AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo dos eletrocatalisadores de PtSnRh/C + CeO₂ preparados pelo método da redução por álcool para a oxidação eletroquímica do etanol

Ricardo Rodrigues Dias

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Matéria

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2013

Agradecimentos

Especialmente ao Prof. Dr. Almir Oliveira Neto, que com sua orientação de forma sistemática e perseverante me ajudou a concluir esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Estevam Vitório Spinacé pela co-orientação.

As Gerências do CQMA e CCCH.

Aos meus pais Antonio Dias Leite e Dionéia Rodrigues Azuelos Leite que em momentos difíceis me apoiaram.

A Mônica e a Roberta do CCCH que me fizeram sugestões para a tese.

Aos professores Mauro, Rodrigo e Júlio (UFABC) – Ensaios de FTIR.

Ao Nildemar (experimentos de micrografia) e Vinicius/POLI (EDX).

A todos os amigos do CCCH.

Ao meu amigo Elizeu Dias Moraes que me auxiliou como um verdadeiro “psicólogo”.

ESTUDO DOS ELETROCATALISADORES DE PtSnRh/C + CeO₂ PREPARADOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Ricardo Rodrigues Dias

Resumo

Os eletrocatalisadores PtRh (50:50)/85% C + 15% CeO₂, PtRh (90:10)/ 85% C + 15% CeO₂, PtSn (50:50)/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSnRh/85% C + 15% CeO₂, em diferentes composições atômicas, foram preparados pelo método da redução por álcool para serem testados nos estudos de oxidação eletroquímica de etanol.

Todos os eletrocatalisadores foram caracterizados físico-quimicamente pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por meio das análises de DRX foi observada a presença a estrutura cúbica de face centrada típica de platina e suas ligas, além de uma fase de SnO₂ para os eletrocatalisadores de PtSn/85% C + 15% CeO₂ e PtSnRh/85% C + 15% CeO₂. A MET permitiu a observação de uma distribuição relativamente homogênea das partículas, cujos tamanhos médios variaram de 2,5 a 3 nm, no suporte de C + CeO₂.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA). As medições foram feitas à temperatura ambiente e à 50°C, e a técnica de preparo do eletrodo de trabalho foi a de camada fina porosa.

O eletrocatalisador PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ apresentou o melhor desempenho para a oxidação do etanol de acordo com as técnicas eletroquímicas utilizadas, bem como pelos estudos em condições reais de operação em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

Na síntese do eletrocatalisador de PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ a ordem de adição dos metais foi feita de duas maneiras distintas. O estanho adicionado numa primeira etapa seguida pela adição de PtRh mostrou ser a forma que resultou em maior atividade para a oxidação do etanol.

Estudos com a técnica de infravermelho confirmaram que a oxidação do etanol ocorreu de forma incompleta para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSnRh (50:45:5)/C.

STUDY OF ELECTROCATALYSTS PtSnRh/C + CeO₂ PREPARED BY ALCOHOL REDUCTION METHOD FOR ETHANOL ELECTRO-OXIDATION

Ricardo Rodrigues Dias

Abstract

PtRh (50:50)/ 85% C + 15% CeO₂, PtRh (90:10)/ 85% C + 15% CeO₂, PtSn (50:50)/ 85% C + 15% CeO₂ and PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ electrocatalysts were prepared, with different atomic compositions, by the reduction by alcohol method in order to be tested in the ethanol electrochemical oxidation studies.

All catalysts were characterized by the physical chemical techniques of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). By means of XRD it could be observed the presence of the face-centered cubic structure, which is typical of platinum and its alloys. As well, it was noticed a phase of SnO₂ for the diffractograms of PtSn/85% C + 15% CeO₂ and PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ electrocatalysts. TEM allowed the observation of a relatively homogeneous distribution of particles whose average size ranged from 2.5 to 3 nm in C + CeO₂ support.

The electrochemical characterizations were carried out by means of cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) both at room temperature and 50°C. Thin porous coating technique was used for all ethanol electrochemical oxidation studies. PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ electrocatalyst showed the best performance for the ethanol oxidation according to the electrochemical techniques used, as well as by direct ethanol fuel cell tests.

For the synthesis proceeding of PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ electrocatalyst, the metal addition order was made in two different ways. When tin was added in the first step followed by addition of PtRh to prepare the catalyst, the highest current values for the ethanol oxidation were noticed.

FTIR studies confirmed that ethanol oxidation was incomplete for the ternary catalysts of PtSnRh (50:45:5)/ 85% C + 15% CeO₂ and PtSnRh (50:45:5)/C

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivos	21
3. Revisão Bibliográfica	22
3.1. Célula a Combustível	22
3.1.1. Célula a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)	25
3.2. Eletrocatalisadores para oxidação de etanol em meio ácido	26
3.3. Métodos de Preparação de Eletrocatalisadores	28
3.3.1. Método do Ácido Fórmico	28
3.3.2. Método de Bönnemann	29
3.3.3. Método da Deposição Espontânea	29
3.3.4. Método da redução por álcool	30
4. Procedimento experimental	31
4.1. Preparação dos eletrocatalisadores	31
4.2. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	33
4.2.1. Difração de Raios-X[74, 75]	33
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	35
4.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
4.3. Caracterização Eletroquímica[92, 93]	37
4.3.1. Voltametria Cíclica	38
4.3.2. Cronoamperometria	39
4.4. Testes em Célula a Combustível	39
4.4.1. Tratamento da Membrana Nafion	39
4.4.2. Preparação dos eletrodos	40
4.4.3. Procedimento do preparo das camadas catalíticas	40
4.4.4. Curvas de Polarização e Operação da Célula a Combustível	40
5. Resultados e Discussão	43
5.1. Difração de Raios-X	43
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	46
5.2. Voltamogramas Cíclicos realizados a 25°C dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal sem a presença do etanol	50
5.2.1. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal com a presença do etanol	55

5.3. Cronoamperometria a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal	59
5.4. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal com a presença do etanol	65
5.5. Cronoamperometria a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal	67
5.6. Testes em condições reais de operação para os eletrocatalisadores binários e ternários pelo modo padrão de redução do metal (células PEM)	71
6. Resultados Experimentais variando-se o modo de adição dos metais (Pt, Sn e Rh), para o eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂	73
6.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão variando-se o modo de adição dos metais	74
6.2. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal sem a presença do etanol.....	76
6.2.1. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal com a presença do etanol.....	78
6.3. Cronoamperometria a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal.....	79
6.4. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal com a presença do etanol.....	81
6.5. Cronoamperometria a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal.....	82
6.6. Testes em condições reais de operação para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/C + 15% CeO ₂ variando-se o modo de adição do metal (células PEM)...	85
7. Espectroscopia no Infravermelho “in-situ” (ATR-FTIR).....	86
8. Conclusão.....	93
9. Trabalhos futuros	94
10. Trabalhos publicados.....	95
10.1. Artigos em periódicos internacionais	95
11. Referências	96

Lista de Abreviaturas, Símbolos e Siglas

η → eficiência teórica

PEMFC → Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica)

DAFC → Direct Alcohol Fuel Cell (Célula a Combustível de álcool direto)

DEMS → Espectrometria de massas eletroquímica diferencial

FTIR → Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

DRX → Difração de raios-X

MET → Microscopia eletrônica de transmissão

ECT – DMS → Espectroscopia de massa de dessorção térmica eletroquímica

cfc → Estrutura cúbica de face centrada

Å → Angstrom

ERH → Eletrodo reversível de hidrogênio

EDG → Eletrodo de difusão gasosa

MEA → Membrane Electrode Assemblies (Conjuntos Eletrodo de Membrana)

GDL → Gas Diffusion Layer (Camada Difusora de Gás)

PTFE → Politetrafluoroetileno

XPS → X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

λ → Comprimento de onda

θ → Ângulo de Bragg

IPEN-CNEN/SP → Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP).

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [6].	14
Figura 2: Densidade energética dos principais combustíveis líquidos utilizados nos estudos em células a combustível, metanol e etanol, em relação à gasolina [11,].	16
Figura 3: Esquema da oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C [61].	19
Figura 4: Estrutura da Membrana Nafion [2].	26
Figura 5: Diagrama de Blocos do Processo de síntese via Redução por Álcool.	32
Figura 6: Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR in situ [91].	36
Figura 7: Eletrocatalisador sobre o papel de filtro.	37
Figura 8: Eletrodo preparado pelo método de camada fina porosa, inserido sobre a cavidade do eletrodo de trabalho.	38
Figura 9: Sistema eletroquímico a temperatura ambiente utilizado neste trabalho.	38
Figura 10: Bancada de teste de células a combustível do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN/CNEN-SP.	41
Figura 11: Difractogramas de raios-X dos eletrocatalisadores binários de a) PtRh 50:50/C, b)PtRh 90:10/C, c) PtRh 90:10/85% C + 15% de CeO ₂ , d) PtSn 50:50/C e e)PtSn 50:50/ 85% C + 15% CeO ₂ .	43
Figura 12: Difractogramas de raios-X do eletrocatalisador binário a) PtSn 50:50/C e dos eletrocatalisadores ternários PtSnRh b) 50:45:5/C, c) 60:30:10/C, d)70:20:10/C, e) 80:10:10/C e f) 90:5:5 + 85% de carbono e 15% CeO ₂ e para fins de comparação preparados pelo método de redução por álcool.	45
Figura 13: Difractogramas de raios-X dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh a) 30:50:20/C, b) 40:50:10/C, c) 50:25:25/C, d) 50:30:20/C e e) 50:40:10 + 85% de carbono e 15% CeO ₂ preparados pelo método de redução por álcool.	45
Figura 14: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador binário de PtSn 50:50/C.	47
Figura 15: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador binário de PtSn 50:50/ 85% de C + 15% CeO ₂ .	47
Figura 16: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:25:25/ 85% C + 15% CeO ₂ .	48
Figura 17: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:40:10/ 85% C + 15% CeO ₂ .	48
Figura 18: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO ₂ .	49

Figura 19: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários: PtSn 50:50/C, PtRh 50:50/C, PtRh 50:50 + 85% de carbono e 15% CeO₂, PtRh 90:10/C e PtRh 90:10 + 85% de carbono e 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 52

Figura 20: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ nas composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:05, 70:20:10 e 80:10:10, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 53

Figura 21: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:05:05, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 54

Figura 22: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários de PtRh de composição: 50:50 e 50:50 + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte, PtRh de composição 90:10 e 90:10 + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte e PtSn 50:50 preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 56

Figura 23: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ de composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:05, 70:20:10 e 80:10:10, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 58

Figura 24: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:05:05, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 59

Figura 25: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores binários de: PtRh 50:50/C, PtRh 50:50 + 85% de carbono e 15% CeO₂, PtRh 90:10/C, PtRh 90:10 + 85% de carbono e 15% CeO₂ e PtSn 50:50/C. 60

Figura 26: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10) + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte. 62

Figura 27: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5) + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte. 63

Figura 28: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários de PtRh (50:50 e 90:10)/C, PtRh (50:50 e 90:10 ambos com 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte), PtSn (50:50/C e 50:50 com 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh (30:50:20, 40:50:10, 50:25:25, 50:30:20, 50:40:10, 50:45:5, 60:30:10, 70:20:10, 80:10:10 e 90:5:5 todos com 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte), expressos de forma didática... 64

Figura 29: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores binários de PtSn de composição (50:50/C e 50:50 + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte) preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 65

Figura 30: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composição (50:25:25, 50:40:10 e 50:45:5) + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 67

Figura 31: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores binários de PtSn de composições 50:50/C e 50:50 + 85% de carbono e 15% CeO₂ como suporte. 68

Figura 32: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (50:45:5, 50:40:10 e 50:25:25) + 85% de carbono e 15% CeO₂ como suporte. 69

Figura 33: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a temperatura ambiente, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários de PtSn (50:50/C e 50:50 com 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte de composição atômica nominal (50:40:10, 50:25:25 e 50:45:5), expressos de forma didática. 70

Figura 34: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a 50°C, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários de PtSn (50:50/C e 50:50 com 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ como suporte de composição atômica nominal (50:40:10, 50:25:25 e 50:45:5), expressos de forma didática. 71

Figura 35: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores binários de PtSn/C E-TEK (para fins de comparação), PtSn (50:50/C e 50:50 + 85% de carbono e 15% CeO₂) e ternários de PtSnRh + 85% de carbono e 15% de CeO₂ de composições atômicas nominais (50:45:5 e 50:25:25) para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do etanol e 500 mL.min⁻¹ de O₂. 72

Figura 36: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% de C + 15% CeO₂. 74

Figura 37: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% de C + 15% CeO₂. 74

Figura 38: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% de C + 15% CeO₂. 75

Figura 39: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. 77

Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o

modo de redução do metal, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , contendo $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} 79

Figura 41: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L^{-1} de solução de etanol com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal..... 80

Figura 42: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , contendo $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} 81

Figura 43: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV por 30 minutos na presença de 1 mol.L^{-1} de solução de etanol com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 preparados pelo método de redução por álcool..... 82

Figura 44: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a temperatura ambiente, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, expressos de forma didática..... 83

Figura 45: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a 50°C , após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) + 85% de carbono e 15% CeO_2 , preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, expressos de forma didática. 84

Figura 46: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 , Rh(1) + Pt(2) + Sn(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2) +85% de carbono e 15% CeO_2 , preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min^{-1} do etanol e 500 mL.min^{-1} de O_2 85

Figura 47: Espectros de ATR-FTIR “in situ” coletados nos potenciais de 0,2 a 1,0 V (ERH) utilizando o eletrocatalisador PtSnRh (50:45:5/C + CeO_2) em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Backgrounds coletados em 0,05 V vs eletrodo de referência de hidrogênio (ERH). 87

Figura 48: Espectros de ATR-FTIR “in situ” coletados nos potenciais de 0,2 a 1,0 V (ERH) utilizando o eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5 + 85% de carbono e 15% CeO_2 em meio de HClO_4 $0,1 \text{ Mol. L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$. Linhas de base coletados em 0,05 V vs eletrodo de referência de hidrogênio (ERH)..... 88

Figura 49: Intensidade integrada das bandas por FTIR de CH_3CHO , CH_3COOH e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador de PtSnRh/C 50:45:05. 89

Figura 50: Intensidade integrada das bandas de CH_3CHO , CH_3COOH e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador de PtSnRh 50:45:5 +85% de carbono e 15% CeO_2 90

Figura 51: Raio de intensidade da banda de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CO}_2$ para os eletrocatalisadores PtSnRh/C 50:45:05 e PtSnRh/C 50:45:5 + 15% CeO_2 91

Figura 52: Raio de intensidade da banda de $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CO}_2$ para os eletrocatalisadores PtSnRh 50:45:5 85% /C e PtSnRh 50:45:5 + 85% C + 15% CeO_2 92

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação de diferentes sistemas de geração de energia.....	22
Tabela 2: Principais tipos de células a combustível.....	24
Tabela 3: Reações dos diferentes tipos de células a combustível.	25
Tabela 4: Eletrocatalisadores preparados pelo modo padrão de redução do metal.....	33
Tabela 5: Diâmetro médio das nanopartículas obtidas pela microscopia eletônica de transmissão (MET).....	48
Tabela 6: Resultado de potência máxima obtida em célula a combustível alimentadas diretamente por etanol	71
Tabela 7: Diâmetro médio das nanopartículas obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	74
Tabela 8: Resultado de potência máxima obtida em célula a combustível alimentadas diretamente por etanol	84

1. INTRODUÇÃO

A elevada emissão de poluentes oriundos da queima dos combustíveis fósseis tem contribuído para alterações climáticas no globo terrestre. Em decorrência destes fatos é interessante a procura por energias alternativas menos poluentes; dentre as quais podem-se destacar a tecnologia de células a combustível [1].

