos para os catalisadores PtPr/C estão representados ao lado dos microscopias na Figura 17. Os catalisadores sintetizados com um tempo de adição de 40 minutos apresentaram uma grande faixa de tamanho de partículas, variando aproximadamente de 2 a 13 nm para os catalisadores PtPr/C 9:1 e 3:1; e de 2 a 8 nm para a proporção 1:1. O tamanho médio das partículas foi determinado por uma curva gaussiana ajustada ao histograma obtido, que forneceu o valor de 6,4; 5,8 e 4,6 nm para os catalisadores PtPr 9:1; 3:1 e 1:1, respectivamente.

A faixa de tamanhos de partícula para os catalisadores PtPr/C 3:1 sintetizados com tempo de adição de 15 minutos também foi larga, apresentando valores de 2 a 13 nm. Para menores tempos de adição, isto é, 5 minutos e adição instantânea, a faixa de tamanho de partículas foi menor, entre 1,5 a 4,7 nm e 1,3 a 3,5 nm; respectivamente. Os tamanhos médios das partículas obtidos foram 4,9; 2,6 e 2,1 nm para os catalisadores PtPr/C 3:1 com tempo de adição de 15 minutos, 5 minutos e adição instantânea, respectivamente.

Os valores de tamanho médio de partículas foram menores que os valores de tamanho médio de cristalito (d) obtidos por DRX, listados na Tabela 6. Antolini e colaboradores, ao sintetizar e tratar termicamente catalisadores de PtPd, obtiveram valores de d maiores que os tamanhos médios de partículas por TEM.²⁶ O histograma obtido mostrava uma distribuição de partículas entre 2 a 8 nm, e a presença de partículas de grandes dimensões, como 30 e 50 nm. A discrepância no número do tamanho médio por TEM com o tamanho de cristalito de DRX 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, as variações observadas para os catalisadores PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO podem ser justificadas pela faixa de tamanhos de partículas apresentada pelo material, influência de possíveis aglomerados ou existência de grandes partículas.

Figura 17 – Micrografias dos catalisadores sintetizados com tempo de adição de 40 minutos: PtPr/C 9:1 (a), PtPr/C 3:1 e PtPr/C 1:1 (c); e dos catalisadores PtPr/C 3:1 sintetizados com tempo de adição de 15 min (d), 5 min (e) e adição instantânea (f); e os respectivos histogramas.

A variação do tempo de reação influenciou os tamanhos médios de cristalito e de partícula obtidos por DRX e TEM, respectivamente, visto que quanto maior o tempo de adição, maior o valor obtido. A redução do tempo de síntese não permite um tempo adequado de nucleação, o que reduz o tamanho de cristalito obtido. A distância interatômica e o parâmetro de rede não apresentam a mesma tendência, pois a adição instantânea apresenta valores próximos a Pt pura. A redução drástica do tempo de reação não fornece tempo para uma interação efetiva entre os metais platina e praseodímio, e pouca alteração estrutural é observada na rede cristalina da Pt.

5.2.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

Os espectros de XPS de todos os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO em um grande intervalo de energia estão representados na Figura 18. Os espectros revelam os picos dominantes de carbono, utilizado como suporte; a presença de oxigênio e de platina. Nesta varredura não foi possível observar os picos relacionados ao praseodímio e também não foi identificada nenhuma possível contaminação nos catalisadores PtPr/C sintetizados.

Figura 18 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO, com tempo de adição de 40 minutos (a) e a composição PtPr 3:1, com diferentes tempos de adição (b).

Na Figura 19 estão representados os espectros do orbital $4f$ da Pt para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO. Os espectros 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 $71,4 \pm 0,1$ eV e pode ser atribuída à Pt de valência zero, no estado metálico, bem próximo ao valor listado na literatura de 71,2 eV.⁴⁰ Na literatura, é possível atribuir as formas iônicas $\text{Pt}(\text{OH})_2$ e PtO_2 as energias de ligação a $72,6 \pm 0,1$ eV e $74,4 \pm 0,1$ eV, respectivamente.

As energias de ligação obtidas para os componentes dos picos de Pt $4f_{7/2}$ estão demonstradas na Tabela 7, juntamente com a porcentagem atômica para cada sinal. Ao avaliar os catalisadores sintetizados com tempo de adição de 40 minutos, o aumento da concentração de praseodímio foi acompanhado por uma redução da contribuição de platina metálica. Apesar da concentração de Pt metálica ser maior que 50% em todas as concentrações sintetizadas com o mesmo tempo de adição, a adição de praseodímio favoreceu o aumento de óxidos de platina. Para as sínteses realizadas com diferentes tempos de adição, a concentração relativa de óxidos de platina não apresentaram grandes variações entre 0 a 15 minutos, o que corrobora a influência da concentração de praseodímio na formação destes. Entretanto, observa-se que o aumento do tempo de síntese eleva a concentração de platina metálica. Isso pode ser relacionado ao tempo necessário de reação para redução completa da platina e crescimento do tamanho de partícula do material.

Figura 19 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO com tempo de adição de 40 minutos (a) e o material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b).

Tabela 7 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.

Pt	PtPr 9:1	PtPr 3:1	PtPr 1:1	PtPr 3:1 Inst	PtPr 3:1 5 min	PtPr 3:1 15 min	Espécie
71,3 (60)	71,2 (67)	71,3 (62)	71,3 (55)	71,5 (48)	71,4 (50)	71,3 (52)	Pt (0)
72,5 (26)	72,5 (19)	72,7 (18)	72,7 (27)	72,6 (31)	72,7 (31)	72,5 (31)	Pt (II) – PtOH ₂
74,5 (14)	74,4 (14)	74,4 (20)	74,3 (18)	74,5 (21)	74,4 (19)	74,4 (17)	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ ·nH ₂ O

A Figura 19 também apresenta a região do orbital $3d$ do Pr. Os espectros foram deconvoluídos em três dubletos, e as curvas teóricas ajustadas pela teoria de Doniach e Sunjic, utilizadas principalmente para curvas com baixa intensidade e formas assimétricas.⁶³ Na Tabela 8 estão apresentadas as energias dos picos de XPS para os catalisadores PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO. Os espectros assemelham-se aos do material sintetizado em atmosfera de hidrogênio, e assim pode-se atribuir que os valores de pico do orbital $3d_{5/2}$, em 934 eV refere-se ao íon trivalente Pr (III), com forma iônica de Pr₂O₃; 937 eV para forma tetravalente, na composição próxima de PrO₄, e 932 eV para interações $3d\ 4f^3$, de valência mista.⁶⁵

Tabela 8 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 e porcentagem atômica para cada sinal.

PtPr 9:1	PtPr 3:1	PtPr 1:1	PtPr 3:1 Inst	PtPr 3:1 5 min	PtPr 3:1 15 min	Espécie
933 (51)	933 (50)	933 (50)	933 (51)	933 (52)	933 (49)	Pr (III) – Pr_2O_3
935 (35)	935 (41)	935 (31)	935 (32)	935 (31)	935 (39)	Pr (IV) – PrO_2
931 (14)	930 (9)	931 (19)	930 (17)	931 (16)	931 (12)	Satélite: $3d\ 4f^3$

Ao comparar os materiais sintetizados com o mesmo tempo de adição, a concentração espécies Pr $^{3+}$ permaneceu próxima, e o material PtPr 1:1 apresentou maior porcentagem de espécies de valência intermediária. A variação do tempo de adição alterou a concentração das espécies de praseodímio, favorecendo o aumento de espécies Pr $^{4+}$. Maiores tempos de reação promovem maior redução do metal.

A composição atômica da superfície foi estimada por XPS. Para correlacionar a concentração superficial dos metais no catalisador de PtPr/C, utilizou-se a relação das áreas dos espectros $4f$ da Pt e $3d$ do Pr, corrigidos pelos fatores catalogados, representados na equação 13 e 14. A porcentagem atômica de platina e do praseodímio obtidas estão representadas na Tabela 9. Os valores obtidos foram próximos aos esperados, exceto apenas ao PtPr/C 1:1, que apresentou maior concentração de platina na superfície de 81% bem superior ao valor nominal do *bulk*, de 50%.

Tabela 9- Porcentagem atômica dos catalisadores PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO, estimadas pelos dados de XPS.

Catalisador	Tempo de adição	Pr	Pt
PtPr 9:1	40 min	14%	86%
PtPr 3:1	40 min	22%	78%
PtPr 1:1	40 min	19%	81%
PtPr 3:1	15 min	19%	81%
PtPr 3:1	5 min	21%	79%
PtPr 3:1	Inst	23%	77%

5.2.1.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A técnica XAS, sobre condições eletroquímicas *in situ*, também foi utilizada para avaliar as características eletrônicas e estruturais dos átomos de platina nos eletrocatalisadores PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO, com o tempo de adição de 40 minutos.

Os experimentos foram realizados na borda L_3 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 20. 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.⁴⁶

Em 500 mV (Fig.20a), potencial na região de dupla camada elétrica no qual não ocorre processos faradáicos, a concentração de PtPr/C 1:1 apresenta maior magnitude de linha branca que os demais catalisadores de PtPr/C. Em 900 mV (Fig.20b), ocorre a oxidação da platina, e mesmo nessas condições, é possível visualizar o efeito eletrônico do praseodímio. 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 PtPr 1:1 também apresentou a magnitude maior na linha branca que os catalisadores 9:1 e 3:1. Como observado por XPS, os materiais apresentaram a mesma concentração de espécies de praseodímio da espécie Pr^{3+} e de espécie Pr^{4+} . Entretanto, o catalisador PtPr 1:1 apresenta maior concentração de espécies oxigenadas de valência intermediária. Essas espécies podem promover a existência de vacâncias nos óxidos de praseodímio presente e isso pode favorecer o esvaziamento do orbital da Pt.

Figura 20 –Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais sintetizados PtPr/C em atmosfera de CO, com adição de 40 minutos, em 500 mV (a) e 900 mV (b).

