INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

ELAINE FARNEZE DE CAMARGO

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

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar
Coorientador:
Prof. Dr. Almir de Oliveira Neto

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ELAINE FARNEZE DE CAMARGO

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

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Coorientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CAMARGO, E. F. d. . ***Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois***: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). 2019. 116 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Camargo, Elaine Farneze de
Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação
em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois:
óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho
dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) /
Elaine Farneze de Camargo; orientadora Dolores Ribeiro Ricci
Lazar; co-orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2019.
116 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2019.

1. óxido de índio dopado com estanho (ITO). 2. óxido de
estanho dopado com antimônio (ATO). 3. óxido de grafeno
reduzido (rGO). 4. eletro-oxidação do etanol. 5. células a
combustível. I. Lazar, Dolores Ribeiro Ricci , orient. II.
Oliveira Neto, Almir , co-orient. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus filhos Arthur,
Victor e Walter, como estímulo de superação
em qualquer idade.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade de execução deste trabalho.

À Dra. Dolores Lazar, pela amizade, orientação e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Almir Neto, pela co-orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Valter Ussui, pela colaboração e pelas contribuições acadêmicas.

Ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza, pelas caracterizações, orientações e considerações sobre meus dados.

Ao meu querido filho Victor Farneze de Camargo, mestrando no CECCO, a minha gratidão pelo encorajamento e apoio durante o meu doutorado.

Ao meu amigo Dr. Guilherme Luis Cordeiro pela contribuições, apoio técnico e amizade fraterna.

À UFABC – Universidade Federal do ABC, pela colaboração com as análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

Aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X, de Microscopia e Microanálise, de Análises Térmicas, de Vidros e Compósitos Cerâmicos, Caracterização Física de Pós e do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) e laboratório de Difração de Raios X do Centro de Combustível Nuclear (CECON), pelo apoio técnico.

A todos os amigos que fiz no CECTM e CECCO.

RESUMO

Camargo, Elaine F. de ***Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)***. 2019, 114 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

No sentido de aumentar a eficiência das células a combustível de baixa temperatura de operação, utilizando o etanol como combustível, busca-se desenvolver eletrocatalisadores de alta atividade. Neste estudo, eletrocatalisadores de platina, suportados sobre óxido de índio dopado com estanho (ITO) e de óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) foram sintetizados com o intuito de promover a maior eficiência das reações de eletrooxidação do etanol, por promoverem a oxidação do CO intermediário nas reações de oxidação do combustível. A presença de rGO no compósito também foi avaliada, considerando que os grupos contendo oxigênio na borda ou superfície podem aumentar a transferência de elétrons. Os óxidos dopados de índio e estanho foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). O rGO foi obtido pela exfoliação química do grafite (método de Hummers modificado) seguida de redução com bissulfito de sódio. Os eletrocatalisadores contendo platina foram sintetizados pelo método de redução por borohidreto de sódio. Os pós cerâmicos particulados de ITO e ATO foram calcinados em diferentes temperaturas. A calcinação a 450 °C resultou no melhor suporte para o catalisador de platina, frente ao carbono Vulcan XC- 72, mais utilizado, segundo a literatura, no que se refere à reação de oxidação do etanol. A inclusão do rGO no suporte mostrou-se mais efetiva quando este é submetido a tratamento de agitação laminar de alta energia para a redução do tamanho das folhas. Porém estudos devem ser realizados para melhorar seu desempenho eletroquímico. Comparando-se todos os suportes estudados, observou-se que os compósitos Pt/ITO e Pt/ATO apresentaram os melhores resultados para a eletrooxidação do etanol. Observou-se que o aumento da área superficial dos pós e o efeito bifuncional promovido pelos óxidos são fatores importantes em sua aplicação como eletrodo.

Palavras-chave: óxido de índio dopado com estanho; óxido de estanho dopado com antimônio; óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido; síntese de pós; eletrocatalisadores de platina; células a combustível; eletro-oxidação do etanol.

ABSTRACT

Camargo, Elaine F. de Synthesis of electrocatalyst support for application in alcohol-fueled polymer fuel cells: tin doped indium oxide (ITO), antimony doped oxide (ATO) and reduced graphene oxide (rGO). 2019, 114 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

In order to enhance the efficiency of low operation temperature fuel cells, using ethanol as fuel, the development of high activity electrocatalysts is desired. In this study, platinum electrocatalysts supported with indium tin oxide (ITO) and antimony tin oxide (ATO) were synthesized in order to provide higher efficiency of ethanol electrooxidation, since they are recognized to provide better oxidation of the fuel reaction intermediate CO. The presence of rGO in the composite was also evaluated, considering oxygen containing groups at its surface which enhance electron transfer. Indium tin oxide and antimony tin oxide were synthesized by the polymer precursor method (Pechini). The rGO was obtained by chemical exfoliation of graphite (Hummers modified method) followed by sodium bisulfite reduction. Platinum electrocatalysts were synthesized by the sodium borohydride reduction method. ITO and ATO particulate ceramic powders were calcined at different temperatures. Powders calcined at 450 °C were the best catalyst support, compared to the more used Vulcan XC-72 support (state of the art), regarding the ethanol electrooxidation. The addition of rGO in support showed to be more effective when submitted to a high energy laminar agitation treatment for flake dimensions reduction but further studies should be performed to enhance electrochemical behavior. Comparing all studied supports it was observed that Pt/ITO and Pt/ATO composites showed better results for ethanol electrooxidation. It was observed that the increase in surface area of powders and the bifunctional effect provided by the oxides are important factors in their application as electrodes.

Keywords: indium tin oxide; antimony tin oxide; graphene oxide; reduced graphene oxide; powder synthesis; platinum catalysts; fuel cells; ethanol electrooxidation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio esquemático da célula a combustível (DEFC).	19
Figura 2 - Representação esquemática das reações paralelas da oxidação de etanol em eletrodos de Pt, em meio ácido.....	21
Figura 3 – Estrutura tetragonal do SnO ₂ do tipo rutilo.....	30
Figura 4 - Arranjo de coordenação dos anions oxigênio em torno do estrutura cristalina do In ₂ O ₃ , mostrando esquematicamente os sítios de índio, não equivalentes b e d.	31
Figura 5 - Diagrama de fase do sistema pseudo-binário In ₂ O ₃ -SnO ₂	32
Figura 6 - Célula unitária de rutilo do SnO ₂ , proposta por Berry e Greaves, mostrando a posição intersticial do antimônio.....	35
Figura 7 - Célula unitária do grafeno: a) a célula unitária para o grafeno monocamada; b) célula unitária para 2 camadas.	37
Figura 8 - Empilhamento ABA-Bernal (à esquerda) e romboédrico ABC (à direita).	38
Figura 9 - Folha de grafeno (2D), como base para todas as estruturas gráficas, em a) o fulereno (0D); b) o nanotubo (1D); (c) o grafite (3D) e em d) a estrutura eletrônica de zero gap do grafeno.	40
Figura 10 - Esquema mostrando a morfologia, conforme desenvolvimento das etapas de síntese do GO, a partir de grafite expandido, e suas respectivas imagens por MEV.....	50
Figura 11 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção dos compósitos à base de grafeno, óxidos metálicos (ITO e ATO) e platina.....	54
Figura 12 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite precursor, rGO-D e rGO s.D.	63
Figura 13 – Espectro Raman do grafite e do GO e rGO sintetizados.	65
Figura 14 – Distribuição de poros das amostras (A) Vulcan XC-72, (B) rGO s.D, (C) rGO D.....	67
Figura 15 - Espectro XPS das bandas C 1s e O 1s, em A) e B), respectivamente, características das partículas de rGO.	69
Figura 16 -Padrões de difração de raios X (DRX) do ATO-s 600, ATO-s 375, ATO-s 450 e ATO-c.	70
Figura 17 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600 e ATO-c.	71
Figura 18 – Distribuição de poros das amostras (A) ATO-s 375, (B) ATO-s 450, (C) ATO-s 600, (D) ATO-c. .	72
Figura 19 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores Pt/ATO-s 375 (A), Pt/ATO-s 450 (B), Pt/ATO-s 600 (C), Pt/ATO-c (D) e Pt/ATO-s 600/rGO D (E,F).	74
Figura 20 - Espectro XPS das bandas Sn3d e Sb3d características das nanopartículas de ATO.	75
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, em soluções aquosas de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol·L ⁻¹ . As curvas foram registradas a 100 mV.s ⁻¹	76
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol·L ⁻¹ , 1 e 1,0 mol L ⁻¹ de etanol, e as curvas registradas com velocidade de varredura de 100 mV .s ⁻¹	78
Figura 23 - Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em 0,6 V sobre os eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C.....	79

Figura 24 – Resultados de teste em célula a combustível unitária para os catalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450 e Pt/C, empregados no ânodo e o Pt/C comercial, como material catódico. Combustível: sol. etanol ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) com $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e gás oxigênio umidificado com 200 mL min^{-1} à 2 bar. Temp. Célula e umidificador, respectivamente: 80°C e 85°C	81
Figura 25 – Padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de óxido de índio dopado com antimônio (ITO) sintetizados em laboratório (ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600 e ITO-c) e de procedência comercial.....	83
Figura 26 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600 e ITO-c.	83
Figura 27 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores Pt/ITO-s 375 (A), Pt/ITO-s 450 (B), Pt/ITO-s 600 (C), Pt/ITO-c (D) e Pt/ITO-s 600/rGO s.D (E, F). ...	85
Figura 28 – Distribuição de poros das amostras (A) ITO-s 375, (B) ITO-s 450, (C) ITO-s 600, (D) ITO-c.	86
Figura 29 – Espectro XPS das bandas Sn3d e In3d características das nanopartículas de ITO.....	88
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e as curvas registradas com velocidades de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	89
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, e as curvas registradas com velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	90
Figura 32 - Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em 0,6 V sobre os eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 450/rGO s.D e Pt/C.	92
Figura 33 – Resultados de teste em célula a combustível unitária para os catalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450 e Pt/C, empregados no ânodo e o Pt/C comercial, como material catódico. Combustível: sol. etanol ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) com $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e gás oxigênio umidificado com 200 mL min^{-1} à 2 bar. Temp. Célula e umidificador, respectivamente: 80°C e 85°C	94
Figura 34 – Espectros “insitu” ATR-FTIR, coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 0,8 Vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol} + \text{etanol } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, para as amostras de Pt/C, Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1}	96
Figura 35 - Intensidades Integradas de Acetaldeído, ácido acético e CO_2 , em função do potencial, para os catalisadores de Pt/C e Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450.	97

ÍNDICE DE TABELAS

1. Resultados obtidos por DRX de espaçamento entre camadas e número de camadas no grafite precursor, rGO D e rGO s.D.....	64
2. Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de rGO e carbono Vulcan comercial.....	68
3. Resultados de tamanho de cristalito e fases cristalinas para as amostras de ATO-s 375, ATO-s 450, ATO-s 600, ATO-c.....	70
4. Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de ATO.....	73
5. Resultados de potenciais onset Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, obtidos por voltametria cíclica em soluções aquosas de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹ de etanol, saturada de N ₂	78
6. Resultados comparativos das correntes finais após o ensaio de cronoamperometria das amostras Pt/ATO e Pt/ATO-rGO.....	80
7. Valores de Potenciais de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mWcm ⁻²) para os eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450 e Pt/C.....	82
8. Resultados de tamanho de cristalito e fases cristalinas para as amostras de ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600, ITO-c.....	84
9. Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de ITO.....	87
10. Resultados de potenciais onset para as amostras de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, obtidos por voltametria cíclica em soluções aquosas de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹ de etanol, saturada de N ₂	91
11. Resultados comparativos das correntes finais após o ensaio de cronoamperometria das amostras Pt/ITO e Pt/ ITO-rGO.....	93
12. Valores de Potenciais de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mWcm ⁻²) para os eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450 e Pt/C.....	95

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
3.1 Célula a combustível.....	16
3.1.1 Classificação das células a combustível	16
3.1.2 Célula a combustível DAFC.....	17
3.1.3 Mecanismo reacional de combustão do etanol.....	20
3.2 Eletrocatalisadores	23
3.2.1 Atividade catalítica e suportes para catalisadores.....	25
3.3 Matérias-primas de cerâmicas avançadas	27
3.3.1 Óxidos de estanho e de índio e suas formas dopadas: ATO e ITO.....	28
3.3.2 Estrutura cristalina do ITO.....	29
3.3.3 Estrutura cristalina do ATO.....	33
3.4 Materiais carbonáceos.....	35
3.4.1 Estrutura cristalina do grafite, grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido reduzido de grafeno (rGO).....	37
3.4.2 Estrutura eletrônica do grafeno, GO e rGO.....	39
3.4.3 Compósitos de rGO e óxidos metálicos.	41
3.5 Métodos de síntese dos suportes	43
3.5.1 O método de Pechini.....	46
3.5.2 Síntese química do grafeno reduzido (rGO).....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1 Materiais	53
4.2 Métodos	54
4.2.1 Síntese do óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com antimônio (ATO).....	55
4.2.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO).....	56
4.2.3. Preparação do nanocompósito rGO/ITO e rGO/ATO.....	57
4.2.4 Síntese dos eletrocatalisadores de platina suportada	57
4.3 Caracterização das amostras	58

4.4 Experimentos eletroquímicos	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 Grafite, GO e rGO.....	63
5.2 Eletrocatalise sobre a platina- ATO e Platina-ATO-rGO	69
5.2.1 Caracterização física dos suportes com ATO.....	69
5.2.2 Experimentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores com ATO e compósito.	75
5.3 Eletrocatalise sobre platina-ITO e Platina-ITO-rGO	82
5.3.1 Caracterização física dos suportes com ITO.....	82
5.3.2 Experimentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores com ITO	88
6. CONCLUSÕES	99
7. TRABALHOS FUTUROS	101
8. TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS	101
9. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	101
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica com baixo impacto ambiental e eficiência é motivação para desenvolvimento de sistemas de células a combustível onde ocorre conversão de energia química em elétrica. O sucesso comercial, no entanto, ainda depende do desenvolvimento de materiais eficientes e de baixo custo [1].

O uso de álcoois (metanol e etanol) para geração de hidrogênio é particularmente conveniente por duas razões principais: são líquidos, permitindo fácil armazenamento e sua densidade energética teórica de 6,1 e 8,0 kW.h.kg⁻¹ para metanol e etanol, respectivamente, próximo ao da gasolina (10,5 kW.h.kg⁻¹) [2, 3 e 4]. Além de evitar o inconveniente da estocagem de hidrogênio e da alta densidade de energia, o etanol também possui como vantagens, o baixo custo, ser prontamente disponível e renovável, com baixa emissão de poluentes, e menor toxicidade que o metanol [1,5]. O estudo do etanol como combustível para os sistemas de célula a combustível tem sido considerado no contexto brasileiro devido à sua produção em larga escala [1,6].

A célula a combustível alimentada diretamente por álcoois (*DAFC-Direct Alcohol Fuel Cell*) é uma variação da PEMFC (*PEMFC-Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que utiliza como eletrólito uma membrana polimérica trocadora de prótons [6, 7]. As células a combustível que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito são conhecidas desde os primórdios da era espacial, porém somente com a introdução da membrana de Náfion, mais resistente quimicamente, é que se obteve sucesso em relação ao desempenho de longo prazo [8]. As PEMFC têm sua temperatura de operação na faixa de 80 a 200°C, pois o tipo de eletrólito é que define a temperatura de operação das células a combustível [9].

Em células que utilizam etanol diretamente como combustível (*DEFC-Direct ethanol fuel cell*), o etanol anidro ou diluído, quer na forma de líquido ou vaporizado, é introduzido diretamente na câmara do ânodo enquanto é fornecido ar à câmara do cátodo da célula. O combustível oxidado libera prótons e elétrons na camada catalítica anódica; os elétrons são então, transportados por um circuito externo em direção ao cátodo. No cátodo, ocorre a reação de redução de oxigênio do ar, disponível na camada catalítica, formando água, com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo [5,10]. Resumidamente, o etanol é oxidado quimicamente no ânodo, e o oxigênio proveniente do ar é reduzido no cátodo [3].

Para que se possa aproveitar dos benefícios da elevada densidade energética do etanol é necessário que a molécula do etanol seja totalmente oxidada em CO_2 [11]. Contudo, a oxidação direta de etanol ainda representa um desafio devido a uma série de dificuldades relacionadas à cinética de sua reação e aos intermediários de reação que interferem diretamente na conversão completa do etanol em CO_2 . A oxidação do etanol em CO_2 é um processo energeticamente difícil, o mecanismo reacional é complexo e pode envolver várias vias de mecanismos com a formação de intermediários de reação, sendo os principais identificados como CO adsorvido e resíduos de hidrocarbonetos, enquanto acetaldeído e ácido acético foram detectados como os principais subprodutos. Essas espécies intermediárias adsorvem fortemente na superfície da platina, envenenando o catalisador pela ocupação dos sítios ativos, o que leva, conseqüentemente, a uma diminuição da atividade catalítica, interferindo diretamente na desejada conversão completa do etanol [2,12].

Devido a estes desafios, é de suma importância a otimização da etapa de síntese dos eletrocatalisadores, com o fim de melhorar a atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol e quebra das ligações C-C do combustível [5,13,14].

Os eletrodos da primeira geração de células eram produzidos por meio de um processo dispendioso de difusão/precipitação, onde a carga de platina era muito alta, impossibilitando o uso comercial. A mudança de cenário veio nos anos 90, com a utilização de carvão ativado com platina incorporado ao Náfion, possibilitando maior eficiência como catalisador [8]. Entretanto, nos eletrodos de Pt suportados em carbono há uma fraca interação entre o suporte de carbono e as nanopartículas de metal catalítico, o que provoca uma sinterização das nanopartículas deste metal e uma conseqüente diminuição da área de superfície ativa sob operação de longo prazo [15].

A platina é conhecida por ser o melhor metal nobre, ativo e estável, para catalisar a oxidação do álcool, particularmente em meios ácidos; é o principal metal usado nos eletrocatalisadores, para aumento das reações eletródicas, porém o alto custo e recursos limitados deste metal compromete sua ampla utilização [16, 17]. Os eletrocatalisadores de platina são comumente usados como ânodo ou cátodo em células a combustível de etanol direto, no entanto, a platina monometálica não é um bom eletrocatalisador para o etanol, por ser rapidamente envenenada em sua superfície por espécies advindas da adsorção dissociativa de etanol, CO adsorvido e resíduos de hidrocarbonetos, durante a reação de oxidação do etanol (*EOR*-

Ethanol Oxidation Reaction) [2,18]. Assim, existe uma tendência em desenvolver um sistema de eletrocatalisadores que apresente alta atividade catalítica e uma quantidade reduzida de metal nobre. Neste sentido, os esforços para diminuir o envenenamento da Pt têm se concentrado na adição de cocatalisadores à platina [19].

Para mitigar essa tendência de envenenamento superficial da platina, os pesquisadores começaram a usar catalisadores bimetálicos [16] e, posteriormente, os óxidos metálicos, RuO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ou SnO_2 , como suportes para a platina ou cosuporte, a fim de melhorar o desempenho da reação de oxidação do etanol [20]. Em particular, a capacidade do dióxido de estanho em promover a oxidação do CO intermediário, fornecendo espécies de oxigênio de acordo com o mecanismo bifuncional, é bem conhecida [12].

O óxido de estanho dopado com antimônio (ATO- *antimony tin oxide*) é um material semicondutor do tipo n com excelente estabilidade devido às suas propriedades físicas e químicas que o promovem como excelente material condutivo [21]. O óxido de índio dopado com estanho (ITO- *indium tin oxide*), também é um material semicondutor do tipo n, muito utilizado em materiais ópticos eletrônicos por suas características de alta condutividade e transmitância na região do espectro visível [22]. A síntese de suportes de óxidos metálicos ITO e ATO de elevada área superficial, embora já discutida na literatura, ainda requer estudos quando se visa a preparação de suspensões constituídas pelo metal catalisador e o suporte.

Materiais carbonáceos, tem sido usados em eletroquímica industrial por terem estabilidade química, baixo custo, além de atividade eletrolítica. A área de superfície é um fator importante em sua aplicação como um eletrodo para a produção e armazenamento de energia [23]. No caso do óxido de grafeno, outra vantagem que tem um impacto significativo em seu desempenho eletroquímico, é a existência de grupos contendo oxigênio na borda ou na superfície, o que aumenta a taxa de transferência de elétrons heterogênea [23,24].

Assim sendo, o ineditismo do presente projeto de doutorado está relacionado ao estudo de síntese e condicionamento dos pós cerâmicos de ITO, ATO e óxido de grafeno reduzido (rGO) para preparação de compósitos com platina. A otimização dos parâmetros de processo foi sendo baseada na correlação entre as características físicas dos pós/suspensões com o comportamento eletroquímico para oxidação de álcoois e consequente desempenho da célula a combustível.

2. OBJETIVOS

A pesquisa deste doutorado tem como objetivo geral o desenvolvimento de suportes de eletrocatalisadores de alta área superficial à base de óxidos metálicos, tais como óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com antimônio (ATO), associado ao óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*), visando aplicação em células a combustível alimentadas diretamente com alcoóis.

Especificamente:

- a) desenvolvimento do processo de síntese das nanopartículas dos óxidos de índio e estanho dopados (ITO e ATO) empregando-se o método dos precursores poliméricos (Pechini) [25];
- b) síntese do óxido de grafeno (GO - *graphene oxide*) utilizando-se o método de Hummers, modificado por Marcano [26,27];
- c) síntese do rGO a partir do GO, via redução por bissulfito de sódio, empregando-se tratamento de agitação laminar;
- d) preparação de nanocompósitos com platina e ITO, ATO e/ou rGO, via redução por borohidreto de sódio;
- e) avaliação da influência dos parâmetros de síntese química por via úmida no desempenho de eletrocatalisadores por ensaios eletroquímicos e testes em células a combustível de oxidação direta de álcoois.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Célula a combustível

No início do século XIX, a crescente industrialização estimulada pelo desenvolvimento de novas máquinas utilizando motores de combustão interna intensificaram uma busca por diferentes fontes de energia [28].

Combustíveis provindos de fontes biogênicas, como o etanol e óleos vegetais (combustível diesel, a base de óleos vegetais), também encontraram interesse por conta dos motores de ignição por centelha e compressão, respectivamente[28]. Atualmente, os combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) ainda suprem a necessidade global por energia, cuja demanda é sempre crescente. Frente às reservas limitadas, acrescidas dos problemas ambientais e sociais criados por sua dependência, associados ao aquecimento global, chuva ácida, deterioração do meio ambiente, torna-se urgente o desenvolvimento de novas estratégias energéticas que solucionem estes problemas [29].

Estudos relativos a células, tendo o hidrogênio como combustível para a geração de energia, estão sendo intensificados, atendendo principalmente a aplicação em transporte. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem uma tecnologia sofisticada e de alto custo, dificultando seu uso para veículos e equipamentos portáteis, direcionando as pesquisas para células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos [30,17].

Segundo Monyoncho et al., (2018) [31], a vantagem sobre o metanol acontece se o etanol for completamente oxidado em CO_2 , uma vez que então, fornece 12 elétrons por molécula. Entretanto, a ligação C-C resiste à cisão, e a oxidação do etanol geralmente para na produção de ácido acético, limitando a eficiência energética deste álcool para aplicações em células a combustível.

3.1.1 Classificação das células a combustível

Utilizando em sua grande maioria o hidrogênio como combustível, as células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito, o qual define a

temperatura de operação [9]. O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido, ou um sólido (óxido de zircônio) [8]. Neste contexto, cinco tipos de células a combustível são as mais conhecidas: células a combustível de óxido sólido (SOFC-*Solid Oxide Fuel Cell*) e de carbonato fundido (MCFC-*Molten Carbonate Fuel Cell*), ambas de alta temperatura de operação (900 e 700 °C, respectivamente) e as que utilizam como eletrólito membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC-*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), hidróxido de potássio (AFC- *Alcaline Fuel Cell*) e ácido fosfórico (PAFC- *Phosphoric Acid Fuel Cell*), cuja temperatura de operação situa-se na faixa de 80 a 200°C. Para células a combustível de alta temperatura de operação não há necessidade de utilização de metais nobres como catalisadores, o próprio metal do eletrodo é suficientemente ativo [8]. No que se refere à aplicação, a célula do tipo PEMFC é a mais apropriada para a tração automotiva, sendo os outros quatros tipos mais adequados para a produção de eletricidade em unidades estacionárias [8,9].