As células a combustível possuem valores de eficiência de conversão energética química/elétrica de até 65%, podendo chegar a 80% com o reaproveitamento do calor gerado[2], sendo que a sua eficiência teórica é dada pelo quociente entre a energia livre de Gibbs da reação (ΔG) pela entalpia da reação (ΔH), tal que $\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}$ eq. 1 [3]. Os motores de combustão que têm sua eficiência termodinâmica teórica máxima determinada pelo ciclo de Carnot mostram eficiências em torno de 50%, enquanto os motores de combustão interna, utilizados em automóveis, geralmente têm um aproveitamento em torno de 38% do potencial energético do combustível. Com isso as células a combustível vêm a suprir a necessidade de energias alternativas mais eficientes, com geração de apenas água e calor como produtos principais [4].

Dentre as principais aplicações de interesse das células a combustível, temos as de uso estacionário e de eletrotração [5]. Dentre seus diversos tipos, a mais promissora é a do tipo membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [4], que opera na faixa de temperatura de 60 a 80°C. Estas células são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo que produzem corrente contínua pela oxidação de um combustível gasoso (H_2). Na Figura 1 é apresentado o desenho de uma célula a combustível do tipo PEM com as respectivas reações anódicas e catódicas.

Em sua configuração básica, a célula a combustível do tipo PEM é composta por dois eletrodos separados por um eletrólito, sendo este a membrana de Nafion. No ânodo ocorre a oxidação do combustível utilizado (H_2 , CH_3OH , CH_3CH_2OH ou outros combustíveis) e a formação de prótons, que são transportados através do eletrólito (ocorrendo condução protônica); enquanto no cátodo, acontece a reação de redução do O_2 , com a formação de água e, para completar o processo, há circulação dos elétrons pelo circuito externo. Tanto a reação anódica quanto a reação catódica são heterogêneas requerendo materiais eletródicos de elevada atividade eletrocatalítica, e, neste caso, utilizam platina como eletrocatalisador [2,4,5,6,7].

Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [6].

A seguir são apresentadas as reações que ocorrem na região catódica e anódica em uma célula a combustível do tipo PEM utilizando H_2 como combustível [8,9].

Região Anódica	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (eq.2)
Região Catódica	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (eq.3)
Reação Global	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (eq.4)

O uso de hidrogênio (H_2) como combustível nas células do tipo PEM geram dificuldades práticas relacionadas à sua produção, armazenamento, transporte e distribuição, o que dificulta o seu uso direto. Outro problema está relacionado ao processo de reforma de hidrocarbonetos. Neste processo é gerado o CO, o qual pode se adsorver sobre os sítios de Pt levando a desativação deste eletrocatalisador [10].

Assim, nos últimos anos, as células que utilizam alcoóis diretamente como combustíveis (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*) vêm despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [11]. Como alternativa ao H_2 podemos citar a oxidação

eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, como os alcoóis em geral, tais como o metanol (CH_3OH) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

O CH_3OH é oriundo de fontes renováveis ou não [12], sendo o álcool mais estudado devido à sua cinética de reação ser favorável quando comparado a outros alcoóis, além de ser constituído por um único átomo de carbono apresentando uma estrutura molecular mais simples. Entretanto, a reação é lenta quando comparada a cinética de oxidação eletroquímica do H_2 em decorrência da formação de intermediários fortemente adsorvidos.

Nos estudos para oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido, a platina tem sido empregada como eletrocatalisador. No entanto, a platina sozinha não é um eletrocatalisador eficiente para a reação. Por isso, nos últimos anos têm sido utilizados eletrocatalisadores de PtRu/C, que apresentam elevada atividade catalítica em relação aos sistemas Pt/C [13]. Este fato pode ser explicado por dois modelos denominados mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico.

Na oxidação eletroquímica do metanol é observada a formação de intermediários fortemente adsorvidos nos sítios de platina, como o CO_{ads} [14]. O CO ocasiona o “envenenamento” (desativação parcial) deste eletrocatalisador, consequentemente levando a um potencial de operação da célula menor ao esperado [15]. Outra desvantagem do CH_3OH está relacionada à sua elevada toxicidade em relação a outros combustíveis líquidos dentre eles o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [16,17,18] além do Brasil não ser autossuficiente na produção de metanol.

No mecanismo bifuncional o Ru ligado à Pt forma espécies oxigenadas superficiais em baixos potenciais, facilitando a oxidação dos intermediários adsorvidos à Pt. Já o efeito eletrônico ocorre pela modificação da estrutura eletrônica da Pt pela presença do Ru, consequentemente contribuindo para uma diminuição na força de adsorção de CO sobre a Pt [19].

Desde a criação do Pró-Álcool em 1975 [20,21] no Brasil, o etanol vem sendo considerado o principal biocombustível, obtido pela fermentação da biomassa, utilizado em substituição aos combustíveis fósseis. Este álcool tem grande importância para os estudos em células a combustível do ponto de vista mundial, pois além de apresentar menor toxicidade em relação ao CH_3OH , é produzido em larga escala, possuindo uma alta densidade de energia que corresponde a 12 elétrons por molécula na sua oxidação eletroquímica total [11].

Na Figura 2 é apresentada a densidade de energia por massa dos principais combustíveis utilizados nos estudos em células a combustível em relação à gasolina.

Figura 2: Densidade energética dos principais combustíveis líquidos utilizados nos estudos em células a combustível, metanol e etanol, em relação à gasolina [11,22].

Nos estudos em células a combustível de baixa temperatura (PEM), o etanol apresenta como principal dificuldade em sua oxidação eletroquímica, a quebra da ligação C-C [22-32]. A reação de oxidação deste álcool leva à geração de intermediários e produtos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético (CH₃COOH) [22,25, 30,31]. Uma vez que se consiga a quebra da ligação C-C, o etanol torna-se um combustível promissor para ser aplicado diretamente em células do tipo PEM [33]. Em decorrência destes fatos, novos eletrocatalisadores ou novos métodos de preparação de eletrocatalisadores têm sido os temas mais estudados para a oxidação eletroquímica do etanol.

Os eletrocatalisadores de PtSn/C têm apresentado maior atividade em relação ao eletrocatalisador de PtRu/C na oxidação eletroquímica do etanol e seu desempenho depende em grande parte do seu procedimento de preparação e razão atômica dos metais em sua composição [28]; sendo que a composição de Sn ideal encontrada, segundo alguns trabalhos na literatura, é na faixa de 10 a 20% de razão atômica, pois nestas condições há um aumento da atividade do eletrodo com a diminuição dos intermediários de CO oriundos

da quimissorção dissociativa do etanol [33]. Porém, o eletrocatalisador de PtSn/C gera intermediários do tipo; CH_3CHO e CH_3COOH resultante da oxidação incompleta do etanol [19]. Estas informações mostraram a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários e ternários para a oxidação eletroquímica do etanol.

No entanto, muitos estudos presentes na literatura são contraditórios [34,35], pois envolvem diferentes métodos de preparação de eletrocatalisadores o que dificulta uma comparação direta destes resultados. Mais recentemente tem sido relatado que eletrocatalisadores de PtSn (50:50)/C são mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol mostrando que o desempenho destes eletrocatalisadores é bastante dependente do método utilizado.

Nart e colaboradores [36] estudaram a oxidação eletroquímica de etanol sobre eletrodos de Pt, Rh e PtRh preparados por eletrodeposição utilizando as técnicas de espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) [37-49] e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) [50-56]. Os produtos detectados na oxidação eletroquímica do etanol foram CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH [14]. Dentre os eletrocatalisadores estudados o de Rh foi o que apresentou menor atividade. Os eletrocatalisadores de Pt e PtRh 90:10, com uma razão atômica de Pt:Rh de 90:10, apresentaram valores de corrente similares, porém, o rendimento em CO_2 para o eletrodo PtRh 90:10 foi superior que o de Pt pura. O aumento na quantidade de ródio presente no eletrocatalisador levou a um aumento na razão de CO_2 sobre CH_3CHO , porém os valores obtidos de corrente (para os eletrocatalisadores de PtRh com razão atômica de Rh maior que 10%) apresentaram desempenhos inferiores a platina pura. Assim, o aumento da seletividade para a formação de CO_2 sobre CH_3CHO mostrou que os eletrocatalisadores PtRh são promissores para a oxidação eletroquímica do etanol, se um terceiro elemento for adicionado a esta liga [57].

Dias e colaboradores [58] sintetizaram os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C pelo método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores PtRh/C apresentaram valores de corrente apreciáveis somente em potenciais acima de 0,6 V, os quais não são de interesse para aplicações em células a combustível. O eletrocatalisador PtSnRh/C com razão atômica Pt:Sn:Rh 50:40:10 apresentou valores de corrente próximos ao do eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 50:50 na faixa de potencial de interesse para a oxidação de etanol em células a combustível do tipo PEM. Os autores concluíram que os seus resultados estavam em acordo ao de Nart e colaboradores [36], ou seja, menores teores de ródio na composição de eletrocatalisadores ternários resultam em

materiais mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol. No entanto estes eletrocatalisadores deveriam ser aplicados em condições reais de operação, ou seja, em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol para confirmar o desempenho observado nos estudos eletroquímicos. Um estudo referente à interpretação do possível mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol seria de extrema importância para entender o desempenho destes eletrocatalisadores.

Kowal e colaboradores [58] sintetizaram o eletrocatalisador de $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ por deposição de Pt e Rh sobre nanopartículas de SnO_2 e suporte de carbono. Nos estudos realizados com $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$, foi observado uma maior formação de CO_2 a baixos potenciais, atestando que há a quebra da ligação C-C em determinada extensão para os estudos realizados a temperatura ambiente em meio ácido. É importante destacar que eletrocatalisadores apresentavam características semelhantes aos eletrocatalisadores PtSnRh/C preparado por Dias [57] utilizando o método da redução por álcool.

Oliveira Neto e colaboradores sintetizaram e caracterizaram eletroquimicamente os eletrocatalisadores PtRh/C (razões atômicas de Pt:Rh 50:50 e 90:10), PtSn/C (razão atômica Pt:Sn 50:50) e PtSnRh/C (razão atômica Pt:Sn:Rh de 50:40:10) preparados pelo método da redução por álcool [59], onde os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores de PtSnRh/C e PtSn/C tiveram desempenho similares para a oxidação de etanol em temperatura ambiente, enquanto a atividade dos eletrocatalisadores de PtRh/C se mostraram inferiores.

A temperatura de 100°C em uma célula unitária, o eletrocatalisador de PtSnRh/C mostrou desempenho superior comparado aos eletrocatalisadores de PtSn/C e PtRh/C . O melhor desempenho apresentado pelo eletrocatalisador PtSnRh/C pode ser explicado pelo fato de que o Sn poderia estar atuando pelo mecanismo bifuncional considerando a presença da fase SnO_2 (fornecendo espécies oxigenadas), enquanto o Rh formaria uma liga com a Pt (mecanismo eletrônico), com isto o melhor desempenho poderia ser explicado por uma melhor sinergia entre os três constituintes presentes neste eletrocatalisador.

Em outra rota, Oliveira Neto e colaboradores [60] mostraram que os eletrocatalisadores $\text{PtSn}/\text{C} + \text{CeO}_2$, cujos produtos principais formados pela oxidação incompleta do etanol o CH_3COOH e o CO_2 , mostraram maior atividade para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos sistemas PtSn/C , para este eletrocatalisador os produtos principais formados pela oxidação incompleta do etanol foram o CH_3COOH e o

CH_3CHO . Portanto, o melhor desempenho de $\text{PtSn/C} + \text{CeO}_2$, pode estar associado à formação de CH_3COOH e CO_2 como produtos principais.

Na Figura 3 é apresentado o esquema da oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C .

Figura 3: Esquema da oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C [61].

Sobre o eletrocatalisador PtSn/C a molécula de etanol é inicialmente adsorvida sobre a superfície de Pt (etapa 1), seguida por duas rotas mecanísticas possíveis. Portanto, a quebra da ligação -C-H e o rearranjo molecular simultâneo ocorre formando (CH_3CHO) (etapa 2a). O CH_3CHO adsorvido pode ser oxidado a CH_3COOH (etapa 3). Esta etapa ocorre através do mecanismo bifuncional onde o SnO_2 fornece espécies oxigenadas oxidando CH_3CHO a CH_3COOH . Sobre o eletrocatalisador de $\text{PtSn/CeO}_2\text{-C}$ há a formação de CH_3COOH que pode ser explicada pela mesma rota (etapas 1, 2a e 3); no entanto, logo que o CH_3CHO é formado ele é rapidamente transformado em CH_3COOH . Neste caso, o mecanismo bifuncional é favorecido pelo efeito sinérgico do SnO_2 e CeO_2 , sendo que o CeO_2 é conhecido em catálise heterogênea como uma boa fonte de espécies oxigenadas [60,61]. A formação de CO_2 também pode ser explicada pela quebra da ligação C-C da molécula de CH_3CHO adsorvida (etapa 4) tão logo ela seja formada, levando a geração de duas espécies intermediárias adsorvidas, CO e um fragmento de CH_x que são, em sua maioria, oxidados a CO_2 (etapa 5). A formação do CO_2 como produto pode também ocorrer pela quebra da ligação C-C do etanol adsorvido (etapas 1, 2b e 5).

De acordo com as informações relatadas anteriormente, seria de extrema importância a preparação e caracterização de novos eletrocatalisadores, tomando como base o sistema $\text{PtSnRh/C} + \text{CeO}_2$ para o estudo da oxidação eletroquímica do etanol. É importante salientar que esta formulação ainda não foi relatada na literatura atestando a importância do estudo aqui proposto. Também é de interesse obter informações com respeito ao mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol no intuito de avaliar os

intermediários gerados e também atestar a eficiência desta formulação para a quebra da ligação C-C.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho visa estudar o desempenho dos eletrocatalisadores ternários PtSnRh/85% C + 15% CeO₂, preparados em diversas composições atômicas nominais, para a oxidação eletroquímica de etanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Célula a Combustível

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi o químico alemão Christian Friedrich Schönbein que em 1838 conduziu a primeira pesquisa científica sobre células a combustível, porém; foi Sir William Robert Grove, quem introduziu o conceito de célula a combustível a hidrogênio como sistema de conversão de energia [62].

Na época, as fontes primárias de energia eram abundantes, irrestritas e baratas; portanto, não havia incentivo para um desenvolvimento significativo das células a combustível. O uso indiscriminado da eletricidade associado a uma possível escassez dos combustíveis fósseis tornaram as células a combustível extremamente interessantes, pois são dispositivos de conversão de energia limpas e eficientes, reduzindo assim as emissões de poluentes na atmosfera, apresentando alta eficiência em relação aos motores de combustão interna.

Células a Combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química contida nas ligações químicas de um combustível diretamente em energia elétrica e térmica [63], sem as limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot inerente às máquinas térmicas.

A Tabela 1 mostra a comparação de eficiência de diferentes sistemas de geração de energia.

Tabela 1: Comparação de diferentes sistemas de geração de energia [63].

	Motor à diesel	Gerador de turbina	Fotovoltaicas	Gerador de turbina eólica	Células a Combustível
Faixa de Capacidade	500 kW a 5 MW	500 kW a 25 MW	1 kW a 1 MW	10 kW a 1 MW	200 kW a 2 MW
Eficiência	35%	29-42%	6-19%	25%	40-60%
Capital de Custo (\$/kW)	200-350	450-870	6600	1000	1500-3000

Observa-se na Tabela 1 que a eficiência energética das células a combustível é sempre superior quando comparada aos demais sistemas de geração de energia, além do que, a tecnologia de células a combustível apresenta mais vantagens, pois não há

praticamente nenhuma emissão de poluentes, são atrativas como fontes de energia para dispositivos portáteis (notebooks, celulares, dentre outros), veículos automotivos em geral (ônibus, automóveis, motocicletas, dentre outros), e geradores de energia estacionários (fábricas, residências) [2].

