INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES $\text{PtSb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$
SUPORTADOS EM CARBONO E ATO PELO MÉTODO DA
REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
DO ETANOL**

Jamil Mahmoud Said Ayoub

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

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2013

*Dedico este trabalho a minha família em especial aos meus Pais “in memorium”
Mahmoud Said Ayoub e Mariem Ahmad Ayoub, por todo esforço, carinho, dedicação e
amor incondicional que sempre tiveram comigo e por todos de nossa família.*

*Ao Munir Jamil Mahmoud Ayoub, meu filho,
Minha herança divina, grande companheiro e amigo de sempre*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à “Deus” que é o maior dos engenheiros, onde sem ele não conseguiria efetuar nenhuma realização.
- Aos meus pais em especial “Mahmoud Said Ayoub” e “Mariem Ahmad Ayoub” **“in memorium”** que foram meus alicerces para que eu pudesse chegar onde cheguei através do amor e dedicação recebida por eles.
- Aos meus irmãos pela compreensão, paciência e apoio recebidos por eles para que eu desse sequência a este trabalho com a certeza de vitória.
- Ao Dr. Marcelo Linardi, Gerente do Centro CCCH.
- Ao Professor Dr. Almir Oliveira Neto, pela orientação, apoio, motivação e paciência dispensada ao longo deste trabalho.
- Ao professor Dr. Estevam Vitório Spinacé pela co-orientação;
- A Tânia da Cunha Costa e Ricardo Rodrigues Dias pela ajuda na execução dos ensaios exploratórios e pesquisa bibliográfica.
- Aos companheiros de jornada Vanderlei, Ivan, Fátima, Roberto, José Carlos, Rosely, Ricardo Band's, Nayara, Rudy, Julio, Dionisio, Adriana, Michele, Marcelo Gaúcho, Vilmária, Roberta, Shayene, Sirlane, Rita, Jéssica, Christina Forbicini.....
- Aos amigos da “Velha Guarda” do PROCON : Seneda, Edgar, Ary, Fornarolo, Kenji, Afonso, Adriano, Marcos Yovanovich
- Aos professores Mauro, Rodrigo e Julio (UFABC) – Ensaios de FTIR.
- Ao Nildemar (experimentos de micrografia) e Vinicius/POLI (ensaios EDX)
- A oficina mecânica do IPEN e seus técnicos por construírem artefatos importantes para essa pesquisa.
- Aos amigos do CCCH indistintamente
- A todos que de alguma forma colaboraram com minha formação e injustamente foram omitidos, divido este trabalho.

“Não se mede o valor de um homem pelas suas roupas ou pelos bens que possui, o verdadeiro valor do homem é o seu caráter, suas idéias e a nobreza dos seus ideais.”

Charles Chaplin

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES $\text{PtSb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ SUPORTADOS EM CARBONO E ATO PELO MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Jamil Mahmoud Said Ayoub

RESUMO

Os eletrocatalisadores $\text{PtSn} / \text{C-ATO}$ com Pt e Sn com diferentes relações atômicas (90:10, 70:30 e 50:50) foram preparados em uma única etapa pelo processo de redução por álcool usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fontes de metais e etileno glicol como solvente e agente redutor e de uma mistura física de carbono Vulcan XC72 (85% em peso) e $\text{ATO}(\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2)$ (15% em peso) como o suporte (C-ATO). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A atividade catalítica para oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido foi investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria em células unitárias de combustível de etanol direto (DEFC). As análises de DRX revelou que Pt (FCC), SnO_2 , carbono e fases ATO coexistem nos materiais obtidos. Os estudos eletroquímicos mostraram que os eletrocatalisadores $\text{PtSn} / \text{C-ATO}$ são mais ativos para oxidação eletroquímica do etanol em comparação ao eletrocatalisador de PtSn / C . As experiências a 100 ° C em células a combustível unitárias (DEFC) mostrou que a densidade de potencia da célula usando $\text{PtSn} / \text{C-ATO}$ (90:10) foi de aproximadamente 100% mais elevado do que o obtido utilizando PtSn / C (50:50). Os experimentos de infra vermelho FTIR *in-situ* indicaram que a adição de ATO no suporte para eletrocatalisadores PtSn / C favorece a formação do ácido acético como produto, enquanto para PtSn / C o acetaldeído foi o principal produto formado.