Células do tipo PEMFC são células tipicamente ácidas que geralmente utilizam, a membrana de Nafion[®], como eletrólito e eletrodos de difusão gasosa (EDG). O eletrólito precisa estar suficientemente hidratado, o que limita a temperatura de operação a um máximo de 90 °C [8].

3.1.2 Célula a combustível DAFC

A célula alimentada diretamente a álcoois (DAFC-*Direct Alcohol Fuel Cell*) é uma variação da célula a combustível PEMFC. Nos últimos anos, as células DAFC vêm despertando grande interesse pois utilizam álcoois diretamente como combustível, apresentando vantagens como a de não necessidade estocar, como nas células a hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [6]. É importante ressaltar que o armazenamento e transporte de hidrogênio são os maiores obstáculos à comercialização de tecnologias de células a combustível pois a infraestrutura de estoque e distribuição de hidrogênio é quase inexistente. Assim, este problema é reduzido com a utilização de biocombustíveis, tais como metanol e etanol. Além de evitar o inconveniente da estocagem de hidrogênio, os álcoois possuem vantagens tais como, alta densidade de energia e eficiência de conversão de energia termodinâmica em comparação com a força eletromotriz (potencial

termodinâmico) [1]. Como já comentado, o etanol é atrativo, uma vez que não é tóxico, é barato, prontamente disponível e renovável, com baixa emissão de poluentes e menos tóxico que o metanol [5]. Porém, sua oxidação a CO_2 é mais difícil devido à quebra da ligação C-C e a formação de intermediários que bloqueiam os sítios ativos do catalisador. No entanto, o estudo do etanol como combustível para os sistemas de célula a combustível tem sido considerado no contexto brasileiro devido à sua produção em larga escala [1,6].

A célula combustível PEMFC é constituída por um eletrólito de membrana polimérica por onde são conduzidos íons H^+ , localizado entre dois eletrodos de difusão gasosa (EDG), geralmente constituídos de duas partes: (i) camada difusora, um substrato fino e poroso, hidrofóbico. Distribui o combustível ou o oxigênio, remove os produtos e conecta eletricamente a camada catalítica ao circuito externo e (ii) a camada catalítica, porosa, hidrofílica, contendo partículas de carvão ativado com catalisador, usualmente a platina ancorada em sua superfície. Em contato com o eletrólito, promove a reação química. A camada difusora é constituída por papel ou tecido de carbono com canais hidrofóbicos que distribuem os gases uniformemente pela camada catalítica e também atua como suporte mecânico ao eletrodo [8]. A camada catalítica pode ser preparada, através de uma tinta ou suspensão de catalisador, misturando o catalisador com solução de Nafion e isopropanol que depois são dispersados por tratamento ultrassônico. O Nafion atua como o ligante do catalisador enquanto o isopropanol é usado para melhor dispersão do catalisador. A tinta preparada pode, então, ser aplicada diretamente no suporte, pintando ou pulverizando [8, 32].

O conjunto membrana-eletrólito (MEA - *membrane electrode assembly*) interfere no desempenho das células PEMFC. O equilíbrio das propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas nas camadas catalíticas (do ânodo e cátodo), afetará o transporte dos produtos e reagentes [33]. É bem conhecido que a porosidade da camada difusora do eletrocatalisador afeta as propriedades eletroquímicas do eletrodo. É desejável que esta camada difusora tenha uma certa hidrofobicidade para que a água não seja retida na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, não diminua a atividade do catalisador, resultante de bloqueios de poros, microcanais e vias disponíveis para gases e reagentes [33,34]. No ânodo, a conformação dos poros podem facilitar ou impedir a difusão do álcool no eletrodo e no cátodo, este pode ser inundado se o excesso de água líquida não for gerenciado corretamente [33].

Em células que utilizam etanol diretamente como combustível (DEFC-*Direct ethanol fuel cell*), o etanol anidro ou diluído, quer na forma de líquido ou vaporizado, é introduzido diretamente na câmara do ânodo e é fornecido ar à câmara do cátodo da célula. O combustível oxidado libera prótons e elétrons na camada catalítica do ânodo. Os elétrons, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico, são transportados por um circuito externo em direção ao cátodo. Os prótons são conduzidos do ânodo ao cátodo através do eletrólito. No cátodo, ocorre a reação de redução de oxigênio do ar, disponível na camada catalítica, formando água, com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo [5, 8, 10]. A reação global é acompanhada de liberação de calor [8]. Resumidamente, o etanol é oxidado quimicamente no ânodo, e o oxigênio (oxigênio do ar) é reduzido no cátodo [3].

Figura 1 - Princípio esquemático da célula a combustível (DEFC).

Fonte: adaptada de F. Vigier et al [35].

Como já mencionado, para que se possa aproveitar dos benefícios da elevada densidade energética do etanol, a qual é superior a outros combustíveis como hidrogênio, metanol e etileno glicol, é necessário que a molécula do etanol seja totalmente oxidada em CO_2 [11]. Contudo, a oxidação direta de etanol ainda representa um desafio devido a uma série de dificuldades relacionadas à cinética de sua reação e aos intermediários de reação, sendo o acetaldeído e ácido acético,

como principais subprodutos, que interferem diretamente na conversão completa do etanol. Devido a estes desafios, é de suma importância a otimização da etapa de síntese dos eletrocatalisadores, com o fim de melhorar a atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol, a quebra das ligações C-C do combustível, amenizando o efeito *crossover* do etanol do ânodo para o cátodo através da membrana [5,13, 14]. A compreensão detalhada do mecanismo de reação e em particular sua etapa limitante, em sistema contínuo, é de crítica importância para o desenvolvimento de catalisadores de alta atividade [2].

3.1.3 Mecanismo reacional da combustão do Etanol

As reações que ocorrem na DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) são descritas a seguir [35, 36]: no ânodo se dá a reação de oxidação do etanol (EOR – *Ethanol Oxidation Reaction*) em presença de água, descrita na reação química 1:

No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*), demonstrada pela reação química 2 [35]:

Onde, $E^{\circ 1}$ e $E^{\circ 2}$ são os potenciais de eletrodo versus o eletrodo (referência) padrão de hidrogênio (SHE – Standard Hydrogen Electrode).

A reação geral de combustão do etanol em oxigênio é descrita pela reação química 3 [35]:

Onde, $E^{\circ \text{eq}}$ corresponde ao potencial padrão no equilíbrio termodinâmico.

Estudos iniciais sobre a reação de oxidação de etanol (EOR) relatam um mecanismo de duas vias paralelas, C1 e C2, em catalisadores baseados em Pt em meios ácidos. A C1 seria uma via da oxidação completa do etanol que procede através do intermediário monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) para formar CO_2

ou carbonatos, fornecendo 12 elétrons e a via C2 é a oxidação parcial do etanol em acetato, fornecendo quatro elétrons ou em acetaldeído, fornecendo dois elétrons sem quebrar a ligação C–C. No entanto, as reações de EOR ocorrem em uma série de reações complexas envolvendo um número de etapas de reação sequenciais e paralelas, resultando em mais de 40 possíveis intermediários voláteis e adsorvidos ou derivados oxidativos. Estudos anteriores concordam que o CO é uma espécie adsorvida dominante formada durante a EOR, no entanto, eles discordam em detalhes como o estado adsorvido de outros intermediários e na questão das etapas limitadoras da reação: a adsorção do intermediário ou a clivagem da ligação C-C ou ainda a formação de OH ou óxidos [2].

Camara et al., (2005) [37], investigando os efeitos da concentração de etanol relativos aos produtos de eletro-oxidação, sugerem que o etanol sofre reações paralelas, durante sua reação de oxidação, produzindo acetaldeído, ácido acético e CO₂, como é demonstrado na Figura 2, que apresenta o respectivo número de elétrons para as diferentes vias.

Figura 2 - Representação esquemática das reações paralelas da oxidação de etanol em eletrodos de Pt, em meio ácido.

Fonte: adaptado de Camara et al [37].

A eficiência da produção de elétrons nestas condições é baixa, entre 2 e 4 elétrons por molécula de etanol oxidada a acetaldeído e ácido acético, respectivamente. Por

outro lado, se a oxidação completa do etanol a CO_2 fosse favorecida seriam fornecidos ao sistema um total de 12 elétrons [37].

Interessante saber, embora o mecanismo reacional de redução não faça parte desta pesquisa, esta reação que ocorre no cátodo, dificulta a atividade de toda a célula PEMFC. O principal problema surge no cátodo que é a queda de tensão devido à lentidão da cinética da reação de redução do oxigênio (*ORR – Oxygen Reduction Reaction*). Altos potenciais são necessários para conduzir a reação de redução de oxigênio, limitando sistemas de última geração a tensões operacionais de apenas 0,7 V, longe do potencial de equilíbrio de 1,2 V [38]. Isto é devido à forte inibição da ORR catódica, resultando em altos potenciais de sobrepotência e, portanto, deterioração significativa na eficiência de conversão de energia da célula [39].

A platina, no que diz respeito ao desempenho total da atividade e estabilidade, representa o catalisador mais comum no momento, tanto em reações de oxidação quanto de redução, por possuir excelente propriedade de adsorção e dissociação do etanol, promovendo alta atividade em operações de baixa temperatura (100 °C) [2,3,36,40,41].

Em uma DEFC, sob o ponto de vista termodinâmico, em condições padrão, uma força eletromotriz padrão (*EMF*), é produzida com equilíbrio igual a, $E^\circ_{\text{eq}} = 1,144$ V, e a uma eficiência energética teórica corresponde a 97%, considerando a oxidação completa do combustível a CO_2 [3].

Sob condições de trabalho, com densidade de corrente j , o potencial da célula $E(j)$ e portanto a eficiência da célula, diminui muito como resultado dos seguintes fatores limitantes [3, 17, 34, 42]:

- (i) Perdas por ativação. Esta perda está relacionada à lentidão das reações que ocorrem na superfície dos eletrodos, parte da tensão gerada é perdida na condução da reação química que transfere os elétrons para ou a partir do eletrodo.
- (ii) Perdas ôhmicas. Essa perda de tensão é a resistência direta ao fluxo de elétrons através do material dos eletrodos e as várias interconexões, bem como a resistência ao fluxo de íons através do eletrólito. A queda de tensão é essencialmente, linearmente proporcional, à densidade de corrente e, portanto, às vezes também é chamada de perdas resistivas.
- (iii) Concentração ou perdas de transporte de massa. Essas perdas surgem da mudança na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos à medida que

o combustível é consumido. Como a concentração de reagentes afeta a tensão, esse tipo de irreversibilidade é, às vezes, chamado de perdas de concentração. Como o efeito é o resultado de uma falha em transportar reagente suficiente para a superfície do eletrodo, o termo perdas de transporte de massa também é usado. Existe até um terceiro nome - perdas nernstianas - que evoluiu seguindo a modelagem dos efeitos da concentração pela equação de Nernst.

(iv) *Crossover* de combustível. Esta perda de tensão resulta de uma pequena quantidade de combustível que passa pelo eletrólito do ânodo para o cátodo e, em menor escala, da condução de elétrons através do eletrólito. O eletrólito, que idealmente deve transportar íons, na prática permite a difusão de combustível e fluxo de elétrons através da célula. Geralmente, a perda de combustível e a corrente são pequenas, no entanto, tem uma influência marcante na tensão de circuito aberto em células de baixa temperatura.

Estudos experimentais e teóricos sugerem que a menor via de eletroeficiência, a oxidação parcial, é a dominante para EOR nas superfícies de Pt. Alcançar um melhor desempenho eletrocatalítico é obter uma oxidação mais completa do etanol, o que requer locais de superfície ativa para quebra de ligação C-C, remoção de espécies CO e CH_x juntas com uma estrutura de superfície adequada para aumentar a seletividade para a formação de CO₂ [43]. Além disso, a oxidação total, sempre envolve a participação da água ou seu resíduo de adsorção; um bom eletrocatalisador deve ser capaz de ativar tanto o etanol quanto a adsorção de água, o que pode ser obtido pela variação da composição e da estrutura dos catalisadores racionalmente projetados [2].

3.2 Eletrocatalisadores

No nível fundamental, os principais requisitos para um eletrocatalisador de bom desempenho, que garantam a alta eficiência do sistema são: (i) baixo potencial intrínseco para a reação desejada; (ii) alta superfície ativa que facilita a boa acessibilidade aos reagentes e a remoção rápida de produtos (gases, líquidos, íons); (iii) alta condutividade elétrica (fornecer caminhos para elétrons); (iv) estabilidade química (compatibilidade com o eletrólito); (v) estabilidade eletroquímica (isto é, não ser corroído com altos potenciais de sobrepotência) e (vi) boa estabilidade mecânica.

Importante salientar também que a estabilidade da atividade catalítica por longo tempo e baixos custos viabilizam estes catalisadores em relação aos convencionais, não sustentáveis [44].

No sistema DEFC, o catalisador deve apresentar sítios com superfície ativa suficientes para facilitar a clivagem da ligação C-C e a adsorção de água ou seus resíduos que são críticos para a obtenção de uma maior atividade de eletro-oxidação. Além disso, o catalisador deve permitir que a eletrooxidação do etanol ocorra com baixa energia de ativação. A presença do catalisador afeta significativamente a energia consumida durante a quebra das ligações do reagente e formação do produto, aumentando a taxa de conversão e, conseqüentemente, reduzindo o tempo necessário para que a reação de oxirredução ocorra, aumentando a eficiência da célula [36].

As células a combustível DEFC, operam por meio da oxidação do etanol no ânodo e da redução do oxigênio no cátodo, como já dito. Os materiais eletrocatalíticos mais ativos são tipicamente constituídos por metais de transição, tal como as nanopartículas de platina que, por apresentarem custo elevado, representam uma limitação para ampla comercialização das células a combustível [45]. A platina é o principal metal usado nos eletrocatalisadores, para aumento das reações eletródicas, podendo ser usada tanto para oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletródicas, sendo considerada um bom promotor de oxidação em meio ácido [17,36]. Com o advento dos eletrodos de difusão gasosa, a quantidade de platina utilizada foi reduzida a frações de mg/cm^2 , uma vez que pode-se utilizar a platina na forma de nanopartículas [17].

Além da platina, vários outros catalisadores têm sido utilizados em ânodos de células DEFC para promover a clivagem de ligações C-H e C-C, que ocorre durante o processo de oxidação, sendo os mais comuns o paládio e metais de transição [36,1]. Catalisadores binários e ternários, à base de platina, incluindo o rutênio, o estanho, o chumbo e o paládio, sendo o estanho considerado o melhor coadjuvante, também têm sido exaustivamente investigados para melhorar a cinética da oxidação do etanol [1].

É altamente desejável o controle do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas formadas durante o processo de preparação de catalisadores metálicos suportados, isto é, a impregnação de sais metálicos no

suporte e posterior redução química. Esse controle é de suma importância para definição da atividade catalítica. As características do eletrocatalisador dependem não só do método utilizado na preparação dos catalisadores mas também das condições de preparação do mesmo, o que deve objetivar sempre a produção de nanopartículas de tamanho adequado (2-5 nm), monodispersas e que apresentem uma distribuição homogênea no suporte [17].

Segundo Wang et al., (2015) [2], um catalisador monometálico como a platina exibe uma seletividade de oxidação de etanol insuficiente além da facilidade de envenenamento por intermediários gerados durante a EOR. Estudos com elementos como Ru, Sn, Pb, Bi, Re, Sb, Ir, Au, Ce, Rh, Pd, Fe, Ni, P, Mo tem sido amplamente empregados para melhorar a atividade e a seletividade da platina. Além disso, óxidos metálicos, tais como MgO, CeO₂, ZrO₂, SnO_x, RuO₂, PbO_x também são investigados para facilitar a remoção de CO.

3.2.1 Atividade catalítica e suportes para catalisadores

A manutenção da atividade catalítica por longo tempo é também um desafio [45]. Somente com a introdução da membrana perfluorada chamada Nafion®, mais resistente quimicamente, é que se obteve sucesso com relação a desempenho a longo prazo [7,8]. Wendt et al.,(2002) [9], estudaram as células PEMFC com os eletrodos compostos de partículas de carvão ativado, dopados com platina e agregados com Nafion®, confirmando a melhora do desempenho.

As taxas de reação do ânodo e do cátodo ditam o potencial no qual a célula pode operar e a densidade de corrente máxima. Os potenciais de trabalho de célula para o sistema hidrogênio/oxigênio são obtidos entre 0,5 e 0,7 V, sendo que potenciais de circuito aberto ficam entre 1,1 e 1,2 V [8].

O desafio dos eletrocatalisadores no ânodo é catalisar eficientemente a oxidação de combustíveis de hidrogênio ou oxigenado, como metanol, ácido fórmico ou etanol, pois essas fontes de combustível são frequentemente contaminadas por CO ou outras espécies que podem envenenar a superfície do eletrodo. No lado do cátodo, o requisito é reduzir efetivamente o oxigênio, geralmente do ar e impedir a dissolução e a perda de catalisador [45].

A atividade catalítica de nanopartículas metálicas é altamente dependente das características do suporte tais como área superficial, porosidade adequada, condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e grupos funcionais de superfície o caracterizam [46,47].

Catalisador heterogêneo é aquele em que o catalisador e os reagentes estão em fases físicas diferentes. A aglomeração destes catalisadores, especialmente no que diz respeito às suas dimensões nanométricas é uma das principais razões para se usar um suporte material. Se o nanocatalisador heterogêneo não estiver fortemente ancorado na superfície do suporte, a aglomeração ainda pode ocorrer, necessitando uma ligação forte em superfícies de, por exemplo, locais defeituosos na superfície dos suportes ou grupos funcionais que se ligam à superfície dos mesmos e do próprio catalisador. Com isso em mente, os pesquisadores introduziram muitos tipos de materiais de suporte para catalisadores, incluindo: zeólitas, carbono, sílica e outros. Outra vantagem de suporte para o catalisador está relacionada à área de superfície e porosidade em relação ao carregamento total do catalisador, a fim de alcançar boa dispersão da fase ativa do sítio no catalisador. Parece claro que uma elevada área de superfície, formada por poros acessíveis, é importante para obter um catalisador altamente disperso e ativo [48].

Segundo Navalon et al., (2016) [46], um número considerável de catalisadores heterogêneos, baseado em metais nobres ou óxidos metálicos, suportados em materiais de grande área superficial, evita a agregação de partículas ativas, obtendo-se assim, catalisadores heterogêneos estáveis. Além dos óxidos inorgânicos de elevada área superficial, dentre os quais a sílica, particularmente amorfa e porosa, suportes carbonáceos são muitas vezes os materiais preferidos para adsorver metais ativos, pois além da elevada área superficial, apresentam, em alguns casos, ampla disponibilidade e a possibilidade de controlar as superfícies destes carbonos pela introdução ou remoção de grupos funcionais oxigenados. Assim, os requisitos necessários para suportes incluem a elevada área superficial, forte interação metal-suporte, e a presença de sítios ativos que participam do mecanismo de reação.

Em termos gerais, os suportes podem ser classificados em duas categorias principais, segundo Sharma et al., (2012) [47] : (i) suportes à base de carbono também denominados carbonáceos e (ii) suportes não-carbonáceos. A primeira categoria consiste em nanoestruturas em carbono, como o carbono mesoporoso,

nanotubos de carbono (CNT-*carbon nanotubes*), *nanodiamonds*, nanofibras de carbono (CNF - *carbon nanofibers*) e grafeno. Entre os materiais não-carbonáceos que têm sido investigados temos: os suportes à base de titânia, óxido de índio, alumina, sílica, nanoestruturas de óxido de tungstênio, óxido de cério, zircônia e polímeros condutores.

Apesar da elevada área superficial e de uma boa condutividade elétrica dos materiais à base de carbono, os eletrocatalisadores que os utilizam apresentam limitada durabilidade eletroquímica devido à inadequada resistência à corrosão dos mesmos. Os óxidos metálicos têm sido amplamente utilizados como materiais de suporte resistentes à corrosão, o que poderia melhorar a atividade eletrocatalítica e a estabilidade de catalisadores de células a combustível, no entanto, nanopartículas de óxidos metálicos são também mais difíceis de se estabilizarem e são suscetíveis à aglomeração, em operações de longa duração [49,50]. A combinação de óxidos metálicos e materiais carbonáceos, potencialmente, permitem a otimização tanto da dispersão, quanto da condutividade elétrica [50].

3.3 Matérias-primas de cerâmicas avançadas

As cerâmicas avançadas ou modernas são cerâmicas refinadas, resultado do estudo, durante anos, por cientistas e engenheiros que obtiveram conhecimentos mais apurados sobre as técnicas de processamento, e descobriram que os minerais obtidos na natureza poderiam ser refinados ou novas composições poderiam ser sintetizadas para se obter propriedades únicas [51]. Os materiais cerâmicos são baseados em compostos que consistem em combinações metal-não metal (os óxidos são exemplos comuns) e compostos dos elementos semi-metálicos (principalmente boro e silício). A natureza das matérias-primas, a pureza, distribuição do tamanho de partículas, a reatividade, a forma polimórfica e o custo tem efeito importante sobre as aplicações desejadas. Dentre as aplicações mais importantes como material cerâmico, estão as das áreas eletrônica (elementos de aquecimento, dielétricos, substratos, semicondutores, isoladores, transdutores, lasers), aero espacial e automotivas (radares, turbinas), médica (próteses), nuclear (combustível), estrutural de altas temperaturas (refratários, revestimentos) entre outras. As cerâmicas avançadas incluem óxidos cerâmicos (Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO e

MgAl₂O₄), cerâmicas magnéticas (PbFe₁₂O₁₉, ZnFe₂O₄ e Y₆Fe₁₀O₂₄), cerâmicas ferroelétricas (BaTiO₃), combustíveis nucleares (UO₂ e UN) e nitretos, carbeto e boreto [51].

Óxidos metálicos, quando na forma de pó cerâmico, são muito utilizados em pesquisas de eletrocatalisadores, co-catalisadores e suportes para oxidação anódica e redução catódica em células a combustível. Este fato deve-se à abundância de muitos desses óxidos, tais como óxido de titânio, óxido de cério, óxido de nióbio e óxido de tungstênio, de alta estabilidade química e eletroquímica, presença de grupos hidroxilas na superfície e promoção de forte interação com nanopartículas metálicas [52,20]. Nanopartículas de óxidos metálicos, de alta área de superfície podem aumentar a dispersão do metal e a consequente densidade de sítios, tais como os óxidos, ITO e ATO. No entanto, os óxidos metálicos de elevada área superficial têm uma tendência para diminuir a superfície da área devido à aglomeração em operações por longo tempo [50].

3.3.1 Óxidos de estanho e de índio e suas formas dopadas: ATO e ITO

Dióxido de estanho (SnO₂) é um importante semicondutor de tipo-n, material cuja diferença de energia de banda proibida é larga (band gap). Constatou-se que quantidades moderadas de dopantes extrínsecos podem elevar a carga dos portadores de SnO₂ e aumentar a sua condutividade elétrica [53]. Destaca-se a sua presença em dois compostos: o óxido de índio dopado com óxido de estanho (ITO – *Indium tin oxide*) e o óxido de estanho dopado com antimônio (ATO – *Antimony tin oxide*), cujos pós cerâmicos particulados e filmes, têm sido muito estudados, por suas propriedades óticas, para uso em dispositivos no campo da catálise, eletrônica e ótica, além de sensores para gás, devido à sua alta transparência e excelente condutividade elétrica [53,54,55].