O princípio das células a combustível é o mesmo das baterias eletroquímicas. A diferença é que, no caso das baterias, a energia é estocada em substâncias químicas contidas dentro das baterias. Uma vez convertida esta energia química em energia elétrica, as baterias devem ser descartadas ou recarregadas. Na célula a combustível, a energia química é fornecida pelo combustível (H_2 , metanol, etanol, dentre outros.) e pelo oxidante que está fora da célula, onde ocorrem as reações. Na medida em que seja fornecido combustível e oxidante, a célula a combustível fornece energia elétrica.

Na Tabela 2 são apresentados os principais tipos de células a combustível com suas aplicações, vantagens e desvantagens.

Considerando as aplicações portáteis, pode-se dizer que as células a combustível apresentam maior potência e durabilidade do que as baterias, sendo usadas quando há quedas de energia elétrica e pelos soldados durante os períodos de manobras militares e em casos de guerra.

As células a combustível utilizadas nas aplicações estacionárias também têm sua maior contribuição do ponto de vista ambiental, pois sendo aplicadas em aterros, há a redução dos gases estufa (metano) com geração de energia elétrica.

Quanto à utilização das células a combustível na produção de veículos, atualmente há diversos carros e ônibus que já estão em uso, devido às etapas realizadas previamente de pesquisa, desenvolvimento e teste de operação [62].

Tabela 2: Principais tipos de células a combustível [2,5,62,63,64].

<i>Tipo</i>	<i>Eletrólito (espécie transportada)</i>	<i>Faixa de Temperatura (°C)</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>	<i>Aplicações</i>
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	Alta eficiência (83% teórica)	Sensível a CO ₂ . Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	Espaçonaves. Aplicações militares.
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 – 90	Alta densidade de potência e eficiência. Operação flexível. Mobilidade.	Custo da membrana e do eletrocatalisador. Contaminação do eletrocatalisador com intermediários.	Setor Automotivo. Espaçonaves. Unidades estacionárias.
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo. Sensibilidade a CO. Eficiência limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW). Cogeração eletricidade/calor.
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	Tolerância a CO e CO ₂ . Eletrodos a base de Ni.	Problemas de materiais. Necessidade da reciclagem de CO ₂ . Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW. Cogeração eletricidade/calor.
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	Alta eficiência (cinética favorável). A reforma do combustível pode ser feita na célula.	Problemas de materiais. Expansão térmica. Necessidade de pré-reforma.	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW. Cogeração eletricidade/calor.

Na Tabela 3 são apresentadas as principais reações dos diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 3: Reações dos diferentes tipos de células a combustível.

<i>Tipo de Célula</i>	<i>Reações</i>
Ácido fosfórico (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (eq.5)
Alcalina (AFC)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ (eq.6)
Eletrólito polimérico (PEFC)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (eq.7)
	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (eq.8)
Óxido Sólido (SOFC)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ (eq.9)
	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ (eq.10)
Carbonato fundido (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ (eq.11)
	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (eq.12)

A seguir, há a descrição da célula a combustível do tipo PEM que tem relevância para o estudo.

3.1.1. Célula a Combustível de Membrana Polimérica (PEMFC)

As células a combustível do tipo PEM são células de baixa temperatura de operação que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, apresentam baixa emissão de poluentes e de têm elevadas densidades de corrente sendo consideradas bastante promissoras, sendo que o hidrogênio com elevado grau de pureza é o combustível utilizado neste tipo de célula, podendo-se fazer uso de combustíveis líquidos como etanol, desde que este seja previamente convertido em hidrogênio.

Estas células são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais, sendo desenvolvidas para propulsão de veículos automotores como automóveis, ônibus, espaçonaves e unidades estacionárias de pequeno e médio portes. Porém, o fator determinante para a sua entrada no mercado é, ainda, o seu custo.

O desempenho das células do tipo PEM se deve em parte pela utilização da membrana de Nafion, sendo mais resistente quimicamente em atmosfera redutora e oxidante a $\sim 80^\circ\text{C}$, isolante eletrônica e condutora iônica quando hidratada. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolietileno, onde, em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado [4,65].

A estrutura molecular da membrana Nafion é representada por:

Figura 4: Estrutura da Membrana Nafion [2].

Onde, $n = 5$ a 13 ; x é aproximadamente 1000 e m é aproximadamente 1 . As pontas das cadeias, onde se encontra o grupo sulfônico, formam uma espécie de bolha na estrutura, que se incha em contato com a água ou vapor d'água. Estas bolhas, que são interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana sob o efeito de um campo elétrico. Esta estrutura consiste, entretanto, em um filme relativamente rígido e estável mecanicamente [65].

Os eletrodos, das células PEM são geralmente formados por uma tinta (camada catalítica) contendo o eletrocatalisador de Pt/C (nanopartículas de platina suportadas em carbono) misturada com uma solução do ionômero Nafion o que ocasiona uma alta solubilidade para os prótons como também para o oxigênio, aplicada sobre uma camada difusora constituída de tecido de carbono e politetrafluoroetileno. A configuração é a mesma para o cátodo e o ânodo, mudando somente o conteúdo de Pt, que é maior no cátodo.

Por causa do elevado custo do eletrocatalisador de Pt, têm sido feitos esforços para sintetizar catalisadores com o tamanho de partícula otimizados na faixa de 3 a 5 nm, ligado geralmente com metais de transição, com a formação de ligas, tendo como exemplos o PtRu e PtRh, minimizando assim o uso de Pt na camada catalítica.

3.2. Eletrocatalisadores para oxidação de etanol em meio ácido

A literatura expressa diversos tipos de eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica do etanol devido à grande importância do desenvolvimento destes, para se obter um maior desempenho e atividade nas células do tipo PEM, sem a possível formação de intermediários adsorvidos no eletrodo.

Condições gerais estabelecidas como controle e distribuição do tamanho de partícula, otimização da composição nominal, o grau de liga, a composição da superfície e o conteúdo de óxidos destes eletrocatalisadores, assim como também os métodos de

preparação influenciam nas características químicas e físicas destes materiais e fazem parte dos requisitos básicos para se atingir maiores atividades eletroquímicas.

Inúmeros estudos para a oxidação eletroquímica do etanol têm sido desenvolvidos na identificação dos intermediários adsorvidos no eletrodo de Pt e o esclarecimento do mecanismo de reação pela interpretação de várias técnicas de caracterização, como a espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS), FTIR *in situ* e espectroscopia de massa de dessorção térmica eletroquímica (ECT-DMS).

Baseado em trabalhos da literatura [67,68], o mecanismo da oxidação do etanol em meio ácido pode ser descrito no seguinte esquema de reações paralelas:

A formação de CO_2 pela oxidação de dois intermediários $\text{C}_{1\text{ads}}$ e $\text{C}_{2\text{ads}}$, os quais representam fragmentos com um ou dois átomos de carbono, tem sido relatada a formação nestes estudos.

A fragmentação do etanol sobre a superfície do eletrocatalisador gera adsorbatos estáveis que são temas de inúmeros estudos usando as técnicas de caracterização físico-química de FTIR *in-situ* e (DEMS). Os adsorbatos formados identificados são $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(=\text{COHCH}_3)$, $-\text{COCH}_3$, além de CO sobre a superfície do eletrodo de Pt. Isto sugere que o CO_2 é formado por intermediários fortemente adsorvidos ao eletrodo, enquanto os produtos da oxidação parcial, como CH_3CHO e CH_3COOH , são intermediários fracamente adsorvidos ao eletrodo [68].

A influência do potencial do eletrodo, a estrutura da superfície do eletrocatalisador, o tamanho otimizado da nanopartícula e a concentração do etanol sobre o mecanismo de reação de oxidação eletroquímica do etanol, tem sido tema de inúmeros estudos. Baixas concentrações de etanol favorecem a produção de CH_3COOH e CO_2 devido à limitação dos sítios ativos para adsorção da água, na qual o oxigênio providencia espécies para o processo de oxidação eletroquímica via o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, enquanto altas concentrações favorecem a formação de CH_3CHO .

A adição de um segundo elemento a Pt tem sido proposto para acelerar a oxidação do adsorbato de CO, ou para aumentar a ativação da ligação C-C, como no caso do eletrocatalisador de PtRh.

O eletrocatalisador de PtRh aumenta a eficiência da oxidação eletroquímica de etanol a CO₂, pois o Rh modifica as propriedades eletrônicas da Pt de tal modo que a interação Pt-adsorbato se torna enfraquecida. No entanto, sua maior eficiência (seletividade) não vai de acordo com o desempenho em termos de corrente. A diminuição de corrente para a oxidação eletroquímica de etanol pode ser causada pela diminuição do conteúdo de Pt no eletrocatalisador bimetalico ou por alguma segregação do Rh sobre a superfície da nanopartícula. A adição de um terceiro elemento ao eletrocatalisador de PtRh pode favorecer as reações de dehidrogenação do etanol e também levar a oxidação dos adsorbatos ou intermediários da reação da oxidação eletroquímica do etanol a CO₂.

3.3. Métodos de Preparação de Eletrocatalisadores

Dentre os diversos métodos de preparação de eletrocatalisadores relatados na literatura [10], há variação de: tamanho das nanopartículas, formação de ligas, propriedades catalíticas cujas modificações da estrutura do eletrocatalisador podem levar a um aumento das reações catalíticas e, conseqüentemente, maior atividade ou seletividade, dispersão das nanopartículas no suporte e composição da superfície nas nanopartículas (natureza das espécies ativas). Geralmente, não há um único método preferencial utilizado, pois tudo dependerá das aplicações destes eletrocatalisadores e da instrumentação e recursos disponíveis [69]. Abaixo são descritos os principais métodos relatados na literatura bem como os mais utilizados em pesquisas nacionais.

3.3.1. Método do Ácido Fórmico

O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Inicialmente, este método foi desenvolvido com a finalidade de se preparar eletrocatalisadores de Pt/C para estudos em células a combustível do tipo PEM. Os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo.

A metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan

XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80°C . Uma solução contendo o sal de platina e ao cocatalisador é adicionada em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. O eletrocatalisador é filtrado, seco e triturado.

Como exemplo de catálise na literatura [70] temos o eletrocatalisador de PtSn/C na razão atômica de 75:25 que foi preparado pela redução dos metais de Pt e Sn com ácido fórmico e tratado termicamente a 200°C e 500°C .

3.3.2.Método de Bönnemann

O método de Bönnemann, também conhecido como método coloidal, pode ser utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Esta metodologia pode ser aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (ou óxidos de metais), em particular, Sn, V, W, Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni.

3.3.3.Método da Deposição Espontânea

O método da deposição espontânea consiste na deposição espontânea de platina sobre as nanopartículas de um metal como Ru suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo. Inicialmente, as nanopartículas de rutênio suportadas no carbono Vulcan XC-72 são tratadas em atmosfera de hidrogênio a 300°C por 2h. Posteriormente, são esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons PtCl_6^{2-} . O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Dessa forma ocorre a formação de depósitos de platina desde frações de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo. Em relação ao mecanismo da deposição espontânea de um metal nobre sobre outro metal ainda não existe consenso. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície.

3.3.4.Método da redução por álcool

O método da redução por álcool consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes [10,71,72].

Este método apresenta as seguintes vantagens: i) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas, ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos, iii) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e iv) as dispersões obtidas são bastante estáveis.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores com 20% em massa de metais foram preparados utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 (85%) + CeO_2 (15%) (Aldrich) como suporte. Os sais metálicos na proporção desejada e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução etileno glicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas. Ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água em excesso e seco em estufa a 70°C por 2 horas. O esquema da síntese de eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN-CNEN/SP está representado na Figura 5.

Na segunda etapa do trabalho foram preparados três eletrocatalisadores denominados (1)Pt(2)SnRh/85% C + 15% CeO_2 , (1)Sn(2)PtRh/ 85% C + 15% CeO_2 e (1)Rh(2)PtSn/ 85% C + 15% CeO_2 onde as sínteses foram realizadas em duas etapas, ou seja, no caso de Pt+SnRh/85% C + 15% CeO_2 a platina foi reduzida primeiramente e após 60 minutos foram adicionados o SnRh à Pt e a reação de fluxo se processou por mais duas horas. Para os outros eletrocatalisadores foi seguido o mesmo procedimento, no entanto a diferença está na ordem de adição dos metais.

Figura 5: Diagrama de Blocos do Processo de síntese via Redução por Álcool.

Na Tabela 4 são apresentados os eletrocatalisadores preparados pelo modo padrão de redução do metal.

Tabela 4: Eletrocatalisadores preparados pelo modo padrão de redução do metal

PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂	PtRh/C	PtRh/ 85% C + 15% CeO₂	PtSn/C	PtSn/ 85% C + 15% CeO₂
50:45:5	50:50	50:50	50:50	50:50
50:25:25	90:10	90:10		
50:40:10				
40:50:10				
70:20:10				
30:50:20				
50:30:20				
60:30:10				
80:10:10				
90:5:5				

4.2. Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram caracterizados por métodos físico-químicos utilizando DRX, MET e FTIR. Os resultados eletroquímicos apresentados foram obtidos por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de camada fina porosa.

4.2.1 Difração de Raios-X

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos eletrocatalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do eletrocatalisador por meio da equação de Scherrer [73,74,75].

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \text{ (eq.15)}$$

onde d é o diâmetro das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos. Neste trabalho, foi utilizado o valor de $K = 0,9$, admitindo-se cristalitos esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura [76] o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura da meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e θ ângulo de Bragg, em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220) [77].

O valor médio do diâmetro dos cristalitos do eletrocatalisador é determinado pela equação de Scherrer (Equação 15), considerando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 68° e 82° não há interferência do carbono [28].

As medidas de difração de raios X foram obtidas utilizando-se um difratômetro de raios X, da Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para os experimentos realizados neste trabalho, uma pequena quantidade do eletrocatalisador foi compactada em um suporte de vidro, este foi posteriormente colocado na câmara do difratômetro de raios X, para a obtenção dos resultados de difração de raios X.

Os parâmetros de rede para os eletrocatalisadores podem ser calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), a partir da equação 16 [78-80].

$$(3) \ a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \text{ (eq.16)}$$

A limitação da técnica de DRX na caracterização físico-química dos eletrocatalisadores para PEMFC consiste no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula, de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além do que, somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma de raios X. O parâmetro de rede da fase cúbica de face centrada (cfc) da platina pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular $2\theta_{\text{max}}$ na reflexão (220) dos difratogramas [81].

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada neste trabalho com o propósito de fornecer informações sobre a morfologia, o diâmetro médio e a distribuição do tamanho das nanopartículas no suporte [82-87], tendo em vista que um eletrocatalisador que apresenta uma maior dispersão, assim como tamanhos otimizados de 2 a 5 nm têm um maior desempenho eletrocatalítico. Da Figura 14 a Figura 18 e da Figura 36 a Figura 38, os pontos escuros menores no suporte caracterizam nanopartículas isoladas, assim como os pontos escuros maiores são aglomerados de nanopartículas, já a região clara nas imagens caracterizam o suporte de carbono Vulcan XC-72.

O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise foi preparada uma suspensão de cada eletrocatalisador em álcool isopropílico, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente uma alíquota da amostra foi depositada sobre a grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Estas grades de cobre foram colocadas nos porta-amostras para serem visualizadas no microscópio eletrônico de transmissão. Em média, foram feitas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de nanopartículas. Foram selecionadas as melhores micrografias, sendo medidas digitalmente cerca de 150 nanopartículas com o uso do software Lince[®] (Linear Intercept) para cada amostra a fim de se construir os histogramas e de se realizar o cálculo do tamanho médio de nanopartícula. Fez-se uso do software Origin[®] para construção dos histogramas [88].