PREPARATION OF CATALYSTS $\text{PtSb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ SUPPORTED ON CARBON AND ATO USING THE ALCOHOL REDUCTION METHOD FOR ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ETHANOL

Jamil Mahmoud Said Ayoub

ABSTRACT

PtSn/C-ATO electrocatalysts with different Pt:Sn atomic ratios (90:10, 70:30 and 50:50) were prepared in a single step by an alcohol-reduction process using $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as metal sources and ethylene glycol as solvent and reducing agent and a physical mixture of carbon Vulcan XC72 (85 wt%) and $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (15 wt%) as support (C-ATO). The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity for ethanol electro-oxidation in acid medium was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry and in single direct ethanol fuel cell (DEFC). XRD analyses showed that Pt(FCC), SnO_2 , carbon and ATO phases coexist in the obtained materials. The electrochemical studies showed that PtSn/C-ATO electrocatalysts were more active for ethanol electro-oxidation than PtSn/C electrocatalyst. The experiments at 100°C on a single DEFC showed that the power density of the cell using PtSn/C-ATO (90:10) was nearly 100% higher than the one obtained using PtSn/C (50:50). FTIR measurements showed that the addition of ATO to PtSn/C favors the formation of acetic acid as a product while for PtSn/C acetaldehyde was the principal product formed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL CONDUTORA DE PROTONS (PEMFC)	20
2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO	22
2.2.1. Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico	25
2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO (DEFC).....	26
2.3.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pt pura	29
2.3.2 Mecanismos da reação de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de PtSn/C	34
2.4. ELETROCATALISADOR PLATINA – ESTANHO.....	36
2.5 SUPORTE.....	41
2.6 MEMBRANAS	43
2.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES	44
3. OBJETIVOS.....	48
4. EXPERIMENTAL	49
4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES.....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES	51
4.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	52
4.2.2 Difração de Raios X.....	53
4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	54
4.2.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	56
4.3.1. Estudo da oxidação eletroquímica do Etanol e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores	57

<i>4.4 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO</i>	60
<i>4.4.1 Testes em células a combustível unitárias</i>	60
<i>4.4.2 Tratamento das membranas para confecção dos MEA's</i>	60
<i>4.4.3 Preparação dos eletrodos</i>	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
<i>5.1 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO COMO SUPORTE</i>	66
<i>5.2 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO E ATO COMO SUPORTE</i>	78
6. CONCLUSÕES	101
7. TRABALHOS PUBLICADOS	103
<i>7.1 ARTIGOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS</i>	103
<i>7.2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NO BRASIL</i>	104
<i>7.3. TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO NO EXTERIOR</i>	104
8. TRABALHOS FUTUROS	105
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