O óxido de índio dopado com estanho (ITO) é usado principalmente na obtenção de revestimentos condutivos transparentes para displays eletrônicos e revestimentos refletivos de calor para fins arquitetônicos, automotivos e de lâmpadas. O ITO é um material que exibe alta transmissão na região visível e próxima do espectro infravermelho. Além disso, o ITO é um semicondutor do tipo n e portanto, doador de elétron, que possui resistividade elétrica relativamente baixa.

Devido a estas propriedades, este material é usado para uma ampla gama de aplicações optoeletrônicas e filmes de ITO estão se tornando cada vez mais importantes na produção de dispositivos eletrônicos [56].

O óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) apresenta propriedades elétricas com aplicações em catálise, eletrônica e ótica por suas qualidades tais como estabilidade química, mecânica e ambiental, mesmo em altas temperaturas. O ATO pode ser usado em eletrodos transparentes para dispositivos eletroquímicos e displays, espelhos de calor e dispositivos de armazenamento de energia; em baixa dosagem de antimônio, o ATO é transparente em toda a região visível, enquanto reflete a luz infravermelha [57].

3.3.2 Estrutura cristalina do ITO

Na maioria dos materiais, a alta transparência na região visível e a alta condutividade elétrica são propriedades mutuamente exclusivas, o que não o é para o óxido de índio e óxido de estanho, que são apropriadamente dopados para melhorar seu comportamento elétrico enquanto mantêm sua transparência. Uma vantagem do ITO sobre o In_2O_3 e o SnO_2 puros é que por exemplo, no caso de TCOs (*Transparent conducting oxide*), os filmes de ITO gravam mais facilmente e exibem produtos químicos estáveis, ideais para várias aplicações em dispositivos [58].

As propriedades eletrônicas e ópticas do ITO, dependem criticamente da presença e distribuição do estanho que é doador de elétron, da química local e do balanço de carga dos locais de defeitos relacionados em sua estrutura. Esforços para otimizar a fabricação, o desempenho e a vida útil deste material depende de um entendimento das propriedades em escala atômica [59].

O In_2O_3 puro tem uma densidade de $7,17 \text{ g / cm}^3$ e a densidade teórica da estrutura cúbica é de $7,12 \text{ g / cm}^3$. A configuração da sub-camada de elétrons dos átomos de índio e oxigênio é a seguinte [60]:

Os átomos de oxigênio precisam de mais dois elétrons p para atingir uma configuração estável de 8 elétrons. Os átomos de índio possuem três elétrons além da configuração eletrônica estável. Segue-se então que, a estequiometria do óxido In_2O_3 resulta em uma transição de elétrons de In para O e uma estrutura cristalina com íons In^{3+} e O^{2-} na rede [60].

O In_2O_3 puro se cristaliza em uma célula unitária grande, tipo bixbitita cúbica, que contém 80 átomos e desses são 32 cátions e 48 ânions [58]. A célula possui um total de 16 vacâncias de oxigênio, que estão situadas nos locais c, de acordo com a notação internacional [58,61]. Os átomos de índio são coordenados em 6, enquanto o oxigênio é coordenado em 4 [62]. A estrutura de In_2O_3 está relacionada a uma supercélula de fluorita, em que um quarto de todos os sítios aniônicos são estruturalmente vagos, permitindo pequenos rearranjos dos íons [59, 62]. Esses locais vazios que causam defeitos estruturais, fornecem o espaço para acomodar os átomos de oxigênio intersticiais, que são de grande interesse e são responsáveis pela característico do óxido [59, 60]. Em contraste com a estrutura do In_2O_3 , o SnO_2 , apresenta uma estrutura tetragonal, mostrada na Figura 3, similarmente à estrutura do rutilo, sendo sua densidade de $6,95 \text{ g.cm}^{-3}$ [60].

Figura 3 – Estrutura tetragonal do SnO_2 do tipo rutilo.

Fonte: adaptada de G. González [58]

Os átomos de índio são incorporados na rede como In^{3+} e os átomos de estanho como Sn^{2+} e/ou Sn^{4+} . Os átomos de estanho possuem a seguinte configuração eletrônica [60]:

Na estrutura do óxido de índio, dependendo do posicionamento relativo das posições estruturais, existem dois sítios de cátions (índio), na célula unitária [58, 59, 62].

Na Figura 4, é demonstrada uma representação esquemática dos dois locais distintos de cátions, que são referidos como b e d, segundo notação internacional [61]. Oito cátions do sítio b têm seis vizinhos aniônicos equidistantes de oxigênio em 2,18 Å. Esses ânions de oxigênio estão aproximadamente nos cantos de um cubo distorcido, com duas vagas de ânions ao longo de uma diagonal do corpo. Os 24 cátions restantes são encontrados nos locais d mais distorcidos, onde as duas vagas de ânion ficam ao longo de uma face diagonal do cubo distorcido. Existem três comprimentos de ligação catiônica ao oxigênio: 2,13 Å, 2,19 Å e 2,23 Å, que têm em média 2,18 Å. Os 48 átomos restantes são ânions de oxigênio reticulados localizados na posição geral (local e) e coordenados em quatro cátions de índio.

Figura 4 - Arranjo de coordenação dos anions oxigênio em torno do estrutura cristalina do In_2O_3 , mostrando esquematicamente os sítios de índio, não equivalentes b e d.

Fonte: adaptada de G. González [58]

Amostras de ITO exibem a presença de átomos intersticiais de oxigênio localizados nos sítios c, nas vagas estruturais aniônicas, em bixbiita. Por outro lado, para as amostras de In_2O_3 não dopadas, o local c permanece vago [58]. Análises combinadas dos padrões de difração, mostram que no ITO, o estanho podem ser encontrados em ambos os sítios catiônicos, b ou d, mas com preferência para o sítio b, que tem maior simetria, pois as vacâncias são diametralmente opostas [58, 59].

A condutividade elétrica do óxido de índio e do óxido de estanho puros é resultado da perturbação da estequiometria devido à formação de vacâncias de oxigênio [60]. Por meio da dopagem com íon estanho, tendo um número de valência mais alto comparado ao índio, os transportadores de carga negativa são incorporados na rede contribuindo para um aumento adicional da condutividade elétrica [60]. Em conclusão, a troca de In^{3+} por Sn^{4+} , na estrutura cristalina do In_2O_3 , afeta as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de ITO devido a produção de elétrons livres, que contribuem para o aumento da condutividade [63].

O tratamento térmico realizado em pós de ITO é de importância significativa, uma vez que afeta as características do mesmo que estão intimamente correlacionadas com a qualidade do material. Em repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento, diferentes quantidades de oxigênio são incorporadas ou liberadas, modificando as características termodinâmicas de oxigênio das amostras de ITO [62].

Na Figura 5, é apresentado o diagrama de fase, segundo G. Falk (2012) [60] e Enoki et al. (1991) [64], para o sistema pseudo-binário In_2O_3 - SnO_2 . Por este meio, as abreviações C1 e C2 representam a fase ITO cúbica e o intermediário ortorrômbico, respectivamente, e T é o tipo rutilo SnO_2 [60].

Figura 5 - Diagrama de fase do sistema pseudo-binário In_2O_3 - SnO_2 .

Fonte: adaptada de G. Falk [60].

Verificou-se que a fase C2 (composto intermediário) é formada no intervalo de concentração entre 47,9 e 59,3 % em mol de SnO_2 , em temperaturas que excedam

a 1573 °C. Por outro lado, foi observado que o intermediário (C2) se desfaz em In_2O_3 (C1) e na fase T (SnO_2) em temperaturas abaixo desta temperatura, neste mesmo intervalo [60, 64]. O raio de íon do Sn^{4+} é de 0,71 Å e sua dopagem crescente no In_2O_3 , causa uma redução linear do parâmetro de rede do ITO, já que o raio de íons de In^{3+} é 0,81 Å.

De acordo com Enoki et al. (1991) [64], independente da temperatura, o limite de solubilidade do SnO_2 na fase In_2O_3 está entre cerca de 12,4 e 15,0 % em mol de SnO_2 . O excesso de adição de SnO_2 pode reduzir a qualidade do ITO, como também pode acontecer que existam precipitados finos de ITO, porque a composição média estará na região de duas fases. As composições dos filmes e pós de ITO, utilizados comercialmente são cerca de 9 a 10 % em mol de SnO_2 [64]. Essa substituição de estanho nos sítios de índio leva a uma distorção da geometria local como resultado do menor diâmetro de Sn^{4+} em relação ao In^{3+} . Assim, devido a dopagem de Sn, a distância geral entre o oxigênio e o cátion (índio) aumenta, mas a distância entre o oxigênio e Sn diminui [59, 60]. Porém, à medida em que mais defeitos de estanho, carregados positivamente são criados, a repulsão entre essas espécies aumenta, resultando em expansão da célula unitária [58].

De acordo com G. Falk (2012) [60], foi demonstrado por meio de análise de difração de raios X que a estrutura cúbica de In_2O_3 é preservada, na dopagem com SnO_2 , até o limite de solubilidade de Sn em In_2O_3 . Porém o limite exato de solubilidade de Sn em In_2O_3 não é exatamente conhecido e variando entre 4 a 8 %a Sn, conforme demonstrado no diagrama de fase da figura 5 [60].

Já a solubilidade máxima do índio na rede SnO_2 é tão baixa quanto 1 %a. Nesta condição, os íons Sn^{4+} são substituídos por íons In^{3+} , diminuindo significativamente a condutividade elétrica, tornando a dopagem do SnO_2 no In_2O_3 , mais vantajosa [60].

3.3.3 Estrutura cristalina do ATO

O óxido de estanho, SnO_2 , é um semicondutor cujo *gap* é de banda larga. Quando dopado com F, Sb ou Mo, ele se torna um condutor. No caso da dopagem com antimônio, a condutividade não é linearmente dependente da concentração de

dopagem [65]. Os átomos de antimônio possuem a seguinte configuração eletrônica [58]:

O óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) apresenta melhor condutividade do tipo n (doador de elétron) em comparação com o óxido de estanho puro. Em cerâmicas ATO, a estrutura cristalina dopada com Sb, pode ocorrer em dois estados de oxidação diferentes, Sb^{5+} e Sb^{3+} . Comparado ao Sn^{4+} , o raio iônico de Sb^{3+} é 0,07 Å maior e o de Sb^{5+} é 0,09 Å menor em raio, então baseado apenas no tamanho iônico, um aumento nos parâmetros de rede indicaria que Sb^{3+} substitui estanho na rede estrutural de rutilo do óxido de estanho, sendo os íons Sb^{3+} , dominantes [58, 65, 66].

Grzeta et al. (2004) [65], estudando a dopagem de Sb em diferentes concentrações atômicas de Sb em SnO_2 (0; 3,1; 6,2; 11,9 and 14,0 % Sb), verificou que para todas as amostras, o íon Sb^{3+} está presente em dobro ao Sb^{5+} . O parâmetro de rede do SnO_2 aumentou consideravelmente com a dopagem de Sb, exceto para a amostra com maior teor de dopagem, onde o parâmetro de rede era apenas ligeiramente maior que no óxido de estanho puro. Amostras com 4 e 8 % a de Sb, foram calcinadas em 350, 450 e 550 °C, por uma hora. Os parâmetros de célula unitária das amostras calcinadas diminuíram com o aumento da temperatura para ambos os teores de Sb. Isso sugeriu que a oxidação do íon antimônio Sb^{3+} ocorreu no processo de tratamento térmico. A espectroscopia de Mössbauer mostrou que a taxa de conteúdo de $\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}^{5+}$ nas amostras diminuiu com tratamento térmico.

Berry e Greaves (1981) [67], usaram a difração de neutrons para investigar a estrutura de defeitos do ATO e propuseram uma célula unitária de SnO_2 , demonstrando a posição dos átomos intersticiais do antimônio no rutilo, conforme Figura 6 [59,67]. Os autores propuseram um modelo de defeito que inclui vagas para os cátions e para o oxigênio para manter o equilíbrio de carga e explicar a condutividade do tipo-n [58].

Em baixos níveis de dopagem o antimônio é principalmente incorporado como Sb^{5+} . Quando Sn^{4+} é substituído por Sb^{5+} , este atua como um doador, fornecendo elétrons livres. Ao aumentar os níveis de dopagem, aumenta a quantidade de espécies presentes de Sb^{3+} , mas sua incorporação diminui a condutividade, pois este íon atua como um receptor de elétrons [58, 66].

Figura 6 - Célula unitária de rutilo do SnO_2 , proposta por Berry e Greaves, mostrando a posição intersticial do antimônio.

Fonte: adaptada de G. González [58].

As relações de fases do sistema Sb-Sn-O , foram abordadas por Pike et al. (1980) [68], que estudaram esse sistema, afirmando que não há equilíbrio completo em qualquer das temperaturas estudadas (300 a 1000 °C) e que as faixas de solução sólida de óxidos de antimônio em SnO_2 é limitada a aproximadamente 4% a de Sb. Afirmam que, para amostras calcinadas em baixas temperaturas, as estruturas cristalinas de SnO_2 são altamente desordenadas e sugerem que isso forneça um ambiente estrutural adequado para a atividade catalítica. As estruturas preparadas em altas temperaturas estão mais de acordo com a sugestão de que a faixa de solução sólida é pequena e que a rede SnO_2 tem apenas uma pequena tolerância para átomos Sb incorporados ou íons a essas temperaturas [68].

3.4 Materiais carbonáceos

Como comentado anteriormente, convencionalmente nanopartículas de platina ou ligas com platina têm sido usadas como catalisadores em PEMFC [69]. Sabe-se que a eficiência da platina como catalisador está diretamente ligada ao tamanho de suas partículas e seu padrão de dispersão sobre o suporte [1]. No entanto, a dissolução, migração e aglomeração de nanopartículas de Pt, que se originam principalmente da oxidação de Pt e da corrosão do suporte de carbono em sobrepotenciais elevados são um grande problema. À medida que o negro de fumo sofre corrosão, as nanopartículas de metal nobre (por exemplo, Pt) se desprendem do eletrodo e possivelmente se agregam a partículas maiores, resultando na perda

de área superficial da Pt, que subsequentemente reduz o desempenho das células a combustível tipo PEM [1, 20].

Existem vários tipos de carbonos ditos negros de fumo tais como, o *Acetylene Black*, Vulcan XC-72 e *Ketjen Black*, e estes normalmente são fabricados por pirólise de hidrocarbonetos tais como, gás natural ou frações de petróleo, derivados do processamento de petróleo. O negro de acetileno possui baixa área superficial e portanto não dispersa as partículas de platina tão bem quanto o *Ketjen Black* que pode suportar nanopartículas de catalisador altamente dispersas em função de sua maior área superficial. No entanto, os catalisadores suportados em *Ketjen Black* mostraram alta resistência ôhmica e limitação de transporte de massa durante a operação da célula de combustível. O carbono Vulcan com $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, tem sido amplamente utilizado como suporte de catalisador em células a combustível. [1].

O suporte de carbono tem um efeito significativo na performance eletroquímica da célula devido à inércia química, área superficial elevada para a dispersão do metal, estrutura porosa para transferência de reagentes e produtos, ampla janela eletroquímica e excelente mobilidade de carga. O carbono como suporte para um metal catalisador como a platina pode acelerar a transferência do elétron na interface eletrodo-eletrólito. Estes elétrons são transferidos dos aglomerados de platina para as espécies oxigenadas contidas na superfície do material carbonáceo e a ligação química ou o processo de transferência de carga ocorre na fase do contato, aumentando a atividade e estabilidade da eletrocatalise [1]. Entretanto, as fracas ligações entre o metal e o suporte de carbono resultam em severa sinterização/aglomeração das nanopartículas metálicas com a consequente diminuição da área superficial ativa, fato que cria problema para o desempenho do eletrocatalisador operado por longo tempo. Outro aspecto importante a ser considerado, refere-se à corrosão do suporte de carbono. Neste caso, as nanopartículas de metais, como a platina suportadas no carbono, irão se separar do eletrodo e possivelmente se ligarem em partículas maiores, resultando em perda de área superficial de platina, o que reduz o desempenho da célula. Nos materiais considerados como negro de fumo, existem muitos nanoporos ($< 2 \text{ nm}$), o que torna o fornecimento de combustível não homogêneo e resulta numa atividade catalítica limitada para as células de combustível. Visando minimizar essas desvantagens, outros materiais carbonáceos tais como nanotubos de carbono e grafeno têm sido avaliados como suporte [1]. Para estes materiais eletrocatalíticos, a capacidade para

controlar a dispersão e a durabilidade de nanopartículas metálicas catalíticas é essencial para o desempenho e viabilidade econômica. Nanopartículas de metais preciosos tais como ouro, platina, paládio e ródio sobre suporte de carbono também têm sido utilizados em materiais para catálise eletroquímica [50].

Um grande esforço tem sido dedicado à busca de novos materiais de carbono, incluindo carbono mesoporoso, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, *nanohorns* de carbono, nanopartículas de carbono, aerogéis de carbono e compostos de grafeno[1].

3.4.1 Estrutura cristalina do grafite, grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido reduzido de grafeno (rGO)

O grafite é composto por camadas de grafeno empilhadas, ligadas na direção perpendicular ao plano, uma a uma por forças fracas de van der Waals e a princípio é possível obter grafeno separando essas folhas por quebra dessas ligações fracas. O grafeno por sua vez, é uma folha plana de um átomo de espessura cuja estrutura cristalina é uma treliça hexagonal, tipo favo de mel, em cujos vértices estão posicionados os átomos de carbono hibridizados na condição sp^2 , em que fortes ligações covalentes são formadas entre dois átomos de carbono adjacentes [70, 71]. A célula unitária para o grafeno em monocamada contém dois átomos de carbono, A e B, cada um formando uma rede 2D triangular, mas deslocados um do outro pela distância de carbono a carbono de 142 nm, conforme Figura 7.

Figura 7 - Célula unitária do grafeno: a) a célula unitária para o grafeno monocamada; b) célula unitária para 2 camadas.

Fonte: adaptada de Malard et al. (2009) [72].

Na figura 7, em (a) é apresentada a célula unitária para o grafeno monocamada mostrando os diferentes átomos A e B e os vetores unitários a_1 e a_2 ; em (b) nota-se a célula unitária para empilhamento da rede individual do grafeno. Os pontos cinza claro e pretos e, os círculos pretos preenchidos em cinza, representam os átomos de carbono nas camadas superior e inferior, respectivamente, de grafeno de duas camadas.

A estrutura cristalina do grafite (3D) corresponde ao empilhamento da rede hexagonal individual da camada de grafeno, na direção perpendicular ao plano da camada (eixo c), em um arranjo de empilhamento ABA-Bernal, no qual o centro vago do hexágono de uma camada tem um átomo de carbono no vértice do hexágono da camada adjacente. Há três diferentes possibilidades de empilhamento das folhas individuais, podemos encontrar empilhamentos nas sequências AA, onde a camada de cima coincide exatamente com a de baixo, ABA, onde a terceira camada é coincidente com a primeira e a romboédrica, ABC, onde a terceira é deslocada da segunda e terceira camada, e a quarta camada é coincidente com a primeira, conforme Figura 8 [73].

Figura 8 - Empilhamento ABA-Bernal (à esquerda) e romboédrico ABC (à direita).

Fonte: adaptado de WARNER et al. (2012) [73].

Óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional, correspondendo à forma oxidada do grafeno, com grupos funcionais ligados ao seu plano basal. Todas as suas propriedades físicas de GO, se totalmente oxidado, podem ser aproximadamente iguais às do grafeno, removendo-se os grupos funcionais de sua superfície. Este processo de redução, permite que o GO passe de um material

isolante para um semi-metal e, de hidrófóbico a hidrofílico, podendo ser disperso em solução aquosa, ao contrário do grafeno que é hidrofóbico [74].

O óxido de grafeno reduzido (rGO), corresponde a redução do GO e ele é dependente da eficiência do processo de esfoliação química que envolve a oxidação do grafite, em óxido de grafeno. Em sua síntese, mesmo após a remoção controlada de grupos funcionais, estes acabam ligados na sua estrutura, o que torna um fator crítico na determinação das propriedades do material [74] .

3.4.2 Estrutura eletrônica do grafeno, GO e rGO

O grafeno é o bloco de construção mais básico para todos os seus materiais alotrópicos. Ele pode ser envolto como fulerenos 0D, enrolados em nanotubos de carbono 1D e empilhados como o grafite 3D, como ilustrado na Figura 9, em a). Em b), o grafeno de camada única apresenta uma estrutura eletrônica única: a banda se sobrepõe a dois pontos cônicos, não-equivalentes K e K', chamados de pontos de Dirac, na primeira zona de Brillouin, coincidentes com o nível de Fermi em grafenos que não sejam dopados [72, 75]. Na hibridização sp^2 , o orbital 2s e dois orbitais 2p ($2p_x$ e $2p_y$) de cada átomo formam três orbitais híbridos, onde cada átomo de carbono é conectado a três átomos vizinhos por ligações do tipo sigma σ . A ligação σ é responsável pela robustez da rede em todos os alótropos do carbono. O quarto elétron de valência, por sua vez, ocupa um orbital atômico perpendicular ao plano da estrutura ($2p_z$) e origina uma ligação π altamente deslocalizada, a qual possibilita elevada mobilidade eletrônica [76]. A sua estrutura eletrônica sp^2 apresenta elétrons σ , promovendo as ligações fortes com os demais elétrons coplanares, deixando os elétrons π , deslocalizados sobre toda a rede do grafeno. Estes respondem à diferença de potencial com deslocamento, promovendo corrente elétrica e as ligações destes elétrons são as responsáveis pelas propriedades incomuns do grafeno [70, 72,75].

Figura 9 - Folha de grafeno (2D), como base para todas as estruturas gráficas, em a) o fulereno (0D); b) o nanotubo (1D); (c) o grafite (3D) e em d) a estrutura eletrônica de zero gap do grafeno.

Fonte: Adaptado de CUI et al. (2011) [75].

O grafeno intrínseco é um semimetal ou semiconductor zero *band gap* e apresenta propriedades elétricas, mecânicas e térmicas excepcionais: mobilidade de portadora intrínseca ultra-alta ($\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alta condutividade térmica ($\sim 5.000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e módulo de Young ($1,0 \text{ TPa}$), combinados com sua alta área superficial específica ($2.630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [23,70,71,75].

A análise da estrutura da banda do grafeno de poucas camadas não apresenta *gap*. A estrutura torna-se cada vez mais próxima do comportamento do metal com um maior número de camadas. O grafeno de poucas camadas mostra uma área de superfície muito alta, quase comparável à do grafeno de camada única. Como resultado, mostra boa propriedade de adsorção de gás, que é verificada para H_2 e CO_2 [70]. O grafeno de poucas camadas também mostra boa capacidade de funcionalização, por diferentes modificações covalentes e não covalentes, de modo a ser solúvel em vários solventes, porém esta funcionalização pode afetar sua estrutura eletrônica modificando suas propriedades. Além da funcionalização, ligações com nanopartículas metálicas também é necessária para tornar a estrutura mais adequada para uso em aplicações relacionadas à eletrônica, ótica e biotecnologia. Descobriu-se que o grafeno de poucas camadas é facilmente ligado em sua superfície com nanopartículas de Pt, Ag e Au, em um processo químico de etapa única, que melhoram sua aplicação na optoeletrônica [70].

O óxido de grafeno reduzido por síntese de esfoliação química, constitui-se por átomos de carbono em ligações sp^2 e sp^3 . Os defeitos associados a uma mudança na hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 têm sido relacionados à presença de grupos hidroxila, epóxido e carbonila no plano basal, além de grupos carboxila em regiões periféricas de bordas e vacâncias [72,76]. Devido à destruição irreversível induzida nas estruturas conjugadas dos orbitais π por oxidação, as propriedades eletrônicas, que tornam o grafeno único, são degradadas e dificilmente pode ser completamente recuperada por um processo de redução química. O óxido de grafeno, que é eletricamente isolante, pode ser convertido em grafeno, que é condutor, por redução química, por exemplo, usando hidrazina. É citado na literatura que a estabilização das folhas de grafeno com polímeros pode evitar o agrupamento irreversível das folhas de grafeno convertidas quimicamente, devido à sua natureza hidrofóbica. Os aglomerados de grafeno reduzido resultantes parecem ser insolúveis em água e solventes orgânicos, dificultando ainda mais o processamento [74].