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que visa neste trabalho identificar os produtos formados na oxidação eletroquímica do etanol nos diferentes eletrocatalisadores propostos para estudo, visto que este método pode identificar diretamente muitos grupos funcionais [55,89].

Para este trabalho, os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660ir com detector MCT e acessório de refletância atenuada (ATR PIKE MIRACLE), a temperatura ambiente em meio de HClO_4 0,1 mol.L⁻¹ na presença de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1,0 mol.L⁻¹. Para os estudos de caracterização relatados neste trabalho foi desenvolvida uma célula eletroquímica de politetrafluoroetileno (PTFE) a qual foi adaptada sobre o acessório de refletância total

atenuada (ATR), onde a mesma está representada na Figura 6. Os potenciais foram aplicados por um potenciostato Autolab PGSTAT 302N.

Figura 6: Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR in situ [90].

O eletrodo de trabalho para esses experimentos foi preparado com 8 mg de electrocatalisador em 1 mL de água e agitado em banho ultrassônico por 5 minutos. Após essa primeira homogeneização, foi acrescentada 20 μL de uma solução de Nafion[®] (5%) e novamente homogeneizada por mais 15 minutos em banho de ultrassom. Dessa tinta uma alíquota de 5 μL foi pipetada sobre o suporte de carbono vítreo. Posteriormente, o suporte foi levado a estufa e o depósito foi seco a 60°C por 20 minutos e no término do procedimento foi hidratado por 5 minutos em uma solução de HClO_4 0,1 mol.L^{-1} + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1,0 mol.L^{-1} .

Os espectros de infravermelho foram coletados com a razão $R:R_0$, onde R representa o espectro a um dado potencial e R_0 o espectro coletado a 0,05 V. Os espectros foram coletados a cada 100 mV a partir de 200 mV com 128 interferogramas por espectro entre 2500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3. Caracterização Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos a temperatura ambiente, utilizou-se o potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil) acoplado a um microcomputador do tipo IBM-PC com software da própria Microquímica. Para todos os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos os resultados de corrente foram normalizados por grama de platina [91,92]. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento e três eletrodos. Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 saturada com nitrogênio, como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e como contra-eletrodo foi utilizada uma placa de platina, de área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina. Já o eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de camada fina porosa, o qual foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultrassom por 10 minutos sobre agitação. Após este período a mistura foi filtrada e esta, ainda úmida, retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo de trabalho ($0,30 \text{ mm}$ de profundidade e $0,40 \text{ cm}^2$ de área), sob leve pressão com uma força proporcional em toda sua superfície, procurando deixá-la o mais homogênea possível. Este procedimento foi feito até se secar o eletrodo, adicionando um pouco de água destilada em sua superfície movimentando-o para se verificar se a água ficou retida. A partir deste momento levou-se o eletrodo de trabalho em solução eletrolítica para a realização da técnica eletroquímica, representado pela Figura 7, Figura 8 e Figura 9.

Figura 7: Eletrocatalisador sobre o papel de filtro.

Figura 8: Eletrodo preparado pelo método de camada fina porosa, inserido sobre a cavidade do eletrodo de trabalho.

Figura 9: Sistema eletroquímico a temperatura ambiente utilizado neste trabalho.

4.3.1. Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica a temperatura ambiente e a 50°C para este trabalho foram realizados na presença de eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1,0 mol.L⁻¹. Para estabilização dos electrocatalisadores foram realizados 40 ciclos, sendo 20 ciclos a 50 mV.s⁻¹ e 20 ciclos a 20 mV.s⁻¹. Após a estabilização, os voltamogramas finais foram registrados de 0,05 à 0,8V (vs ERH) após 3 ciclos a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹. As curvas apresentadas neste trabalho

são resultados da média de 3 a 5 experimentos para cada eletrodo de trabalho preparado pelo método da camada fina porosa.

4.3.2. Cronoamperometria

Com esta técnica [93-96] observa-se a estabilidade da corrente em função do tempo durante o processo reacional. Os experimentos cronoamperométricos a temperatura ambiente e a 50°C foram realizados na presença do eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ mais $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 mol.L⁻¹. Para a análise dos dados o potencial foi fixado em 500 mV (vs ERH) durante 1800 s. As curvas cronoamperométricas apresentadas neste trabalho foram o resultado da média de 3 a 5 experimentos realizados para cada eletrocatalisador estudado.

Esta técnica apresenta maior problema operacional quando realizada a temperatura de 50°C, pois há maior formação de bolha, possivelmente devido a maiores valores de corrente e estufamento no eletrodo de trabalho, podendo haver o descolamento do eletrodo de camada fina porosa e dificuldade da estabilização da temperatura adequada tanto no eletrodo quanto no eletrólito, devido possivelmente às limitações de isolamento da temperatura na célula eletroquímica e evaporação do eletrólito.

4.4. Testes em Célula a Combustível

Para os testes em célula unitária foram utilizados eletrólitos comerciais, membranas de Nafion. Os eletrocatalisadores estudados que apresentaram maior desempenho eletrocatalítico e os comerciais usados na confecção dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a montagem dos conjuntos eletrodos membrana MEA.

4.4.1. Tratamento da Membrana Nafion

Para os estudos em célula a combustível foi utilizada a membrana Nafion 117 (DuPont™) como eletrólito. Antes de cada experimento, as membranas foram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm e pré-tratadas quimicamente com solução H_2O_2 3% e com H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ a 80°C a fim de se remover eventuais impurezas orgânicas e minerais. Entre um tratamento e outro as membranas foram imersas em H_2O destilada a 80°C.

A duração de cada etapa de tratamento foi de uma hora. Este procedimento foi realizado três vezes.

4.4.2.Preparação dos eletrodos

A camada difusora empregada na confecção de todos os MEAs foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) fornecido pela Electrochem Inc.

4.4.3.Procedimento do preparo das camadas catalíticas

A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621) com $1 \text{ mg de Pt.cm}^{-2}$ e 30% de Nafion[®] (dispersão de 5% LA01-001 da DuPontTM). Foi utilizado 1 mgPt.cm^{-2} dos eletrocatalisadores que apresentaram melhor desempenho eletroquímico de acordo com as curvas cronoamperométricas, sendo o de PtSnRh de composições 50:45:5 obtido pelo método padrão de redução por álcool modificando-se a ordem de redução dos metais/C, e de 50:25:25, ambos com 15% de CeO_2 + 85% de Carbon Vulcan XC-72 como suporte, PtSn 50:50/ 85% C + 15% CeO_2 e PtSn/C E-TEK utilizados para fins de comparação de desempenho eletrocatalítico em célula a combustível mais 30% de Nafion (dispersão de LA01-001 5% da DuPontTM) para a preparação da camada catalítica do ânodo.

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura dos eletrodos, estes foram colocados na estufa a 75°C por 2 horas para secagem. Em seguida, para a formação do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados juntos com a membrana Nafion, a 125°C por 2 minutos, a uma pressão de 225 kgf.cm^{-2} .

4.4.4.Curvas de Polarização e Operação da Célula a Combustível

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente.

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária da empresa ElectroChem com placas de grafite de 5 cm^2 de área geométrica ativa, para distribuição de combustível do tipo serpentina, com o oxigênio umidificado como descrito na etapa do procedimento de operação da célula. Foram realizados experimentos com pressões no catodo, de 1 e 2 bar, enquanto que o ânodo foi mantido à pressão atmosférica.

A temperatura da célula também foi ajustada para 100°C , sendo que o ânodo foi alimentado com etanol, na concentração de 2 mol.L^{-1} com um fluxo de

aproximadamente $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado, com carga dinâmica e multímetros da empresa Electrocell, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s.

A bancada de teste das células unitárias do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP está presente na Figura 10.

Figura 10: Bancada de teste de células a combustível do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN/CNEN-SP.

As curvas de polarização, testes em células a combustível em condições reais de operação, apresentadas são resultados das médias de três ensaios dos eletrocatalisadores que apresentaram os melhores desempenhos eletrocatalíticos de acordo com os estudos eletroquímicos realizados a 25°C e a 50°C , sendo o PtSnRh de composição 50:45:5/85% de C + 15% CeO_2 , sintetizado por ambos os métodos de preparação, e de composição 50:25:25/85% de C + 15% CeO_2 , e PtSn 50:50/85% de C + 15% CeO_2 , ambos sintetizados pelo modo padrão de redução do metal, e PtSn/C E-TEK comercial para fins de comparação de desempenho eletrocatalítico. Os MEAs foram previamente ativados em

testes de polarização com hidrogênio e oxigênio antes dos testes de oxidação eletroquímica direta de etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por intermédio da caracterização físico-química, eletroquímica e curvas de polarização para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool foram apresentados em duas partes. A primeira parte foi destinada aos resultados obtidos pelas sínteses dos eletrocatalisadores em uma única etapa, ou seja, o modelo convencional, enquanto na segunda foram apresentados os resultados para os eletrocatalisadores preparados de acordo com a variação da ordem de adição dos metais (2 etapas). Na segunda etapa os eletrocatalisadores foram preparados tomando como base o sistema que apresentou melhor desempenho na primeira etapa.

5.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores binários de PtRh 50:50/C, PtRh 90:10/C, PtRh 90:10/ 85% C + 15% de CeO_2 , PtSn 50:50/C e PtSn 50:50/ 85% de C + 15% CeO_2 são apresentados na Figura 11.

Figura 11: Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores binários de a) PtRh 50:50/C, b) PtRh 90:10/C, c) PtRh 90:10/85% C + 15% de CeO_2 , d) PtSn 50:50/C e e) PtSn 50:50/ 85% C + 15% CeO_2 .

Todos os eletrocatalisadores binários preparados pelo método da redução por álcool mostraram um pico largo em aproximadamente, $2\theta = 28^\circ$ associado ao suporte de carbono. Também foram observados os quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° , os quais são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, do perfil típico da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc) e suas ligas. Os eletrocatalisadores binários de PtSn/C e PtSn 50:50/85% C + 15% CeO₂, além da estrutura cfc também apresentaram a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , os quais foram identificados como uma fase SnO₂. Isto é de extrema importância, pois a literatura [67] cita que o desempenho da célula a combustível depende da influência do SnO₂ e dos sítios ativos de Pt.

Quantidades de SnO₂ no material eletrocatalítico resulta numa maior área ativa na superfície do eletrocatalisador. A presença de espécies oxigenadas também auxiliam na remoção dos resíduos de etanol, que bloqueiam parcialmente os sítios ativos de Pt, além de contribuir para a formação de CO₂ e CH₃COOH em menores valores de potencial em relação à Pt pura de acordo com o mecanismo bifuncional.

Foi descrito anteriormente na literatura [57] que nanopartículas de SnO₂ com estrutura cristalina tetragonal podem ser preparadas pelo aquecimento de soluções de etileno glicol contendo SnCl₂, sendo que estas condições são bastante similares às utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores pela metodologia da redução por álcool. A fase SnO₂ presente nestes eletrocatalisadores apresenta picos em $2\theta = 26,63^\circ, 33,92^\circ, 37,98^\circ, 51,82^\circ, 54,80^\circ, 61,93^\circ, 64,77^\circ$ e $65,99^\circ$, que correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente.

Os eletrocatalisadores binários de PtRh 90:10/85% C + 15% CeO₂ e PtSn 50:50/85% C + 15% de CeO₂ não apresentaram picos referentes a fase de CeO₂ em $2\theta = 28,8^\circ, 47,5^\circ$ e $56,3^\circ$ indicando que o CeO₂ suportado pelo método de redução por álcool está presente em quantidade que não pode ser detectado por difração de raios X. Os eletrocatalisadores de PtRh mostraram um deslocamento do plano 220 para valores maiores de θ conforme aumenta-se o teor de ródio no eletrocatalisador binário, indicando que o ródio é incorporado na estrutura cristalina da platina podendo modificar sua estrutura (efeito eletrônico).

Os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ de composições 50:45:5, 60:30:10, 70:20:10, 80:10:10, 90:5:5, 30:50:20, 40:50:10, 50:25:25, 50:30:20 e 50:40:10 e binário de PtSn 50:50/C para fins de comparação são apresentados na Figura 12 e Figura 13.

Figura 12: Difratoigramas de raios-X do eletrocatalisador binário **a)** PtSn 50:50/C e dos eletrocatalisadores ternários PtSnRh **b)** 50:45:5/85% C + 15% CeO₂, **c)** 60:30:10/85% C + 15% CeO₂, **d)** 70:20:10/85% C + 15% CeO₂, **e)** 80:10:10/85% C + 15% CeO₂ e **f)** 90:5:5/85% C + 15% CeO₂, para fins de comparação preparados pelo método de redução por álcool.

Figura 13: Difratoigramas de raios-X dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh **a)** 30:50:20/85% C + 15% CeO₂, **b)** 40:50:10/85% C + 15% CeO₂, **c)** 50:25:25/85% C + 15% CeO₂, **d)** 50:30:20/85% C + 15% CeO₂ e **e)** 50:40:10 + 85% C + 15% CeO₂ preparados pelo método de redução por álcool.

Os padrões de difração de raios-X dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂ de composições 50:45:5, 60:30:10, 70:20:10, 80:10:10, 90:5:5, 30:50:20, 40:50:10, 50:25:25, 50:30:20 e 50:40:10, observados na Figura 12 e Figura 13, e binário de PtSn 50:50/C, observado somente na Figura 12 para fins de comparação da superfície dos materiais estudados, mostraram a presença de um pico em $2\theta = 22^\circ$ correspondente ao suporte de carbono, assim como picos de difração correspondentes aos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas. O eletrocatalisador binário de PtSn/C 50:50 para fins de comparação apresenta além da estrutura cfc de platina, a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , os quais foram identificados como uma fase SnO₂. Os mesmos picos podem ser observados nos eletrocatalisadores ternários.

Os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂ de composições 50:45:5, 60:30:10, 70:20:10, 80:10:10, 90:5:5, 30:50:20, 40:50:10, 50:25:25, 50:30:20 e 50:40:10 não apresentaram picos na fase de CeO₂ em $2\theta = 28,8^\circ$, $47,5^\circ$ e $56,3^\circ$ indicando que o CeO₂ suportado pelo método de redução por álcool está presente em quantidade que não pode ser detectado por difração de raios X. Para os eletrocatalisadores ternários foi observada a presença de espécies oxigenadas provenientes da céria e SnO₂ presentes na composição dos eletrocatalisadores. Também é verificado um deslocamento dos planos cristalinos associados a inserção de ródio na estrutura cristalina da platina. Consequentemente nos eletrocatalisadores ternários temos associados dois efeitos importantes em eletrocatalise, o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico. Estes resultados indicam que estes eletrocatalisadores podem ser mais efetivos do que sistemas binários para a oxidação eletroquímica do etanol.

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A distribuição e o tamanho médio das nanopartículas no suporte de carbono com ou sem CeO₂ foi observada por meio da técnica de MET, permitindo a obtenção de imagens de diferentes regiões do eletrocatalisador preparado pelo método da redução por álcool e, a partir das micrografias obtidas, foi possível construir o histograma com a distribuição de tamanho de partícula, por intermédio desta distribuição foi possível determinar o diâmetro médio de nanopartícula para cada eletrocatalisador preparado.

Nestes estudos foram quantificadas cerca de 150 nanopartículas para cada eletrocatalisador preparado, onde foi considerado um mínimo de cinco micrografias para a

quantificação total. Neste trabalho são apresentados os resultados para os eletrocatalisadores com melhor desempenho eletroquímico.