A – Ampere

Å - Angstrom – 1×10^{-10} m

AFC – Alkaline fuel cells

ATO – Antimony-doped tin oxide

ATR – Attenuated Total Reflectance

DAFC – Direct alcohol fuel cell

DEFC – Direct ethanol fuel cell

DMFC – Direct methanol fuel cell

EDX – Energy-dispersive X-ray

EOR - Ethanol oxidation reaction

FCC – Fase cúbica de faces centradas

FTIRS – In situ Fourier transform infrared spectroscopy

ITO – Indium-doped tin oxide

MCFC – Molten carbonate fuel cell

MEA – Membrane electrode assembly

PAFC – Phosphoric acid fuel cell

PEMFC – Proton exchange fuel cell

RHE – Reversible hydrogen electrode

SOFC – Solid oxide fuel cell

TEM – Transmission electronic microscopy

V – volt

VC – Voltametria Cíclica

XDR – X-ray diffraction

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [45].	21
FIGURA 2 - Representação esquemática do mecanismo de oxidação do metanol, proposto por Iwasita e Colaboradores [16].	23
FIGURA 3 - Representação da fórmula estrutural da molécula de etanol [97]	27
FIGURA 4 - Célula a combustível de Etanol Direto (adaptada)[45].	28
FIGURA 5 - Esquema das rotas paralelas de oxidação de etanol [35]	30
FIGURA 6 - Estrutura química da membrana Nafion® [16].	44
FIGURA 7 - Diagrama de Blocos do Processo de síntese via Redução por Álcool	50
FIGURA 8 . Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR <i>in situ</i> .	56
FIGURA 9 - Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de oxidação eletroquímica do etanol[111].	58
FIGURA 10 . Eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa[111].	59
FIGURA 11 . MEA entre as molduras de teflon (a) e Conjunto eletrodos-membrana - MEA (b).	62
FIGURA 12 . Placa condutora de carbono com destaque para os canais de condução de gás tipo serpentina (a) e para os espaçadores (MEA+Vedação) (b).	62
FIGURA 13 . Prensa utilizada na prensagem dos MEA's.	63
FIGURA 14 . Estação de testes utilizada na alimentação das células e nas medidas de potencial e corrente para o levantamento das curvas de polarização.	64

FIGURA 15 . Difração de Raios-X dos eletrocatalisadores (1)Pt/C, (2)PtSn/C(50:50), (3)PtSb/C(50:50), (4)PtSnSb/C(50:45:05), (5)PtSnSb/C(50:40:10), (6)PtSnSb/C (50:10:40) e (7)Sb₂O₅.SnO₂..... 67

FIGURA 16 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições. 68

FIGURA 17 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSb/C (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições. 69

FIGURA 18 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições. 69

FIGURA 19 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:40:10) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições. 70

FIGURA 20 -Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:10:40) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições. 70

FIGURA 21 - Voltametria Cíclica dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40) obtidos na ausência de etanol e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. 72

FIGURA 22 - Voltametria Cíclica dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40) obtidos na presença de 1 mol L⁻¹ etanol e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄..... 73

FIGURA 23 - Curva Corrente x Tempo a 0,5 V em solução de etanol 1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ para PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40)..... 75

FIGURA 24. Curvas corrente-potencial e densidade de potência a 100 °C de uma DEFC de 5 cm² utilizando nos ânodos (1 mg_{Pt}.cm⁻² carga catalítica) de PtSb/C (50:50), PtSn/C (50:50) e PtSnSb/C (50:45:05), enquanto que Pt/C E-TEK foi utilizada como eletrocatalisador no cátodo (1 mg_{Pt}.cm⁻² carga catalítica, 20 wt.% Pt suportado no carbono), membrana de Nafion® 117, etanol (2,0 mol L⁻¹) e pressão parcial de oxigênio (2 bar). 77

FIGURA 25 - .Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores: Pt/C, Pt/SnO₂(15)-C(85), Pt/ATO(15)-C(85), Pt/ATO(30)-C(70) e Pt/ATO..... 78

FIGURA 26 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) Pt/C, b) Pt/ATO, c)Pt/ATO(15)-C(85) e d) Pt/ATO(30)-C(70).80

FIGURA 27 - Curvas corrente versus tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H₂SO₄ em 0,5V durante 30 minutos para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool. ... 81

FIGURA 28 - Curvas corrente - potencial I-V e densidade de potencia obtidas em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol (DEFC) de 5 cm² e a densidade de potência na temperatura de 100°C utilizando os eletrocatalisadores Pt/ C, Pt/SnO₂-C e Pt/ATO-C como ânodos (1 mg de catalisador Pt.cm⁻²) e comercial Pt/C E-TEK eletrocatalisador como cátodo (1 mg catalisador Pt.cm⁻²carga, peso 20% sobre catalisador de carbono), membrana de Nafion 117,Etanol 2,0 mol.L⁻¹, pressão parcial de oxigênio (2 bar). 83

FIGURA 29 - Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSn/C(85%)+ATO(15%)90:10, PtSn/C(85%)+ATO(15%)70:30, PtSn/C(85%)+ATO(15%)50:50 e PtSb/C(85%)+ATO(15%)50:50..... 85

FIGURA 30 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições..... 86

FIGURA 31 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições 86

FIGURA 32 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (70:30) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições 87