5.2.2 Caracterização Eletroquímica

Os catalisadores de PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO foram caracterizados eletroquimicamente em duas configurações: célula de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho em forma de camada ultrafina; e célula unitária. Para os testes em camada ultrafina, a caracterização foram dois meios: ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4) e etanólico ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

5.2.2.1 Meio ácido

A Figura 21 representa os voltamogramas em meio ácido dos catalisadores obtidos em atmosfera de CO. Os picos observados para todos os catalisadores entre 0,05 a 0,3 V vs EHR estão relacionados a adsorção/dessorção de H_2 . A proporção de PtPr 1:1 apresentou maior carga nesta região em relação aos demais materiais. De acordo com dados obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão, a razão PtPr 1:1 apresentou menor tamanho médio de partícula; assim, esse material provavelmente apresenta maior área ativa dos materiais sintetizados em 40 minutos. Ao avaliar materiais de composição semelhante (Fig.21b), mas sintetizados em tempos diferentes, observa-se a relação direta do tamanho médio de cristalito e do tamanho médio de partícula, obtido por DRX (Tabela 6) e TEM e a carga do da reação de adsorção/dessorção de H_2 .

Figura 21 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (a) e na proporção PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b).

Para avaliar a área ativa do material, realizou-se *stripping* de CO. Os primeiros terceiros ciclos para os materiais PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO estão no Anexo 1, Figura A2. Para análise comparativa, a Figura 22 representa a subtração do primeiro ciclo do *stripping* de CO de uma linha de base. Na Fig. 22a, o catalisador PtPr 1:1 apresentou o pico de oxidação de CO no mesmo potencial que a platina, em 0,78 V vs ERH, representado no gráfico pela linha tracejada. O catalisador PtPr 9:1 apresentou um ombro em 0,72 V e um pico, em 0,75 V, na diferença dos voltamogramas. A literatura relaciona o surgimento de ombros à distribuição de tamanho de partículas, agregação e fatores eletrônicos.⁶⁶ O catalisador PtPr 3:1 apresentou pico de oxidação de CO em 0,67 V. A presença de praseodímio promove a oxidação do CO em menores potenciais que a platina. A concentração que melhor evidenciou esse efeito foi a PtPr/C 3:1.

Figura 22 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (a) e na proporção PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b). Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt.

A literatura afirma que o favorecimento da oxidação de CO, por 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.³⁶ Os dados de XPS indicaram que todo o praseodímio presente nos catalisadores estão em forma de óxido, e isso pode favorecer o mecanismo bifuncional. A análise dos dados de XAS para os materiais PtPr 9:1 e 3:1 indicaram um preenchimento da banda *d* da Pt semelhante, enquanto o material PtPr 1:1 apresentou uma maior intensidade da linha branca. O preenchimento dos orbitais da platina pode promover um enfraquecimento da adsorção de CO na platina e favorecer a oxidação em menores potenciais do que o metal sozinho. Já a composição PtPr 1:1, por contribuir de

maneira oposta, pode favorecer a interação de CO com a platina, e assim o potencial de início de oxidação foi semelhante à Pt pura.

Ao comparar materiais com composições semelhantes, mas sintetizado com tempo de adição diferentes (Fig. 22b), observou-se que os materiais sintetizados com menores tempos apresentaram comportamento muito similar à Pt. Com a adição instantânea e o tempo de 5 minutos não foi possível observar algum favorecimento do praseodímio na oxidação do monóxido de carbono. Entretanto, o aumento do tempo, para 15 minutos e 40 minutos, a melhora é bem evidenciada, pois o potencial de início de oxidação de CO é menor do que os demais materiais. Tempos maiores de adição promovem maior interação entre os metais, mesmo sem favorecer a formação de liga. Os dados de XPS confirmaram que a mudança do tempo de adição promoveu mudança da concentração das espécies metálicas e iônicas de Pt. Maiores tempos de reação promoveram maior redução da platina e maior concentração de Pr^{4+} . Provavelmente haja o favorecimento de formação de soluções sólidas enriquecidas de praseodímio, e possibilite um maior efeito eletrônico, o que uma adição muito rápida não favoreça. Outro fator que afeta a oxidação de CO é o tamanho de partículas, obtidos por TEM. Na adição instantânea e 5 minutos, é provavelmente obteve-se partículas muito pequenas de Pt, sem a contribuição do efetiva dos óxidos de praseodímio.

A área ativa dos materiais foi determinada pela integração da área abaixo dos picos observados na Figura 22. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 10. A área ativa obtida foi coerente com a caracterização eletroquímica em meio ácido, apresentada na Figura 21. Para os materiais sintetizados em 40 minutos, a área ativa apresentou o seguinte comportamento: PtPr 3:1 < PtPr 9:1 < PtPt 1:1. Para diferentes tempos de adição, observou-se que quanto menor o tempo de adição, maior a área ativa. Os resultados são coerentes com a caracterização física por DRX e por MET (Tabela 10), visto que quanto menor o tamanho de cristalito e de partícula obtidos, maior a área de platina ativa.

Tabela 10 - Carga e área obtida por *stripping* de CO para os materiais obtidos pela síntese do ácido fórmico em atmosfera de CO.

Material	Tempo de adição	Carga (μC)	Área ativa (cm^2)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
PtPr 9:1	40 min	5,99	2,85	8,3	6,6
PtPr 3:1	40 min	3,64	1,36	8,9	6,0
PtPr 1:1	40 min	4,99	2,37	6,0	4,8
PtPr 3:1	15 min	6,58	3,13	6,4	4,9
PtPr 3:1	5 min	8,59	4,09	4,8	2,6
PtPr 3:1	Instantâneo	14,9	7,08	1,7	2,1

5.2.2.2 Meio etanólico

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 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Os voltamogramas dos materiais normalizados pela área ativa estão representados na Figura 23. As atividades catalíticas dos materiais sintetizados são bem próximas e superiores à apresentada pela Pt. Os materiais sintetizados com praseodímio apresentaram potencial de início de oxidação de etanol menores que a Pt pura, por volta de $0,40 \text{ V vs ERH}$. Ao comparar catalisadores de composição semelhante (Fig. 23b), a densidade de corrente diminuiu com o aumento do tempo de adição. O aumento da área ativa, observado nas medidas de *stripping* de CO, não promoveu aumento da atividade para reação de oxidação de etanol. O aumento do tempo de adição diminuiu o potencial de início de oxidação, sendo que segue os valores $0,4 \text{ V}$ para 40 min; $0,45 \text{ V}$ para 5 e 15 minutos e $0,55 \text{ V}$ para adição instantânea.

Figura 23 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 10 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b). Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

As polarizações lineares obtidos em etanol estão representados na Figura 24. As densidades de corrente dos catalisadores sintetizados em 40 minutos apresentaram valores de corrente próximos, sendo que o PtPr 1:1 apresentou maior densidade de corrente (Fig. 24a). O aumento da concentração de praseodímio aumentou a densidade de corrente de oxidação de etanol.

Figura 24 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e material PtPr 3:1 com diferentes tempos de adição (b) e respectivas derivadas em função do potencial. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Ao lado dos voltamogramas lineares na Fig. 24, estão representadas as curvas derivadas pelo potencial. Os catalisadores sintetizados com 40 minutos de adição apresentaram um potencial de início de oxidação de etanol menor do que a Pt. Os perfis das curvas dos catalisadores de PtPr/C apresentam dois picos ou mais, sugerindo diferentes adsorbatos ou mudanças das taxas de reações. O segundo pico observado em 0,745 V e em 0,767 V para os catalisadores PtPr 9:1 e 1:1, respectivamente, são os mesmos observados no pico de oxidação de CO, nas medidas de *stripping* realizadas. Apesar do catalisador PtPr 3:1 apresentar o segundo pico da derivada em um valor menor que os demais catalisadores, em 0,738 V, o pico observado para o *stripping* CO foi ainda menor, em 0,682 V. Para os catalisadores PtPr 3:1/C sintetizados em diferentes tempos de adição, é possível observar que o perfil do catalisador em adição instantânea é semelhante à Pt pura. Os demais catalisadores

apresentaram três picos ou mais, indicando que o mecanismo favorecido pode mudar de um catalisador por outro.

Os cronoamperogramas obtidos estão apresentados na Figura 25. Os catalisadores sintetizados em 40 minutos (Fig. 25a) apresentaram densidades de corrente para ROE, na ordem: $\text{Pt} < \text{PtPr } 9:1 < \text{PtPr } 3:1 \approx \text{PtPr } 1:1$. Para os catalisadores obtidos em menores tempos de reação (Fig. 25b), é possível inferir que o aumento do tempo de adição teve um efeito benéfico à reação de oxidação de etanol.

Figura 25 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $0,600 \text{ V}$, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Tempo de adição de 40 minutos (a) e PtPr/C 3:1 com diferentes tempos de adição sem normalização (b). Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Ao comparar as densidades de corrente dos catalisadores no tempo de 2800 segundos, sintetizados em 40 minutos (Fig. 26a), é possível observar que, para os materiais sintetizados em 40 minutos, a variação da concentração de praseodímio afetou a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de etanol. Os resultados para os catalisadores com variação do tempo de adição de síntese, representados na Fig. 26b, demonstraram que esse parâmetro é muito importante para o controle da síntese. O tempo de adição de 40 minutos forneceu melhor resultado. Maiores tempos de adição promovem maior interação entre os metais, e assim melhores resultados catalíticos.

Figura 26 – Densidades de correntes no tempo de 2800 segundos na medidas de cronoamperometria para os materiais de PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO, em 40 minutos (a) e PtPr 3:1 para diferentes tempos de adição (b).

A adição de praseodímio teve um efeito benéfico na oxidação de etanol, visto que todos os catalisadores PtPr/C sintetizados apresentaram maior atividade catalítica que a Pt. Assim como listado para o favorecimento da oxidação de CO, esse comportamento pode ser justificado por vários fatores, e entre os principais estão: efeito eletrônico e por facilitar o mecanismo bifuncional, por geração de espécies oxigenadas em menores potenciais.³⁶ Os dados de XPS indicaram que todo o praseodímio presente nos catalisadores estão em forma de óxido, e isso pode favorecer o mecanismo bifuncional. Entretanto, diferente do observado para oxidação de CO, os materiais PtPr 3:1 e PtPr 1:1 apresentaram maior atividade para oxidação de etanol, apesar da diferença de composição. Porém, a análise dos dados de XAS indicou que a composição PtPr 1:1 apresentou uma maior intensidade da linha branca do que as demais composições estudadas. Esse efeito eletrônico pode ter favorecido a oxidação do etanol.