3.4.3 Compósitos de rGO e óxidos metálicos

O interesse tecnológico do grafeno, iniciou-se a partir de 2004, quando Geim, Novoselov e colaboradores publicaram a deposição e caracterização de folhas únicas de grafite em suportes sólidos, sendo por este feito, homenageados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 [77,78]. Estes nanomateriais são amplamente explorados na ciência dos materiais por suas propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas no campo da biomedicina, particularmente no novo campo de nano medicamento [78]. Dentre os suportes de carbono, o grafeno tem se destacado devido à sua estrutura bidimensional, área superficial elevada e alta condutividade elétrica. Partículas de óxidos metálicos, como as nanopartículas de ITO, uniformemente dispersas, têm sido usadas contra a corrosão do carbono, aumentando a durabilidade do substrato [1]. A literatura descreve sua utilização como matriz para catalisadores metálicos em reações de eletrocatalise e como elementos de formação de suportes híbridos metal/grafeno e óxido metálico/grafeno, sendo pesquisados metais nobres e óxidos metálicos como o CeO_2 , ITO e ATO [50, 53, 79, 80].

Yoo et al., (2009) [81], observaram que o depósito de platina em folha de grafeno (*GNS - graphene nanosheet*) modifica significativamente a propriedade catalítica da platina, promovendo alta atividade na reação de oxidação do metanol.

Sharma et al., (2010) [82], sintetizaram eletrocatalisadores de platina suportados em óxido de grafeno reduzido (*rGO – reduced graphene oxide*) por um método de redução de poliol por micro-ondas para aplicação em células a combustível alimentadas com metanol. Relataram a boa dispersão de nanopartículas sobre a superfície das folhas de grafeno reduzido, devido à variedade de grupos funcionais de oxigênio do óxido de grafeno (rGO) ligados nas bordas e em ambos os lados dos planos da base. Os inúmeros grupos funcionais de oxigênio remanescentes, ligados ao óxido de grafeno reduzido, contribuíram para a remoção de espécies carbonosas sobre os sítios de platina adjacentes, evidenciando efeito sinérgico entre as porções de oxigênio e o rGO junto às nanopartículas de platina. Ressaltam ainda que as nanopartículas de platina ancoradas na superfície do rGO também podem evitar empilhamento entre as camadas, ajudando a separar as folhas individuais [82].

Kou et al., (2011) [50], depositaram nanocristais de óxido de índio-estanho (ITO) diretamente em folhas de grafeno funcionalizadas (*FGS - functionalized graphene sheet*) formando um híbrido (ITO-grafeno) onde foram depositadas nanopartículas de platina, formando uma estrutura tripla (Pt-ITO-grafeno). O grafeno utilizado contém aproximadamente 80% de grafeno de folha única juntamente com grafeno empilhado (várias camadas) e apresenta defeitos topológicos, vacâncias e grupos funcionais de oxigênio (epóxidos, hidróxilas) , devido à natureza de seu processamento.

Cálculos teóricos por DFT (*Density Functional Theory*) demonstram que a deposição de nanopartícula de platina é termicamente favorecida e estabilizada no híbrido (ITO-grafeno). Foram obtidas partículas híbridas de ITO-grafeno, sem a platina, com dimensões em torno de 12 nm para o híbrido e na tripla junção Pt-ITO-grafeno, a dimensão da platina foi de 2nm e de ITO 10 nm. Os valores de área superficial eletroquimicamente ativa (*ESA- Electrochemically active surface area*) da platina, antes do teste para aceleração da degradação (*ADT- accelerated degradation test*), foram de 67 e 40 m²/g na tripla junção Pt-ITO-Grafeno e na dupla junção Pt-grafeno, respectivamente. Depois da *ADT*, a ESA decresceu para 36,4 m²/g e 15,2 m²/g respectivamente. Os defeitos e grupos funcionais no grafeno (*FGS*) também

ajudaram a melhorar a estabilidade dos catalisadores. Os testes eletroquímicos mostraram que o desempenho da platina suportada em substrato híbrido de ITO-grafeno, especialmente a durabilidade, não só é melhor do que o de platina suportado em folhas de grafeno, mas também melhor do que eletrocatalisadores de platina amplamente utilizados e suportados com outros materiais de carbono (Vulcan carbono XC72 ou nanotubos de carbono). A estrutura de junção tripla exclusiva no nanocompósito com uma área de superfície alta, boa dispersão de metal e boa condutividade elétrica torna esses materiais adequados para aplicações em células de combustível PEMFC [50].

3.5 Métodos de síntese dos suportes

Entre os vários métodos de preparação de nanoestruturas, a coprecipitação, o sol-gel, a pirólise por spray, as rotas hidrotérmicas, a liofilização, dentre outros, são bem conhecidas. Rotas de combustão em gel usando uma variedade de combustíveis orgânicos, como uréia, hidrazina, ácido cítrico e outros, também têm sido métodos promissores para preparar uma variedade de óxidos [83].

Cada método químico, incluindo rotas como a síntese de combustão de solução (SCS), a técnica de sol-gel, o método de Pechini, o processo de coprecipitação e processo hidrotérmico, tem suas próprias vantagens e desvantagens. A maioria destes processos envolve materiais de partida caros e apresentam formação de compostos intermediários, que tendem a ser sensíveis à umidade. Às vezes há questões de síntese em maior escala e a eficiência podem ser diferentes de acordo com a composição e as propriedades do material a ser preparado [84].

Com exceção das rotas hidrotermais, para as demais, é necessário que as amostras sejam submetidas à calcinação após a síntese, em temperaturas superiores a 500 °C, de modo que os íons dopantes por exemplo, de Sb, possam ser incorporados na rede de SnO₂, formando o ATO. Como consequência, advém o crescimento de partículas, levando a um aumento no tamanho do cristalito e a um aumento do aglomerado que resulta em baixa área superficial [85]. Em sínteses que requerem elevada temperatura de calcinação, há o crescimento incontrolável das

partículas, segregação de óxidos dopantes e possível perda de estequiometria devido à volatilização de reagentes em alta temperatura [58].

No método de obtenção do ATO por coprecipitação, uma reação incompleta resulta em uma alteração da estequiometria. Neste caso, a homogeneidade química não é atingida devido às diferenças na solubilidade ou complexação entre várias espécies químicas. Além disso, íons de cloro remanescentes dos reagentes de partida, podem permanecer adsorvidos no hidróxido que são de difícil retirada por lavagem. Os íons residuais de cloro afetam a superfície e as propriedades elétricas, introduzindo um tipo aleatório de dopagem no material, causando aglomeração entre as partículas, geração de compostos voláteis de antimônio e a necessidade de calcinação a temperaturas mais altas. No caso de processamento de materiais cerâmicos, é importante dinamizar a síntese de partículas de óxidos livres de cloretos. O método Pechini [25] pode reduzir a segregação dos elementos metálicos e melhorar a homogeneidade química durante a decomposição do polímero em altas temperaturas [57].

Song et al., (2005) [86], sintetizaram as nanopartículas de ITO por dois métodos, por coprecipitação em solução aquosa e por degradação termal em solução com álcool, evidenciando as diferenças de forma e dimensões das partículas de ITO. Para o método por coprecipitação, a análise por calorimetria exploratória diferencial (TG), mostrou que partículas de hidróxido de índio-estanho são convertidas em ITO, a partir da liberação das moléculas de água com o aumento da temperatura, iniciando em 250 °C e tendo toda a transformação completada em 297 °C. Por análise de DRX, não foi identificado óxido de índio cristalino, em partículas preparadas à temperatura ambiente e calcinadas a 200 °C; para partículas calcinadas abaixo de 300 °C, o espectro correspondeu ao hidróxido de índio e acima desta temperatura corresponderam ao óxido de índio. Análise por espectroscopia de raios X, por dispersão em energia (EDX ou EDS), mostrou a presença de índio e estanho nos produtos para as partículas calcinadas acima de 300 °C. Imagens por MET, para amostras calcinadas a 300 °C, revelaram, apesar do elevado estado de aglomeração, partículas em formato de agulhas e partículas entre 20-50 nm de largura e 250 nm de comprimento. Espectros de DRX mostraram os mesmos picos para ambos os métodos, porém mais estreitos e mais intensos para a amostra preparada pelo método de degradação termal, evidenciando, neste caso, uma melhor cristalização do ITO. Foram observadas por MET, partículas arredondadas

com dimensões entre 5 -10 nm, menores e com melhor distribuição de tamanho de partículas, em relação ao método da coprecipitação. Para ambos os métodos, foi constatado, por EDX, a mesma relação atômica índio/estanho de 9:1. Os autores inferiram que a alta temperatura e pressão na degradação do método térmico resulta em uma distribuição de tamanho homogêneo e melhor cristalização de partículas.

DeLacy et al., (2014) [54], avaliaram a influência de parâmetros de síntese de filmes finos de ITO na definição da forma das partículas. Foi adotado o método hidrotermal, a partir do cloreto tetrahidratado de índio e cloreto de estanho, variando-se a concentração de hidróxido de sódio e do surfactante polietileno glicol. Uma ampla gama de formas das partículas foi observada nos experimentos. Bastonetes na forma de dendritos foram observados quando a razão molar NaOH:PEG foi mantida em valor igual ou superior a 0,8. Quando esta razão decresceu para 0,6 foram formadas partículas nanométricas esféricas. Na razão de 0,2, observou-se estruturas na forma de blocos. Em experimento de controle, sem o hidróxido e o polímero, as estruturas observadas foram de esferas nanocristalinas, evidenciando que NaOH e PEG, são os compostos responsáveis pelo crescimento de partículas não esféricas.

Kim et al., (2004) [87], sintetizaram o ITO por coprecipitação a partir do cloreto de índio e cloreto de estanho e verificaram que o pH da solução de coprecipitação, a temperatura de tratamento térmico e o teor de estanho, afetavam a forma, dimensão e cristalinidade, bem como a condução elétrica das partículas dispersas em filmes poliméricos.

Korosi et al., (2014) [55], apresentaram, em artigo, um quadro comparativo de inúmeros estudos da literatura relacionados à síntese de ITO, correlacionando características físicas do produto aos materiais de partida e métodos de síntese adotados. Estes pesquisadores sintetizaram pós de ITO pelo método de sol-gel para preparação de filmes, observando diferenças na forma e porosidade. In^{3+} e Sn^{4+} foram hidrolisados em água utilizando-se etanolamina (EA) ou acetato de sódio (AC). Observou-se a formação de ITO com estrutura cristalina cúbica após calcinação a 550° C. A forma da partícula, no entanto, foi modificada em função do agente usado para hidrólise. As dimensões médias de partículas estimadas pela equação de Scherrer, em relação ao pico (222), foi de 11,2 e 8,8 nm, para o ITO-EA e ITO-AC, respectivamente.

Yang Li et al.,(2015) [53], sintetizaram pós de ATO pelo método de coprecipitação usando etanol como solvente em atmosfera amoniacal gerada pelo aquecimento de carbonato de amônio a 600 °C. A dosagem de dopante e concentração de etanol foi variada para investigar o efeito sobre a condutividade elétrica e a forma dos pós obtidos. O experimento demonstrou que a razão molar entre antimônio e estanho Sb/Sn igual a 7% em 100% de etanol como solvente é benéfica para a formação de pequenas partículas de ATO com alta condutividade elétrica. Os resultados demonstraram produção de 80% de partículas com dimensão na faixa de 5-10 nm, média de 9,43 nm e condutividade elétrica de 8 S.cm⁻¹.

Huang et al., (2015) [88], em estudo com a incorporação do ATO para melhora de proteção contra radiação infravermelha em janelas inteligentes, relataram um aumento da blindagem com a utilização de nanopartículas de ATO sintetizadas pelo método solvotérmico, em associação com a sílica, comparativamente à incorporação de pós comerciais de ATO. As partículas sintetizadas apresentaram dimensões em torno de 10 nm, sendo 10 % a, a concentração ótima do antimônio no ATO, para melhora da cobertura protetora desejada.

3.5.1 O método de Pechini

O método de Pechini [25], uma modificação do método sol-gel é amplamente utilizado para a formação de óxidos metálicos mistos, para evitar as desvantagens dos demais métodos e para alcançar melhor controle das propriedades das nanopartículas [89, 90]. O método Pechini, também chamado de método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidrocarboxílicos (como ácido cítrico, ácido acético ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etileno glicol [91]. Acredita-se que a resina reticulada possa fornecer mistura mais homogênea dos cátions e menor tendência para segregação durante carbonização e calcinação [89].

Nesta rota, ocorre a policondensação entre etileno glicol e ácido cítrico (ligante), fornecendo excelente mistura molecular dos cátions metálicos [90,91]. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação. O aquecimento lento desta mistura, até 300 °C,

resulta na evaporação do solvente, causando a formação de uma solução com viscosidade crescente, formando uma resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento desta resina causa a quebra e a expansão da mesma, um material semicarbonizado, misturado em nível atômico, semelhante a uma espuma vítrea. Este material vítreo, homogêneo, é então calcinado a uma temperatura relativamente baixa para obter partículas de dimensões submicrômétricas, eliminando a parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. [83, 91].

Este método é tradicionalmente associado à formação de dispersões e técnicas de revestimento por imersão, direcionando o crescimento de partículas em substratos sólidos, permitindo a formação de filmes em grandes substratos planos [92,93,94].

M. Bhagwat et al., (2003) [83], relataram a utilização do método de Pechini modificado, para a síntese de SnO_2 , pela técnica de mistura líquida, usando ácido cítrico como agente complexante a uma temperatura relativamente baixa, aproximadamente 500 °C (773 K). O agente de complexação se comporta como um fluxo e portanto, a adição de um material extra como combustível não é necessária. O produto nanocristalino obtido ficou isento de carbono a essa temperatura.

S. Sladkevich et al., (2011) [92], adequaram esta técnica para síntese de nanopartículas de ATO como revestimento de superfície de argilas (mica), alcançados por tratamento térmico a baixa temperatura, da solução precursora de Sb e Sn e pela lenta adição dos precursores à dispersão de mica em água, para revestimento em uma ampla gama de catalisadores para sensoriamento e aplicações eletro-ópticas.

O método Pechini [25] permite bom controle da estequiometria e baixa cristalização temperaturas entre 500° e 600° C e, em princípio, não requer qualquer controle da atmosfera durante a polimerização. Além disso, os precursores usados não são caros, porém uma desvantagem é a formação de partícula se dar durante o processo de tratamento térmico [22, 95].

3.5.2 Síntese química do grafeno reduzido (rGO)

O grafite consiste de uma pilha de folhas planas de grafeno, sendo um importante insumo para a síntese de grafeno (2D). As folhas de grafeno têm uma

alta área superficial específica mas tendem a formar aglomerados ou mesmo a reorganizarem-se para formar grafite novamente, por meio de interações de van der Waals. A prevenção da agregação é de particular importância para as folhas de grafeno, porque a maioria de suas propriedades únicas estão associadas apenas a folhas individuais [74,96].

As abordagens mais comuns para a síntese do grafeno em grande escala, até o presente, foram baseadas na esfoliação de grafite sendo suas principais diferenças, o rendimento e o conteúdo do defeito de seus produtos [97]. A síntese por rota química é um método indireto de síntese de grafeno (*top-down*), porém o maior desafio é sintetizar o grafeno em grandes quantidades [96,77]. Para certas aplicações (p. ex. dispositivos eletrônicos), é importante o uso de grafeno menos defeituoso, em outras, os defeitos e imperfeições do grafeno são toleráveis ou mesmo desejáveis. Os métodos de esfoliação oxidativa potencialmente, produzem grandes quantidades de óxido de grafeno (GO), um tipo de nanofolhas de grafeno, que são tipicamente defeituosas e requerem tratamentos adicionais para reduzi-las a óxido de grafeno reduzido (rGO) [97]. No ano de 1962, Boehm et al., foram os primeiros a obterem flocos de monocamada de óxido de grafeno reduzido (rGO). O método envolveu a síntese de um óxido de grafeno (GO), por oxidação de grafite em flocos, esfoliados por sonificação e reduzidos a rGO [96].

Três métodos são mais conhecidos para a síntese do óxido de grafite: o método Brodie (1859), Staudenmaier (1898), e de Hummers e Offeman (1958), todos eles envolvendo a oxidação por ácidos fortes e oxidantes [78].

O óxido de grafite foi preparado pela primeira vez por Brodie (1860), misturando grafite com clorato de potássio e ácido nítrico, porém como o processo é constituído por várias etapas de longa duração, inseguras e perigosas. O material resultante, nomeado por ele de *graphic acid* era composto de carbono, hidrogênio e oxigênio [78].

Staudenmaier propôs procedimento de múltiplos passos no qual a grafite foi tratada em uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico com adição múltipla de clorato de potássio. O óxido de grafite preparado foi então lavado em soluções de HCl para remover os íons sulfato e centrifugado repetidamente, obtendo-se assim um óxido de grafite mais oxidado [78].

Hummers e Offeman (1958) [98] desenvolveram um método para melhorar e aumentar ainda mais a oxidação de grafite. Hummer utilizou uma mistura livre de

ácido sulfúrico concentrado em água, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Em seguida, tratou sua suspensão final com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remover todas as impurezas devido ao permanganato e dióxido de manganês. [78,96,98,99]. O método de Hummers diminuiu o tempo de reação para 2 horas e não ultrapassou a temperatura de $45^\circ C$. A oxidação rápida no método de Hummers foi obtida devido à formação de heptóxido de dimanganês. Isto é devido ao uso de $KMnO_4$, que possui forte capacidade de oxidar os átomos de carbono [78].

A fixação dos grupos funcionais contendo oxigênio durante o processo de oxidação aumenta a distância entre as camadas gráficas, enfraquecendo as forças de van der Waals, tornando o óxido hidrofílico e facilitando a esfoliação por ultrassom em água [74,76, 97]. A estrutura química precisa do GO tem sido objeto de considerável debate ao longo dos anos, e até hoje ainda não existe um modelo inequívoco [76].

Shamaila et al., (2016) [78], relatam que a síntese do GO, pelo método de Hummers modificado, a partir de grafite expandida, obtida por pré-oxidação (H_2CrO_4/H_2SO_4) e tratamento térmico, a taxa de oxidação foi muito mais rápida se comparada ao uso do grafite puro, aprimorando a oxidação do GO. Devido à presença de alguns grupos funcionais e ao grande espaçamento entre camadas, a grafite expandida possui alguma hidrofiliabilidade e, portanto, torna o processo de oxidação mais rápido e eficiente. O uso do grafite expandido como precursor e vibrações ultrassônicas, para aprimoramento do mecanismo de esfoliação e intercalação, causa a redução na liberação de gases nocivos e oferece alta produtividade do produto oxidado com menor demanda de ácido [78].

A Figura 10, demonstra esquematicamente a morfologia conforme desenvolvimento das etapas de síntese do GO, a partir de grafite expandido [78].

Figura 10 - Esquema mostrando a morfologia, conforme desenvolvimento das etapas de síntese do GO, a partir de grafite expandido, e suas respectivas imagens por MEV.

Fonte: adaptado de Shamaila et al., (2016) [78].

Os referidos grupos funcionais que são considerados como numerosos defeitos, estão localizados na estrutura π e servem como âncora ao processo de oxidação [76]. Para remover agentes oxidantes, bem como outras impurezas do óxido de grafite, são necessários vários passos de lavagem antes da esfoliação por ultrassom [97]. O processo de oxidação introduz defeitos significativos no óxido de grafeno produzido, degradando suas propriedades, sendo necessário promover a redução química do grafeno para minimização dos defeitos usando agentes redutores como a hidrazina, que por ser altamente tóxica, deve ter seu uso minimizado [75]. A redução por hidrazina, no entanto, não consegue retirar completamente os grupos contendo oxigênio remanescentes na estrutura, e, grupos de ácido carboxílico permanecem intactos [99]. Para alguns pesquisadores, por conta desta contaminação residual, é enganoso referir-se ao óxido de grafeno reduzido como grafeno [100].

Métodos que promovem a lavagem para remoção de impurezas, por meios convencionais, filtração, centrifugação ou diálise, não são fáceis para produção em larga escala, no entanto, a progressão da lavagem promove a dispersibilidade do óxido [97].

Alguns outros agentes redutores também foram desenvolvidos, como a hidroquinona, boro-hidreto de sódio (NaBH_4) em temperatura ambiente, N, N-dimetilformamida (DMF) a $180\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando hidrazina como agente redutor e N-metilpirrolidona (NMP) na ausência de hidrazina. No entanto, nenhum desses métodos de redução pode recuperar a estrutura de grafeno, completamente limpa e, grupos oxigenados ainda permanecem ligados na superfície e bordas [74].

Marcano et al., (2010) [26], desenvolveram uma variação do método de Hummers (KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4) para a solucionar a geração de gases tóxicos NO_2 , N_2O_4 e/ou ainda ClO_2 , este último sendo explosivo. Este método modificado excluiu o NaNO_3 , aumentando quantidade de KMnO_4 e realizou a reação em uma mistura de 9: 1 de H_2SO_4 / H_3PO_4 , para melhora da eficiência do processo de oxidação. Em consequência, houve um aumento na obtenção de maior quantidade de grafeno oxidado hidrofílico em comparação ao método de Hummers ou o método de Hummers com KMnO_4 adicional. O grafeno quimicamente convertido (CCG) produzido, a partir desse novo método é equivalente, em sua condutividade elétrica, ao produzido por Hummers, quando reduzido com hidrazina. O novo método minimiza a geração de gases tóxicos e a temperatura é facilmente controlada, com uma estrutura mais regular [26].

Abdolhosseinzadeh et al., (2015) [97], relataram a síntese de RGO por oxidação de grafite assistida por sonicação em uma solução de permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, seguida de redução com ácido ascórbico antes de qualquer processo de lavagem. O GO perdeu sua hidrofiliabilidade durante o estágio de redução, o que facilitou a etapa de lavagem e diminuição do tempo necessário para a produção de RGO. Além disso, a oxidação e esfoliação simultâneas aumentam significativamente o rendimento de GO de poucas camadas.

A dispersão do rGO desempenha um papel importante na sua aplicação. No entanto, as interações de empilhamento π - π e as forças de van der Waals presentes entre as folhas de rGO podem facilmente levar à reagregação durante o processo de redução. A funcionalização não covalente entre as folhas, geralmente envolve ou absorve moléculas nas superfícies das folhas de rGO, provenientes de surfactantes e polímeros usados em sua síntese [101]. Surfactantes iônicos como os reagentes comuns podem ser utilizados para realizar a funcionalização não covalente [102].

Li et al., (2008) [74], relataram que antes da redução do óxido com hidrazina, ajustaram o pH da solução aquosa com amônia para 10, tornando os grupos de

ácidos carboxílicos desprotonados, o que evitou a reagregação por meio da repulsão eletrostática das cargas negativas dos grupos em questão [74].

A presença de moléculas anfifílicas de surfactantes na superfície do GO podem efetivamente inibir a reagregação das folhas, não polares, mas geralmente resulta em um grafeno condutivo fraco [101]. Uddin et al., (2013) [103], relataram que o grafeno modificado por dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS), dodecil sulfato de sódio (SDS) e o 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil), fenil-polietileno glicol (Triton X-100); todos mostraram uma condutividade de aproximadamente 100 S m^{-1} que é muito menor do que o grafeno não funcionalizado (4760 S m^{-1}), sob as mesmas condições. Fan et al., (2012) [104], prepararam o grafeno modificado com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com uma condutividade de 3719 S m^{-1} , que ainda é um pouco menor que a de rGO sem funcionalização [104].