Os histogramas e as micrografias eletrônicas de transmissão construídos a partir das nanopartículas obtidas para os eletrocatalisadores binários de PtSn 50:50/C, PtSn 50:50/85% C + 15% CeO₂ e ternários de PtSnRh/ 85% de C + 15% CeO₂ de composições atômicas de 50:45:5, 50:25:25 e 50:40:10 estão presentes na Figura 14 a Figura 18.

Figura 14: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador binário de PtSn 50:50/C.

Figura 15: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador binário de PtSn 50:50/ 85% de C + 15% CeO₂.

Figura 16: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:25:25/ 85% C + 15% CeO₂.

Figura 17: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:40:10/ 85% C + 15% CeO₂.

Figura 18: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂.

As microscopias eletrônicas de transmissão dos eletrocatalisadores binários de PtSn 50:50 e ternários de PtSnRh 50:25:25, 50:40:10 e 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ presentes na Figura 14 a Figura 18 mostraram em geral que os eletrocatalisadores têm uma boa distribuição das nanopartículas no suporte, sendo que a maioria das nanopartículas contabilizadas apresentou tamanhos de partículas em torno de 3 nm.

Esses tamanhos atestam que o método da redução por álcool é bastante efetivo para a preparação dos eletrocatalisadores binários e ternários, pois são considerados valores otimizados para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol, estando na faixa entre 2 e 6 nm [97]. Todos os eletrocatalisadores apresentaram partículas esféricas, além de algumas regiões de aglomerados, sendo este comportamento bastante comum na síntese de materiais binários e ternários.

Os resultados obtidos pelo uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) estão presentes na Tabela 5 .

Tabela 5: Diâmetro médio das nanopartículas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

<i>Eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo método da redução por álcool</i>	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>
PtSn 50:50/C	3
PtSn 50:50/85% C + 15% CeO ₂	3
PtSnRh 50:25:25/85% C + 15% CeO ₂	3
PtSnRh 50:40:10/85% C + 15% CeO ₂	3
PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO ₂	3

Os resultados presentes na Tabela 5 indicam que estes eletrocatalisadores poderiam ter valores de área real ativa semelhante, no entanto para um melhor entendimento deste efeito tem que ser realizados estudos com a técnica de voltametria cíclica, levando-se em consideração a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, além de estudos de adsorção de uma monocamada de CO. Nestes estudos o CO se adsorve em todos os sítios ativos de platina e ródio disponíveis para a reação. A integração do pico de oxidação de CO representa a área ativa do eletrocatalisador. No entanto, toda metodologia empregada envolve limitações prática, ou seja, no caso de CO o estudo é representativo para uma monocamada de CO adsorvida o que não acontece para estes eletrocatalisadores visto que eles são constituídos por múltiplas camadas. No caso da região de adsorção/dessorção de hidrogênio a presença de um segundo ou terceiro metal pode mascarar a resposta eletroquímica, ou seja, estes metais podem recobrir os sítios de platina impedindo a adsorção do hidrogênio. Quando consideramos a presença de ródio, este também adsorve hidrogênio mudando o perfil da região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

5.2.Voltamogramas Cíclicos realizados a 25°C dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal.

Na Figura 19 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados a temperatura ambiente, sem a presença do etanol, para os eletrocatalisadores binários PtSn

50:50/C, PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/ 85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C e PtRh 90:10/ 85% C + 15% CeO₂ preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários de PtSn 50:50/C, PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/ 85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C e PtRh 90:10/ 85% de C + 15% CeO₂ realizados a temperatura ambiente [99] apresentaram a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,4 V) pouco definida, o que é característico de ligas de platina. Houve uma maior definição desse perfil voltamétrico para os eletrocatalisadores que apresentaram Rh em sua composição, este efeito está associado à adsorção de hidrogênio.

Observou-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região de dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V), para os eletrocatalisadores binários estudados, porém os eletrocatalisadores com maiores quantidades de Rh mostraram maiores valores de corrente em um potencial mais elevado, a partir de 0,5 V (PtRh 50:50/C mostrou maiores valores de corrente em relação ao PtRh 90:10/C) este efeito está associado a formação de uma maior quantidade de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador.

Na varredura catódica, observou-se um aumento na redução dos óxidos formados na região anódica, para os eletrocatalisadores binários estudados com uma maior definição nos eletrocatalisadores de PtRh 50:50/C e PtRh 50:50/ 85% de C + 15% de CeO₂, porém através dos voltamogramas cíclicos não é possível avaliar a extensão de formação destes óxidos [57]. Para todos eletrocatalisadores preparados foi observado que o perfil voltamétrico na varredura anódica não foi similar ao observado na varredura catódica indicando irreversibilidade do processo, consequentemente os eletrocatalisadores preparados poderiam sofrer mudanças estruturais quando submetidos a maiores tempo de operação.

Figura 19: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários: PtSn 50:50/C, PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C e PtRh 90:10/85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Na Figura 20 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados a temperatura ambiente, sem a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/ 85% C + 15% de CeO₂ de composições (50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10), preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 20: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% de CeO₂ nas composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/ 85% de C + 15% CeO₂ nas composições de (50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10), realizados a temperatura ambiente [98] apresentaram a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,4 V) pouco definida, o que é característico de ligas de platina binárias e ternárias. Observa-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V), para os eletrocatalisadores PtSnRh/ 85% de C + 15% de CeO₂ na seguinte ordem de composição atômica nominal (50:25:25 > 50:45:5 > 50:40:10 > 80:10:10 > 70:20:10), o maior aumento de corrente dos eletrocatalisadores é atribuído a maior quantidade de espécies oxigenadas em sua estrutura, além da contribuição do CeO₂ a sua superfície.

O eletrocatalisador PtSnRh 50:25:25/85% de C + 15% CeO₂ apresentou um pico de oxidação mais intenso e estreito (0,05 a 0,4 V) com relação aos demais eletrocatalisadores preparados pelo método do álcool na redução catódica, por consequência, um indício da redução de óxidos formados durante a varredura anódica. O mesmo também apresenta um maior estreitamento para a região de adsorção/dessorção de

hidrogênio relacionado à presença da maior quantidade de ródio na composição do eletrocatalisador, neste caso é confirmado que sobre o Rh ocorre o processo de adsorção de hidrogênio. Na varredura catódica, observou-se um aumento na redução dos óxidos formados na região anódica, para os eletrocatalisadores ternários estudados, tendo-se uma maior definição desta região nos eletrocatalisadores de composição atômica nominal de 50:25:25 e 50:45:5 mostrando a contribuição de ródio e estanho na composição do eletrocatalisador.

Na Figura 21 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados a temperatura ambiente, sem a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% de CeO₂ de composições (30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5), preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 21: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ nas composições de (30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5),

realizados a temperatura ambiente [98] apresentaram a região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,4 V) pouco definida, o que é característico de ligas de platina. Observa-se também nos voltamogramas uma similaridade no aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V), para os eletrocatalisadores PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ na composição atômica nominal de 30:50:20 e 40:50:10, estes eletrocatalisadores apresentam correntes ligeiramente superiores aos eletrocatalisadores de 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5, o maior aumento de corrente dos eletrocatalisadores é atribuído a maior quantidade de Sn em sua estrutura, além da contribuição do CeO₂ a sua superfície.

Na varredura catódica, observou-se um aumento na redução dos óxidos formados na região anódica, para os eletrocatalisadores ternários estudados, sendo que a maior formação de óxidos deu-se no eletrocatalisador de composição atômica nominal de 30:50:20/85% C + 15% de CeO₂, seguido pela similaridade na formação de óxidos dos eletrocatalisadores de composição 50:30:20 e 40:50:10.

Os eletrocatalisadores com maiores teores de ródio em sua composição também mostraram maior resolução da área de adsorção/dessorção de hidrogênio confirmando que há o processo de adsorção de hidrogênio sobre os sítios ativos de ródio.

5.2.1. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal com a presença do etanol

Na Figura 22 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados a temperatura ambiente, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores binários de PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C, PtRh 90:10/ 85% de C + 15% CeO₂ e PtSn 50:50/C, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol ocorreu em potenciais menos positivos para o eletrocatalisador de PtSn 50:50/C, o mesmo também apresentou desempenho eletrocatalítico superior em relação aos demais eletrocatalisadores binários preparados, considerando o potencial de interesse da célula a combustível de 0,3 a 0,5 V.

Os eletrocatalisadores binários de PtRh e PtRh/85% de C + 15% CeO₂ nas composições atômicas nominais de 50:50 e 90:10 apresentaram similaridades quanto ao

início da oxidação eletroquímica do etanol assim como também os desempenhos eletrocatalíticos. Estes eletrocatalisadores demonstraram um desempenho inferior quando comparados ao eletrocatalisador de PtSn 50:50/C no potencial de interesse de célula a combustível que é de 0,3 a 0,5 V.

Nesta faixa de potencial o eletrocatalisador PtRh, com razão atômica 90:10/C, apresentou atividade similar ao eletrocatalisador com razão atômica 50:50, mostrando que o aumento de ródio na composição dos eletrocatalisadores não leva a um aumento na atividade eletrocatalítica. Resultados similares também foram observados para eletrodos PtRh preparados por deposição eletroquímica [36]. Apesar de o CeO_2 ter a capacidade de modificar e fornecer espécies oxigenadas à superfície dos eletrocatalisadores de PtRh nas composições de 50:50 e 90:10/C, isto não mostrou significância em termos de desempenho eletrocatalítico, possivelmente a quantidade de céria teria que ser aumentada na composição do eletrocatalisador, ou um terceiro metal poderia ser adicionado ao sistema PtRh.

Figura 22: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários de PtRh de composição: 50:50 e 50:50/85% C + 15% de CeO_2 como suporte, PtRh de composição 90:10 e 90:10/85% C + 15% de CeO_2 como suporte e PtSn 50:50/C preparados pelo método de redução por álcool, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , contendo $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

A literatura [99] mostra com os estudos realizados por meio da técnica de infravermelho “*in-situ*” que o eletrocatalisador PtRh/C à temperatura ambiente é bastante seletivo para a formação de CO₂ em relação ao intermediário de CH₃COOH. Com isto, tem-se que este eletrocatalisador deve atuar na dissociação da ligação carbono-carbono e, em certa extensão, facilitar a quebra desta ligação. Porém, o mesmo não apresenta um desempenho eletroquímico satisfatório com relação ao eletrocatalisador de PtSn 50:50/C e nem em relação aos demais eletrocatalisadores estudados neste trabalho, pois um terceiro metal com afinidade por oxigênio teria que ser adicionado ao sistema PtRh. Estes autores [99] não avaliaram o efeito do ródio em condições reais de operação, ou seja, não realizaram testes em célula a combustível alimentadas diretamente por etanol, consequentemente não avaliaram o efeito do ródio em condições reais de operação de uma célula a combustível e seu efeito na estabilização do eletrocatalisador, de certa forma estes autores atestam a importância do tema de trabalho proposto para o doutorado.

Na Figura 23 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados à temperatura ambiente, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ de composições (50:25:25, 50:40:10, 50:45:05, 70:20:10, 80:10:10), preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol apresentou similaridades para os eletrocatalisadores estudados nas composições de PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ (50:25:25, 50:40:10, 70:20:10 e 80:10:10), no entanto o eletrocatalisador na composição de 50:45:5 mostrou o início da oxidação em potenciais mais baixos que os demais eletrocatalisadores preparados. Este eletrocatalisador também apresentou desempenho eletrocatalítico superior em relação aos demais, considerando o potencial de interesse da célula a combustível de 0,3 a 0,5 V.

A presença do elemento Rh na liga de PtSn leva as mudanças na estrutura geométrica e eletrônica do eletrocatalisador podendo aumentar a adsorção do etanol levando a quebra da ligação C-C, aumentando desta maneira a atividade para a oxidação eletroquímica do etanol em altos potenciais de operação onde o ródio tem características similares a Pt, enquanto que os óxidos de estanho presentes no eletrocatalisador atuam em menores valores de potencial ajudando na oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos.

Figura 23: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% de CeO₂ de composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Na Figura 24 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados à temperatura ambiente, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% de CeO₂ de composições (30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5), preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% de CeO₂ de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol apresentou similaridades para os eletrocatalisadores de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ de composições (30:50:20, 40:50:10 e 50:30:20), porém o eletrocatalisador de composição 30:50:20, apresentou início de oxidação em menores potenciais quando comparado aos demais eletrocatalisadores. Este eletrocatalisador apresentou desempenho eletrocatalítico similar ao de composição 40:50:10 no potencial de interesse de operação de célula a combustível de 0,3 a 0,5 V indicando que estas composições poderiam ser apropriadas para os estudos em célula a combustível. O aumento na quantidade do elemento Rh na composição do eletrocatalisador de composição 30:50:20 em relação ao de composição 40:50:10, não leva a um aumento em termos de desempenho eletroquímico, estando de acordo com resultados apresentados na literatura [100].

5.3.Cronoamperometria a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal

Outra forma de se verificar a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores é pela técnica de cronoamperometria, com a qual o desempenho e a estabilidade do

eletrocatalisador são avaliados em função do tempo de operação em um determinado potencial de interesse tecnológico. A importância desta técnica está no fato de que alguns eletrocatalisadores apresentam desempenhos satisfatórios nos estudos de voltametria cíclica, porém sofrem desativação quando submetidos a maiores tempos de operação.

O desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores binários de PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/ 85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C, PtRh 90:10/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSn 50:50/C em função do tempo para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria e os resultados estão presentes na Figura 25.

Figura 25: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores binários de: PtRh 50:50/C, PtRh 50:50/85% C + 15% CeO₂, PtRh 90:10/C, PtRh 90:10/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSn 50:50/C.

Os eletrocatalisadores binários de PtRh/C sem e com presença de 15% CeO₂ nas composições de (50:50 e 90:10) mostraram valores de corrente similares, no entanto estes valores são inferiores ao valores observados para os eletrocatalisadores de PtSn/C.

Apesar de se mostrarem inferiores em termos de corrente, estes eletrocatalisadores mostraram-se estáveis em função do tempo, indicando que o Rh atua na quebra da ligação C-C do etanol, levando ao aumento da seletividade para a formação de CO_2 , com menor quantidade de intermediários adsorvidos sobre a Pt como o CH_3CHO . Isto mostra que os eletrocatalisadores de PtRh são promissores candidatos para a oxidação eletroquímica do etanol se um terceiro elemento for adicionado para aumentar a atividade catalítica deste sistema. Neste trabalho foram realizados os estudos de eletrocatalisadores com a adição de Sn ao sistema PtRh, assim como o CeO_2 como suporte a fim de se obter resultados significativos tanto para a literatura científica da catálise eletroquímica como para aplicações em células a combustível do tipo PEM.

Os resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários atestaram que a adição de ródio ao sistema PtSn poderia impedir a queda de corrente observada para estes sistemas, possivelmente a presença do ródio poderia impedir a aglomeração das nanopartículas no eletrocatalisador ternário, como o rearranjo estrutural.

O desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10)/85% C + 15% de CeO_2 como suporte, em função do tempo para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria e os resultados estão presentes na Figura 26.

Os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10)/85% C + 15% de CeO_2 como suporte, apresentaram estabilidade em função do tempo, devido possivelmente ao efeito do Rh que atua na quebra da ligação C-C do etanol [57].

O eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% de CeO_2 mostrou valor de corrente levemente superior em relação ao eletrocatalisador de composição 50:25:25/85% C + 15% de CeO_2 o que indica que o aumento da quantidade de Rh na composição do eletrocatalisador não confere maior desempenho em termos de corrente. O eletrocatalisador ternário de composição 80:10:10/85% C + 15% de CeO_2 apesar de apresentar estabilidade em função do tempo, devido ao efeito pronunciado do Rh, foi o que apresentou menor desempenho em comparação com os demais eletrocatalisadores.