Outra informação importante a ser analisada é que o tempo de síntese afetou o comportamento eletrocatalítico dos materiais, visto que este alterou as características físicas obtidas. Como observado para oxidação de CO, tempos maiores de adição promovem melhora da atividade, pois permite maior interação entre os metais, apesar de não favorecer a formação de liga. Provavelmente haja o favorecimento de formação de soluções sólidas enriquecidas de praseodímio, e possibilite um maior efeito eletrônico, o que uma adição muito rápida não favoreça.

5.2.3 Comparação das atmosferas

O gás da atmosfera pode favorecer o enriquecimento de um determinado elemento na superfície da partícula bimetálica. O comportamento de reestruturação foi explicado em termos de energia livre da superfície dos metais e do calor de formação dos respectivos óxidos metálicos.⁴⁵ Tratamentos eletroquímicos oferecem possibilidades adicionais para modificação da superfície de uma nanopartículas. Uma das vantagens do tratamento eletroquímico sobre tratamentos térmicos de *annealing* é a capacidade de evitar significativas mudanças de tamanho de partícula, apesar do crescimento poder ser observado em algumas circunstâncias.⁴⁵

Ao comparar as atividades dos catalisadores sintetizados em diferentes atmosferas, escolheu-se o material PtPr 3:1 com tamanho médio de partículas próximos, obtidos por TEM, que foram sintetizados com tempo de adição de 40 minutos. A primeira análise foi em relação ao efeito eletrônico, que poderia justificar a mudança de atividade do material. Para avaliar as possíveis mudanças eletrônicas, foram realizados experimentos de XAS, na região de XANES para os materiais de mesma composição, mas sintetizados em atmosferas diferentes.

A Figura 27 apresenta os espectros de adsorção na borda L_3 da Pt. Não foi observada mudança significativa nos materiais de mesma composição sintetizados em atmosferas diferentes. Ao comparar os materiais PtPr/C 3:1 com a Pt, observou-se que a presença de praseodímio na vizinhança afeta os orbitais da Pt, de modo a preenche-los, o que resulta na diminuição da intensidade da linha branca. O aumento do potencial aplicado não promoveu mudanças no comportamento observado.

Figura 27 – Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais sintetizados PtPr/C 3:1 em diferentes atmosferas, em 500 mV (a) e 900 mV (b).

A caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios X, representada nas Figuras 9 e 19, os dados de Pt foram tratados com três dubletos. Para melhor visualização, os picos e as relativas porcentagens das espécies para Pt e Pr obtidos em diferentes atmosferas estão rerepresentadas na Tabela 11. A alteração da atmosfera não alterou a concentração da Pt reduzida, apenas a composição dos óxidos II e IV. Esse dado corrobora com o dado de XAS, visto que não foi possível observar a alteração da linha branca para materiais sintetizados em diferentes atmosferas.

Tabela 11 – Energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ e Pr $3d_{5/2}$ para o catalisador PtPr/C 3:1 sintetizados em diferentes atmosferas e porcentagem da área de cada sinal.

PtPr 3:1 CO	PtPr 3:1 H ₂	Espécie
71,3 (62)	71,2 (62)	Pt (0)
72,7 (18)	72,5 (27)	Pt (II) – PtOH ₂
74,4 (20)	74,2 (11)	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ . nH ₂ O
933 (49)	934 (47)	Pr (III) – Pr ₂ O ₃
935 (39)	937 (24)	Pr (IV) – PrO ₂
931 (12)	932 (29)	Satélite: 3d 4f ³

A caracterização eletroquímica em meio ácido dos catalisadores de PtPr/C 3:1 estão representados na Figura 28. Pequenas diferenças foram observadas nos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, na região de 0,05-0,30 V. O catalisador sintetizado em atmosfera de CO apresentou carga ligeiramente maior que ao sintetizado em H₂.

Figura 28 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C 3:1 em 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄. v: 20 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de H₂ e CO.

A atmosfera de síntese apesar de não alterar a composição eletrônica do material, como sugerido pela análise das técnicas de XAS e XPS, altera de algum modo a superfície do

catalisador, visto que há diferente resposta eletroquímica. Para entender o que poderia ocorrer no material, realizou-se o estudo de *annealing* eletroquímico no material sintetizado em hidrogênio. O teste de *annealing* de CO consistiu em submeter o catalisador a 70 ciclos no intervalo de 0,1 a 1,0 V, a 20 mV.s^{-1} , com atmosfera de CO.⁴⁵ As camadas foram submetidas a um *stripping* de CO, para determinação inicial e final da área superficial ativa. As voltametrias obtidas em meio ácido com atmosfera de CO estão apresentadas na Figura 29. O pico de oxidação de CO muda para potenciais mais positivos com o número de ciclos. Esse resultado é explicado com a combinação de dois efeitos diferentes. O primeiro efeito é relacionado ao aumento de concentração de CO na solução ácida, o qual modifica o pico de CO para potenciais mais positivos, devido ao mecanismo intrínseco da reação, isto é, Langmuir–Hinshelwood, no qual a contínua adsorção de CO da fase *bulk* inibe a formação de espécies OH, necessárias para a reação prosseguir. O segundo efeito pode ser relacionado com a possibilidade da mudança da composição da superfície do eletrodo como resultado da ciclagem do potencial em atmosfera de CO em meio ácido.⁴⁵

Figura 29 – *Annealing* de CO eletroquímico em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 20 mV.s^{-1} para o catalisador PtPr/C 3:1 sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Total de ciclos: 70. A evolução das curvas voltamétricas foram demonstradas a cada 5 ciclos.

As curvas de *stripping* de CO antes e após o *annealing* eletroquímico estão representadas na Figura 30. A título de comparação, a curva para o catalisador sintetizado em atmosfera de CO também está representado na Figura. É possível observar um deslocamento do pico principal de oxidação de CO para potenciais mais positivos e um aumento de um ombro em potenciais mais baixos, próximos ao pico de oxidação de CO do catalisador de PtPr 3:1 sintetizado em CO. A área ativa, obtida pela integração das curvas, do catalisador PtPr/C 3:1 sintetizado em atmosfera de hidrogênio aumentou em 17% após *annealing* eletroquímico.

Figura 30 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base, dos catalisadores de PtPr/C sintetizados diferentes atmosferas. v : 5 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. Linha pontilhada referente a curva de CO no PtPr 3:1 antes do *annealing* eletroquímico.

Após a determinação da variação da área, o material foi submetido a testes de etanol. As curvas obtidas estão representadas na Figura 31a. Após o *annealing* eletroquímico, o perfil da curva do catalisador assemelhou-se ao material sintetizado em atmosfera de CO e apresentou um aumento da maior atividade eletrocatalítica. Para melhor visualização da mudança das taxas de reação com a variação do potencial, as curvas derivadas estão representadas na Fig. 31b. O perfil da curva do catalisador 3:1 em hidrogênio apresentou um ombro e um pico, enquanto o mesmo material após ciclagem em atmosfera de CO apresentou dois picos na curva da derivada, semelhante ao catalisador sintetizado em atmosfera de CO. Os teste de *annealing* eletroquímico promoveram a mudança da superfície do catalisador PtPr 3:1.

Figura 31 - Comparação dos voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr/C 3:1 sintetizados em diferentes atmosferas e após tratamento de *annealing* (a) e respectivas derivadas das curvas pelo potencial (b). Meio: $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. v : 1 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. Normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

A literatura informa que o *annealing* eletroquímico de CO em meio ácido produz uma modificação da superfície, de modo a reduzir a coordenação dos átomos de um material binário. A nova superfície difere na estrutura geométrica e eletrônica, mas mantém Pt *bulk* semelhante no material. Embora a estrutura atômica exata da superfície do material após *annealing* eletroquímico de CO não seja conhecida, os trabalhos consultados sugerem que ocorra uma segregação da Pt na superfície, e esta comprime a ligação Pt-Pt. Além disso, não foi observado enriquecimento do segundo metal na superfície.^{45, 70, 71}

Baseado nos resultados de *stripping* de CO e de atividade em etanol, e em resultados similares na literatura, pode ser inferida que a camada enriquecida de Pt na amostra após *annealing* não se limita à superfície mais exterior, mas estende-se, provavelmente, a várias camadas, no qual o ligante e efeitos geométricos introduzido pelos átomos do segundo metal não são tão pronunciados.^{45, 70} De fato, a espessura da camada de Pt enriquecida parece desempenhar um papel importante em reações como redução de oxigênio.⁷¹ Assumindo que um efeito similar é obtido nos catalisadores de PtPr, pode-se inferir que os resultados também apoiam a representação esquemática da estrutura da amostra após *annealing* eletroquímico, representado na Figura 32.^{45, 70}

Figura 32 – Representação esquemática da estrutura do catalisador PtPr/C 3:1 após *annealing* eletroquímico.

Fonte: Adaptado de CIAPINA e TICIANELLI.⁴⁵

O *annealing* eletroquímico promoveu melhora na oxidação de etanol do catalisador sintetizado em atmosfera de hidrogênio. Entretanto, a melhora observada para a atividade catalítica do catalisadores sintetizados em atmosfera de hidrogênio após *annealing* e CO não são justificadas por contribuições semelhantes. Não há indícios por XPS de que a superfície do catalisador sintetizado em CO apresente um enriquecimento de platina. As curvas obtidas por *stripping* de CO indicam uma diminuição significativa do potencial de início de oxidação

de CO, o que pode ser atribuído à contribuição de espécies de praseodímio no mecanismo bifuncional.

5.2.4 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 decresce a área ativa e a performance 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.⁷² 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.⁷² Para melhor caracterização dos materiais PtPr/C, sintetizados com 40 minutos em atmosfera de CO, um estudo inicial da estabilidade destes foram realizados.