As propriedades químicas da superfície do carbono têm que ser levadas em consideração para explicar comportamento de catalisadores suportados em carbono. A diminuição de grupos de oxigênio de superfície tem influência na dispersão e na resistência à sinterização de catalisadores metálicos em suporte de carbono; a retirada por calcinação destes grupos dos suportes de carbono promovem a diminuição do caráter hidrofóbico do suporte, facilitando a dispersão de Pt sobre o suporte de carbono. Devido à boa estabilidade em ambas condições, alcalinas e ácidas, os carbonos têm atraído muita atenção como suportes [48].

Zeng et al.,(2014) [101], usaram o surfactante cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC), para modificar a superfície do rGO durante o processo de redução com hidrazina. Submeteram as amostras a um processo de tratamento térmico (de 200 a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$), sob atmosfera H_2 / Ar , para remoção das moléculas de CTAC, não condutoras, e reduzir ainda mais as folhas rGO. A temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou melhor resultado em função da área superficial. A adição e subsequente remoção de moléculas de CTAC é um método eficaz para a preparação de partículas de rGO, não agregadas e altamente condutivas. Portanto, deve-se considerar como remover as moléculas surfactantes residuais para obter grafeno altamente condutivo sem comprometer a dispersão homogênea das folhas de rGO [101].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais e métodos utilizados para realização deste trabalho.

4.1 Materiais

Para síntese do óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com antimônio (ATO):

- nitrato de índio; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – (Aldrich, 99,99%);
- ácido nítrico; HNO_3 , (65% PA, Cromato prod. Quím.Ltda);
- estanho em pó (Sn^0 , 325 mesh, DERIVATA);
- acetato de antimônio III; $((\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Sb}$, Aldrich, 99,99%);
- ácido cítrico, (anidro PA-CAAL);
- etileno glicol, (mono PA- CAAL);

Para síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO):

- grafite natural em flocos, (99,99 %, Aldrich);
- ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95–98%, Synth);
- ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%, Synth);
- permanganato de potássio (KMnO_4 , 99%, Aldrich);
- solução aquosa à 30 % V/V de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), (29– 32%, Synth);
- solução aquosa de ácido clorídrico, 0,5 mol (HCL, 37%, Synth);
- Bissulfito de sódio (NaHSO_3 - Vetec/Aldrich);
- Brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB, (99,99%, Aldrich).

Para síntese da platina no suporte à base de grafeno e óxidos metálicos:

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich);
- Borohidreto de sódio (NaBH_4 , Aldrich);
- Hidróxido de Sódio, (NaOH , Merck);

Foram utilizados ainda, para fins de estudos comparativos, os produtos comerciais ITO e ATO do fabricante Sigma-Aldrich.

4.2 Métodos

O procedimento experimental adotado para síntese, processamento e caracterização do compósito à base de grafeno, óxidos metálicos (ATO e ITO) e platina é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção dos compósitos à base de grafeno, óxidos metálicos (ITO e ATO) e platina.

Fonte: autora da tese

4.2.1 Síntese do óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com antimônio (ATO)

A síntese de pós cerâmicos particulados pelo método Pechini requer como material de partida soluções de nitrato dos óxidos metálicos [25]. Neste trabalho, o nitrato de estanho foi preparado a partir do estanho metálico, o nitrato de índio foi de origem comercial e o nitrato de antimônio, a partir do acetato de antimônio. Os procedimentos adotados são descritos a seguir:

Para a síntese do óxido de índio dopado com óxido de estanho, o preparo da solução precursora se inicia com a dissolução de 150 mg de nitrato de índio hidratado, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em 100 mL de ácido nítrico.

Como mencionado, o nitrato de estanho foi produzido a partir do estanho metálico em pó; 55 mg foram dissolvidos em solução de água e ácido nítrico, em condições de baixa temperatura e após mantido sob refrigeração [105]. Foram preparadas soluções aquosas de ácido nítrico em concentrações a 3%, 4% , 5% e 6% em volume, para testes de dissolução do estanho metálico. Ficou demonstrado que a concentração de 4% é a mais eficiente, possibilitando a dissolução sem a ocorrência da oxidação.

Já para a síntese do óxido de estanho dopado com antimônio, foram dissolvidos 150 mg de acetato de antimônio, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Sb}$, em 50 mL de ácido nítrico, que foram facilmente dissolvidos em ácido nítrico para serem usados como solução precursora no método de Pechini.

Para a realização da síntese pelo método de Pechini, foram usadas as soluções de nitratos, fixando-se a proporção atômica In/Sn e Sn/Sb em 90:10 [22,90]. O processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/ cátions metálicos na proporção molar 1:1 e o etileno glicol foi adicionado em uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico [91]. Misturou-se inicialmente, sob agitação, as soluções ácidas de precursoras para o ITO e ATO respectivamente, sendo estas aquecida a 35 °C antes da adição da adição do ácido cítrico (1 h), quando então elevou-se a temperatura a 70 °C para a adição do etileno glicol. Para ocorrer a poliesterificação e a vaporização da água, a placa foi aquecida ao máximo (~300 °C), ocorrendo a secagem do polímero e a expansão da resina, obtendo-se então a resina polimérica seca. As amostras foram calcinadas em temperaturas de 375 °C, 450 °C e 600 °C, após caracterização por

TG, para queima total da resina e consequente obtenção dos pós de óxidos. As amostras foram codificadas da seguinte forma: materiais sintetizados (ITO-s-375, ITO-s 450, ITO-s 600 e ATO-s 375, ATO-s 450 e ATO-s 600). Materiais comerciais (ITO-c e ATO-c) foram utilizados para comparação.

4.2.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

O óxido de grafeno foi preparado com base no método de Hummers [98] aprimorado por Marcano et al. [26] e adaptado pelo CCTM/IPEN/USP [27,106]. Este processo consistiu em 04 etapas: Na primeira, ocorreu a mistura do grafite comercial com permanganato de potássio (6:1 m/m) adicionados em uma mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico (9:1 v/v) . A mistura permaneceu em banho de gelo, por 45 minutos, sob agitação mecânica por cruzeta de vidro, seguindo sob aquecimento a 35°C, em banho maria por 6 horas. Na segunda etapa, a suspensão ficou em descanso para total reação por 3 dias e, após resfriamento em banho de gelo, adicionou-se 200 mL de água DI para dispersão, sendo então adicionados 30 mL de peróxido de hidrogênio, sob agitação por mais 30 minutos. A terceira etapa ocorreu após 24 horas, quando o produto foi centrifugado (Excelsa, Fanem) a 2000 rpm por uma hora e o sobrenadante descartado. O material sólido foi disperso em solução de ácido clorídrico 1 mol·L⁻¹, seguido por tratamento em banho ultrassônico (USC-2800, Unique) e centrifugação. Este processo foi repetido até a mudança de cor para marrom. Por fim a suspensão foi lavada em água DI para a eliminação da acidez e novamente centrifugada. O sólido remanescente (GO) foi seco em estufa, desagregado em almofariz de ágata e estocado em dessecador. Na quarta etapa houve a adição do surfactante CTAB, brometo de cetil trimetil amônio (C₁₉H₄₂BrN), em 400 mL de água e 100 mL de álcool e a redução do óxido de grafeno (GO), com bissulfito de sódio (na proporção de 1:1:2 de GO, CTAB e Bissulfito, respectivamente), em temperatura ambiente. A suspensão, sem Bissulfito, foi submetida a vários tratamentos de dispersão: em banho ultrassônico de bancada (por 2 h), em ultrassom de ponta (DES 500 - Unique), (por 1h), e em agitador laminar (DI 18 basic Ultra-Turrax, IKA) a 8000 rpm, por 15 minutos, sendo então, submetido a agitação magnética por 24 horas. A redução química do GO foi realizada pela adição de bissulfito de sódio, permanecendo sob agitação magnética por 72 horas.

A suspensão obtida foi centrifugada, o sobrenadante descartado, lavada e centrifugada novamente. O pó sólido (rGO s.D, sem defeitos) foi seco em estufa e estocado em dessecador. Em um segundo procedimento de síntese do rGO, antes da redução, o produto foi submetido à agitação laminar (Turrax) a 8.000 rpm, por 20 minutos, em 30 mL de água DI para a formação de pasta, para redução da granulometria (designado rGO D, com mais defeitos). A geração de defeitos foi realizada com o intuito de melhorar a quantidade de sítios para ancoragem da platina. A partir daí o procedimento seguiu como anteriormente descrito.

4.2.3. Preparação do nanocompósito rGO/ITO e rGO/ATO

Os nanocompósitos rGO-ITO-s 600, rGO-ITO-s 450, rGO-ATO-s 600 e rGO-ATO-450, foram preparados pelo método de mistura física dos pós sintetizados em almofariz de ágata, na proporção de 1:1 em massa.

4.2.4 Síntese dos eletrocatalisadores de platina suportada

Dentre os vários métodos para síntese de eletrocatalisadores, usados em células a combustível, pode-se destacar o método de redução por borohidreto por ser um método simples e rápido de impregnação-redução, via rápida, de adição de borohidreto, que permite a preparação de nanopartículas metálicas uniformes. O borohidreto é um agente redutor para transformação de íons metálicos em metais de valência zero, com aumento das dispersões de partículas e redução de dimensões, aumentando a área superficial do eletrocatalisador [107].

Todos os eletrocatalisadores foram sintetizados, com carga metálica nominal de platina de 20% em massa e preparados pelo método da redução via borohidreto em condição ambiente (temperatura, pressão e atmosfera). Para os eletrocatalisadores compostos por rGO-ITO ou ATO, a relação foi fixada em 50-50 % em massa. Cabe ressaltar que pode ser empregado o óxido de grafeno pois este também é reduzido pelo método do borohidreto. Além do óxido de grafeno reduzido e das nanoestruturas de ITO/ATO, preparados na primeira etapa do trabalho, foram utilizados como reagentes de partida o ácido hexacloroplatinico hexahidratado

($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich), álcool 2-propanol (Merck) como solvente, borohidreto de sódio (NaBH_4 – Aldrich) como agente redutor e hidróxido de sódio (NaOH – Merck) como agente estabilizante para evitar a degradação do borohidreto de sódio. O procedimento de preparação do eletrocatalisador, desenvolvido anteriormente, compreende as seguintes etapas [108]: (a) adição dos precursores metálicos e suportes de carbono/óxidos metálicos, em uma solução 2-propanol/água com razão volumétrica igual a 50/50 (v/v), com posterior sonificação por 10 minutos em ultrassom de ponta (b) adição rápida de 10 mL de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaBH_4 (razão molar NaBH_4 :metais igual a 5:1), (c) agitação por 20 minutos, (d) lavagem com água em centrífuga e (e) secagem a 70°C por 24 horas.

4.3 Caracterização das amostras

Os produtos obtidos em cada etapa do trabalho (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, pós nanométricos ITO/ATO e compósitos) foram caracterizados empregando-se as técnicas relacionadas a seguir:

- Análise termogravimétrica (TG) para observação do comportamento dos materiais mediante aumento contínuo de temperatura. As análises foram realizadas em termobalança (TGA-50H/TA-60WS, Shimadzu) da temperatura ambiente até 900°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético.
- Método BET (Brunauer, Emmett and Teller) ou método de adsorção gasosa BET. A área superficial das partículas das amostras e a porosidade (o diâmetro e volume dos poros) foram analisados, a partir da dessorção e adsorção de N_2 a 77 K . Esta técnica de análise consiste na medida das alterações observadas em uma mistura de nitrogênio e hélio, quando a amostra é submetida a variações de temperatura de trabalho do nitrogênio líquido [109]. Utilizou-se o equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET 3000.
- A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para verificação das fases cristalinas formadas. As medidas de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro (DRX, Multiflex, Rigaku) com radiação $\text{CuK}\alpha$ cujo comprimento de onda é igual a $\lambda=0,154 \text{ nm}$. O intervalo de medida foi de 2θ de 10° a 90° , com passos de varredura de $0,05^\circ$ e com velocidade de varredura igual a 2s por passo. Para a identificação de fases, os dados obtidos foram comparados as fichas ICDD

(International Center for Diffraction Data). No caso do óxido de grafeno reduzido o cálculo do espaçamento e do número de camadas utilizou-se a equação da lei de Bragg e a equação de Scherrer [106]. Para cálculo do tamanho médio do cristalito e das fases de ITO e ATO, foi utilizado o programa TOPAS 5.0 [110].

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET JEM-2100, Jeol) para observação da forma e dimensão das nanopartículas; assim como da homogeneidade de dispersão dos pós;
- Espectroscopia Raman (MacroRam Horiba). É uma técnica de caracterização não destrutiva, rápida, simples e que fornece informações estrutural, eletrônica e vibracional da matéria [111]. Permite a diferenciação das estruturas esfoliadas da amostra de grafeno, podendo informar o número de camadas e a qualidade de camadas [71]. Esta técnica foi usada para obtenção de informações adicionais sobre a estrutura do grafite precursor e do rGO sintetizado. Os espectros foram obtidos com o uso da potência do laser do comprimento de onda na região do infra vermelho, a 785 nm.
- As composições e estruturas químicas da superfície dos filmes de ATO e ITO calcinados a 450°C e do rGO D, foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (*XPS- X-ray photoelectron spectroscopy*). São obtidos a composição elementar, o estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras sem a necessidade de tratá-las previamente [63]. As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas em um equipamento: Thermo Scientific, fonte Al k-Alpha, com feixe de elétrons com 1.486,6 eV.
- Medidas espectroeletroquímicas de infravermelho (*FTIR- Fourier transform infrared spectroscopy*) “in-situ” dos experimentos eletroquímicos, foram realizadas. A adaptação de uma configuração de refletância total atenuada (*ATR- Attenuated Total Reflectance*), possibilitou o uso de eletrodos de carbono vítreo em experimentos assistidos por FTIR “in-situ”. O espectrômetro utilizado foi o Nicolet 6700, com um detector do tipo MCT refrigerado a nitrogênio líquido e o acessório ATR é da marca Miracle Pike. Os espectros de adsorção ATR-FTIR ‘insitu’, foram coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 0,8 Vs. ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol + etanol 1,0 mol L⁻¹, para as amostras de Pt/C, Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450, que obtiveram os melhores resultados nas medidas eletrônicas. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 1mVs⁻¹ [112].

4.4 Experimentos eletroquímicos

Neste trabalho foram utilizadas técnicas eletroquímicas convencionais, como voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria, conectados a um analisador eletroquímico para caracterização de eletrocatalisadores preparados na forma de camada ultrafina. Com a técnica da voltametria cíclica foi possível obter o perfil voltamétrico das diferentes formulações preparadas; por intermédio da técnica de cronoamperometria foi possível observar o decaimento da corrente, em função do tempo de operação. Os eletrocatalisadores, para a realização dos estudos eletroquímicos, foram preparados na forma de camada ultrafina.

A técnica da voltametria cíclica é utilizada na comparação de diferentes materiais e consiste no registro da variação da densidade de corrente, isto é, varrer linearmente o potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo, entre dois limites potenciais, fornecido por um potenciostato, registrando a corrente gerada. O potencial é medido entre o eletrodo de referência (*RHE – reversible hydrogen electrode*) e o eletrodo de trabalho, enquanto a corrente é medida entre o contra-eletrodo (eletrodo auxiliar) e o eletrodo de trabalho [113].

Por meio da técnica da cronoamperometria é possível observar o decaimento da corrente em função do tempo, possibilitando a comparação da atividade eletrocatalítica e da estabilidade de diferentes eletrocatalisadores, durante um determinado tempo de operação, em um potencial específico [114].

Os eletrocatalisadores de platina suportada sobre os diferentes suportes, ITO-s (sintetizado), ITO-c (comercial), ATO-s (sintetizado), ATO-c (comercial) e sobre os compósitos ITO-s 600/rGO s.D, ITO-s 450/rGO D, ATO-s 600/rGO D e ATO-s 450/rGO D, foram adicionados ao eletrodo de trabalho sendo que as suspensões foram previamente preparadas com os pós de partida em misturas de etanol, 2-propanol e dimetilformamida (DMF) na proporção volumétrica 16:24:60 [106]. Os volumes calculados das suspensões dos eletrocatalisadores (tinta), foram transferidos para a superfície do carbono vítreo e secos a 60 °C. A carga metálica foi fixada em 27 $\mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ e os eletrodos preparados em configuração de camada ultrafina sem adição de Náfion [115].

A caracterização da superfície dos eletrodos de platina suportada e o estudo de eletro-oxidação foram realizados em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro), como eletrodo de

trabalho, uma placa de platina (2 cm^2 de área), como eletrodo auxiliar e um eletrodo reversível de hidrogênio (*RHE – reversible hydrogen electrode*), como eletrodo de referência. Foi utilizado como eletrólito suporte, uma solução aquosa de ácido sulfúrico $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como condutor iônico. As medidas eletroquímicas foram conduzidas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato Autolab (PGSTAT302N).

Os estudos foram realizados no intervalo potencial de $0,05\text{ V}$ a $1,2\text{ V}$, com velocidades de varredura fixadas em 100 e $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em soluções ácidas, na concentração de $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na ausência e na presença de etanol, em solução saturada com N_2 , em temperatura ambiente. Por cronoamperometria foi registrada a corrente de resposta da eletro-oxidação em função do tempo. As curvas, corrente vs. tempo, foram registradas com os eletrodos imersos em solução ácida com etanol mediante aplicação de uma tensão constante de $0,60\text{ V}$, considerando o tempo de operação de 1800 segundos, para a mesma estrutura experimental dos ensaios de voltametria cíclica [106]. Este potencial é maior do que o potencial de início da oxidação do etanol, além de estar dentro do espectro característico do potencial de operação de células a combustível ($0,3$ e $0,6\text{ V}$) [17].

Testes para avaliação da eficiência dos eletrocatalisadores foram conduzidos em célula comercial (Eletrocell). A temperatura da célula foi ajustada em $80\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com uma solução de etanol na concentração de $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com fluxo de alimentação de combustível de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o cátodo abastecido com O_2 gasoso previamente umidificado a $85\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sob pressão de 2 bar . Os eletrodos foram realizados por pintura, com tinta condutora, em papel de carbono com área de 5 cm^2 . Foram sintetizados uma quantidade de eletrocatalisadores necessária para conter uma carga de platina de $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, que foi misturada a uma solução aquosa de náfion (5% em massa, DuPont), em uma relação mássica entre Náfion e suporte de $40:60$. O preparado foi submetido a dispersão por ultrassom por 30 minutos e secas a 60°C . Para obtenção da tinta, após a secagem, os pós foram redispersos em soluções de etanol e 2-propanol e distribuídos por pintura sobre o suporte de papel carbono. A MEA foi obtida pela prensagem de cada lado, da membrana comercial de Náfion 117 (DuPontTM), pelo suporte do ânodo e pelo suporte do cátodo (eletrocatalisador comercial), a uma pressão de $225\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ e aquecimento a 125°C por 6 minutos [43, 116].

Os valores de corrente apresentados neste estudo foram obtidos em (miliampère) mA, e expressos nos resultados em mA/mgPt (miliampère por miligrama de platina), através da normalização com massa de platina.

Para fins de comparação, foram realizados testes com a platina suportada em ITO e ATO de procedência comercial e com o tradicional carbon black Vulcan XC-72 (BASF).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Grafite, GO e rGO

Os resultados obtidos pelos métodos de caracterização para os diferentes materiais de ITO (375, 450, 600), ATO (375, 450, 600), GO e RGO (D e s.D) sintetizados, além dos respectivos comerciais ITO , ATO e grafite, para aplicação em eletrooxidação de etanol estão registrados nesta seção.

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas das amostras de grafite, rGO s.D. e rGO D sintetizados. Em relação ao grafite, a literatura e a ficha ICDD 25-0284, do grafite, apresentam um pico característico a $2\theta = 26,7^\circ$, e um segundo pico a aproximados $2\theta = 55^\circ$, que gradualmente desaparece, conforme o avanço da oxidação [97]. O resultado de DRX das amostras de rGO s.D e rGO D sintetizados, revelou um pico deslocado para a esquerda a $2\theta = 22,6^\circ$, alargado entre 15° e 35° e, ainda um segundo pico menos intenso, por volta de 45° , atribuídos à fase rGO, indicando que houve redução destas amostras [13]. O deslocamento pode ser devido ao aumento do espaçamento entre as camadas lamelares e ao processo de redução que deixou grupos funcionais ligados à estrutura hexagonal do grafeno [97].

Figura 12 – Padrões de difração de raios X (DRX) do grafite precursor, rGO-D e rGO s.D.

Fonte: autora da tese

De acordo com a lei de Bragg ($2d \cdot \sin \theta = n \lambda$), o espaçamento entre as camadas dos planos atômicos das amostras foi calculado, confirmando a expansão entre as camadas de rGO, tomando como referência o espaçamento entre duas camadas adjacentes do grafite cristalino de $3,35 \text{ \AA}$ ($c = 0,335 \text{ nm}$) [72,73]. Pode-se calcular também, pela equação de Scherrer, o número estimado de camadas para cada amostra, ilustradas na tabela 1. Com os dados obtidos, comprova-se a expansão das camadas em relação ao grafite precursor e verifica-se o baixo número de camadas após redução.

Tabela 1 - Resultados obtidos por DRX de espaçamento entre camadas e número de camadas no grafite precursor, rGO D e rGO s.D.

Amostras	Grafite	rGO s.D	rGO D
Espaçamento entre Camadas (Å)	3,0	4,0	4,0
Número de camadas	-----	4,0	4,0

Fonte: autora da tese

A espectroscopia Raman foi utilizada para monitorar mudanças estruturais durante os processos de oxidação e redução.

A característica mais evidente no espectro dos materiais grafíticos, com hibridização sp^2 , é a banda G que aparece com o número de onda próximo a 1580 cm^{-1} , devido a estiramentos entre átomos de carbono e, a banda G' (ou 2D, segundo alguns autores), por volta de 2700 cm^{-1} , utilizando-se o laser com energia de excitação de 2,41 eV (515 nm ou região do espectro visível para o verde). Com o laser de mesma energia, no caso de uma amostra desordenada ou com o laser na borda da amostra, pode-se ver a chamada banda D, atribuída a defeitos estruturais de borda, com número de onda a aproximados 1350 cm^{-1} , induzida pela perturbação, em cerca da metade da frequência da banda G' [72, 117]. Conforme Ferrari (2013) [118], outro pico pode ainda aparecer devido a defeitos, o pico 2D', a $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 13, na análise do grafite precursor, foram obtidos dados parcialmente diferenciados daqueles da literatura [72,118], com o pico G deslocado

à direita (1634 cm^{-1}), em relação aos materiais gráfiticos, possivelmente em função do uso de excitação do laser, pois o equipamento foi operado em uma frequência maior que a comumente usada na literatura, 785 nm , espectro do infravermelho [72]. Este precursor não apresenta a banda D, nem a 2D (G') [119,120], porém apresenta uma banda 2D' atribuída a defeitos de borda está presente [118], o que está consistente com a literatura.

Figura 13 – Espectro Raman do grafite e do GO e rGO sintetizados.