Figura 26: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições: 50:25:25, 50:40:10, 50:45:5, 70:20:10 e 80:10:10)/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte.

O desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5)/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte, em função do tempo para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria e os resultados estão presentes na Figura 27.

Os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5)/85% C + 15% de CeO₂ como suporte apresentaram estabilidade em função do tempo indicando o efeito benéfico da adição do Rh, levando a quebra da ligação C-C do etanol.

Figura 27: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições: 30:50:20, 40:50:10, 50:30:20, 60:30:10 e 90:5:5)/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte.

O eletrocatalisador ternário de composição 40:50:10/85% C + 15% CeO₂ apresentou maiores valores de corrente em comparação as demais composições, possivelmente pela formação de espécies oxigenadas oriundas do SnO₂, assim como também da maior quantidade de Pt em relação ao eletrocatalisador de composição 30:50:20/85% C + 15% CeO₂.

Os valores finais de corrente de todos os eletrocatalisadores preparados, obtidos pela técnica de cronoamperometria realizada a temperatura ambiente, após os 30 minutos de operação, estão representados na Figura 28.

Figura 28: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os electrocatalisadores binários de PtRh (50:50 e 90:10)/C, PtRh (50:50 e 90:10 ambos com 85% C + 15% de CeO₂ como suporte), PtSn (50:50/C e 50:50/85% C + 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh (30:50:20, 40:50:10, 50:25:25, 50:30:20, 50:40:10, 50:45:5, 60:30:10, 70:20:10, 80:10:10 e 90:5:5 todos com 85% C + 15% de CeO₂ como suporte).

Dentre os electrocatalisadores estudados à temperatura ambiente, o que apresentou maior desempenho em termos de corrente foi o electrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ como suporte, isto devido ao fato de que o SnO₂ favorece a formação de espécies oxigenadas em baixos potenciais e o Rh atua na quebra da ligação C-C do etanol favorecendo a menor formação de intermediários sobre a Pt, com maior seletividade, isto é, maior formação de CO₂ sobre CH₃CHO. O electrocatalisador ternário de PtSnRh 50:25:25/85% C + 15% CeO₂ embora possua mais Rh em sua composição não demonstra a efetividade do ródio em termos de corrente, o que vai de acordo com a literatura [100].

Posteriormente aos estudos realizados à temperatura ambiente foram também realizados os estudos de caracterização eletroquímica (estudos voltamétricos e cronoamperométricos) à temperatura de 50°C, para os electrocatalisadores binários e ternários que apresentaram o melhor desempenho em termos de corrente a temperatura ambiente.

5.4. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal com a presença do etanol

Na Figura 29 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados à temperatura de 50°C, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores binários de PtSn de composição (50:50/C e 50:50/85% de C + 15% de CeO₂ como suporte), preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 29: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores binários de PtSn de composição (50:50/C e 50:50/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte) preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol apresentou-se similar para ambos os eletrocatalisadores binários de PtSn, não havendo um aumento significativo em termos de corrente no potencial de interesse da célula a combustível de 0,3 a 0,5 V, com a adição do suporte de CeO₂ neste sistema. Porém, houve um aumento cinético significativo em termos de corrente, quando comparado com o sistema PtSn analisado pela técnica voltamétrica com presença de etanol a temperatura ambiente. Uma possibilidade para explicar este comportamento está associado ao fato de que os óxidos auxiliam no processo de oxidação a temperatura ambiente, enquanto que em maiores valores de temperatura este efeito não é tão pronunciado. O aumento de desempenho com a temperatura está associado à melhora da cinética de oxidação do etanol. Em temperaturas elevadas a exposição de sítios ativos de platina é mais importante do que a presença de óxidos na composição do eletrocatalisador. Nos estudos eletroquímicos a 50°C também foram observados problemas experimentais relacionados ao deslocamento do eletrodo do suporte e evaporação do combustível utilizado que acabam mascarando os resultados, por consequência, medidas em células a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol são mais apropriadas.

Na Figura 30 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados na temperatura de 50°C, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ de composições 50:25:25, 50:40:10 e 50:45:5, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O menor potencial de início da oxidação eletroquímica do etanol se deu para o eletrocatalisador ternário de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂. Este material apresentou ainda um desempenho eletroquímico ligeiramente superior considerando o potencial de interesse da célula a combustível de 0,3 a 0,5 V, em relação ao de composição 50:25:25.

O eletrocatalisador de PtSnRh 50:40:10/85% C + 15% CeO₂ apresentou desempenho inferior em relação aos de composição 50:45:5 e 50:25:25. Há um aumento cinético em termos de corrente de aproximadamente 100% para os eletrocatalisadores analisados pela técnica de voltametria cíclica na temperatura de 50°C, em relação à mesma análise eletroquímica realizada em temperatura ambiente.

Figura 30: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos electrocatalisadores ternários de PtSnRh de composição (50:25:25, 50:40:10 e 50:45:5)/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

5.5. Cronoamperometria a temperatura de 50°C dos electrocatalisadores binários e ternários obtidos pelo modo padrão de redução do metal

O desempenho e a estabilidade dos electrocatalisadores binários de PtSn de composição 50:50/C e 50:50/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte em função do tempo para a oxidação electroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria a 50°C e os resultados estão presentes na Figura 31.

Figura 31: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores binários de PtSn de composições 50:50/C e 50:50/85% C + 15% CeO₂ como suporte.

O eletrocatalisador de PtSn 50:50/85% C + 15% CeO₂ apresentou um desempenho superior ao catalisador sem suporte, atestando o efeito benéfico da adição de CeO₂ ao suporte de carbono.

Há um aumento cinético para os eletrocatalisadores binários de PtSn/C de ambas composições de praticamente 50%, quando comparado com a mesma técnica realizada à temperatura ambiente. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na voltametria cíclica realizada a 50°C.

O desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% C + 15% CeO₂ de composição 50:45:5, 50:40:10 e 50:25:25 como suporte em função do tempo, para a oxidação eletroquímica do etanol, foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria à 50°C e os resultados estão presentes na Figura 32.

Figura 32: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh de composições (50:45:5, 50:40:10 e 50:25:25)/85% C + 15% CeO₂ como suporte.

Os eletrocatalisadores de PtSnRh de composições apresentaram estabilidade no intervalo de 30 minutos, no entanto, o eletrocatalisador de PtSnRh 50:45:5/85% de C + 15% CeO₂ obteve maior valor de corrente em comparação com os de composição 50:40:10 e 50:25:25, enquanto que o eletrocatalisador de composição 50:40:10 obteve o menor desempenho eletroquímico. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na análise voltamétrica a 50°C. Ao comparar os experimentos realizados em temperatura ambiente e a 50°C observou-se um aumento de 50% de corrente na oxidação eletroquímica do etanol a 50°C.

Os valores finais de corrente dos eletrocatalisadores eletroquímicos que apresentaram melhor desempenho, sendo os: binários de PtSn 50:50/C e 50:50/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte e ternários de PtSnRh/ 85% C + 15% de CeO₂ como suporte

de composição atômica nominal (50:40:10, 50:25:25 e 50:45:5) obtidos pela técnica de cronoamperometria realizada a temperatura ambiente e à 50°C, após os 30 minutos de operação, estão representados na Figura 33 e Figura 34, respectivamente.

Figura 33: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a temperatura ambiente, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários de PtSn (50:50/C e 50:50/85% C + 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ como suporte de composição atômica nominal (50:40:10, 50:25:25 e 50:45:5), expressos de forma didática.

Observando os valores finais de corrente, temos que tanto para temperatura ambiente quanto para 50°C, os eletrocatalisadores mais promissores podem ser analisados em termos de desempenho eletroquímico como: PtSnRh/85% de C + 15% CeO₂ 50:45:5 > 50:40:10 e 50:25:25 é similar ao PtSn 50:50/ 85% de C + 15% CeO₂ > PtSn 50:50/C. Em síntese os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh/85% de C + 15% CeO₂ de composição 50:45:5 e 50:40:10 apresentam um desempenho superior aos binários, pois o Rh forma liga com a Pt, com isto o melhor desempenho poderia ser explicado pela melhor sinergia entre a Pt, o Sn e o Rh, sendo que o ródio poderia auxiliar na mudança estrutural da platina (efeito eletrônico). O CeO₂ e Sn poderiam contribuir para a modificação da superfície do eletrocatalisador com formação de espécies oxigenadas.

Figura 34: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a 50°C, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrrocatalisadores binários de PtSn (50:50/C e 50:50/85% C + 15% de CeO₂ como suporte) e ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ como suporte de composição atômica nominal (50:40:10, 50:25:25 e 50:45:5).

5.6. Testes em condições reais de operação para os eletrrocatalisadores binários e ternários pelo modo padrão de redução do metal (células PEM)

O desempenho dos eletrrocatalisadores binários de PtSn/C E-TEK (para fins de comparação), PtSn 50:50/C e 50:50/ 85% C + 15% CeO₂ e ternários de PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂ de composições atômicas nominais 50:45:5 e 50:25:25 para a oxidação eletroquímica do etanol em condições reais de operação foram avaliados em células a combustível unitárias de 5 cm², com pressurização de 2 bar na saída de oxigênio para o cátodo, minimizando-se assim o efeito de “crossover” que é a passagem do combustível pela membrana, diminuindo seu desempenho com aumento da corrente residual[102]. Estes eletrrocatalisadores apresentaram maior desempenho eletrocatalítico tanto nas curvas cronoamperométricas realizadas à temperatura ambiente quanto nas realizadas a 50°C. Os resultados estão presentes na Figura 35.

Figura 35: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores binários de PtSn/C E-TEK (para fins de comparação), PtSn (50:50/C e 50:50/85% C + 15% CeO₂) e ternários de PtSnRh/85% C + 15% de CeO₂ de composições atômicas nominais (50:45:5 e 50:25:25) para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do etanol e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

No potencial de 700 mV, os eletrocatalisadores binários de PtSn (50:50/C e 50:50/85% C + 15% CeO₂) e o ternário de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ apresentaram desempenho superior quando comparado ao eletrocatalisador comercial PtSn/C E-TEK.

Em termos de potência máxima (mW.cm⁻²) o desempenho dos eletrocatalisadores estão na seguinte ordem: PtSnRh 50:45:5/85% de C + 15% CeO₂ > PtSn 50:50/ 85% C + 15% CeO₂ > PtSn 50:50/C > PtSn/C E-TEK > PtSnRh 50:25:25 /85% C + 15% CeO₂. A Tabela 6 apresenta os valores de potência máxima para estes eletrocatalisadores para melhor ilustração dos resultados obtidos em célula a combustível. Os resultados obtidos para os eletrocatalisadores PtSnRh 50:45:5 /85% C + 15% CeO₂ e PtSn 50:50/85% C + 15% CeO₂ comprovam os resultados encontrados na voltametria cíclica e cronoamperometria para os dois valores de temperatura empregados.

Tabela 6: Resultados de potência máxima obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

<i>Principais Eletrocatalisadores</i>	<i>Potência ($mW.cm^{-2}$)</i>
PtSnRh 50:25:25 / 85% de C + 15% CeO ₂	28
PtSn/C E-TEK	39
PtSn 50:50/C (método de redução por álcool)	41
PtSn 50:50 / 85% de C + 15% CeO ₂	42
PtSnRh 50:45:5 / 85% de C + 15% CeO ₂	43

6. Estudo da variação do modo de adição dos metais (Pt, Sn e Rh) para o eletrocatalisador ternário PtSnRh 50:45:5/85%C + 15% CeO₂

Serão apresentados os resultados provenientes das sínteses pelo método da redução por álcool variando-se o modo de adição dos metais (Pt, Sn e Rh), para o eletrocatalisador ternário PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂, pois o mesmo apresentou o melhor desempenho eletroquímico para a oxidação eletroquímica do etanol nos resultados obtidos.

A síntese do eletrocatalisador 1 consistiu na redução inicial da platina durante uma hora sobre refluxo, posteriormente foram adicionados ródio e estanho na composição desejada, onde estes metais também foram submetidos ao processo de refluxo por 2 horas. Para o eletrocatalisador 2, o ródio foi adicionado inicialmente, posteriormente foram adicionados a platina e o estanho na composição desejada. No procedimento 3, estanho foi adicionado inicialmente seguido pela adição de platina e ródio. O procedimento de síntese pelo método da redução por álcool foi o mesmo utilizado na etapa 1 deste trabalho, no entanto, foi estudada a forma de adição dos metais a fim de se obter eletrocatalisadores com características diferentes, as quais poderiam ser comprovadas pelas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

A caracterização física foi feita apenas por MET para os eletrocatalisadores ternários preparados.

6.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias eletrônicas de transmissão e os histogramas construídos a partir da contagem de partículas para os eletrocatalisadores ternários preparados estão presentes na Figura 36 a Figura 38.

Figura 36: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% de C + 15% CeO₂.

Figura 37: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% de C + 15% CeO₂.

Figura 38: Histograma e microscopia eletrônica de transmissão do diâmetro médio das nanopartículas do eletrocatalisador ternário de Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% de C + 15% CeO₂.

As microscopias dos eletrocatalisadores presentes na Figura 36 a Figura 38 mostraram, em geral, que os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool têm boa distribuição das nanopartículas no suporte, sendo que a maioria das nanopartículas contabilizadas apresentou tamanhos com diâmetros de 2 nm.

Esses resultados atestaram que o método de redução por álcool é bastante efetivo para a preparação destes eletrocatalisadores, pois os tamanhos de nanopartículas obtidos são considerados valores otimizados para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol. Esta distribuição sobre o suporte poderia contribuir para a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores na oxidação eletroquímica do etanol [97]. O tamanho de partícula obtido para os eletrocatalisadores variando o modo de adição dos metais são menores que os valores obtidos pelo modo padrão de redução dos metais indicando uma melhor distribuição das partículas no suporte, como um número menor de aglomerados. Estes resultados também indicaram que esta estratégia proposta devia ser empregada em estudos futuros que levem em consideração a síntese de eletrocatalisadores eletroquímicos ternários. Para melhor ilustração, os diâmetros médios dos eletrocatalisadores preparados alternando o modo de redução dos metais estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7: Diâmetro médio das nanopartículas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

<i>Eletrocatalisadores ternários obtidos pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal</i>	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>
Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	2
Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	2
Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	2

6.2. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ variando-se o modo de adição do metal sem a presença do etanol

Na Figura 39 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados à temperatura ambiente, sem a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 39: Voltamogramas Cíclicos a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, realizados à temperatura ambiente, sem presença de etanol, presentes na Figura 39 apresentaram a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 – 0,4 V) pouco definida em comparação com eletrodo de platina pura, o que é característico de ligas de platina.

Observa-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V), para os eletrocatalisadores ternários de Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ em comparação com Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, indicando maior formação de espécies oxigenadas para os sistemas aos quais foram adicionados ródio e o estanho na primeira etapa. Uma melhor resolução da região de adsorção/dessorção de hidrogênio foi observada para o eletrocatalisador Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, este fenômeno poderia

estar relacionado à maior exposição de sítios ativos de platina e ródio para a adsorção de hidrogênio. Para os demais eletrocatalisadores observa-se perfil somente indicando que não há recobrimento dos sítios de platina devido à presença do estanho reduzido na segunda etapa.