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} .⁴⁶ As camadas foram submetidas a um *stripping* de CO, para determinação inicial da área superficial 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 33. Em todos os voltamogramas há um pequeno aumento da área de adsorção/dessorção de hidrogênio, na região de 0,05 a 0,3 V. O aumento da carga nessa região indica um aumento da área superficial da platina após a ciclagem. Como o praseodímio não contribui nesse processo, provavelmente ocorreu uma dissolução deste metal na superfície do catalisador.

Figura 33 - Voltamogramas dos catalisadores de PtPr/C sintetizados em 40 minutos antes e depois da ciclagem. Meio: 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄. v: 20 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido. Detalhe: curvas para Pt/C.

Para uma avaliação semiquantitativa da mudança de área ativa dos materiais PtPr/C, as curvas do primeiro ciclo obtida por *stripping* de CO, subtraídas por uma linha de base, obtidos antes e após a ciclagem estão representados na Figura 34. Os primeiros e terceiros ciclos obtidos estão apresentados na Figura A3, no Anexo. Pouca variação dos picos são observados para o catalisador PtPr 3:1. Os materiais PtPr 9:1 e 1:1 apresentaram um pequeno deslocamento do potencial de pico de oxidação de CO, de 0,75 V para 0,71 V; e de 0,79 V para 0,77V, respectivamente. A pequena variação dos voltamogramas podem estar relacionados a mudança da superfície do material.

Figura 34 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO a uma linha de base para os catalisadores de PtPr/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

A área ativa foi obtida, integrando as curvas apresentadas na Fig. 34. Os valores listados na Tabela 12 indicam a porcentagem da redução da área ativa para adsorção de CO. Os materiais sintetizados apresentaram pouca mudança de área ativa, visto que a maior variação foi de 16%. A área de adsorção/dessorção de hidrogênio aumentou, como observado

na Fig. 33, entretanto a área ativa para o CO sofreu um pequeno decréscimo. Essa perda talvez esteja relacionada com a perda de espécies de praseodímio, que não participam no processo de adsorção de hidrogênio, mas podem colaborar na oxidação de CO por fornecer espécies oxigenadas.

Tabela 12 – Redução da área ativa para os catalisadores PtPr/C.

Material	Redução da área ativa (%)
Pt	3
PtPr 9:1	11
PtPr 3:1	16
PtPr 1:1	2

Após os testes de estabilidade, foram realizadas medidas em etanol para avaliar o efeito da mudança de área para atividade catalítica, representados na Fig. 35a. Todos os materiais apresentaram mudanças na curva de oxidação de etanol e apresentaram uma redução da densidade de corrente. A platina foi o único material que apresentou maiores densidades de corrente para o material após ciclagem. Os catalisadores PtPr apresentaram potencial de início de oxidação menor que a Pt pura, mas com perdas nas densidades de corrente obtidas e os valores foram menores do que a Pt.

Figura 35 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr 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, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição (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.

As derivadas das curvas em função do potencial estão representadas na Figura 35b. O perfil da Pt sofreu pouca alteração após ciclagem. No entanto, é possível observar para o catalisador PtPr 9:1 uma modificação no segundo pico da derivada, de um aparecimento de

um ombro, e o seu perfil se assemelhou ao da Pt. O material PtPr 1:1 também sofreu redução e ficou próximo ao perfil da Pt. O material 3:1 manteve o perfil, mas sofreu perda da corrente para o mesmo potencial. As mudanças das curvas derivadas indicam que provavelmente as mudanças da superfície dos materiais alteraram o mecanismo favorecido da reação, e para as composições de PtPr 9:1 e 1:1, a superfície se assemelhou a Pt pura.

Segundo Chen e colaboradores, a superfície do catalisador de platina e um segundo metal é alterada pela sucessiva ciclagem em meio ácido.⁷¹ Ao realizar testes de estabilidade para materiais bimetalícos, os autores detectaram regiões enriquecidas e empobrecidas de platina. A segregação de Pt foi relacionada à distorção das partículas, devido ao encurtamento da ligação Pt-Pt e ao distanciamento de nanopartículas de Pt. A compressão do comprimento da ligação de Pt-Pt desloca o centro do nível de Fermi, reduz a força de blindagem e/ou cobertura de adsorbatos oxigenados. Os efeitos combinados levaram à redução da reatividade dos átomos de Pt da superfície para adsorbatos oxigenados e diminuiu a atividade catalítica para redução de oxigênio.⁷¹

A representação esquemática da superfície na Figura 36, é chamada de estrutura de “pele” de platina.^{45, 70, 71} A alteração da superfície de materiais foi proposta para ligas Pt₃M e também pode ocorrer em nanopartículas bimetalícas.⁷¹ Essas estruturas foram encontradas pela lixiviação em meio ácido do elemento não-nobre, por exemplo, átomos de Co, Ni e Fe nos materiais Pt-M. As estruturas obtidas apresentavam baixa quantidade de átomos coordenados na superfície, enquanto a fase *bulk* apresentava a concentração esperada.⁷⁰ Esse mesmo comportamento talvez ocorra com os materiais de PtPr, pois ocorre um o aumento da área para hidrogênio, relacionado com aumento da área de Pt, mas observa-se uma redução da área para oxidação de CO e diminuição da atividade catalítica, devido à provável diminuição de Pr na superfície de catalisador.

Figura 36 – Representação esquemática de um catalisador bimetalíco submetido à ciclagem em meio ácido.

Fonte: Adaptado de CIAPINA e TICIANELLI.⁴⁵

Ao comparar com os resultados de *annealing* eletroquímico com os testes de estabilidade, pode-se especular que a estrutura superficial após os diferentes tratamentos se diferem. A ciclagem de potencial em meio ácido pode alterar drasticamente a composição da superfície de nanopartículas bimetálicas por favorecer a dissolução dos metais menos nobres da superfície e formar uma superfície enriquecida de platina. Para a amostra envelhecida em meio ácido, o ligante e efeitos geométricos introduzidos pelos átomos de Pr são mais pronunciados, como observado quando uma estrutura de “pele” de Pt está presente.^{45, 70} Baseado nos resultados de *stripping* de CO e de atividade em etanol, e em resultados similares na literatura, pode ser inferida que a camada enriquecida de Pt na amostra após *annealing* não se limita à superfície, mas se estende a várias camadas.

5.2.5 Testes em célula unitária

Os materiais sintetizados em atmosfera de CO com 40 minutos de adição 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.

5.2.5.1 Configuração de 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 $1,0 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$.

A Figura 37a e 37b mostram respectivamente as voltametrias lineares e as cronoamperometrias para ROE a 90°C para os catalisadores PtPr/C. Os catalisadores de PtPr apresentaram valores menores que a Pt pura. O aumento para atividade catalítica foi proporcional a concentração de praseodímio na amostra e o catalisador com maior proporção de praseodímio apresentou maior atividade.

Figura 37- Voltamogramas a 1 mV.s^{-1} (a) e cronoamperogramas em $0,500 \text{ V}$ (b) para ROE em catalisadores PtPr/C a 90°C . Densidades de corrente normalizadas pela área geométrica.

Na medidas de cronoamperometria em $0,500 \text{ V}$, representadas na Fig. 37b, pode-se observar que o atividade catalítica segue a ordem: $\text{PtPr } 3:1 < \text{PtPr } 9:1 < \text{PtPr } 1:1 < \text{Pt}$. Apesar do efeito benéfico da adição de praseodímio, o tamanho de partícula obtidos para esses materiais influenciaram negativamente o rendimento em configuração de meia célula.

5.2.5.2 Configuração de 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 38 apresenta as curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto nos catalisadores de PtPr/C para ROE a 90°C . Os catalisadores de PtPr/C apresentam potencial de circuito aberto próximos a $0,45 \text{ V}$. As densidades máximas de potencias para os catalisadores variaram de $2,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ para PtPr/C 3:1; de 4 mW.cm^{-2} para PtPr/C 9:1 e 1:1 e de 7 mW.cm^{-2} para Pt. Apesar do efeito benéfico da adição de praseodímio, o tamanho de partícula obtido para esses materiais afetou o rendimento da célula. Além disso, a inversão de atividade das composições pode ter

contribuições do cátodo, no qual pode ter ocorrido maior *crossover*, algo que não foi analisado durante o estudo.

Figura 38 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtPr/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.

CAPÍTULO IV

O estado da arte de eletrocatalisadores para oxidação de etanol são catalisadores de PtSn/C. Essa catalisador bimetálico apresenta boa densidade de corrente, menor potencial de início de oxidação e, assim, costuma ser listado na literatura como um dos melhores catalisadores para essa reação.^{7, 18, 21} Entretanto, PtSn/C ainda apresenta problemas de estabilidade, pois o estanho pode oxidar-se irreversivelmente, ou até mesmo lixiviar-se do catalisador e isso diminui a eficiência energética com o passar do tempo. Uma das maneiras citadas na literatura de melhorar o catalisador é adicionar um terceiro metal, que colabore no mecanismo bifuncional e na estabilização dos catalisadores PtSn.²⁴ Nesse intuito, adicionou-se praseodímio ao catalisador de PtSn e avaliou-se o comportamento eletroquímico do material.

Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações físicas dos materiais PtSnPr/C sintetizados, a caracterização eletroquímicas em meio ácido e as atividades eletrocatalíticas na reação de oxidação de etanol, em duas configurações: camada ultrafina e célula unitária.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS CATALISADORES DE PtSnPr/C

6.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES PtSnPr/C

Para síntese de catalisadores de PtSnPr/C, utilizou-se o método do ácido fórmico, com pH inicial ajustado pra 12,5, para facilitar a incorporação de praseodímio. As sínteses foram realizadas em atmosfera de CO, baseando-se nos resultados obtidos para PtPr/C.