Fonte: autora da tese

No espectro Raman para as amostras de GO, rGO s.D e rGO D pode-se notar o aparecimento da banda D. Para as amostras de GO e rGO s.D, uma maior intensidade e forma do pico D aparece em relação ao pico G, evidenciando o forte defeito estrutural causado pelos grupos funcionais que se ligam à sua estrutura, ou ainda a amostras desordenada ou a defeitos estruturais de borda [72]. Para o GO,

rGO s.D e rGO D foram observados uma banda D a 1328 cm^{-1} , condizente com a literatura [118] e um deslocamento da banda G para 1602 cm^{-1} , em relação aos materiais carbonáceos (1580 cm^{-1}). A literatura [97] apresenta os defeitos estruturais induzidos pela fixação de grupos funcionais contendo oxigênio, ao plano basal das folhas de grafeno durante a oxidação de grafite, como responsável pelo deslocamento para a direita da banda G (1580 cm^{-1}). Os deslocamentos da banda G têm sido atribuídos também, à ativação e fusão de uma banda D' (1620 cm^{-1}) no pescoço da banda G, comumente a 1580 cm^{-1} [97], devido a um processo de dupla ressonância [72]. As bandas D e 2D podem mudar suas frequências no espectro Raman em função da energia do laser incidente, mostrando um comportamento dispersivo [72]. Na comparação da banda 2D', o GO não mostra esta banda e os rGOs indicam praticamente a mesma intensidade, podendo indicar uma reaglomeração das folhas após a redução [106]. Comparando-se os gráficos do GO e do rGO s.D (sintetizado com pouco tempo de agitação laminar), para a banda G e D, nota-se uma semelhança entre os mesmos, havendo diferenciação somente na aparição da banda 2D' para o rGO s.D. A análise destes espectros denota que a redução foi parcial para o rGO s.D, uma vez que os índices de D e G são praticamente os mesmos, para ambos (GO e rGOs.D). Para a amostra rGO D, a preparação no agitador laminar, como pasta, com maior tempo de agitação, levou a uma estrutura mais amorfa, uma vez que as intensidades de D e G, para este material, se atenuaram, quase igualando-se, obtendo-se por conseguinte, uma maior eficiência na redução do GO, em relação ao rGO s.D, para este método [97].

A intensidade relativa das bandas D e G (I_D / I_G), é uma estimativa do nível de desordem nos materiais grafíticos [72,97]. Em baixa concentração de defeitos, a introdução de novos defeitos cria mais espalhamento elástico, resultando em um aumento de I_D / I_G . A adição suplementar de defeitos leva a uma estrutura mais amorfa, atenuando todos os picos Raman e diminuindo I_D / I_G [97]. Os resultados obtidos revelaram uma diminuição desta relação. O índice de I_D / I_G da amostra de GO de 1,51 diminuiu para 1,42, na amostra de rGO s.D, e para 0,92, para a amostra de rGO D, indicando que houve a redução crescente mas parcial, pois a banda D ainda aparece com muita intensidade para esta última amostra. A conclusão provável, no entanto, é a de que a síntese do GO pelo método de Marcano modificado, levou a um óxido com alta concentração de defeitos e que a esfoliação não foi completa em todo o floco do grafite.

A distribuição de tamanho de poros para as amostras de carbono é apresentada na Figura 14. Na Tabela 2, são apresentados os resultados da área superficial específica e de diâmetro médio de poros, além dos volumes de poros das amostras de rGO sintetizadas, obtidas pelo método de Hummers modificado por Marcano e sua contrapartida comercial do *carbon black* (carbono Vulcan).

Figura 14 – Distribuição de poros das amostras (A) Vulcan XC-72, (B) rGO s.D, (C) rGO D.

Fonte: Autora da tese

Tabela 2 - Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de rGO e carbono Vulcan comercial.

Amostra	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de poros (cm^3/g)
Vulcan XC72	251,0	110,2	0,48
rGO s.D	22,6	46,2	0,03
rGO D	67,3	53,3	0,08

Fonte: Autora da tese

O carbono Vulcan XC-72, tem uma maior área superficial dentre eles. Os valores obtidos para os pós de rGO s.D e rGO D, confirmam uma maior área superficial para o rGO D, justificado pelo aumento de agitação laminar, durante o preparo.

Os materiais de rGO s.D e rGO D, apresentaram uma distribuição de poros mais estreita, principalmente o rGO D, em relação ao carbono Vulcan.

Dentre os materiais carbonáceos o volume de poros é muito maior para o carbono Vulcan, comparativamente às amostras de rGO, o que pode ser justificado pela sua estrutura amorfa em relação às folhas de grafeno do rGO.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi usada para identificar as ligações do carbono e oxigênio presentes na superfície das partículas de rGO, como pode se verificar na Figura 15. As linhas pretas representam a curva experimental, as linhas vermelhas e azuis são as deconvoluções, a linha rosa, a somatória das convoluções e a verde, o background, que foram obtidas pelo ajuste da curva.

Figura 15 - Espectro XPS das bandas C 1s e O 1s, em A) e B), respectivamente, características das partículas de rGO.

Fonte: Autora da tese

Observando o gráfico em A), na leitura do estado C 1s, pode-se notar os picos a 288,5, 286,1 e 284,6 eV correspondendo às ligações de C=O, C-O e C=C, respectivamente. Em B), na leitura do estado O 1s, nota-se a presença dos picos a 533,4, 532,3 e 531,9 eV, correspondendo às ligações O-C, O=C-OH e O=C. A presença do grupo OH, ligado à dupla ligação C=C, aponta para redução do GO, de acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos utilizando o método de Hummers [74,75,98], porém a presença dos remanescentes C = O e C – O, demonstram que a redução não foi completa [101].

5.2 Eletrocatalise sobre a platina- ATO e Platina-ATO-rGO

5.2.1 Caracterização física dos suportes com ATO

Na Figura 16 são apresentados os difratogramas das amostras de ATO, calcinados em diferentes temperaturas. A comparação com a ficha ICDD 88-0287, do óxido de estanho de estrutura cúbica permitiu verificar que em todas as amostras, o óxido de antimônio forma solução sólida substitucional com o estanho, conforme literatura [121].

Figura 16 -Padrões de difração de raios X (DRX) do ATO-s 600, ATO-s 375, ATO-s 450 e ATO-c.

Fonte: autora da tese

Como todos os picos concordaram bem com a estrutura cristalina de cassiterita (SnO_2) e os picos correspondentes ao Sb_2O_3 não foram observados no padrão de DRX, conclui-se que todos os íons de antimônio foram incorporados na rede de SnO_2 [121]. Os perfis obtidos para a calcinação em menores temperaturas (375 °C e 450 °C) apresentam picos mais alargados denotando uma estrutura com menor tamanho de cristalito em relação às outras duas amostras.

O tamanho médio de cristalito para as amostras de ATO e respectivas fases, é apresentado na tabela 3 e está de acordo com a literatura [110, 122]. Com o aumento da temperatura de calcinação, o tamanho do cristalito aumenta, evidenciando um correspondente aumento da aglomeração e consequente diminuição da área superficial.

Tabela 3 - Resultados de tamanho de cristalito e fases cristalinas para as amostras de ATO-s 375, ATO-s 450, ATO-s 600, ATO-c.

Amostra	Fase cristalina	Tamanho de cristalito (nm)
ATO-s 375	SnO_2	3,972
ATO-s 450	SnO_2	3,989
ATO-s 600	SnO_2	4,683
ATO- c	SnO_2	16,478

Fonte: Autora da tese

Os padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 375 e Pt/ATO-c são apresentados na Figura 17. Além das fases do suporte, os picos de difração a aproximadamente $2\theta = 39^\circ$, 46° e 67° , são atribuídos aos planos cristalinos da platina, (111), (200) e (220), respectivamente, os quais representam a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) [19, 123]

Figura 17 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600 e ATO-c.

Fonte: Autora da tese

A distribuição de tamanho de poros para as amostras de ATO, é apresentada na Figura 18 e tabela 4. Para estes materiais que apresentam as mesmas característica dimensionais, a análise de adsorção gasosa (BET) indica que as amostras calcinadas em baixa temperatura são mesoporosas (tamanho de poros entre 20 a 50 Å) [124], contudo diferem com relação à distribuição dos poros [125].

Figura 18 – Distribuição de poros das amostras (A) ATO-s 375, (B) ATO-s 450, (C) ATO-s 600, (D) ATO-c.

Fonte: Autora da tese

Verifica-se menor valor de área superficial da amostra ATO-s 600, em relação ao pó comercial. Para as amostras de ATO, calcinadas a 375 °C e 450 °C, houve um aumento esperado de área superficial, superior ao da amostra comercial. Menores valores de diâmetro de poros foram observados para a amostra de ATO-s 375. Entretanto deve-se considerar também o volume de poros que foi maior para o ATO-s 375 ($0,32 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) em comparação ao ATO comercial ($0,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). A amostra de ATO comercial apresentam distribuição de poros estreita comparativamente à amostra sintetizada.

Tabela 4 - Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de ATO.

Amostra	Área superficial específica (m².g⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de poros (cm³/g)
ATO-s 600	23,9	69,3	0,05
ATO-s 450	166,9	40,3	0,24
ATO-s 375	260,3	36,1	0,32
ATO-c	150,2	51,2	0,20

Fonte: Autora da tese

As imagens obtidas pelo MET para os eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600 e Pt/ATO-c e Pt/ATO-s 600/rGO s.D, segue na Figura 19. Em (A), (B) e (C), nota-se a melhor distribuição da platina para os catalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450 e Pt/ATO-s 600, em detrimento ao Pt/ATO-c , mais aglomeradas e maiores, imagem em D. Nota-se também uma diminuição do tamanho das partículas de ATO com a diminuição da temperatura de calcinação. Na imagem em (E) pode ser observada uma boa distribuição das partículas de platina sobre as folhas redobradas de rGO.

Figura 19 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores Pt/ATO-s 375 (A), Pt/ATO-s 450 (B), Pt/ATO-s 600 (C), Pt/ATO-c (D) e Pt/ATO-s 600/rGO D (E,F).

Fonte: Autora da tese

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi usada para identificar os estados de oxidação e coordenação da superfície Sn e Sb do composto ATO, como podemos verificar na Figura 20. As linhas pretas representam a curva experimental, as linhas vermelhas e azuis são as deconvoluções, a linha rosa, a somatória das convoluções e a verde, o background, que foram obtidas pelo ajuste da

curva. Em A) podemos ver o espectro de Sn3d, que consiste em quatro picos bem resolvidos em 495,8, 495,5, 587,5 e 587,2 eV, correspondentes aos dubletos Sn3d_{3/2} e Sn3d_{5/2}. Em B) podemos ver o espectro de Sb3d, que consiste em outros quatro picos, em 540,8, 540,3, 531,3 e 533,2 eV, correspondentes aos dubletos Sb3d_{3/2} e Sb3d_{5/2}. Esses picos são também consistentes com as energias de ligação de Sn3d e Sb3d [126,127]. O ombro observado no pico a 533,2 eV, relacionado ao Sb3d_{5/2} deve-se ao efeito *chemical shift*, relacionado ao estado Sb₂O₅ [128,129]. A análise dos resultados de XPS, mostra os diferentes estados de oxidação na superfície para o Sn (II e IV) e Sb (III e V).

Figura 20 - Espectro XPS das bandas Sn3d e Sb3d características das nanopartículas de ATO.

Fonte: Autora da tese

5.2.2 Experimentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores com ATO e composto

As caracterizações eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria, foram realizadas em catalisadores sem a adição de náfon para comparação do comportamento entre os materiais sintetizados e comerciais, visando otimizar os processos de síntese sem a influência deste polímero.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, são apresentados na Figura 21, na ausência de etanol.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-S 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As curvas foram registradas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fonte: Autora da tese

A região de adsorção e dessorção de hidrogênio sobre a platina está bem definida para todos os catalisadores, exceto para a amostra de Pt/ATO-c. Observa-se também os picos de formação do óxido de platina a $\sim 0,9 \text{ V}$ e da redução a $\sim 0,75 \text{ V}$. Para a amostra Pt/ATO-s 600/rGO D é possível notar que com a adição do rGO, houve uma expansão dos gráficos como um todo, demonstrando uma amostra capacitiva, provavelmente devido ao aumento da quantidade de poros e/ou reaglomeração desigual das folhas [106]. No caso das amostras calcinadas em menor temperatura observa-se expansão da região de dupla camada maior em relação à mesma região para as amostras Pt/ATO-s 600 e Pt/ATO-c, evidenciando um efeito capacitivo. Este resultado é uma indicação de que a transferência de carga se dá não só pela superfície da platina, mas também pela superfície do suporte de ATO [130]. A amostra Pt/C não demonstrou tal expansão.

As curvas de voltametria do branco, relativas às amostras calcinadas em menor temperatura, apresentaram as melhores definições indicando uma elevação no número de sítios de platina disponíveis. Deve-se ressaltar que a amostra Pt/ATO-s 450 propiciou melhor resultado evidenciado pela região de dessorção e adsorção de hidrogênio e pelos maiores picos de oxidação e redução da platina e pela expansão da dupla camada.

Na figura 22 e tabela 5 são apresentados os voltamogramas da varredura anódica de Pt/ATO-s 375, ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, com os resultados dos potenciais de início de oxidação do combustível (potencial onset), na presença de etanol.

O início de oxidação precoce de um eletrocatalisador é um indicativo de maior atividade catalítica desde que se verifique uma corrente de pico alta, porém não indica a potência real obtida por um catalisador. Assim, é possível notar que os perfis do ATO comercial e do sintetizado a 600 °C não são similares, porém os potenciais onset são próximos, 0,43 V para a amostra Pt/ATO-c e 0,42 V para a amostra Pt/ATO-s 600, constatando-se a mesma característica para materiais de mesma composição. Para o Pt/ATO-s 600 rGO D, o potencial onset ficou registrado em 0,44 V, e para o Pt/ATO-s 450/rGO D, o valor ficou em 0,40 V, valores menores que o onset para o Pt/C que foi 0,49 V. Os potenciais onset relativos às amostras de ATO calcinadas em menor temperatura foram 0,46 V para Pt/ATO-s 375 e 0,43 V para Pt/ATO-s 450, sendo este último valor, próximo aos onset das amostras Pt/ATO-s 600 e Pt/ATO-c. Portanto, todos os eletrocatalisadores com ATO tiveram menores potenciais onset do que o Pt/C, porém o Pt/ATO-s 375 obteve a maior corrente de pico anódico entre todas. As amostras de ATO sintetizados, com exceção do Pt/ATO-s 600 rGO D, tiveram maiores densidades de correntes do que o Pt/ATO comercial, obtidas em torno de 0,9 V (varredura anódica). O acréscimo do rGO na amostra Pt/ATO-s 450/rGO D diminuiu o potencial onset em relação à amostra de Pt/ATO-s 450, obtendo o menor onset dentre as amostras, porém não se manteve com a maior densidade de corrente no pico anódico a 0,9 V (vide tabela 5).

O catalisador Pt/ATO 375 foi o catalisador de maior atividade, considerando a voltametria do combustível, confirmado pelo menor valor de potencial onset e maior valor de corrente de pico na varredura anódica, comparativamente ao Pt/C.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, e as curvas registradas com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fonte: Autora da tese

Tabela 5- Resultados de potenciais onset Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C, obtidos por voltametria cíclica em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol, saturada de N_2 .

Amostra	Potencial onset (V)	Corrente ($\text{mA}/\text{mgPt}^{-1}$)	Amostra	Potencial onset (V)	Corrente ($\text{mA}/\text{mgPt}^{-1}$)
Pt/ATO-s 375	0,46	0,66	Pt/ATO- c	0,43	0,25
Pt/ATO-s 450	0,43	0,28	Pt/ATO-s 450/rGO D	0,40	0,37
Pt/ATO-s 600	0,42	0,52	Pt/ATO-s 600/rGO D	0,44	0,29
Pt/C	0,49	0,56			

Fonte: Autora da tese

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial de $0,6 \text{ V}$ vs. RHE, durante 30 minutos. Na figura 23 e tabela 6 são apresentados os resultados de cronoamperometria dos eletrocatalisadores de Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C.

Figura 23 - Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em $0,6 \text{ V}$ sobre os eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450, Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-c, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/C.

Fonte: Autora da tese

A leitura para a cronoamperometria, após 30 minutos de ensaio, demonstra que o catalisador Pt/ATO-s 450 ($0,039 \text{ mA/mgPt}^{-1}$) possui maior eficiência na eletrooxidação do etanol, em relação a todas as amostras, devido à maior densidade de corrente final. Este valor é cerca de 4 vezes maior que o obtido pelo Pt/ATO-c ($0,0102 \text{ mA/mgPt}^{-1}$) e acima do valor da amostra de Pt/C ($0,0271 \text{ mA/mgPt}^{-1}$). Para os catalisadores Pt/ATO-s 600, Pt/ATO-s 450/rGO D, Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 600/rGO D e Pt/ATO-c, a corrente foi próxima a $0,017$, $0,016$ mA/mgPt^{-1} , $0,0113$ mA/mgPt^{-1} , $0,0106$ mA/mgPt^{-1} e $0,0102 \text{ mA/mgPt}^{-1}$, respectivamente, evidenciando

que a amostra de ATO sintetizado a 450 °C é a que atinge maior densidade de corrente frente à eletro-oxidação do etanol, frente a todos os eletrocatalisadores.

Tabela 6 – Resultados comparativos das correntes finais após o ensaio de cronoamperometria das amostras Pt/ATO e Pt/ATO-rGO.

Amostras	Densidade de corrente final (mA/mgPt⁻¹)
Pt/ATO-s 450	0,039
Pt/ATO-s 375	0,0113
Pt/ATO-s 600	0,017
Pt/ATO-c	0,0102
Pt/ATO-s 450/rGOD	0,016
Pt/ATO-s 600/ rGO s.D	0,0106
Pt/C	0,0271

Fonte: Autora da tese

Tendo o Pt/ATO-s 375 a maior densidade de corrente a 0,9 V na voltametria cíclica do combustível e o Pt/ATO-s 450 a maior densidade de corrente final na cronoamperometria, estes foram os eletrocatalisadores escolhidos para comparação com o Pt/C BASF, (comercial) em célula a combustível unitária. Assim, esses três catalisadores foram testados como ânodos nos estudos em célula, com eletrólito de meio ácido, alimentada diretamente com etanol a 80 °C. No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

Os resultados dos experimentos em célula a 80 °C, apresentados na figura 24 e tabela 7, mostraram que os valores para o circuito aberto e densidade de potência, para o eletrocatalisador Pt/ATO-s 450 e para o Pt/C, são próximos, porém o Pt/ATO-s 450 apresenta menos problemas difusionais, indicados no gráfico, pela faixa de densidade de corrente mais ampla.

Observando o gráfico mais atentamente podemos notar uma diferença na queda por ativação entre os eletrocatalisadores sintetizados, em relação ao Pt/C, provavelmente devido ao tipo de suporte, já que a quantidade de platina é igual em todos.

Figura 24 – Resultados de teste em célula a combustível unitária para os catalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450 e Pt/C, empregados no ânodo e o Pt/C comercial, como material catódico. Combustível: sol. etanol ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) com $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e gás oxigênio umidificado com 200 mL min^{-1} à 2 bar. Temp. Célula e umidificador, respectivamente: 80°C e 85°C .

Fonte: Autora da tese

O catalisador Pt/ATO-s 375, obteve os menores valores de potencial de circuito aberto ou densidade de potência, notando-se ainda uma maior queda por ativação, em relação ao Pt/C, mas obteve maior densidade de corrente máxima em relação a este (tabela 7). O catalisador Pt/ATO-s 450 apresentou potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima próximas ao Pt/C; uma maior queda por sobrepotencial de ativação porém, obteve maior valor de densidade de corrente máxima, evidenciando-o como catalisador de menor problema difusional que o Pt/C. Analisando-se as curvas de polarização e potência, os materiais calcinados de ATO apresentaram valores de potência máxima, em valores de densidade de correntes maiores ($0,0073$, $0,0092$ e $0,0122 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para o Pt/C, Pt/ATO-s 375 e Pt/ATO-s 450, respectivamente). Isso evidencia que estes materiais são termodinamicamente de melhor atividade catalítica que o Pt/C.

Tabela 7 – Valores de Potenciais de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mWcm⁻²) para os eletrocatalisadores Pt/ATO-s 375, Pt/ATO-s 450 e Pt/C.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de potência máxima (m.W.cm⁻²)	Densidade de corrente máxima (A.cm⁻²)
Pt/ATO-s 375	570,2	1,7	0,0189
Pt/ATO-s 450	638,7	2,6	0,0232
Pt/C	635,8	2,7	0,0153

Fonte: Autora da tese

O bom desempenho dos eletrocatalisadores pode ser explicado pela presença do estanho fornecendo espécies oxigenadas [16,131], efeito bifuncional [132], facilitando a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos e permitindo novas adsorções das moléculas de etanol.

5.3 Eletrocatalise sobre platina-ITO e Platina-ITO-rGO

5.3.1 Caracterização física dos suportes com ITO

Na Figura 25 são apresentados os difratogramas das amostras de ITO, revelando as características estruturais. A comparação com a ficha ICDD 65-3170, do óxido de índio de estrutura cúbica, permitiu verificar que em todas as amostras, o óxido de estanho forma solução sólida substitucional com o índio, conforme previsto no diagrama de fases InO_{1,5}-SnO₂ [64]. Os picos característicos das amostras revelam um leve desvio para os ângulos de difração mais elevados, confirmando que o íon de estanho entrou na rede do In₂O₃, devido ao menor raio iônico do Sn⁴⁺ (0,69Å) comparativamente ao In³⁺ (0,80 Å) [133].

Figura 25 – Padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de óxido de índio dopado com antimônio (ITO) sintetizados em laboratório (ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600 e ITO-c) e de procedência comercial.

Fonte: autora da tese

Os padrões de difração de raios X dos eletrocatalisadores, Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600 e Pt/ITO-c são apresentados na Figura 26 revelando as características estruturais dos catalisadores.

Figura 26 – Padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores contendo 20% de Pt suportada em ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600 e ITO-c.

Fonte: Autora da tese

A análise revelou a presença de Pt metálica, em concordância com a ficha ICDD 76-414, além da fase do suporte, nas amostras. Todos os difratogramas apresentam picos a $2\theta = 39^\circ$, 46° , 67° e 82° , os quais estão associados aos planos característicos, (111), (200), (220) e (311), da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina [19,123].

O tamanho médio de cristalito para as amostras de ITO (e respectivas fases, determinadas por DRX), apresentado na tabela 8, foi determinado a partir do método Double-Voigt [122], utilizando o parâmetro LVol-IB, com o auxílio do software TOPAS [110], versão 5, da marca Bruker. É de senso comum que, com o aumento da temperatura de calcinação, o tamanho do cristalito aumenta, evidenciando um correspondente aumento de aglomeração e consequente diminuição da área superficial.

Tabela 8 - Resultados de tamanho de cristalito e fases cristalinas para as amostras de ITO-s 375, ITO-s 450, ITO-s 600, ITO-c.

Amostra	Fase cristalina	Tamanho do cristalito (nm)
ITO-s 375	In_2O_3	6,123
ITO-s 450	In_2O_3	9,359
ITO-s 600	In_2O_3	12,927
ITO- c	In_2O_3	22,892

Fonte: Autora da tese

As imagens obtidas pelo MET para os eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ATO-s 600 e Pt/ITO-c e Pt/ITO-s 600/rGO s.D, seguem na Figura 27.

Figura 27 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores Pt/ITO-s 375 (A), Pt/ITO-s 450 (B), Pt/ITO-s 600 (C), Pt/ITO-c (D) e Pt/ITO-s 600/rGO s.D (E, F).

Fonte: Autora da tese

Nas imagens da figura 27 (C) e (D) são mostradas dimensões maiores para as partículas de ITO calcinado a 600 °C e o ITO comercial, em relação às calcinadas em menores temperaturas (A) e (B). As imagens sugerem dimensões médias semelhantes para as partículas dos suportes em (C) e (D), pouco maiores que 20 nm, e menores que 20 nm para (A) e (B) e para a platina, próximas de 5 nm para todos os catalisadores [17, 20].

Há um indicativo da presença de diferentes nanopartículas do óxido de ITO e o metal platina, além do rGO, observado com dobras e quebras. Pode-se observar pela imagem da figura (E), a presença das folhas de rGO no catalisador de platina, suportados pelos compósitos de ITO-s 600/rGO s.D. Nota-se que as folhas de rGO se dobram e enrugam. Também é possível se ver uma borda quebrada no rGO em multicamadas, justificando a ação da agitação laminar [50]. Pode-se observar a boa distribuição da platina em todas as amostras (pontos menores escuros).