Na varredura catódica, observou-se aumento na redução dos óxidos, na qual são formados durante a varredura anódica, observando-se maior definição com o eletrocatalisador de Sn + PtRh. É importante salientar que a maior quantidade de espécies oxigenadas na superfície, associada à maior área ativa, pode resultar em um eletrocatalisador mais ativo para a oxidação eletroquímica do etanol. O eletrocatalisador Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/85% C + 15% CeO₂ apresentou um comportamento intermediário, ou seja, uma região de adsorção/dessorção similar ao sistema Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, no entanto, houve uma maior quantidade de espécies oxigenadas formadas, as quais são essenciais para a oxidação eletroquímica do etanol.

6.2.1. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ com a presença do etanol

Na Figura 40 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados a temperatura ambiente, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol se apresentou similar para os eletrocatalisadores Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂, no entanto, o início da oxidação é deslocada para valores menos positivos com o eletrocatalisador Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂. Este material também apresenta melhor desempenho em relação aos outros eletrocatalisadores preparados em todo intervalo de potencial estudado. O melhor desempenho observado para o eletrocatalisador Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ pode estar associado à maior área ativa de Pt disponível no eletrocatalisador, associado a maior quantidade de espécies oxigenadas presentes na composição destes eletrocatalisadores.

Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Em potenciais acima de 0,5V o eletrocatalisador Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ mostrou melhor desempenho em relação os sistema Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂. No entanto, para maiores conclusões, são necessários estudos em condições mais apropriadas, ou seja, estudos realizados com tempos de operação maiores, considerando um potencial fixo.

6.3.Cronoamperometria a temperatura ambiente dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂.

O desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em função do tempo para a oxidação

eletroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronoamperometria e os resultados estão presentes na Figura 41.

Figura 41: Curvas de corrente-tempo a um potencial de 500 mV em 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 minutos dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal.

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica, ou seja, o eletrocatalisador Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ apresentou melhor desempenho em relação aos demais eletrocatalisadores preparados, mesmo quando submetidos a 30 minutos no potencial de 0,5 V. Este resultado indicou que esta formulação é promissora para ser aplicado nos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

Na tentativa de obter informações adicionais para estes eletrocatalisadores ternários foram realizados estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria na temperatura de 50°C.

6.4. Voltamogramas Cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ com a presença do etanol

Na Figura 42 são mostrados os voltamogramas cíclicos realizados na temperatura de 50°C, com a presença do etanol, para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 42: Voltamogramas cíclicos realizados a temperatura de 50°C dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, contendo 1,0 mol.L⁻¹ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

O início da oxidação eletroquímica do etanol se processou de modo similar para os três eletrocatalisadores estudados, porém o sistema Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ mostrou o melhor desempenho considerando o potencial de interesse para aplicações em célula a combustível (0,3 a 0,5V). Este melhor desempenho mais uma vez pode estar associado a maior área ativa de Pt em sua superfície. O desempenho em termos de corrente se deu na seguinte ordem: (Sn(1) + Pt(2)Rh(2) > Rh(1) + Pt(2)Sn(2) > Pt(1) +

Sn(2)Rh(2)). Houve uma melhora na cinética da oxidação eletroquímica do etanol acarretando em um aumento de corrente de aproximadamente 100% em relação ao experimento realizado em temperatura ambiente.

6.5. Cronoamperometria a temperatura de 50°C dos electrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ variando-se o modo de adição do metal

O desempenho e a estabilidade dos electrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados utilizando-se a técnica de cronamperometria a 50°C e os resultados obtidos estão presentes na Figura 43.

Figura 43: Curvas de corrente-tempo realizadas a 50°C a um potencial de 500 mV por 30 minutos na presença de 1 mol.L⁻¹ de solução de etanol com 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ para os electrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ preparados pelo método de redução por álcool.

Os três eletrocatalisadores estudados apresentaram estabilidade no intervalo de tempo de 30 minutos. O eletrocatalisador Sn(1) + Pt(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ apresentou maior valor de corrente em relação aos demais. O desempenho em termos de corrente pode ser descrito na seguinte ordem: Sn(1) + Pt(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ > Pt(1) + Sn(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ > Rh(1) + Pt(2)Sn(2)/85% C + 15% CeO₂. Em comparação com os estudos realizados em temperatura ambiente houve uma melhora na cinética de oxidação eletroquímica do etanol a 50°C de aproximadamente 100% quando consideramos os valores de corrente obtidos.

Os valores finais de corrente estão representados na Figura 44 e Figura 45, respectivamente.

Figura 44: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a temperatura ambiente, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal.

Figura 45: Valores finais de corrente, para oxidação eletroquímica de etanol a 50°C, após 30 minutos de operação, com o uso da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal.

Para a temperatura de 50°C o eletrocatalisador Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂ mostrou melhor desempenho em relação ao sistema Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂, portanto há uma inversão de desempenho quando comparamos estes resultados com os obtidos a temperatura ambiente. Uma possível explicação para este resultado pode estar associado à presença de maior quantidade de espécies oxigenadas no eletrocatalisador Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂. A presença de espécies oxigenadas parece auxiliar na oxidação dos intermediários que estão fortemente adsorvidos na superfície da platina nos estudos realizados a temperatura ambiente. Já em maiores valores de temperatura as espécies poderiam estar adsorvidas mais fracamente na superfície da platina e, por consequência, as espécies oxigenadas não participariam de forma efetiva no processo de oxidação.

6.6. Testes em condições reais de operação para os eletrocatalisadores ternários de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ preparados pelo modo de adição do metal (células PEM)

O desempenho dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, em condições reais de operação foram avaliados em células a combustível unitárias de 5 cm², com uma pressurização de 2 bar na saída de oxigênio para o cátodo, minimizando-se assim o efeito de “crossover”, ou seja, a passagem do combustível pela membrana, diminuindo seu desempenho, com aumento da corrente residual[100]. Estes resultados obtidos estão ilustrados na Figura 46.

Figura 46: Curvas de polarização dos eletrocatalisadores ternários de Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO₂ e Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO₂, preparados pelo método de redução por álcool, alternando o modo de redução do metal para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do etanol e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

No potencial de 0,76V, os eletrocatalisadores ternários Pt(1) + Sn(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ e Rh(1) + Pt(2)Sn(2)/85% C + 15% CeO₂ apresentaram desempenhos similares. No entanto o eletrocatalisador de Sn(1) + Pt(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂

apresentou um desempenho superior aos demais eletrocatalisadores preparados, cujo resultado está em acordo com os resultados obtidos por intermédio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperométrica realizados na temperatura ambiente e a 50°C.

Em termos de potência (mW.cm^{-2}), o desempenho dos eletrocatalisadores apresentam-se na seguinte ordem: $\text{Sn}(1) + \text{Pt}(2)\text{Rh}(2)/85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2 > \text{Rh}(1) + \text{Pt}(2)\text{Sn}(2)/85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2 > \text{Pt}(1) + \text{Sn}(2)\text{Rh}(2)/85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2$. A Tabela apresenta os valores de potência para estes eletrocatalisadores comparado com o preparado pelo método padrão.

Uma análise da potência máxima obtida para os diferentes sistemas de eletrocatalisadores provenientes das sínteses variando-se o modo de adição dos metais (Pt, Sn e Rh), indicaram que o sistema ternário $\text{Sn}(1) + \text{Pt}(2)\text{Rh}(2)/85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2$ é mais efetivo para a oxidação eletroquímica do etanol. Este resultado é muito próximo ao valor encontrado de $\text{PtSnRh } 50:45:5/85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2$ produzido na primeira etapa do trabalho indicando que as duas metodologias propostas neste trabalho são interessantes para os estudos com eletrocatalisadores ternários. No entanto, a forma de adição dos metais em duas etapas é interessante, pois permite obter eletrocatalisadores com características superficiais diferentes, as quais podem ser interessantes em diferentes estudos para a eletrocatalise.

Tabela 8: Resultados de potência máxima obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

<i>Eletrocatalisadores ternários</i>	<i>Potência (mW.cm^{-2})</i>
Pt(1) + Sn(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	30
Rh(1) + Pt(2) + Sn(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	33
Sn(1) + Pt(2) + Rh(2)/ 85% C + 15% CeO ₂	43
PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO ₂	43

7. Espectroscopia no Infravermelho “in-situ” (ATR-FTIR)

Uma alternativa para se obter mais informações com respeito à atividade dos eletrocatalisadores para a reação de oxidação eletroquímica do etanol é por intermédio de experimentos espectroeletroquímicos utilizando ATR-FTIR “in-situ”. Os estudos foram realizados na presença dos eletrocatalisadores $\text{PtSnRh } 50:45:5/ 85\% \text{ C} + 15\% \text{ CeO}_2$ e

PtSnRh 50:45:5/C. Os espectros obtidos para estes eletrocatalisadores estão presentes na Figura 47 e Figura 48, respectivamente por intermédio dos espectros obtidos foi possível verificar a presença de bandas relacionadas à presença do CH_3COOH (1280 cm^{-1}), CH_3CHO (933 cm^{-1}), CO_2 (2343 cm^{-1}), as adsorções de ânions perclorato (1130 cm^{-1}), grupos carbonil (1710 cm^{-1}), e a deformação HOH a partir de água.

Figura 47: Espectros de ATR-FTIR “in situ” coletados nos potenciais de 0,2 a 1,0 V (ERH) utilizando o eletrocatalisador PtSnRh (50:45:5/ 85% C + 15% CeO_2) em meio de HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0\text{ mol L}^{-1}$. Linhas de base coletados em 0,05 V vs eletrodo de referência de hidrogênio (ERH).

Figura 48: Espectros de ATR-FTIR “in situ” coletados nos potenciais de 0,2 a 1,0 V (ERH) utilizando o eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ em meio de HClO₄ 0,1 mol. L⁻¹ + etanol 1,0 mol. L⁻¹. Linhas de base coletados em 0,05 V vs eletrodo de referência de hidrogênio (ERH).

Os espectros de FTIR obtidos para os eletrocatalisadores PtSnRh (50:45:05/C) e PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO₂ sugerem que as vias de oxidação não ocorrem por vias diferentes, ou seja, para ambos os eletrocatalisadores o CH₃COOH, CO₂, e CH₃CHO são formados. No entanto, o aparecimento das bandas ocorre em diferentes valores de potencial para cada material estudado. Na tentativa de melhor entender a seletividade dos eletrocatalisadores para a formação de CH₃CHO, CH₃COOH e CO₂, as absorbâncias foram normalizadas e comparadas em um novo gráfico, no qual foram relacionadas em função do potencial aplicado. Estes resultados estão presentes na Figura 49 e Figura 50.

Figura 49: Intensidade integrada das bandas por FTIR de CH_3CHO , CH_3COOH e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador de PtSnRh/C 50:45:05.

A intensidade de bandas normalizadas mostraram que o principal produto da oxidação do etanol em PtSnRh 50:45:05/C é o CH_3COOH , seguido pelo CH_3CHO . A formação de CO_2 ocorre em menor intensidade do que os demais produtos. Este resultado indica que a oxidação do etanol sobre este eletrocatalisador se processa de modo incompleto, ou seja, o CH_3COOH e o CH_3CHO são formados em maiores quantidades. A

reação de oxidação eletroquímica do etanol sobre estes eletrocatalisadores ocorre em maior intensidade pela via quatro elétrons.

Figura 50: Intensidade integrada das bandas de CH_3CHO , CH_3COOH e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador de PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO_2 .

A intensidade de bandas normalizadas para o eletrocatalisador de PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO_2 também mostraram que o principal produto da oxidação do etanol é o CH_3COOH , no entanto é observada a maior formação de CO_2 para potenciais acima de 0,8 V indicando uma seletividade para a produção deste produto quando comparado com o eletrocatalisador de PtSnRh 50:45:5/C. Entretanto, potenciais acima de 0,8 V não são interessantes para aplicações em células a combustível, onde o desempenho máximo é observado em potenciais entre 0,4 a 0,6V.

A presença do óxido de céria na composição do eletrocatalisador poderia oxidar CO e outras moléculas orgânicas pela produção de radicais peróxidos. Estes radicais poderiam oxidar o etanol diretamente a CO_2 , mas para confirmação desta hipótese experimentos espectroeletroquímicos de ATR-FTIR “in-situ” utilizando CeO_2/C

precisariam ser realizados, no entanto não foi possível realizar estes experimentos por limitações operacionais do infravermelho.

A Figura 51 e a Figura 52 ilustram os raios de intensidade da banda de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CO}_2$ e $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CO}_2$, para os eletrocatalisadores PtSnRh 50:45:5/C e PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO_2 , respectivamente.

Figura 51: Raio de intensidade da banda de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CO}_2$ para os eletrocatalisadores PtSnRh/C 50:45:5 e PtSnRh/C 50:45:5 + 15% CeO_2 .

O eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO_2 foi seletivo para a formação de CO_2 a partir do CH_3COOH na faixa de potencial de 0,3 a 0,69V, enquanto que o eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/C foi mais seletivo para potenciais de 0,8 V, os quais não são interessantes para os estudos em célula a combustível. A presença de céria na composição do eletrocatalisador pode auxiliar na oxidação de intermediários fortemente adsorvidos em menores valores potenciais, enquanto que em maiores valores de potencial a presença de ródio e platina podem também auxiliar neste processo. É importante salientar que em altos valores de potencial o CH_3COOH pode ser oxidado diretamente a CO_2 .

Figura 52: Raio de intensidade da banda de $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CO}_2$ para os eletrocatalisadores PtSnRh 50:45:5/C e PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO_2 .

O eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/C foi seletivo para a formação de CO_2 a partir do CH_3CHO na faixa de potencial de 0,6 a 1,0V, enquanto que o eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/85% C + 15% CeO_2 foi mais seletivo para potenciais de 0,5 V. Como observado acima a céria poderia auxiliar na oxidação de intermediários fortemente adsorvidos em menores valores potenciais, no entanto, ela parece ser menos efetiva para a oxidação do CH_3CHO em comparação com o comportamento observado para o CH_3COOH .

8. Conclusão

O método da redução por álcool foi efetivo para a produção de eletrocatalisadores PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂ para oxidação do etanol. Os difratogramas de raios-X de todos os eletrocatalisadores preparados mostraram a estrutura cúbica de face centrada típica de platina e ligas de platina. Para os eletrocatalisadores PtSn/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂, estes além da estrutura CFC da platina e suas ligas também mostraram a presença de uma fase de SnO₂ (cassiterita). Não foram observados picos de CeO₂, indicando que este material é amorfo ou está presente em quantidades que não podem ser detectados por difração de raios X. Os resultados de transmissão mostraram que todos eletrocatalisadores apresentam as partículas bem distribuídas no suporte e com tamanhos apropriados para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol.

O eletrocatalisador PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ apresentou melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do etanol por intermédio dos estudos eletroquímicos convencionais, o mesmo desempenho foi confirmado nos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol. O melhor desempenho do eletrocatalisador PtSnRh/ 85% C + 15% CeO₂ quando comparado aos eletrocatalisadores binários é decorrente do efeito eletrônico associado ao mecanismo bifuncional. O melhor desempenho de PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ poderia estar associado a sua maior área real ativa mais a presença de espécies oxigenadas na sua composição.

O método de adição em duas etapas mostrou que o eletrocatalisador Sn(1)+Pt(2)Rh(2)/85% C + 15% CeO₂ foi mais ativo que as demais formulações preparadas, este efeito pode estar associado a sua maior área real ativa além da presença de espécies oxigenadas na sua composição.

Os estudos com a técnica de infravermelho indicaram que a oxidação do etanol ocorre de forma incompleta para os eletrocatalisadores PtSnRh 50:45:5/ 85% C + 15% CeO₂ e PtSnRh 50:45:5/C, ou seja, são observados como produtos principais da reação o ácido acético e o CH₃CHO. No entanto, a presença de céria na composição do eletrocatalisador parece auxiliar na oxidação dos intermediários adsorvidos em menores valores de potencial quando comparados com os sistemas PtSnRh 50:45:5/C.