Guo e colaboradores prepararam materiais de PtSn/C utilizando ácido fórmico como agente redutor, utilizando ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) e cloreto de estanho (SnCl_2) como precursores.⁷³ Os autores realizaram experimentos de UV-vis para monitorar o processo de redução dos respectivos metais. Eles observam picos de absorção de ânions PtCl_6^{2-} coexistindo com espécies SnCl_2 . Devido ao deslocamento dos comprimentos de onda nos espectros de absorbância, os autores afirmaram que os íons Pt^{4+} e Sn^{2+} formavam um complexo e este era completamente co-reduzido pelo ácido fórmico, sendo possível obter certo grau de liga entre os metais.³²

6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

6.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

Os materiais sintetizados, suportados em carbono, continham 20% em massa de metal. Escolheu-se três proporções atômicas metálicas de PtSnPr, que foram 70:10:20; 70:15:15 e 45:45:10. Os resultados de EDX confirmaram a proporção atômica metálica e em massa para cada material sintetizado.

6.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas dos materiais sintetizados estão representados na Figura 39. O pico em 2θ igual a $26,0^\circ$, presente em todas as composições, refere-se ao plano hexagonal (200) do carbono utilizado como suporte. Os materiais sintetizados apresentaram pequenos deslocamentos dos picos (111), (200), (220) e (311) que são observados para platina na literatura. Assim como obtido para os catalisadores de PtPr, o praseodímio pode-se encontrar em forma de óxidos e oxi-hidróxidos amorfos.^{36, 48, 53} Não foi possível observar os picos relacionados à presença de óxidos de estanho IV, listados na literatura em 33° e 52° .⁷⁴ Provavelmente, o estanho não ligado deve estar na forma de óxido amorfo. Também não foi possível observar picos relacionados aos planos cristalinos (102), (110) e (202) da liga PtSn, que de acordo com a literatura, aparecem próximos a $41,5^\circ$; $43,7^\circ$ e $62,3^\circ$, respectivamente.⁷⁵

Figura 39 - Difratogramas dos eletrocatalisadores de PtSnPr/C sintetizados.

A equação de Scherrer (eq. 9) foi utilizada 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 11 e 12.

Na literatura, o grau de liga do estanho pode ser obtido pela equação:⁷⁶

$$f_{Sn} = \left[\frac{a_c - a_0}{a_s - a_0} \right] \chi_{Sn} \quad (17)$$

onde (a_c) = parâmetro de rede obtido experimentalmente; (a_0) = parâmetro da Pt/C obtido da literatura, com tamanho de partícula igual a 4,5 nm ($3,9075 \text{ \AA}$)⁷⁷, comparável ao tamanho dos catalisadores obtidos; (a_s) = parâmetro para liga Pt₃Sn/C ($4,0015 \text{ \AA}$, 100% ligado)^{78, 79}; e (χ_s) = fração atômica de Sn no material.

Os tamanhos de cristalito médio (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os materiais PtSnPr/C estão na Tabela 13. Os valores de a_{exp} e d_{cfc} foram próximos ao da platina pura, que são respectivamente $3,921 \text{ \AA}$ e $2,772 \text{ \AA}$. Pela análise dos difratogramas não foi possível atestar a formação significativa de liga PtSn. Nas condições de síntese adotadas, o estanho provavelmente é incorporado em forma de óxidos e nessa configuração, não altera significativamente os parâmetros físicos da platina presente no catalisador.

Tabela 13 - Tamanho médio de cristalito (d), parâmetro de rede (a_{exp}) e a distância interatômica (d_{cfc}) para os catalisadores de PtSnPr/C.

Catalisador	d (nm)	a_{exp} (Å)	d_{cfc} (Å)	f_{Sn} (%)
PtSnPr 70:10:20	6,4	3,911	2,766	0,4
PtSnPr 70:15:15	5,8	3,910	2,765	0,3
PtSnPr 45:45:10	4,8	3,909	2,764	0,7

6.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia e o tamanho de partícula influenciam fortemente a atividade eletroquímica do catalisador, e com o intuito de comparar os materiais, realizou-se análise de TEM dos catalisadores PtSnPr/C sintetizados. As micrografias e os histogramas dos materiais estão apresentados na Figura 40. Pode-se observar que o material apresentou forma esférica e que ocorreu deposição adequada dos catalisadores no suporte. Os catalisadores apresentaram boa dispersão no suporte de carbono.

Figura 40 – Micrografias dos catalisadores de PtSnPr/C 70:10:20 (a), PtSnPr/C 70:15:15 (b) e PtSnPr/C 45:45:10 (c) e os respectivos histogramas.

O histogramas obtidos para os catalisadores PtSnPr/C estão representados ao lado das respectivas microscopias (Fig. 40). O tamanho médio das partículas fora determinado por uma curva gaussiana, ajustada ao histograma obtido. Para o catalisador PtSnPr/C 70:10:20, o tamanho de partícula variou de 1,2 a 6,8 nm e o diâmetro médio foi de 3,7 nm. O catalisador

PtSnPr/C 70:15:15 apresentou um diâmetro médio de 5,9 nm, o maior dentre os catalisadores sintetizados, e o tamanho de partícula variou de 2,4 a 10,5 nm. Na composição de PtSnPr/C 45:45:10, a faixa de tamanho de partícula foi de 1,5 a 7,5 nm e o diâmetro médio foi de 3,2 nm.

Os valores de tamanho médio de partículas também foram menores que os valores de tamanho médio de cristalitos (d) obtidos por DRX, listados na Tabela 13. As variações observadas podem ser justificadas pela faixa de tamanhos de partícula apresentada pelo material, e é deslocado por possíveis aglomerados de partículas no catalisador.²⁶

6.2.4 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 PtSnPr/C em um grande intervalo de energia estão representados na Figura 41. 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 praseodímio e também não foi identificada nenhuma possível contaminação nos catalisadores sintetizados.

Figura 41 – Espectros de XPS obtidos para os materiais sintetizados PtSnPr/C.

Os espectros de XPS dos orbitais 4f Pt, 3d Sn e 3d do Pr dos catalisadores de PtSnPr/C estão representados na Figura 42. 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 71,3-71,5 eV para os catalisadores de PtSnPr/C. A literatura atribui o pico de 71,2 eV à Pt de valência zero, no estado metálico.⁴⁰ Os valores dos obtidos foram próximos ao listado, apenas PtSnPr/C 45:45:10 apresentou maior deslocamento, que pode estar relacionado à maior concentração de estanho nesse material. A energia de ligação dos componentes Pt $4f_{7/2}$ centrado em $72,6 \pm 0,1$ eV e 74,4 eV pode ser atribuído a espécies Pt^{2+} e espécies Pt^{4+} , respectivamente.⁴⁰

Figura 42 – Espectros de XPS para os orbitais Pt $4f$, Sn $3d$ e Pr $3d$ dos catalisadores PtSnPr/C.

As energias de ligação obtidas para os componentes dos picos de Pt $4f_{7/2}$ estão demonstradas na Tabela 14, juntamente com a porcentagem atômica para cada sinal. Os catalisadores apresentaram uma porcentagem de Pt metálica próxima em todas as composições. A composição de PtSnPr 70:15:15 apresentou maior composição de Pt (II) que os demais. Já o catalisador com maior concentração de estanho, PtSnPr 45:45:10, apresentou maior porcentagem de óxido de platina IV.

Tabela 14 – Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{7/2} para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnPr 70:10:20	PtSnPr 70:15:15	PtSnPr 45:45:10	Espécie
71,3 (58)	71,3 (52)	71,5 (53)	Pt (0)
72,7 (24)	72,5 (32)	72,7 (22)	Pt (II) – PtOH ₂
74,4 (18)	74,4 (16)	74,4 (24)	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ .nH ₂ O

A Figura 42 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.⁷⁴ 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.⁴⁰ A Tabela 15 apresenta a energia de ligação para cada componente e a porcentagem atômica para cada sinal. O aumento da concentração de estanho foi acompanhado pelo aumento da concentração de óxidos. Apesar do material PtSnPr/C 70:10:20 apresentar 20% do estanho em forma metálica, o DRX não indicou deslocamentos significativos nos picos da Pt, indicando baixo grau de liga.

Tabela 15 – Energia de ligação dos componentes Sn 3d_{5/2} para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnPr 70:10:20	PtSnPr 70:15:15	PtSnPr 45:45:10	Espécie
485,7 (20)	485,7 (7)	485,7 (4)	Sn (0)
486,6 (80)	486,7 (93)	486,8 (96)	Sn (II,IV) – SnO ₂ , SnO

A região do orbital 3d do Pr, também representados na Figura 41, foram deconvoluídos em três dubletos, e as curvas teóricas ajustadas pela teoria de Doniach e Sunjic,⁶³ assim como utilizados para os materiais PtPr/C. Na Tabela 16 estão apresentadas as energia dos picos de XPS para o catalisadores PtSnPr/C sintetizados em atmosfera de CO. Os espectros assemelham-se aos do material PtPr, e assim pode-se atribuir que os valores de pico do orbital 3d_{5/2}, em 934 eV refere-se ao íon trivalente Pr (II), com forma iônica de Pr₂O₃; 937 eV para forma tetravalente, na composição próxima de PrO₂, e 932 eV para transição eletrônica 3d 4f³, de valência mista.⁶⁵ A composição dos materiais PtSnPr 70:10:20 e 70:15:15 foram bem próximas. O catalisador PtSnPr 45:45:10 apresentou maior porcentagem de Pr₂O₃ que os demais catalisadores.

Tabela 16 – Energia de ligação dos componentes Pr $3d_{5/2}$ para catalisadores PtSnPr/C e porcentagem atômica para cada sinal.