A distribuição de tamanho de poros, apresentada na Figura 28, é fundamental quando os materiais apresentam as mesmas característica dimensionais. Pela análise de adsorção gasosa (BET) pode-se verificar que as amostras calcinadas em baixa temperatura são mesoporosas (ITO-s 375 - tamanho de poros entre 20 a 50 Å) [124], contudo diferem com relação à distribuição do diâmetro de poros [125]. Os resultados também mostraram que o material ITO-s 450, tem a distribuição de diâmetros de poros na faixa prevalente entre 70 e 150 Å. Já os materiais ITO-s 600 e ITO-c, essa propriedade ficou na faixa entre 20 e 110 Å.

Figura 28 – Distribuição de poros das amostras (A) ITO-s 375, (B) ITO-s 450, (C) ITO-s 600, (D) ITO-c.

Fonte: Autora da tese

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da área superficial específica e de diâmetro médio de poros das amostras de ITO, obtidos pelo método de Pechini e sua contrapartida comercial.

Tabela 9 - Resultados de Área Superficial Específica (BET), diâmetro médio de poros e volume de poros dos pós de ITO.

Amostra	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)
ITO-s 600	97,9	68,9	0,20
ITO-s 450	107,8	74,3	0,26
ITO-s 375	103,8	45,8	0,14
ITO-c	138,7	72,3	0,28

Fonte: Autora da tese

Verifica-se o menor valor de área superficial específica da amostra de ITO-s 600, em relação ao pó comercial. Os valores de área superficial das amostras de ITO são maiores em baixa temperatura de calcinação, mas esse aumento não é significativo se comparado ao comercial. Menor valor de diâmetro de poros foi observado para a amostra de ITO-s 375 e menor volume de poros, 0,14 cm³.g⁻¹. Considerando o volume de poros, para as demais amostras ITO-s, e comercial, os valores foram semelhantes, variando de 0,20 cm³.g⁻¹ para o ITO-s 600, 0,26 cm³.g⁻¹ para o ITO-s 450 e 0,28 cm³.g⁻¹ para o ITO-c. A amostra de ITO comercial apresenta distribuição de poros estreita comparativamente à amostra sintetizada. Esse comportamento será importante para a avaliação dos resultados das medidas eletroquímicas para a EOR.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi usada para identificar os estados de oxidação de In e Sn, na superfície do composto ITO, como pode-se verificar na Figura 20. As linhas pretas representam a curva experimental, as linhas vermelhas e azuis são as deconvoluções, a linha rosa, a somatória das convoluções, que foram obtidas pelo ajuste da curva.

Figura 29 – Espectro XPS das bandas Sn3d e In3d características das nanopartículas de ITO.

Fonte: Autora da tese

Em A) pode-se ver o espectro Sn3d que consiste em quatro picos bem resolvidos em 495,4, 496,2, 486,9 e 487,7 eV, correspondentes a Sn3d_{3/2}, Sn3d_{5/2}. Em B) pode-se ver o espectro In3d que consiste em outros quatro picos, em 452,7, 452,3, 445,3 e 444,8 eV, correspondentes a In3d_{3/2} e In3d_{5/2}. Esses picos são também consistentes com as energias de ligação de Sn3d e In3d [129,134]. É possível observar os estados de oxidação do Sn (II e IV) e do In (I e II), na superfície do ITO.

5.3.2 Experimentos eletroquímicos dos eletrocatalisadores com ITO

As caracterizações eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria, foram realizadas em catalisadores sem a adição de náfon para comparação do comportamento entre os materiais sintetizados e comerciais, visando otimizar os processos de síntese sem a influência deste polímero.

Os voltamogramas cíclicos para os diferentes eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D (com mais defeito, resultado do maior tempo de exposição ao agitador laminar, Turrax), Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C são representados nas figuras 30 e 31, na presença e ausência de etanol, respectivamente.

Na ausência de etanol (Figura 30), todos os voltamogramas apresentam os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio sobre a platina entre 0,05 - 0,3 V vs RHE, porém bem menos definidos para os Pt/ITO-s 600 e Pt/ITO-c. Picos menos

definidos nesta faixa podem indicar menor quantidade de sítios de platina disponíveis na superfície.

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H₂SO₄ a 0,5 mol·L⁻¹, e as curvas registradas com velocidades de varredura de 100 mV·s⁻¹.

Fonte: Autora da tese

Para todas as amostras observa-se a formação do óxido de Pt e sua redução entre aproximados 0,9 / 0,75 V vs RHE [135]. Para o Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450, os picos de oxidação e redução do mesmo metal nobre, indicam que há uma maior área eletroativa com platina exposta, apresentando uma maior atividade em relação às demais amostras.

Com relação ao catalisador suportado por Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/ITO-s 450/rGO D, os perfis apresentaram os mesmos picos característicos dos materiais anteriormente apresentados porém, sem maiores definições devido ao efeito capacitivo provocado pela presença do rGO, sendo que o Pt/ITO-s 450/rGO D mostrou-se menos capacitivo que o Pt/ITO-s 600 s.D. Esse efeito capacitivo fica evidente na região da dupla camada (0,30–0,50 V vs. RHE), provavelmente devido ao aumento da quantidade de poros e/ou reaglomeração desigual das folhas [106].

Para todos esses materiais, à excessão do Pt/C, é possível ver um pico anódico referente à oxidação do óxido de estanho presente no ITO, à aproximadamente 0,65 V [18, 19]. A amostra Pt/ITO-s 375 apresenta uma melhor definição da área de dessorção e adsorção de hidrogênio sobre a platina, mostrando o par redox com maior proporção, propiciando melhor resposta para essa voltametria.

Na Figura 31 e tabela 10 são apresentados os voltamogramas, da varredura anódica, de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C com os resultados dos potenciais de início de oxidação do combustível (potencial onset), na presença de etanol.

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em soluções aquosas de H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, e as curvas registradas com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fonte: Autora da tese

Tabela 10 - Resultados de potenciais onset para as amostras de Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, obtidos por voltametria cíclica em soluções aquosas de H_2SO_4 a 0,5 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹ de etanol, saturada de N_2 .

Amostra	Potencial onset (V)	Corrente (mA/mgPt ⁻¹)	Amostra	Potencial onset (V)	Corrente (mA/mgPt ⁻¹)
Pt/ITO-s 375	0,46	0,88	Pt/ITO- c	0,46	0,32
Pt/ITO-s 450	0,31	0,73	Pt/ITO-s 450/rGO D	0,42	0,41
Pt/ITO-s 600	0,44	0,37	Pt/ITO-s 600/rGO D	0,41	0,18
Pt/C	0,49	0,56			

Fonte: Autora da tese

Iniciando a análise do potencial onset, que é um indicativo de maior ou menor atividade catalítica, porém não indicativa de potência real obtida por um catalisador em célula, é possível notar que os perfis do Pt/ITO-c e do sintetizado Pt/ITO-s 600, ficaram próximos, 0,44 V para a amostra Pt/ITO-s 600 e 0,46 V para a Pt/ITO-c, confirmando a similaridade das características entre os dois materiais. As amostras de Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450 apresentaram os potenciais onset, de início de oxidação do etanol, em 0,43 V e 0,31 V, respectivamente. Para a amostra composta por Pt/ITO-s 450/rGO D e Pt/ITO- 600/rGO s.D, os potenciais onset ficaram em próximos (0,42 V e 0,41 V respectivamente). Pela leitura, a indicação que se tem é que o acréscimo do óxido de grafeno reduzido diminuiu o potencial de início da oxidação do etanol, em relação ao catalisador com ITO-s 600 e o comercial, porém obteve a menor corrente de pico em relação a todos os catalizadores. O onset do Pt/C ficou em 0,49 V, valor acima dos demais.

Observando-se as densidades de correntes referentes a 0,9 V, na varredura anódica, constata-se que o Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450, tiveram as maiores densidades de corrente no pico, ficando acima do Pt/C e Pt/ITO-c.

Com estes resultados, nota-se a melhor atividade catalítica quando se utiliza como suporte amostras calcinadas em menor temperatura em relação ao material comercial e ao Pt/C, em toda a faixa de potencial estudada. Considerando a faixa de potencial para aplicações tecnológicas (0,3V a 0,6 V vs HRE) [17], pode-se afirmar que as amostras preparadas com ITO calcinado em temperatura a 450 °C, apresentou a melhor atividade para a EOR.

Na Figura 32 e tabela 11 são apresentados os resultados dos experimentos de cronoamperometria que foram realizados para avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 600/rGO s.D e Pt/C, em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em potencial de $0,6 \text{ V}$ vs. RHE, durante 30 minutos.

Figura 32 - Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em $0,6 \text{ V}$ sobre os eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450, Pt/ITO-s 600, Pt/ITO-c, Pt/ITO-s 450/rGO D, Pt/ITO-s 450/rGO s.D e Pt/C.

Fonte: Autora da tese

É possível observar uma queda de corrente para todos os eletrocatalisadores, de maneira mais significativas para os primeiros minutos, após um período de ativação. As amostras de ITO, calcinadas em menor temperatura, apresentaram praticamente a mesma densidade de corrente final, $0,048 \text{ mA/mgPt}^{-1}$ para o Pt/ITO-s 375 e $0,049 \text{ mA/mgPt}^{-1}$ para o Pt/ITO-s 450, valores superiores ao catalisador Pt/C, com resultado de $0,02708 \text{ mA/mgPt}^{-1}$. Os resultados apontam também para a similaridade entre o Pt/ITO-c ($0,0103 \text{ mA/mgPt}^{-1}$) e o Pt/ITO-s 600 ($0,0090 \text{ mA/mgPt}^{-1}$). O catalisador Pt/ITO-s 450, por apresentar uma descida de perfil mais suave em relação ao Pt/ITO-s 375, demonstra uma maior estabilidade, apresentando-se como tendo a melhor resposta para essa cronoamperometria [130].

Tabela 11 – Resultados comparativos das correntes finais após o ensaio de cronoamperometria das amostras Pt/ITO e Pt/ ITO-rGO.

Amostras	Densidade de corrente final (mA/mgPt⁻¹)
Pt/ITO-s 450	0,049
Pt/ITO-s 375	0,048
Pt/ITO-s 600	0,009
Pt/ITO-c	0,0103
Pt/ITO-s 450/rGOD	0,015
Pt/ITO-s 600/ rGO s.D	0,0018
Pt/C	0,0271

Fonte: Autora da tese

Como visto nos resultados de microscopia, as amostras de ITO-s 375 e ITO-s 450 obtiveram dimensões menores de partícula do que as amostras de ITO-s 600 e ITO-c, o que pode justificar a maior atividade destes dois primeiros materiais, já que um menor tamanho da partícula configura maiores áreas superficiais para ancoragem da platina.

Como os eletrocatalisadores sintetizados Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450, tiveram os melhores resultados nos testes de voltametria e cronoamperometria, em meia célula, estes foram selecionados para uma comparação com o comercial Pt/C, em teste de célula a combustível unitária. Todos os catalisadores testados foram utilizados no ânodo da célula, de eletrólito de meio ácido, alimentada diretamente com etanol a 80 °C. No cátodo foi utilizado o eletrocatalisador comercial Pt/C BASF em todos os experimentos.

Os experimentos em célula estão demonstrados na Figura 33 e tabela 12, indicaram que a densidade de potência máxima para o eletrocatalisador Pt/ITO-s 450 foi de cerca de 1,8 vezes maior que o obtido utilizando o Pt/C.

Figura 33 – Resultados de teste em célula a combustível unitária para os catalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450 e Pt/C, empregados no ânodo e o Pt/C comercial, como material catódico. Combustível: sol. etanol ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) com $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e gás oxigênio umidificado com 200 mL min^{-1} à 2 bar. Temp. Célula e umidificador, respectivamente: 80°C e 85°C .

O catalisador Pt/C apresentou um desempenho inferior, potencial de circuito aberto mais baixo, baixa densidade de potência máxima e baixa densidade de corrente máxima (tabela 12), em relação aos eletrocatalisadores de Pt suportados em ITO sintetizados em menor temperatura, evidenciando estes, como materiais termodinamicamente de maior atividade catalítica que o Pt/C.

É amplamente conhecido que o carbono (negro de fumo) possui elevada área superficial, alta condutividade elétrica e estrutura porosa, porém é inerte, não contribuindo com atividade eletrocatalítica, servindo somente como suporte mecânico [130]. Sabe-se também que os óxidos de índio dopado com estanho possuem alta resistência a corrosão e pequeno decréscimo na área de superfície ativa, comparado ao suporte de carbono [130].

Tabela 12 – Valores de Potenciais de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mWcm^{-2}) para os eletrocatalisadores Pt/ITO-s 375, Pt/ITO-s 450 e Pt/C.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de potência máxima (m.W.cm^{-2})	Densidade de corrente máxima (A.cm^{-2})
Pt/ITO-s 375	699,1	9,1	0,0581
Pt/ITO-s 450	775,6	10,6	0,0636
Pt/C	635,8	2,7	0,0153

Fonte: Autora da tese

O bom desempenho dos eletrocatalisadores pode ser explicado pela presença do estanho fornecendo espécies oxigenadas [16,131], efeito bifuncional [132], facilitando a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos e permitindo novas adsorções das moléculas de etanol. Este resultado condiz com a curva de polarização e potência que indicou o catalisador Pt/ITO-s 450 como o melhor material. A diferença entre o desempenho dos catalisadores suportados com ITO, pode também ser entendida pela maior faixa distribuição de diâmetro de poros da amostra ITO-s 450 (70 e 150 Å) em relação ao Pt/ITO-s 375 (20 e 50 Å), pois a distribuição de poros com diâmetros maiores, facilita a difusão do combustível no ânodo.

Como os eletrocatalisadores sintetizado Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450, obtiveram os melhores resultados no teste em célula unitária, estes foram avaliados com relação ao efeito de suas estruturas sobre a distribuição dos produtos e associação à variação das principais bandas durante a reação de oxidação do etanol (ROE), por ATR-FTR “*in situ*”.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de FTIR “*insitu*” da oxidação de etanol 1 mol L⁻¹ em solução aquosa de HClO₄ 1mol L⁻¹.

Figura 34 – Espectros “insitu” ATR-FTIR, coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 0,8 Vs. ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol + etanol 1,0 mol L⁻¹, para as amostras de Pt/C, Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs ERH, a uma velocidade de varredura de 1mVs⁻¹.

Fonte: Autora da tese

É possível observar o pico característicos de CO_2 a 2343 cm^{-1} somente para Pt/C, enquanto os picos de ácido acético a 1282 cm^{-1} e acetaldeído em 933 cm^{-1} aparecem para todos os materiais [136]. Também é possível observar a banda próxima a 1000 cm^{-1} correspondente ao ácido perclórico, além da deformação de água próxima a 1500 cm^{-1} e da banda de C=O em aproximadamente 1720 cm^{-1} [137].

Para avaliar o efeito das estruturas dos catalisadores sobre a distribuição dos produtos e associar a variação das principais bandas durante a reação de oxidação do etanol (ROE), em diferentes potenciais, todas as bandas foram deconvoluídas por funções de Lorentz e integradas. Assim, a intensidade e a largura da linha de cada banda puderam ser analisadas individualmente, conforme mostra o gráfico de intensidade integrada para ácido acético, ácido acetaldeído e CO_2 e seus resultados estão reportados na Figura 35 [136].

Figura 35 - Intensidades Integradas de Acetaldeído, ácido acético e CO_2 , em função do potencial, para os catalisadores de Pt/C e Pt/ITO-s 375 e Pt/ITO-s 450.

Fonte: Autora da tese

Com relação à produção de acetaldeído todos tem um comportamento muito próximo, enquanto para o ácido acético, o ITO favoreceu a produção desse produto

mais oxidado, principalmente para o 450, no entanto a adição desses óxidos ao catalisador suprimiu a produção de CO_2 . O acréscimo dos óxidos metálicos, advindos do suporte do catalisador, parece induzir a oxidação apenas parcial do álcool e, a presença dos óxidos parece favorecer a produção do ácido acético. Observando o gráfico constata-se, em relação ao Pt/C que somente este catalisador produziu CO_2 , com início a 0,6 V vs ERH. Observando os resultados para o ITO, pode-se dizer que o mecanismo de oxidação do etanol é incompleto já que para os materiais ITO 450 e 375 não houve produção significativa de CO_2 , mas houve de ácido acético e acetaldeído. Com relação à rota de oxidação do etanol pode-se sugerir que o mecanismo incompleto de reação (via 2 e 4 elétrons) é proeminente no material Pt/ITO-s 450.

6. CONCLUSÕES

A comparação de todas as amostras de ITO e ATO, sintetizadas, em diferentes temperaturas de calcinação, permitiu verificar que o melhor desempenho dos eletrocatalisadores de platina suportados em ITO e calcinado a 450 °C para a eletro-oxidação do etanol, como contribuição do efeito bifuncional deste óxido e adequado diâmetros dos poros. Observou-se também que o ATO calcinado nesta temperatura teve bom desempenho para a EOR. Esses resultados obtidos foram superiores em relação ao suporte de carbono Vulcan, comumente utilizado, e ao compósito com rGO. O comportamento eletroquímico verificado por voltametria e cronoamperometria foi confirmado com testes em célula a combustível unitárias. Esta conclusão é consequência de conclusões parciais de cada etapa da pesquisa, a saber:

(1) As condições adotadas para síntese química de pós cerâmicos de ITO (óxido de índio dopado com estanho) e ATO (óxido de estanho dopado com antimônio), empregando-se o método dos precursores poliméricos (Pechini), foram adequadas para formação de solução sólida de estrutura cúbica. O estudo da temperatura de calcinação permitiu maximizar a área superficial específica, sendo obtido valores de aproximadamente 108 m².g⁻¹ para o ITO calcinado a 450°C e 260 m².g⁻¹ para o ATO calcinado a 375°C. A influência de temperatura de calcinação na faixa de 375°C a 600°C não foi tão significativa para definição da superfície específica do ITO (98 a 108 m².g⁻¹). Entretanto, para o caso do ATO a influência da temperatura de calcinação foi considerável (24 a 260 m².g⁻¹). As partículas que constituem esses pós, embora aglomeradas, apresentam dimensão inferior a 50 nm. Os pós sintetizados são mesoporosos, com diferenciada distribuição de diâmetro de poros e no caso dos materiais calcinados a 450 °C, o diâmetros de poros situa-se entre 70 e 150 Å. Esses materiais apresentam os seguintes estados de oxidação: Sn (II e IV) e o Sb (III e V), para o ATO, e Sn (II e IV) e In (I e II) para o ITO.

(2) O tratamento de pós de grafite pelo método de Hummers modificado, seguido de redução com bissulfito de sódio, mostrou-se eficiente para obtenção de folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) de dimensão superior a 2µm e área superficial de 22 e 67 m².g⁻¹. O maior valor de área superficial é consequência da geração de defeitos promovida por agitação laminar de alta energia. Verificou-se o baixo número de camadas após redução (~4 folhas).

(3) O método de síntese de eletrocatalisadores (redução por borohidreto) foi adequado para deposição de partículas de platina de dimensão inferior a 10 nm nos suportes de ITO, ATO, ITO-rGO e ATO-rGO, sendo que a aglomeração da platina é maior na presença de rGO.

(4) Com relação à eletro-oxidação do etanol (EOR), o desempenho do suporte de ITO sintetizado a 600°C, mostrou-se próximo ao do comercial. Com a adição de rGO, apesar deste reduzir o potencial de início da oxidação do etanol (potencial onset), este mostrou, ao longo do tempo, uma baixa densidade de corrente em relação às demais amostras de ITO. Sob o mesmo aspecto, nota-se o melhor desempenho para o ATO sintetizado a 600 °C, ficando o suporte de ATO comercial, próximo do desempenho do suporte com rGO, apesar deste apresentar uma melhor distribuição da platina.

(5) O uso dos catalisadores suportados em ATO (375 e 450 °C), em relação ao Pt/C, conduziram a menores valores de potência máxima, menor potencial de circuito aberto e uma maior queda de sobrepotencial de ativação. Porém, estes catalisadores de ATO, apresentaram valores de potência máxima, em valores de densidade de corrente maiores, demonstrando um desempenho superior em relação ao Pt/C. Os catalisadores suportados em ITO (375 e 450 °C) conduziram a maiores valores de densidade de corrente finais, superiores ao Pt/C.

(6) Os catalisadores suportados por ITO e ATO (375 e 450 °C) , demonstraram uma eletrooxidação de etanol majoritariamente incompleta, tendo como principais produtos de reação o acetaldeído e o ácido acético. Já o Pt/C comercial possibilitou a formação de CO₂, em pequena concentração, além dos subprodutos acetaldeído e ácido acético. A baixa conversão a CO₂ não foi suficiente para atingir o melhor desempenho em célula. O uso dos suportes de ITO e ATO calcinados a 375°C e 450°C, melhoraram o desempenho do catalisador de platina.

7. TRABALHOS FUTUROS

Realizar experimentos com grafites modificados, calcinando as amostras em diferentes temperaturas para compor com platina e ITO, ou SnO₂, alternando diferentes proporções, para aplicação como catalisadores ou suportes em célula a combustível.

8. TRABALHOS APRESENTADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

CORDEIRO, G. L.; de CAMARGO, E. F.; SANTOS, M. C. L.; PEREIRA, C. V.; USSUI, V.; de LIMA, N. B.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Improved Pt/CeO₂ electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 13, p. 6388 – 6401, 2018.

SURMANI, M.V.; CAMARGO, E.F.; LUONGO, L.D.; CARRIÓ, J.A.G.; MONTEIRO, W.A. Structural and Transport Properties of Rare Earth Oxide-Cu-Ni-Ag Systems. Defect and diffusion forum on line. *Trans Tech Publications*, vol.369, p 12-19, 2016.

9. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

CAMARGO, E. F.; CAMARGO, V. F.; DE SOUZA, R.F.BL; USSUI, V.; OLIVEIRA NETO, A.; LAZAR, D. R. R. 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica – 2019. Pós de óxido de índio dopado com estanho sintetizados pelo método dos precursores poliméricos: Influência da temperatura de calcinação na eficiência de reações de eletrooxidação de etanol. Bonito, MS, Brasil.

CAMARGO, E. F., CORDEIRO, G. L.; USSUI, V.; OLIVEIRA NETO, A.; LAZAR, D. R. R. 7th International Congress on Ceramics (ICC7) – 2018. *Evaluation of tin-doped indium oxide synthesized by Pechini polymeric precursor route as eletrocatalyst support for ethanol electrooxidation*. Foz do Iguaçu. PR, Brasil.

CAMARGO, E. F., CORDEIRO, G. L.; SANTOS, M. C. L.; PEREIRA, C. V.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; OLIVEIRA NETO, A.; LAZAR, D. R. R. 1st Pan American Congress of Nanotechnology – 2017. *Fundamentals and Applications to Shape the Future Synthesis of cerium oxide nanopowders for improving catalysts electroactivity in direct ethanol fuel cells*. Guarujá, SP, Brazil.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRADLEY, L.; JIANG, S. P.; YAN, Y. **Material for Low Temperature Fuel Cells**. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2015.
2. WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: from reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, p. 1507-1534, 2015
3. LEGER, J.-M.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. In: KOPER, M. T. M. (Ed.). **Fuel cell catalysis – A surface science approach**. New Jersey, NJ: John Wiley & Sons, Inc., (Cap. 11), v. 1, p. 343-373, 2009.
4. ZHEN-BO, W.; PENG-JIAN, Z.; GUANG-JIN, W.; CHUN-YU, D.; GE-PING, Y. Effect of Ni on PtRu/C catalyst performance for ethanol electrooxidation in acidic medium. **Journal of Physical Chemistry**, v.112, p. 6582-6587, 2008.
5. BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v.145, p. 80-103, 2015.
6. NETO, A.O.; DIAS, R.R.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de ethanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn*/C e PtSnRh/C preparados pelo método de redução por álcool. **Eclética Química**, São Paulo, v.31, n.1, p.81-88, 2006.
7. PERLES, C. E. – Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion para aplicações em células a combustível do tipo PEMF. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 4, p. 281-288, 2008.
8. LINARDI, M.; WENDT, H. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, vol. 23, n. 4, 538-549, 2000.
9. WENDT, H; LINARDI, M; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias; **Química Nova**, v. 25, n. 3, 470-476, 2002.