9. Trabalhos futuros

Como há poucos relatos de trabalhos na literatura sobre o uso de célula a combustível alcalina alimentada diretamente por álcool, propõe-se testar os eletrocatalisadores desenvolvidos em uma célula unitária alcalina.

Preparar eletrocatalisadores quaternários, com o intuito de aumentar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica de etanol.

Estudar a composição da superfície dos eletrocatalisadores com técnicas como a do NanoEDX (acoplados em MET) e XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), para melhor discussão quanto aos estados de oxidação e composição das espécies superficiais.

Realizar experimentos de operação prolongada com células alimentadas diretamente por álcool utilizando os melhores eletrocatalisadores com a finalidade de verificar a estabilidade e a perda de atividade em função do tempo.

10. Trabalhos publicados

10.1. Artigos em periódicos internacionais

1. Castro, J. C. ; Antoniassi, R. M. ; DIAS, R. R. ; Linardi, M. ; [Spinacé, E. V.](#) ; Neto, A. Oliveira . Preparation of PtSnRh/C-Sb₂O₅ SnO₂ electrocatalysts by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell. Ionics (Kiel), v. 1, p. 1-6, 2012.

2. [RODRIGUES, R. M. S.](#) ; **DIAS, R. R.** . Enhanced Activity of PtRu/85%C+15% Rare Earth for Methanol Oxidation in Acidic Medium.. International Journal of Electrochemical Science (Online), v. 06, p. 5759-5766, 2011.

3. [Spinacé, E. V.](#) ; **Dias, Ricardo R.** ; Brandalise, Michele ; [Linardi, Marcelo](#) ; [Neto, Almir Oliveira](#) . Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. Ionics (Kiel), v. 16, p. 91-95, 2010.

4. Oliveira Neto, A. ; Brandalise, M. ; **Dias, R.R.** ; Ayoub, J.M.S. ; Silva, A.C. ; Penteado, J.C. ; Linardi, M. ; Spinacé, E.V. . The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 9177-9181, 2010.

5. [Rodrigo Fernando Brambilla De Souza](#) ; [TUSI, M.M.](#) ; Michelle Brandalise ; **Dias, Ricardo R.** ; [Linardi, Marcelo](#) ; [E. V. Spinacé](#) ; [Mauro Coelho dos Santos](#) ; [A. Oliveira Neto](#). Preparation of PtSn/C-Rh and PtSn/C-CeO₂ for Ethanol Electro-Oxidation. International Journal of Electrochemical Science, v. 5, p. 895-902, 2010.

11.Referências

- [1] WANG Y.; CHEN S. K.; MISHLER J.; CHO C.S.; ADROHER C.X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **App. Energy**, Issue 4, v.88, p. 981, 2011.
- [2] LINARDI M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. 1.ed. São Paulo, SP.: Artliber Editora Ltda, 2010.
- [3] BARD, J.A.; FAULKNER, R.L. *Electrochemical methods: Fundamental and Applications*. 2.ed. New York, N.Y.: Wiley, 2001.
- [4] WILLIAMS, C. M. *Fuel Cell handbook*. 6.ed. West Virginia.: Department of Energy, 2011.
- [5] LINARDI, M.; ARICÓ, M.E.; Células a Combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Quím. Nova**, V.25, p. 470-474, 2002.
- [6] DE CASTRO BURATTINI, M.P.; DIB C.Z. *Energia uma abordagem multidisciplinar*. 1.ed. São Paulo, SP.: Livraria da Física, 2008.
- [7] GONZALES, E. R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Quím. Nova**, V.2, p. 262, 1999.
- [8] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review. **J. Membrane Science**, v. 259, p.11, 2005.
- [9] ZHONG, D.Z.; ZHU J.X.; CAO, Y.G. Modeling a PEMFC by a support vector machine. **J. Power Sources**, v. 160, p. 294, 2006.
- [10] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Quím. Nova**, v. 27, p. 649, 2004.
- [11] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **J. Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- [12] SOUZA, J.S.I.; PEIXOTO, A.M.P.; TOLEDO, F.F. *Enciclopédia agrícola brasileira*. 1. ed. São Paulo, SP. Edusp, 1995.
- [13] LEE, E.; MURTHY, A.; MANTHIRAM, A. Comparison of the stabilities and activities of Pt-Ru/C and Pt3-Sn/C electrocatalysts synthesized by the polyol method for methanol electro-oxidation reaction. **J. Electroanal. Chem**, v. 659, p. 168-175, 2011.
- [14] WIECKOWSKI, A. *Catalysis in Electrochemistry*. 1 ed. New Jersey.: Wiley, 2011.

-
- [15] 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. **J. Electroanal. Chem**, v. 668, p. 13-25, 2012.
- [16] CHURCH, A. S.; WITTING, M. D. Laboratory testing in ethanol, methanol, ethylene glycol, and isopropanol toxicities. **The J. Emergency Medicine**, v. 15, p. 687-692, 1997.
- [17] PAULA PEREIRA, P.A.; ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Quím. Nova**, v. 21, p. 744-754, 1998.
- [18] PAULA PEREIRA, P.A.; ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Quím. Nova**, v.21, p. 744-754, 1998.
- [19] LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochim. Acta**, v.52, p. 6622-6629, 2007.
- [20] FILHO, J.A. *Matriz energética brasileira: da crise à grande esperança*. 1. ed. Mauad Editora, 2003.
- [21] CERQUEIRA LEITE, R. C. *Pró-Alcool: a única alternativa para o futuro*. 2. ed. São Paulo, Editora da Unicamp, 1988.
- [22] TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell. **Int J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 4597-4605, 2012.
- [23] BAI, Y.; WV, J.; XI, J.; WANG, J.; ZHU, W.; CHEN, L.; QIU, X. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-ZrO₂/C catalyst. **Electrochem. Commun**, v. 7, p. 1087-1090, 2005.
- [24] CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. **J. Power Sources**, v.156, p. 300-305, 2006.
- [25] DE SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; SILVA, J.C.M.; SIMÕES, F.C.; CALEGARO, M.L.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in situ” studies. **Int J. Hydrogen Energy**, v.36, p. 11519-11527, 2011.
- [26] LEWERA, A.; BARCZUK, P.J.; SKORUPSKA, K.; MIECZNIKOWSKI, K.; SALAMONCZYK, M.; KULESZA, P.J. Influence of polyoxometallate on oxidation state of tin in Pt/Sn nanoparticles and its importance during electrocatalytic oxidation of ethanol. Combined electrochemical and XPS study. **J. Electroanal. Chem**, v. 662, p. 93-99, 2011.

-
- [27] MIECZNIKOWSKI, K.; KULESZA, P.J. Activation of dispersed PtSn/C nanoparticles by tungsten oxide matrix towards more efficient oxidation of ethanol. **J. Power Sources**, v. 196, p. 2595-2601, 2011.
- [28] NETO, A.O.; FARIAS, L.A.; DIAS, R.R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. **Electrochem. Comm.**, v. 10, p. 1315-1317, 2008.
- [29] NIE, M.; TANG, H.; WEI, Z.; JIANG, S.P.; SHEN, P.K. Highly efficient AuPd-WC/C electrocatalyst for ethanol oxidation. **Electrochem. Comm.**, v.9, p. 2375-2379, 2007.
- [30] SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; WU, Q.X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. **Int J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 575-582, 2012.
- [31] SIEBEN, J.M.; DUARTE, M.M.E. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. **Int J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3313-3321, 2011.
- [32] THOMAS, J.E.; BONESI, A.R.; MORENO, M.S.; VISINTIN, A.; CASTRO LUNA, A.M.; TRIACA, W.E. Carbon nanotubes as catalyst supports for ethanol oxidation. **Int J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11681-11686, 2010.
- [33] SPINACÉ, E.V.; DIAS, R.R.; NETO, A.O.; LINARDI, M. PtSn/C electrocatalysts prepared by different methods for direct ethanol fuel cell. **Std. Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 617-624, 2006.
- [34] JIANG, L.; ZANG, H.; SUN, G.; XIN, Q. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. **Chin. Journal of Catalysis**, vol. 27, p. 15-19, 2006.
- [35] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [36] SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **J. Phys. Chem B**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.
- [37] SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; NART, F.C. Uso de Espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – A Técnica de DEMS. **Quím. Nova**, v.23, p. 384-391, 2000.
- [38] GROSS, J.H. **Mass Spectrometry**. 1.ed. Germany, Springer, 2011.
- [39] DOWNARD, K. **Mass Spectrometry. A Foundation Course**. 1 ed. Great Britain, Royal Society of Chemistry, 2004.

-
- [40] BARKER, J. *Mass Spectrometry*. 2 ed. England, UK, Wiley, 1999.
- [41] HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3 ed. England, UK, Wiley, 2007.
- [42] WATSON, J.T.; SPARKMAN, O.D. *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*. 4 ed. England, Wiley, 2007.
- [43] DOWN, S.; MALLET, A. *Dictionary of Mass Spectrometry*. 1 ed. England, Wiley, 2010.
- [44] CHAPMAN, J.R. *Practical Organic Mass Spectrometry: A Guide for Chemical and Biochemical Analysis*. 2 ed. Wiley, 1993.
- [45] LEE, M.S.; *Mass Spectrometry Handbook*. 1 ed. Wiley, 2012.
- [46] ROSE, M.E.; ROSE, M. *Mass Spectrometry*. 1 ed. Wiley, 1989.
- [47] JOHNSTONE, R.A.W.; ROSE, M.E. *Mass Spectrometry for chemists and biochemists*. 2 ed. Cambridge University Press, 1996.
- [48] LEBEDEV, A. T. *Comprehensive Environmental Mass Spectrometry*. 1 ed. ILM Publications, 2012.
- [49] SINGH, R. *Mass Spectrometry*. 1 ed. Mittal Publications, 2002.
- [50] ROCHA GONSALVES, A.M.D.A.; SERRA, M.E.S.; PIÑEIRO, M. *Espectroscopias vibracional e eletrônica*. Imprensa da Universidade de Coimbra, 2005.
- [51] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2 ed. Editora Unesp, 1996.
- [52] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2 ed. Editora Unesp, 1996.
- [53] TEIXEIRA DIAS, J.J.C. *Espectroscopia molecular: fundamentos, métodos e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- [54] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Unesp, 199
- [55] PAVIA, D.L. *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 2009.
- [56] SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2 ed. CRC Press, 2011.

-
- [57] NETO, A.O.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclet. Quím**, v. 31, p. 81-88, 2006.
- [58] KOWAL, A.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nat. Mater**, v. 8, p. 325-330, 2009.
- [59] SPINACÉ, E.V.; DIAS, R.R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Ionics**, v.16, p. 91-95, 2010.
- [60] NETO, A.O.; LINARDI M.; DOS ANJOS, D.; TREMILIOSI FILHO, G.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst. **J.Appl. Electrochem**, v.39, p. 1153-1156, 2009.
- [61] VAYENAS, C.G.; *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal Support Interactions*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [62] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*. *Renew Sustain Energ. Rev*, v.13, p. 2309-2322, 2009.
- [63] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell Technologies and power electronic interface. **Renew. Sustain. Energ. Rev**, v.13, p. 2430-2440, 2009.
- [64] BASU, S. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. Springer, 2010.
- [65] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Quím. Nova**, v.23, p. 538-546, 2000.
- [66] PEIGHAMBARDOUST, S.J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton Exchange membranes for fuel cell applications. **Int J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349-9384, 2010.
- [67] 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. *Catal. Today*, v.160, p. 28-38, 2011.
- [68] BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochim. Acta**, v.53, p. 4396-4406, 2008.
- [69] ZHANG, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer: Fundamentals and Applications*. Springer Verlag, 2008.

-
- [70] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbono-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **App. Catal. B: Environ**, v. 73, p. 106-115, 2007.
- [71] CARMO, M.; DOS SANTOS, A. R.; SPINACÉ, E.V.; FUESS, H.; POÇO, J.G.R.; LINARDI, M. Alternative supports for catalysts preparation for low-temperature fuel cells using the alcohol reduction method. **Std. Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 1009-1016, 2006.
- [72] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **N. Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179- 1201, 1998.
- [73] JELLINEK, F. *X-ray diffraction in chemistry*. Utrecht, 1957.
- [74] KRAFT, S.L. *A Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction Investigation of High Pressure and Temperature Garnet Phases*. Santa Cruz, University of California, 1991.
- [75] TERAN, F.E.; SANTOS, D.M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K.B. Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C₁ and C₂ alcohols. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5846-5850, 2012.
- [76] GUINEBRETIERE, R. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. Wiley, 2010
- [77] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbono supported ternary PtSnRh catalysts. **J. Alloys and Compounds**, v. 456, p. 264-270, 2008.
- [78] SEAL, S. *Nanostructure Science and Technology: Functional Nanostructures: Processing, Characterization and Applications*. New York, Springer – Verlag, 2008.
- [79] ELZEY, S. *Characterization of Nanomaterials: Environmental, Health, and Safety Studies*. LAP Lambert Acad. Publ., 2010.
- [80] DILEO, R.A. *Nanomaterial Synthesis and Characterization for Energy Storage and Conversion Devices*. Rochester Institute of Technology, 2008.
- [81] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, 1974.
- [82] WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.
- [83] MURPHY, D.B.; DAVIDSON, M.W. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. Wiley, 2012.

-
- [84] FULTZ, B.; HOWE, J.M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer, 2013.
- [85] PENNYCOOK, S.J. *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. Springer, New York, 2011.
- [86] LEE, J.L. *Scanning transmission electron microscopy studies of interfaces involving yttrium barium copper oxide*. Cornell University, 1996.
- [87] SCHEIRS, J. *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*, Wiley, 2000.
- [88] DE SÁ, J.P.M. *Applied Statistics: Using SPSS, Statistica, Matlab, and R*. Springer – Verlag, 2007.
- [89] VOLLHARDT, K.P.C and SCHORE, N.E. *Organic Chemistry: Structure and Function*, 4. ed, W.H Freeman, 2002.
- [90] KORZENIEWSKI, C. *Ir Spectroelectrochemistry: Instrumentation and Applications of External Reflection, ATR, and Transmission Sampling*. Department of Chemistry and Biochemistry, , p. 179-208, Texas Tech University, Elsevier Science, 2007.
- [91] SEM GUPTA, S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n.1, p. 65-72, 2006.
- [92] SONG, S.; HE, C.; LIU, J.; WANG, Y.; BROUZGOU, A.; TSIKARAS, P. Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products. **Appl. Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 227-233, 2012.
- [93] WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. Wiley, 2006.
- [94] JIANG, P. *Electroanalytical Chemistry: Research Developments*. Nova Science, Publishers, 2007.
- [95] HSIANG, Y. *Electrode Processes in Chronoamperometry and Cathodic Square Wave Voltammetry Electrochemical and Chromatography Analysis of Natural Sulfur Compounds*. University of Idaho, 1990.
- [96] FULLER, T.; HARTNIG, C.; RAMANI, V.; UCHIDA, H.; GASTEIGER, H.A.; CLEGHORN, S.; STRASSER, P.; ZAWODZNSKI, T.; JONES, D.; SHIRVANIAN, P.; JARUI, T.; ZELENAY, P.; LAMY, C.; BELE, P. Proton Exchange Membrane Fuel Cells 9, 1. ed, **Electrochem. Society**, 2009.
- [97] ALMEIDA, T.S.; PALMA, L.M.; LEONELLO, P.H.; MORAIS, C.; KOKOH, K.B.; DE ANDRADE, A.R. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. **J. Power Sources**, v. 215, p. 53-62, 2012.

-
- [98] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. EDUSP, v. 17, 1998.
- [99] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbono-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.
- [100] JAMES.D.D.; PICKUP, P.G. Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 11, p. 3824-3829, 2010.