PtSnPr 70:10:20	PtSnPr 70:15:15	PtSnPr 45:45:10	Espécie
934 (50)	934 (49)	934 (58)	Pr (III) – Pr_2O_3
936 (30)	936 (30)	939 (16)	Pr (IV) – PrO_2
932 (20)	932 (21)	933 (26)	Satélite: $3d\ 4f^3$

6.2.5 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 PtSnPr/C. A Figura 43 apresenta os espectros XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para respectivos catalisadores. No potencial de 500 mV (Fig. 43a), na região de dupla camada elétrica, a intensidade da linha branca seguiu a ordem PtSnPr 70:15:15 < PtSnPr 70:10:20 < PtSnPr 45:45:10. Já no potencial de 900 mV, no qual ocorre a oxidação da Pt (Fig. 43b), o catalisador PtSnPr 45:45:10 também apresentou maior intensidade da linha branca, mas a intensidade para os materiais PtSnPr 70:15:15 e PtSnPr 70:10:20 se assemelham. Na concentração de PtSnPr/C 45:45:10, a presença de óxidos de estanho e de praseodímio promoveram o maior esvaziamento da banda $5d$ da Pt, quando comparado aos demais catalisadores.

Figura 43 –Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os catalisadores PtSnPr/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.⁸⁰ Não há indícios por DRX 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 praseodímio, confirmadas por XPS.

6.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os catalisadores de PtSnPr/C de diferentes proporções atômicas foram avaliados eletroquimicamente em células de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho em forma de camada ultrafina; e em célula unitária.

6.3.1 Teste em camada ultrafina

A caracterização eletroquímica por camada ultrafina dos catalisadores trimetáticos, assim como para os catalisadores PtPr/C, foi realizada em dois meios: ácido (0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄) e etanólico (1 mol.L⁻¹ C₂H₅OH e 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄).

6.3.1.1 Meio ácido

Os voltamogramas em meio ácido dos catalisadores de PtSnPr/C estão apresentados na Figura 44. O material com menor adição de estanho (PtSnPr/C 70:10:20) apresentou melhor definição da região de adsorção/dessorção de H₂ que o catalisador PtSnPr/C 70:15:25. Esse comportamento pode ser justificado pela diferença do tamanho de partícula, observado por TEM, visto que o material PtSnPr/C 70:10:20 apresentou menor tamanho, e assim, maior a área exposta para a reação ocorrer e maior é a carga relacionada a esse processo. Um comportamento diferenciado foi observado para o catalisador PtSnPr 45:45:10. A presença de estanho inibe os esses picos característicos e quanto maior sua concentração, menos evidente é a região de adsorção/dessorção de H₂.⁸¹

Figura 44 - Voltamogramas dos catalisadores PtSnPr/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a 20 mV.s⁻¹ em atmosfera de argônio.

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 materiais PtSnPr/C sintetizados estão apresentados na Figura 45. Os primeiros e terceiros ciclos do *stripping* estão apresentados no Anexo, Figura A4a. Como representado no detalhe da Fig.45, a platina apresenta apenas um pico de oxidação em 0,78 V, enquanto os catalisadores sintetizados de PtSnPr apresentam picos mais largos, entre 0,40 e 0,60 V, para PtSnPr 70:10:20 e 70:15:15; e 0,50 e 0,65 V, para PtSnPr 45:45:10. 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 0,2 V, para todos os catalisadores sintetizados. A composição PtSnPr 45:45:10 apresentou a melhor atividade para oxidação de CO.

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.^{81, 82} Os dados DRX 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 adição de praseodímio também contribui para oxidação de CO, como observado nos catalisadores de PtPr/C, por beneficiar o mecanismo bifuncional.

Figura 45 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo de *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnPr/C sintetizados. v: 5 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Linha pontilhada referente ao pico de oxidação de CO na Pt.

A área ativa dos materiais pode ser determinada pela integração da área abaixo dos picos observados na Figura 45. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 17. A área ativa obtida para todos os materiais é maior do que realmente esperada. O estanho, juntamente com a adição de praseodímio, tem um efeito benéfico para oxidação de monóxido de carbono. A área ativa obtida dos materiais também foram coerentes com os tamanhos de partícula observado pelo MET, na qual o catalisador PtSnPr/C 70:15:15 apresentou maior tamanho de partícula, e isso reduziu a área ativa do material.

Tabela 17 - Carga e área obtida do *stripping* de CO para os catalisadores PtSnPr/C.

Material	Carga (µC)	Área ativa (cm ²)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
PtSnPr 70:10:20	8,23	3,92	6,4	3,7
PtSnPr 70:15:15	5,68	2,70	5,8	5,9
PtSnPr 45:45:10	21,7	10,34	4,8	3,2

6.3.1.2 Meio etanólico

A atividade para eletro-oxidação de etanol dos catalisadores PtSnPr/C, assim como os catalisadores de PtPr/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 46. Como observado para os catalisadores de PtPr/C, o aumento de potencial anódico

favorece a oxidação do etanol ($E < 0,85$ V). A mudança da superfície muda a taxa de adsorção do reagente e inibe a oxidação do etanol após 0,9 V. Assim, a taxa da ROE, indicada pela densidade de corrente, decresce após esse potencial. 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, por volta de 0,40 V.

Figura 46 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. v : 10 mV.s^{-1} , atmosfera de argônio. 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 47a. Assim como na voltametria cíclica, as densidades de corrente dos materiais PtSnPr 70:10:20 e 70:15:15 foram bem próximas, e superior do que a apresentada pela Pt. A concentração de PtSnPr 45:45:10 apresentou menor densidade de corrente comparado a Pt, mas todos os catalisadores apresentaram potencial de início de oxidação de etanol menores que a Pt pura, por volta de 0,40 V.

As derivadas das curvas voltamétricas em função do potencial, apresentadas na Fig. 47b forcem informações interessantes sobre os catalisadores sintetizados. O início de oxidação de etanol acontece por volta de 0,4 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 PtSnPr/C 70:10:20 foi diferente ao apresentado pelos catalisadores de proporção PtSnPr/C 70:15:15 e 45:45:10, que apesar de diferenças nos valores, apresentam a

mesma forma, com dois ombros ao lado do pico principal, em torno de 0,77 V. 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 praseodímio modifica esse mecanismo e altera as taxas da ROE, antecipando o início da reação e provavelmente alterando os subprodutos.

Figura 47 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtSnPr/C em 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de C₂H₅OH a 1 mV.s⁻¹ em atmosfera de argônio (a) e as curvas derivadas pelo potencial (b). Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO.

Os cronoamperogramas obtidos, normalizados pela área ativa, estão apresentados na Figura 48. Todas as composições atômicas de PtSnPr/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, o catalisador PtSnPr 45:45:10 apresentou diminuição na densidade de corrente em relação ao outros catalisadores sintetizados, durante o período de teste de 1 h.

Figura 48 – Cronoamperogramas dos catalisadores de PtSnPr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $0,600 \text{ V}$, em atmosfera de argônio. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO. Detalhe em menores correntes.

A Figura 49 apresenta a comparação das densidades de corrente dos catalisadores, normalizadas por *stripping* de CO, em 2800 segundos para os catalisadores de PtSnPr/C. A variação da concentração de praseodímio afetou a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de etanol. A atividade catalítica para oxidação de etanol segue a ordem: $\text{Pt} < \text{PtSnPr } 45:45:10 < \text{PtSnPr } 70:10:20 < \text{PtSnPr } 70:15:15$.

Figura 49 – Densidade de corrente em 2800 segundos obtidas da cronoamperometria em $0,600 \text{ V}$ para os catalisadores de PtSnPr/C.

A adição de estanho ao catalisador PtPr/C teve um efeito benéfico na oxidação de etanol. Os dados DRX 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.^{81, 82} Além disso, os dados de XPS indicaram que todo o praseodímio presente nos catalisadores

estão em forma de óxido, e isso pode favorecer ainda mais a ocorrência do mecanismo bifuncional.

6.3.1.3 Teste de estabilidade

A estabilidade dos catalisadores em condição de oxidação é uma preocupação para desenvolvimento catalisadores com Pt em aplicações práticas.⁸² A estabilidade dos materiais PtSnPr 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} .⁴⁶ As camadas foram submetidas a um *stripping* de CO, para determinação inicial da área superficial 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 50. É possível observar que em todos os voltamogramas ocorreu um aumento expressivo 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 superficial da platina após a ciclagem. Como o estanho inibe esses picos, e o praseodímio não contribui nesse processo, provavelmente ocorreu uma dissolução destes metais na superfície do catalisador.

Figura 50 - Voltamogramas dos catalisadores de PtSnPr/C sintetizados em 40 minutos antes e depois do envelhecimento eletroquímico. Meio: $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 50 mV.s^{-1} em atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam as curvas do respectivo material não envelhecido.

Para uma avaliação semiquantitativa da mudança de área ativa dos materiais PtSnPr/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 51. O primeiro e o terceiro ciclos estão apresentados na Figura A4, no Anexo. Para comparação, as curvas obtidas para um catalisador PtSn/C 3:1 comercial (PREMETEC®) foram adicionadas no destaque da Fig. 51. A variação das curvas obtidas é bem significativa. Os picos, antes mal definidos, apresentam melhor definição em maiores potenciais. É possível observar o aparecimento de dois picos, que podem ser relacionados ao aparecimento de áreas diferentes no material. Essas mudanças indicam mudanças na superfície do material.

Figura 51 - Curvas obtidas da subtração do 1º ciclo do *stripping* de CO por uma linha de base para os catalisadores de PtSnPr/C sintetizados em CO. v: 5 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio. Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

A área ativa foi obtida, integrando as curvas apresentadas na Fig. 51. Os valores listados na Tabela 18 indicam a porcentagem da redução da área ativa para adsorção de CO. Os materiais sintetizados apresentaram grande mudança de área ativa, e quanto maior a concentração de estanho, maior a redução da área ativa. A área de adsorção/dessorção de hidrogênio aumentou, como observado na Fig. 50, logo a perda de área ativa para oxidação de CO talvez esteja relacionada à perda de espécies de praseodímio e principalmente de estanho, que não participam no processo de adsorção de hidrogênio, mas podem colaborar na oxidação de CO por fornecer espécies oxigenadas. Ao comparar com um catalisador comercial de PtSn/C 3:1, é possível aferir que a adição de praseodímio promove uma melhora da estabilidade do catalisador.

Tabela 18 – Redução da área ativa dos catalisadores PtSn 3:1 e PtSnPr/C.