10. FERNANDES, V.C.; CUNHA, E.F.; BONIFÁCIO, R.N.; MAURO, A.D.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E.S.; LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos MEA por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Química Nova**, v.35, p.775-779, 2012.
11. GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. **Progress in Energy Combustion Science**, v. 38, p.360-399, 2012.
12. RUSSO, P.A.; AHN, M.; SUNG Y-E.; PINNA, N. Improved electrocatalytic stability in ethanol oxidation by microwave-assisted selective deposition of SnO₂ and Pt onto carbon. **RSC Advances**, v. 3, p. 7001–7008, 2013.
13. AN, L.; ZHAO, T.S.; Li Y.S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. Renewable and Sustainable **Energy Reviews**, v. 50, p. 1462–1468, 2015.
14. KAMARUDIN, M.Z.F; KAMARUDIN, S.K.; MASDAR, M.S.; DAUD, W.R.W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38 p. 9438-9453, 2013.
15. PARK, I.; LEE, E.; MANTHIRAM, A. Electrocatalytic properties of indium tin oxide-supported Pt nanoparticles for methanol electro-oxidation. **Journal of The Electrochemical Society**, v.157, issue 2, B251-B255, 2010.
16. OSA, A.R. DE LA.; CALCERRADAA, A.B.; VALVERDEA, J.L.; BARANOVAB, E.B.; LUCAS-CONSUEGRAA, A.DE. Electrochemical reforming of alcohols on nanostructured platinum-tin catalyst-electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 276–284, 2015.
17. 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 célula a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
18. PARRONDO, J.; SANTHANAM, R.; MIJANGOS, F.; RAMBABU, B. Electrocatalytic performance of In₂O₃-supported Pt/C nanoparticles for ethanol electro-oxidation in direct ethanol fuel cells. **International. Journal of Electrochemical Science**, Vol. 5, 2010.

19. HENRIQUE, R. S.; DE SOUZA, R. F. B.; SILVA, J.C.M.; AYOUB, J. M.S.; PIASENTINI, R. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; SANTOS, M. C.; NETO, A. O. Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 7, p. 2036 – 2046, 2012.
20. DU, L.; SHAO, Y.; SUN, J.; YIN, G.; LIU, J.; WANG, Y. Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes. ***Nano Energy***, Elsevier, v.19, p. 314-322, 2016.
21. HAO, J.; YU, S.; JIANG, Y.; LI, X.; SHAO, Z.; YI, B. Antimony doped tin oxide applied in gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 756, p. 201-206, 2015.
22. LEGNANI, C.; LIMA, S.A.M.; OLIVEIRA, H.H.S.; QUIRINO, W.G.; MACHADO, R.; SANTOS, R.M.B.; DAVOLOS, M.R.; ACHETE, C.A.; CREMONA, M. Indium tin oxide films prepared via wet chemical route. ***Thin Solid Films***, v. 516, p.193–197, 2007.
23. KAMARUDIN, S.K.; SHAARIA, N. Graphene in electrocatalyst and proton conductiong membrane in fuel cell applications: An overview. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v. 69, p. 862–870, 2017.
24. BROWNSON, D.A.C., BANKS, C.E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. ***Journal of Royal Society of Chemistry***, v. 135, P. 2768–2778, 2010.
25. M.P. Pechini, U.S. Patent, 3,330,697, 1967.
26. MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D.V., BERLIN, J.M.; SINITSKII, A., SUN, Z.; SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. ***ACS Nano***, v.4, n.8, p. 806–814, 2010.
27. USSUI, V.; CORDEIRO, G. L.; FERREIRA, N. A. M.; XAVIER, G.L.; YOSHITO, W. K.; OLIVEIRA, R. R., LIMA, N. B. LAZAR, D. R. R. Síntese química e caracterização de grafeno. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Anais do 59º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. São Paulo: **Associação Brasileira de Cerâmica**, p. 1-10, 2015.
28. KONOHE, G.; RAZON, F.L. Biodiesel fuels. ***Progress in Energy and Combustion Science***, v. 58, p.36–59, 2017.

29. SAPOUNTZI, F.M.; GRACIA, J.M.; WETSTRATE (KEES-JAN), C.J., FREDRIKSSON, H. O. A.; NIEMANTSVERDIET, J.W.(HANS). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. ***Progress in Energy and Combustion Science***, v. 58, p. 1–35, 2017.
30. JU, H.; GIDDEY, S.; BADWAL, S.P.S.; MULDER, R.J. Electro-catalytic conversion of ethanol in solid electrolyte cells for distributed hydrogen generation. ***Electrochimica Acta***, v. 212, p.744–757, 2016.
31. MONYONCHO, E. A.; STEINMANN, S. N.; SAUTET, P.; BARANOVA, E.A.; MICHEL, C. E.A. Computational screening for selective catalysts: Cleaving the C–C bond during ethanol electro-oxidation reaction, ***Electrochimica Acta***, p. 1-19, 2018.
32. WANG, Y.; LEUNG, D. Y. C.; XUAN, J.; WANG, H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v.65, p. 961–977, 2016.
33. HOU, B.C.S.; LIU, G.; DENG, Y.; ZENG, J.; SONG, H.; LIAO, S.; REN, J. Tuning hydrophobic-hydrophilic balance of cathode catalyst layer to improve cell performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) by mixing polytetrafluoroethylene (PTFE). ***Electrochimica Acta***, v. 277, p.110-115,2018.
34. GIORDANO, N.; PASSALACQUA, E.; ALDERUCCI, V.; STAITI, P.; PINO, L.; MLRZAUNE, H.; TAYLOR, J.; WILEMSKI, G. Morphological characteristics of PTFE bonded gas diffusion electrodes. ***Electrochimica Acta***, v. 36, n. S/6, p. 104-1055, 1991.
35. VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J-M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. ***Topics in Catalysis***, v. 40, n. 1–4, 2006.
36. AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 41, p. 4214-4228, 2016.
37. CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 578, p 315- 321, 2005.

38. ROSSMEILS J.; KARLBERG, G. S; JARAMILLO, T.; NORKOSKOV, J. K. Steady state oxygen reduction and cyclic voltammetry. Faraday Discussions. **The Royal Society of Chemistry**, v. 140, p. 337-346, 2008.
39. MAYRHOFER, K.J.J.; STRMCNIK, D.; BLIZANAC, B.B.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N.M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3181–3188, 2008.
40. GEWIRTH, A. A.; THORUM, M. S. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. **Inorganic Chemistry**, v.49, p. 3557–3566, 2010.
41. WATANABE, M.; UCHIDA, H. **Electrocatalysis at Platinum and Bimetallic Alloys. Fuel cell catalysis – A surface science approach**. New Jersey, NJ: John Wiley & Sons, Inc., (Cap. 10), v. 1, p. 317-341, 2009.
42. DICKS, A. L., RAND, D. A. J. **Fuel cell systems explained**. 3rd edition. Edited by John Wiley & Sons Ltd., (Cap. 3), p.46, 2018.
43. ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; NANDENHA, J.; BUZZO, G. S.; SILVA, J.C.M.; SPINACÉ, E.V; NETO, A.O; DE SOUZA, R.F.B. The effect of ethanol concentration on the direct ethanol fuel cell performance and products distribution: A study using a single fuel cell/attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 392–396, 2014.
44. SAPOUNTZI, F.M.; GRACIA, J.M.; WETSTRATE (KEES-JAN), C.J., FREDRIKSSON, H. O. A.; NIEMANTSVERDIET, J.W.(HANS). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1–35, 2017.
45. BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197–209, 2013.
46. NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 312, p. 99–148, 2016.

47. SHARMA, S.; POLLET, G. B.; Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. **Journal of Power Sources**, v. 208, p. 96–119, 2012.
48. JULKAPLI, N.M.; BAGHERI, S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An Overview. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 948-979, 2015.
49. ZHANG, N.; ZHANG, S.; DU, C.; WANG, Z.; SHAO, Y.; KONG, F.; LIN, Y.; YIN, G. Pt/Tin Oxide/Carbon nanocomposites as promising oxygen reduction electrocatalyst with improved stability and activity. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 413–419, 2014.
50. KOU, R.; SHAO, Y.; MEI, D.; NIE, Z.; WANG, D.; WANG, C. M.; VISWANATHAN, V. V.; PARK, S. K.; AKASAY, I. A.; LIN, Y.; WANG, Y.; LIU, J. Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal-metal oxide-graphene triple junction points. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n.8, p.2541-2547, 2011.
51. RILEY, F. L. **Structural Ceramics: Fundamentals and Case Studies**. Cambridge University Press, first edition, New York, 2009. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1–35, 2017.
52. ZHANG, Z.; LIU, J.; GU, J.; SU, L.; CHENG, L. An overview of metal oxide materials as eletrocatalistys and supports for polymer electrolyte fuel cells. Energy and environmental science. **Journal of Royal Society of Chemistry**, v.7, pg. 2535-2558, 2014.
53. LI, Y.; WANG, J.; FENG, B.; DUAN, K.; WENG J. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion co-precipitation method. **Journal of Alloys Compounds**, v. 634, pg. 37-42, 2015.
54. DELACY, G. B.; LACEY, S.; ZHANG, D.; VALDES, E.; HOANG, K. Controlling the morphology of indium tin oxide using PEG-assisted hydrothermal synthesis. **Materials Letters**, v. 117, p. 108-111, 2014.
55. KOROSI, L.; SCARPELLINI, A.; PETRIK, P.; PAPP, S.; DÉKÁNY, I. Sol–gel synthesis of nanostructured indium tin oxide with controlled morphology and porosity. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 725–731, 2014.

56. JANG, H. D.; SEONG, C. M.; CHANG, H. K.; KIM, H. C. Synthesis and characterization of indium-tin oxide (ITO) nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 6, p. 1044–1047, 2006.
57. ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate–citrate combustion method. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 2249–2255, 2004.
58. GONZÁLEZ, G. B. Investigating the defect structures in transparent conducting oxides using X-ray and neutron scattering techniques. **Materials**, v. 5, p. 818-850, 2012.
59. WARSCHKOW, O.; ELLIS, D. E.; GONZALEZ, G.B.; MASON, T. O. Defect structures of tin-doped indium oxide. **Journal of American Ceramic Society**, v.86, p.1700-706, 2003.
60. FALK, G. Sintering of transparent conductive oxides: from oxide ceramic powders to advanced optoelectronic materials. **Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques**. Published by InTech, Croatia. Chapter 26, 2012.
61. PRINCE, E. **The International Union of Crystallography, International Tables for Crystallography**; Wilson, A.J.C., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992.
62. MAREZIO, M. Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at Two Wavelengths, **Acta Crystallography**, v.20, p. 723–28, 1966.
63. YAMAGUCHIA, M.; IDE-EKTESSABIB, A.; NOMURAC, H.; YASUIC, N. Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation. **Thin Solid Films**, v. 447 –448, p. 115–118, 2004.
64. ENOKI, H.; ECHIGOYA, J.; SUTO, H. The intermediate compound in the In_2O_3 - SnO_2 system. **Journal of Materials Science**, v. 26, n.15, p. 4110-4115, 1991.
65. GRZETA, B.; TKALCEC, E.; GOEBBERT, C.; TAKAEDA, M.; TAKAHASHI, M.; NOMURA, K.; JAKSIC, Thermal behaviour of nanocrystalline SnO_2 doped with antimony. **Acta Crystallography**, v.60, p.237, 2004.

66. CHEN, F.; LI, X.; WU, J.; SHEN, Q.; SCHOENUNG, J.M.; ZHANG, L. Effect of post-annealing on the electrical conductivity of spark plasma sintered antimony-doped tin oxide (ATO) ceramics. ***Scripta Materialia***, v. 68, p. 297–300, 2013.
67. BERRY, F.J.; GREAVES, C. A neutron diffraction investigation of the defect rutile structure of tin-antimony oxide. ***Journal Chemical Society Dalton***, p. 2447–2451, 1981.
68. PYKE, D.R.; REID, R.; TILLEY, R.J.D. Structures of tin oxide-antimony oxide catalysts. ***Journal Chemical Society Faraday Transactions***, v.76, p. 1174–1182, 1980.
69. SPINACÉ, V. E.; NETO, A.O, LINARDI, M.; WENDT, H. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of art, research and development. ***Quimica Nova***, v. 28, n. 6, 1066-1075, 2005.
70. CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG Y. S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, ***Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences***, v. 35:1, p. 52-71, 2010.
71. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. ***Nature Materials***, v.6, p.183-91, 2007.
72. MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. ***Physics reports***. Elsevier, v. 473, p 51-87, 2009.
73. WARNER, H. J; SCHAFELL F.; BACHMATUCK A.; RUMMELLI M. H. ***Graphene: fundamentals and emergent applications***, first ediction, Elsevier Inc, 2013.
74. LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B. & WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. ***Nature Nanotechnology***, v.3 (2), p. 101-105, 2008.
75. CUI, X.; ZANG, C.; HAO, R.; HOU, Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. Nanoscale, ***Journal of the American Chemical Society***, v.3, p. 2018-2126, 2011.

76. DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.
77. CAO, J.; ZHANG, Y. Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-5, 2015.
78. SHAMAILA, S.; SAJJAD, A.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458-477, 2016.
79. PRAMANIK, N.C.; DAS S.; BISWAS, P.K. The effect of Sn (IV) on transformation of coprecipitated hydrated In (III) and Sn (IV) hydroxides to indium tin oxide (ITO) powder. **Materials Letters**, v. 56, p. 671-679, 2002.
80. JI, Z.; SHEN, X.; XU, Y.; ZHU, G.; CHEN, K. Anchoring noble metal nanoparticles on CeO₂ modified reduced graphene oxides nanosheets and their enhanced catalytic properties. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 432, pg. 57-64, 2014.
81. YOO, E.; OKATA, T.; KOYAMA, M.; NAKAMURA, J.; HONMA, I. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. **Nano Letters**, v. 9, n. 6, 2255-2259, 2009.
82. SHARMA, S.; GANGULY, A.; PAPAKONSTANTINO, P.; MIAO, X.; LI, M.; HUTCHISON, J.L.; DELICHATSIOS, M.; UKLEJA, S. Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 45, 19459-19466, 2010.
83. BHAGWAT, M.; SHAH, P. RAMASWAMY, V. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route. **Materials Letters**, v. 57, p. 1604–161, 2003.
84. DEGANELLO, F.; TYAGIB, A., K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. Review. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 64, p. 23–61, 2018.
85. WANG, Y.; MU, Q.; WANG, G.; ZHOU, Z. Sensing characterization to NH₃ of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ synthesized by a nonaqueous sol–gel route. Elsevier Ltd. **Sensors and Actuators B**, v.145, p. 847–853, 2010.

86. SONG, J. E.; LEE, D. K.; KIM, H. W.; KIM, Y. I.; KANG, Y. S. Preparation and characterization of monodispersed indium-tin oxide nanoparticles. **Colloids Surface A**, 257-258, 539-542, 2005.
87. KIM, K.Y.; PARK, B. S. Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle. **Materials Chemistry Physics**, v. 86, p. 210–221, 2004.
88. HUANG, H.; NG, M.; WU, Y.; KONG, L. Solvothermal synthesis of Sb:SnO₂ nanoparticles and IR shielding coating for smart window. **Materials and Design**, v. 88, p. 384–389, 2015.
89. ZAKI, T.; KABEL, K.I.; HASSAN, H. Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method. **Ceramics International**, v.38, p. 2021–2026, 2012.
90. DABAGHI, H. H.; GANJKHANLOU, Y.; KAZEMZAD, M.; MOGHADDAM, A. B. Relation between conductance, photoluminescence bands and structure of ITO nanoparticles prepared by various chemical methods. **Micro & Nano Letters**, v. 6, n. 6, p. 429-433, 2011.
91. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método de Pechini. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.
92. SLADKEVICH, S.; KYI, N.; GUN, J.; PRIKHODCHENKO, P.; ISCHUK, S.; LEV, O. Antimony doped tin oxide coating of muscovite clays by the Pechini route. **The Solid Films**. v. 520, Issue 1, 31, p. 152-158, 2011.
93. LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA J. A. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, v.12, n. 13, p. 965, 2000.
94. GIRALDI, T. R.; ESCOTE, M.T.; BERNARDI, M. I. B.; BOUQUET, V.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA J. A. Effect of thickness on the electrical and optical properties of Sb doped SnO₂ (ATO) thin films. **Journal of Electroceramics**, v.13, p.159–165, 2004.
95. AEGERTER, M.A, AL-DAHOUDI, N. Wet-chemical processing of transparent and antiglare conducting on plastic substrates. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** v.27, p. 81–89, 2003.

96. DAS, S.; CHO, W. **Graphene Synthesis. Nano Materials and their applications. Graphene: Synthesis and Applications.** Edited by Wonbong Choi, Jo-won Lee. Boca Raton, FL: CRC press, Taylor & Francis Group, (Cap. 2), v.1. p. 27-58, 2012.
97. ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Nature**, v. 5, p. 1-7, 2015.
98. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1933, 1958.
99. SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAY, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene Based Materials: Past, Present and Future, **Progress in Materials, Science**, v. 56, p. 1178-1271, 2011.
100. CIESIELKI, A.; SAMORI, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* **Chemical society Reviews**, p. 43-381, 2014.
101. ZENG, X.; YANG, J.; ZHANG, L.; CHEN, L.; YUAN, W. Homogeneous dispersion of high-conductive reduced graphene oxide sheets for polymethylmethacrylate nanocomposites. **Powder Diffraction**, v. 29, n.3, p. 241-247, 2014.
102. MA, J.; LIU, J.; ZHU, W.; QIN, W. Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, p. 79–85, 2018.
103. UDDIN, M.E.; KUILA, T.; NAYAK, G.C.; KIM, N.H.; KU, B.-C.; LEE, J.H. Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene, **Journal of Alloys and Compounds** v. 562; p.134–142, 2013.
104. FAN, Y. F., LIU, Y. S., CAI, Q., LIU, Y. Z., and ZHANG, J. M. "Synthesis of CTAB-intercalated graphene/polypyrrole nanocomposites via in situ oxidative polymerization," **Synthetic Metals**, v. 162, p. 1815–1821, 2012.
105. HAIWEN, W.; XIUJUAN, X.; XIUHUA, L.; JIANRONG, Z.; CHUNZHONG, L. Synthesis and sintering of indium tin oxide nanoparticles by citrate-nitrate combustion method. **Rare Metals**, v. 29, n. 4, p. 355, 2010.

106. CORDEIRO, G.L. ***Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol.*** (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 14 out. 2018.
107. DEIVARAJ, T.; LEE, J.Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications-a comparative study. ***Journal of Power Sources***, v. 142, n.1, p. 43-49, 2005.
108. SILVA, J.C.M.; DE SOUZA, R.F.B.; BUZZO, G.S.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. Effect of the TiO₂ content as support with carbon toward methanol electro-oxidation in alkaline media using platinum nanoparticles as electrocatalysts. ***Ionics***, v.20, p. 1137-1144, 2014.
109. CAVALARI, R.V.; DE LIMA, N. B.; SILVA, J.C.; BERGAMASHI V.S.; FERREIRA, J.C. Preparação de suporte de catalisador a partir de biocarbono. ***Periódico Tchê Química***. v.6, n. 2, 2010.
110. BRUKER AXS GMBH. TOPAS 5.0 ***Technical Reference***. Karlsruhe, Germany: Bruker, 2014.
111. FARIA, D. L. A.; SANTOS, L.G.C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experiment de Raman. ***Química Nova***, vol.20, n.3, 1997.
112. IWASITA, T.; NART, F. C., In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. ***Progress in Surface Science***, v.55, n. 4, p. 271-340, 1997.
113. LINARDI, M. ***Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível***. São Paulo: Artliber, 2010.
114. TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R., ***Eletroquímica: Princípios e Aplicações***. Edusp, v.17,1998.
115. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 145, p. 2354-2358, 1998.

116. BONIFÁCIO, R. N.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Influence of the relative volumes between catalyst and Nafin ionomer in the catalyst layer efficiency. ***Internacional Journal of Hydrogen Energy***, v. 39, p. 14680-14689, 2014.
117. WANG, H.; MAIYALAGAN, T.; WANG, X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. ***ACS Catalysis***, v. 2, p. 781-794, 2012.
118. FERRARI, A.; BASKO, D.; Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. ***Nature Nanotechnology***, v. 8, n.4, p. 235-46, 2013.
119. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. ***Solid State Communications***, v. 143, p.47-57. 2007.
120. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by XRD, TEM and electron spectroscopy methods. ***Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena***, v. 195, p. 145-154, 2014.
121. JUNG, D-W.; PARK, D-W. Synthesis of nano-sized antimony-doped tin oxide (ATO) particles using a DC arc plasma jet. ***Applied Surface Science***. v. 255, p. 5409–5413, 2009.
122. BALZAR, D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. ***International Union of Crystallography Monographs on Crystallography***, v. 10, p. 94–126, 1999.
123. TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and, tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. ***Internacional Journal of Hydrogen Energy***, v.36, n.22, p. 14884-14897, 2011.
124. IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. ***Pure & Applied Chemistry***, vol. 57, no. 4, p 603-619, 1985.
125. KUILA, U.; PRASAD, M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. ***Geophysical Prospecting***, v. 61, p. 341-362, 2013.

126. CHEN, X.T.; WANG, K.X.; ZHAI, Y.B.; ZHANG, H.J.; WU, X.Y.; WEI, X.; CHEN, J.S. A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO₂/GNS composite for high performance lithium ion batteries. ***Dalton Transactions***, v. 43, p. 3137, 2014.
127. BAENA, J.P.C.; AGRIOS, A.G. Transparent Conducting Aerogels of Antimony-Doped Tin Oxide. ***ACS Appl. Mater. Interfaces***, v. 6, p. 19127–19134, 2014.
128. RAHMAN, M. M.; AHMED, J.; ASIRI, A.M. Development of Creatine sensor based on Antimony-doped Tin oxide (ATO) nanoparticles. ***Sensors and Actuators B***, v. 242, p. 167, 175, 2017.
129. FONTES, E.H.; RAMOS, C.E.D.; NANDENHA, J.; PIASENTIN, R.M.; NETO, A.O.; LANDERS, R. Structural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 44, p. 937-951, 2019.
130. LEE, K.S.; PARK, I.S.; CHO, Y.H.; JUNG, D.S.; JUNG, N.; PARK, H.Y.; SUNG, Y.E. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. ***Journal of Catalysis***, v. 258, p. 143-152, 2008.
131. VIGIER, F.; COUNTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M., LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 563, p. 81-89, 2004.
132. JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 5384-5389, 2005.
133. KOO, B-R.; BAE, J-W.; AHN, H-J. Low-temperature conducting performance of transparent indium tin oxide/antimony tin oxide electrodes. ***Ceramics International***, v. 43, p. 6124–6129, 2017.
134. LIU, Y.; PALMIERI, A.; HE, J.; MENG, Y.; BEAUREGARD, N.; SUIB, S. L.; MUSTAIN, W.E. Highly conductive In-SnO₂/rGO nano-heterostructures with improved lithium-ion battery performance. ***Scientific Reports***, v.6, n. 25860, p. 1-8, 2016.

135. SANTOS, V. P.; FILHO, G. T. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 856-863, 2001.
136. SILVA, J.C.M.; PARREIRA, L.S.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSn/C alloyed and non alloyed materials: differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.110, p. 141-147, 2011.
137. DE SOUZA, R .F. B.; TEIXEIRA NETO, E., CALEGARO, M. L.; SANTOS, E. A.; MARTINHO, H. S.; DOS SANTOS, M. C. Ethanol Electro-oxidation on Pt/C Electrocatalysts: An “In Situ” Raman Spectroelectrochemical Study. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 1, p. 28-34, 2011.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.