Material	Redução da área ativa (%)
PtSn 3:1	70
PtSnPr 70:10:20	15
PtSnPr 70:15:15	27
PtSnPr 45:45:10	69

Após os testes de estabilidade, foram realizadas medidas em etanol, que estão representados na Figura 52a. Todos os materiais apresentaram mudanças na curva de oxidação de etanol e apresentaram melhora da densidade de corrente obtida, ao comparar com o material não envelhecido. Os catalisadores PtSnPr/C apresentaram potencial de início de oxidação menor que a Pt pura e o tratamento eletroquímico aumentou a densidade de corrente obtida. Além disso, o envelhecimento alterou o perfil da curva de oxidação de etanol, com surgimento de um ombro em torno de 0,67 V.

Figura 52 - Voltamogramas lineares dos catalisadores de PtPr 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, em atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em atmosfera de CO. Representação com normalização pela área obtida por *stripping* de CO (b). Linhas tracejadas representam curvas do respectivo material não envelhecido.

As derivadas das curvas em função do potencial estão representadas na Fig. 52b. O perfil da Pt sofreu pouca alteração após ciclagem. Para os catalisadores ternários, há um aumento da taxa de reação entre 0,3-0,5 V, que antes do envelhecimento não era observado. No entanto, o segundo pico da curva derivada se assemelha para todos os materiais, incluindo a Pt. Isso também foi observado nos *strippings* de CO após o tratamento, visto que todos os perfis foram semelhantes. As mudanças das curvas derivadas indicam que provavelmente a mudança da superfície dos materiais alterou o mecanismo, favorecendo a reação.

O aumento da área para hidrogênio indica que a área exposta de Pt aumentou. A grande redução da área para oxidação de CO pode ser relacionada à diminuição de espécies de

estanho na superfície, pois o envelhecimento para catalisadores binários de PtPr/C não apresentaram mudanças tão expressivas. Apesar da dissolução de espécies de estanho, é possível inferir que o material ainda apresenta estanho na superfície, visto que o catalisador envelhecido apresentou boa resposta eletrocatalítica, com potencial de início de oxidação bem menor do que a Pt pura.

6.3.2 Testes em célula

Os catalisadores de PtSnPr/C 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.

6.3.2.1 Configuração de 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. 53a apresenta as voltametrias lineares para ROE a 90°C para os catalisadores PtSnPr/C. Os catalisadores de PtSnPr 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 diferença na característica da corrente nesta região de potencial pode ser relevante para a formação de acetaldeído. Hitmi e colaboradores detectaram que acetaldeído era formado na Pt em potenciais menores que 0,6V vs ERH, enquanto nenhum ácido acético era detectado nessa região de potencial.⁸³ O acetaldeído formado se adsorvia nos sítios de Pt e formava espécies $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ad}}$ que bloqueavam a oxidação de etanol subsequente. A oxidação dessas espécies intermediárias em catalisadores binários ocorrem pelo mecanismo bifuncional.⁸³ As espécies OH, formadas principalmente em espécies SnO_2 em baixos potenciais, permitem a oxidação de espécies $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ad}}$ em ácido acético. Assim, PtSn/C contendo alta concentração de SnO_2 , como PtSnPr/C 70:15:15 e 45:45:10, apresentam melhor atividade para ROE em potenciais menores, visto que SnO_2 fornece espécies OH para oxidação de acetaldeído para ácido acético.⁷⁴ O estanho na forma metálica não é muito efetivo para formação de espécies OH; ele atua na facilitação de oxidação de espécies intermediárias por promover efeitos eletrônicos adicionais ao mecanismo bifuncional.⁷⁴ Os

dados de XPS indicaram que o catalisador PtSnPr/C 70:10:20 apresentou maior Sn na forma metálica, mas apresentou a menor densidade de corrente entre as composições estudadas. Em menores potenciais, a remoção de espécies intermediárias ocorre primariamente por mecanismo bifuncional, e por ter menor concentração de estanho, esta composição apresentou menor densidade de corrente.

Figura 53- Voltamogramas a 1 mV.s^{-1} (a) Cronoamperogramas em $0,500\text{V}$ (b) para ROE em catalisadores PtSnPr/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 53b apresenta os cronoamperogramas a $0,50\text{V}$ dos catalisadores PtSnPr/C para ROE em 90°C . Os materiais ternários apresentaram densidade de corrente bem maior do que a Pt. Neste potencial, a atividade do catalisador PtSnPr/C 45:45:10 foi superior aos demais. Esse comportamento pode ser justificado a grande quantidade de espécies de SnO_2 , que muito favorecem o mecanismo bifuncional. O catalisador PtSnPr/C 70:10:20 apresentou uma densidade de corrente próxima ao PtSnPr/C 45:45:10. A presença de Sn metálico favoreceu a oxidação de etanol neste potencial, ao comparar com a proporção de 70:15:15, que apresentou maior concentração de óxidos de estanho. Em baixos potenciais a taxa de reação é determinada pela concentração de óxido de estanho presente no material. Em potenciais iguais ou maiores a $0,5 \text{ V}$, espécies de CO_{ad} podem ser facilmente removidas da superfície do catalisador, por causa dos átomos adjacentes de Pt, que fornecem espécies OH. A etapa determinante da velocidade da ROE torna-se à adsorção de etanol sobre a superfície de Pt. Como a liga PtSn altera a geometria e tem efeito eletrônico na estrutura do Pt, favorece a adsorção de etanol.⁷⁴

6.3.2.2 Configuração de 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 PtSnPr/C estão apresentadas na Figura 54. Nota-se que para o sistema completo, os catalisadores PtSnPr 70:15:15 e 45:45:10 apresentaram densidades de corrente semelhantes em todo o intervalo de potencial aplicado. A adição de estanho e praseodímio foi benéfica para a oxidação de etanol.

Figura 54- Voltamogramas lineares em PEMFC de etanol direto para os catalisadores de PtSnPr/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 55 apresenta as curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto nos catalisadores de PtSnPr/C para ROE a 90°C. Os catalisadores de PtPr/C apresentam potencial de circuito aberto próximos a 0,73 V. As densidades máximas de potenciais para os catalisadores variaram de 10 mW.cm⁻² para PtSnPr/C 70:10:20; de 16 mW.cm⁻² para PtSnPr/C 70:15:15 e 1:1 e de 18 mW.cm⁻² para PtSnPr/C 45:45:10.

Figura 55 - Curvas de densidade de potência e potencial em função da densidade de corrente em PEMFC de etanol direto em catalisadores de PtSnPr/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.

CAPÍTULO V

7 CONCLUSÃO

A presença de praseodímio no catalisador de platina melhorou a atividade catalítica na eletro-oxidação do etanol. 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.

Parâmetros como a atmosfera de síntese dos catalisadores de PtPr/C influenciaram fortemente as atividades catalíticas destes materiais. Os catalisadores sintetizados em atmosfera de CO apresentaram antecipação do potencial de pico de oxidação de CO e maior área ativa em relação aos materiais sintetizados em atmosfera de hidrogênio. Provavelmente a atmosfera de CO promoveu mudanças na estrutura superficial do catalisador, por formação de diferentes tipos de óxidos de Pr, que são mais benéficos dos formados em atmosfera de hidrogênio.

O tempo de adição dos precursores na síntese também influenciou a atividade catalítica dos catalisadores em atmosfera de CO. Apesar de menores tempos reduzir o tamanho de partícula obtido, maiores tempos de adição promoveram maior interação entre platina-praseodímio, de modo que a rota otimizada consistiu no maior tempo de adição.

A adição de estanho ao catalisador PtPr/C teve um efeito benéfico na atividade catalítica. Os catalisadores PtPrSn/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. Os dados DRX não indicaram grau de liga dos catalisadores PtPrSn, e os dados de XPS confirmaram que tanto o Sn, na sua maioria, quanto o Pr estão na de forma de óxidos. O estanho e praseodímio 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 Pr também podem estar favorecendo, em menor amplitude, a ocorrência deste mecanismo.

Os testes de estabilidade indicaram que os catalisadores PtPr/C apresentam-se estáveis. Por outro lado, os materiais PtSnPr/C apresentam grande variação da área ativa com sucessivas ciclagens. Apesar da dissolução de espécies de estanho, a adição de praseodímio contribuiu para elevar a estabilidade dos catalisadores sintetizados.

CAPÍTULO VI

8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Para melhor entendimento do mecanismo de oxidação de etanol em eletrocatalisadores de PtPr/C e PtSnPr/C é necessário avaliar a distribuição dos produtos resultantes desta reação. Essa avaliação pode ser realizada com auxílio de técnicas, tais como: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); espectrometria de massas (SEM) e cromatografia líquida de alta eficiência (HLPC).

Os catalisadores PtPr/C e PtSnPr/C apresentaram variação da atividade eletrocatalítica com as mudanças adotadas na síntese pelo ácido fórmico. Outras rotas de síntese, tais como, microemulsões e o chamado método do poliol poderiam ser utilizadas. Estas metodologias são consideradas promissoras por permitirem a possibilidade de um maior controle do tamanho e faixa de distribuição de tamanho de partícula, que influenciam fortemente a atividade catalítica. Além disso, pode ser que essas diferentes rotas favoreçam maior redução do praseodímio e/ou estanho no catalisador binário e ternário, e possibilitem avaliar como essas características influenciam a reação de oxidação de etanol.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ZHANG, H.; SHEN, P.K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2780, 2012.
- 2 ZHANG, H.W.; SHEN, P.K. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 2382, 2012.
- 3 GONZALEZ, E.R. Electrocatalysis and environmental pollution. **Química Nova**, v. 23, p. 262, 2000.
- 4 ANTOLINI, E.; PEREZ, J.; PAGANIN, V.A. 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, p. 108, 2011.
- 5 NART, F.C.; DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9825, 2002.
- 6 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 289, 2002.
- 7 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, p. 28, 2011.
- 8 CORRADINI, P.; PIRES, F.; PAGANIN, V.; PEREZ, J.; ANTOLINI, E. Effect of the relationship between particle size, inter-particle distance, and metal loading of carbon supported fuel cell catalysts on their catalytic activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1, 2012.
- 9 ROWSHANZAMIR, S.; PEIGHAMBARDoust, S.J.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349, 2010.
- 10 BAZYLAK, A.; MILLER, M. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 601, 2011.
- 11 BASU, S.; PRAMANIK, H. Modeling and experimental validation of overpotentials of a direct ethanol fuel cell. **Chemical Engineering and Processing**, v. 49, p. 635, 2010.
- 12 TSIAKARAS, P.; ANDREADIS, G. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 7497, 2006.
- 13 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. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 2838, 2012.
- 14 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, p. 111, 2006.

- 15 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. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 9850, 2010.
- 16 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, p. 2415, 2005.
- 17 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. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19080, 2008.
- 18 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1, 2007.
- 19 COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379, 2009.
- 20 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, p. 181, 2011.
- 21 LIU, Z.P.; WANG, H.F. 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, p. 10996, 2008.
- 22 TARNOWSKI, D.J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 253, 1997.
- 23 VILLULLAS, H.M.; GODOI, D.R.M.; PEREZ, J. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3394, 2010.
- 24 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365, 2010.
- 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, p. 398, 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, p. 2299, 2011.
- 27 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663, 2002.
- 28 MARKOVIĆ, N.M.; GASTEIGER, H.A.; ROSS JR, P.N.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 91, 1995.

- 29 ISHIKAWA, Y.; LIAO, M.-S.; CABRERA, C.R. Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt–M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study. **Surface Science**, v. 463, p. 66, 2000.
- 30 VILLULLAS, H.M.; GODOI, D.R.M.; PEREZ, J. 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, p. 8518, 2009.
- 31 LI, L.R.; HUANG, M.H.; LIU, J.J.; GUO, Y.L. Pt_xSn/C electrocatalysts synthesized by improved microemulsion method and their catalytic activity for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1090, 2011.
- 32 JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5384, 2005.
- 33 ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15752, 2011.
- 34 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, p. 577, 2008.
- 35 LI, A.C.; XU, F.J.; LI, T.G.; XU, K.H.; CHEN, S.Y.; QIU, L.W.; CAO, Y.C. 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, p. 702, 2011.
- 36 LU, G.X.; TANG, Z.C. 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, p. 1067, 2006.
- 37 WANG, Y.; NGUYEN, T.S.; WANG, C.; WANG, X. Ethanol electrooxidation on Pt/C catalysts promoted with praseodymium oxide nanorods. **Dalton Transactions**, v. p. 7606, 2009.
- 38 WANG, F.; ZHENG, Y.; GUO, Y. The promoting effect of europium on PtSn/C catalyst for ethanol oxidation. **Fuel Cells**, v. 10, p. 1100, 2010.
- 39 ABBATE, M.; VICENTIN, 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.
- 40 MOULDER, J.F.; CHASTAIN, J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. 1992.
- 41 SARMA, D.D.; RAO, 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.

- 42 TOLENTINO, H.C.N.; RAMOS, 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.
- 43 RESSLER, T. WinXAS: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 5, p. 118, 1998.
- 44 O'GRADY, W.E.; HAGANS, 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.
- 45 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, 2011.
- 46 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, p. 3111, 2010.
- 47 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, p. 297, 1996.
- 48 HE, Q.; MUKERJEE, S.; PARRES-ESCLAPEZ, S.; BUENO-LOPEZ, A. Effect of praseodymium oxide and cerium-praseodymium mixed oxide in the Pt electrocatalyst performance for the oxygen reduction reaction in PAFCs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 891, 2011.
- 49 MIZUKOSHI, Y.; TAKAGI, E.; OKUNO, H.; OSHIMA, R.; MAEDA, Y.; NAGATA, Y. Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt^{IV} ions: role of surfactants. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, p. 1, 2001.
- 50 CHAVE, T.; NAVARRO, 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.
- 51 SUZUKI, Y.; NAGAYAMA, T.; SEKINE, M.; MIZUNO, A.; YAMAGUCHI, K. Precipitation incidence of the lanthanoid(III) hydroxides. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 126, p. 351, 1986.
- 52 WANG, X.-X.; FU, H.; DU, D.-M.; ZHOU, Z.-Y.; ZHANG, A.-G.; SU, C.-F.; MA, K.-S. The comparison of pKa determination between carbonic acid and formic acid and its application to prediction of the hydration numbers. **Chemical Physics Letters**, v. 460, p. 339, 2008.
- 53 MA, L.; CHEN, W.X.; ZHAO, J.; ZHENG, Y.F. Synthesis of Pr(OH)₃ and Pr₆O₁₁ nanorods by microwave-assisted method: Effects of concentration of alkali and microwave heating time. **Journal of Crystal Growth**, v. 303, p. 590, 2007.
- 54 WARREN, B.E. X-ray diffraction methods. **Journal of Applied Physics**, v. 12, p. 375, 1941.

- 55 KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁-C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 82, p. 89, 2008.
- 56 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, p. 3313, 2004.
- 57 NETO, A.O.; WATANABE, A.Y.; BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.D.S.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; FORBICINI, C.A.L.G.O. Preparation and characterization of Pt-rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 288, 2009.
- 58 COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. New York: WILEY, J., 2006. vol. 1.
- 59 REIMANN, S.; SCHALLER, H.J. Constitution and thermodynamics of Pt-La alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, p. 133, 2006.
- 60 WIECKOWSKI, A.; CORCORAN, C.J.; TAVASSOL, H.; RIGSBY, M.A.; BAGUS, P.S. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 7856, 2010.
- 61 OGASAWARA, H.; KOTANI, A.; POTZE, R.; SAWATZKY, G.A.; THOLE, B.T. Praseodymium 3d-Core and 4d-Core Photoemission Spectra of Pr₂O₃. **Physical Review B**, v. 44, p. 5465, 1991.
- 62 SLEBARSKI, A.; NEUMANN, M.; MAHL, S. Electronic-Structure of Pr in PdPr_{0.014}. **Physical Review B**, v. 51, p. 11113, 1995.
- 63 DONIACH, S.; SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-Ray photoemission and X-ray line spectra from metals. **Journal of Physics C** v. 3, p. 285, 1970.
- 64 SPECTOR, N.; BONNELLE, C.; DUFOUR, G.; JØRGENSEN, C.K.; BERTHOU, H. Photoelectron spectra of metallic neodymium and praseodymium compared with calculations of 3d⁹4f³ and 3d⁹4f² in intermediate coupling. **Chemical Physics Letters**, v. 41, p. 199, 1976.
- 65 WOLFFRAMM, D.; RATZKE, M.; KOUTEVA-ARGUIROVA, S.; REIF, J. Praseodymium oxide growth on Si(100) by pulsed-laser deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 5, p. 429, 2002.
- 66 LOPEZ-CUDERO, A.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J.M. CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p. 117, 2010.
- 67 VELAZQUEZ-PALENZUELA, A.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; ARIAS, C.; RODRIGUEZ, R.M.; BRILLAS, E. Electroactivity of high performance unsupported Pt-Ru nanoparticles in the presence of hydrogen and carbon monoxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11591, 2010.

- 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, 2012.
- 69 MURTHY, A.; MANTHIRAM, A. Application of derivative voltammetry in the analysis of methanol oxidation reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 3827, 2012.
- 70 STAMENKOVIC, V.R.; MUN, B.S.; MAYRHOFER, K.J.J.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 8813, 2006.
- 71 CHEN, S.; FERREIRA, P.J.; SHENG, W.; YABUUCHI, N.; ALLARD, L.F.; SHAO-HORN, Y. Enhanced activity for oxygen reduction reaction on "Pt₃Co" nanoparticles: direct evidence of percolated and sandwich-segregation structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 13818, 2008.
- 72 YU, P.; PEMBERTON, M.; PLASSE, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. **Journal of Power Sources**, v. 144, p. 11, 2005.
- 73 GUO, Y.L.; ZHENG, Y.Z.; HUANG, M.H. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3102, 2008.
- 74 ZHU, M.Y.; SUN, G.Q.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1511, 2009.
- 75 TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14884, 2011.
- 76 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B39, 2007.
- 77 DE SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M.L.; SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1589, 2010.
- 78 DURUSSEL, P.; MASSARA, R.; FESCHOTTE, P. The binary-system Pt-Sn. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 215, p. 175, 1994.
- 79 HOHEISEL, M.; SPELLER, S.; KUNTZE, J.; ATREI, A.; BARDI, U.; HEILAND, W. Structure of Pt₃Sn(110) studied by scanning tunneling microscopy. **Physical Review B**, v. 63, p. 245403, 2001.

80 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, p. 600, 1999.

81 GALLAGHER, M.E.; LUCAS, C.A.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Surface structure and relaxation at the Pt₃Sn(111)/electrolyte interface. **Surface Science**, v. 544, p. L729, 2003.

82 LIU, Y.; LI, D.G.; STAMENKOVIC, V.R.; SOLED, S.; HENAO, J.D.; SUN, S.H. Synthesis of Pt₃Sn alloy nanoparticles and their catalysis for electro-oxidation of CO and methanol. **Acs Catalysis**, v. 1, p. 1719, 2011.

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

ANEXOS

Figura A1 – Primeiro e terceiro ciclos obtidos por *stripping* de CO, para Pt/C e os materiais PtPr/C sintetizados em atmosfera de hidrogênio. v 5,0 mV.s⁻¹

Figura A2 – Primeiro e terceiro ciclos obtidos por *stripping* de CO, para Pt/C e os materiais PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO. v : $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$, atmosfera de argônio. Materiais sintetizados em 40 minutos de adição (a) e de composição semelhante, mas com tempo de adição diferentes (b).

Figura A3 – Primeiro e terceiro ciclos obtidos por *stripping* de CO, para os materiais PtPr/C sintetizados em atmosfera de CO em 40 minutos de adição após teste de estabilidade. v: 5,0 mV.s⁻¹, atmosfera de argônio.

Figura A4 – Primeiro e terceiro ciclos obtidos por *stripping* de CO, para os materiais PtSnPr/C (a). Ciclos antes e após teste de estabilidade (b). v : $5,0 \text{ mV.s}^{-1}$, atmosfera de argônio.