FIGURA 33 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (90:10) e seu respectivo histograma mostrando o diametro médio das particulas e suas distribuições 87

FIGURA 34 - Voltametria cilclica a 25°C dos eletrocatalisadores de PtSn/C (50:50) e PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) obtidos na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. 88

FIGURA 35 - Voltametria cíclica a 50°C dos eletrocatalisadores de PtSn/C(50:50), PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) obtidos na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. 89

FIGURA 36 - Curva Corrente x Tempo a 0.5 V em solução de etanol 1 mol.L⁻¹ e 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ e temperatura de 25°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10)..... 91

FIGURA 37. Curva Corrente x Tempo a 0.5 V em solução de etanol 1 mol.L⁻¹ e 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ e temperatura de 50°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10)..... 92

FIGURA 38 - Curvas corrente – potencial I-V e densidade de potencia obtidas em uma célula a combustivel alimentada diretamente por etanol (DEFC) de 5 cm² e a densidade de potência na temperatura de 100°C utilizando os eletrocatalisadores PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) como ânodos (1 mg de catalisador Pt.cm⁻²) eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK como cátodo (1 mg catalisador Pt.cm⁻²carga, 20% em peso sobre catalisador de carbono), membrana de Nafion 117, Etanol 2,0 mol.L⁻¹, pressão parcial de oxigênio (2 bar). 94

FIGURA 39 – Espectros de FTIR *in-situ* coletados em potenciais de 0,2V-1,0V em uma solução de 0.1 M HClO_4 +1.0M EtOH para (A) PtSn/C (50:50), (B) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), (C) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) e (D)PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50).Backgrounds coletados em 0.05 V (vs RHE). 96

FIGURA 40 – Intensidade integrada das bandas de CO₂, ácido acético e acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores: (A) PtSn/C (50:50), (B) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), (C) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) e (D) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50). 98

FIGURA 41 - Intensidade integrada das bandas para os diferentes produtos da EOR nos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50) em solução 2 mol L⁻¹ C₂H₅OH + 0.1 mol L⁻¹ HClO_4 como uma função do potencial pela relação de intensidade de bandas em (A) acetaldeído/ácido acético e (B) CO₂/ácido acetico..... 99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Razões atômicas e tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores preparados (Pt:Sn, Pt:Sb e Pt:Sn:Sb). 66

TABELA 2. Valores de corrente obtidos a 0,5 V após 30 min para oxidação eletroquímica de etanol sobre os eletrocatalisadores : PtSnSb/C (50:45:5), PtSnSb/C (50:40:10), PtSnSb/C (50:10:40), PtSn/C (50:50) e PtSb/C (50:50) 76

TABELA 3. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. para Pt/C(70)-ATO(30), Pt/C(85)-ATO(15), Pt/SnO₂-C, Pt/C, Pt/ATO, Pt/C(85)+ATO(15), Pt/C(70)-ATO(30), Pt/C(70)+Pt/ATO(30), Pt/C(85)+Pt/ATO(15) e Pt/C(70)+ATO(30)..... 82

TABELA 4. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. e temperatura de 25°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10). 91

TABELA 5. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. a temperatura de 50°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10). 93

1. INTRODUÇÃO

Particularmente após a Revolução Industrial, tanto a competitividade econômica dos países, bem como a qualidade de vida de seus cidadãos, estão intrinsicamente ligadas ao consumo energético, de forma que baixar os custos e diminuir o impacto ambiental devem estar na lista de prioridades de países e empresas que buscam o desenvolvimento a curto, médio e longo prazo.

Neste sentido, uma matriz energética renovável, limpa e eficiente é capaz de substituir a atual dependência de combustíveis fósseis e também reduzir a emissão de gases considerados poluentes como o NO_x , SO_x , CO e CO_2 . Nesse contexto, as células a combustível apresentam vantagens sobre máquinas térmicas movidas a combustível fóssil, pois estas não liberam NO_x e SO_x produzidos abundantemente da queima de combustíveis fósseis[1].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química das ligações em energia elétrica, sendo que estas também podem utilizar produtos da biomassa[1-5]

Estas células podem ser classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado, e consequentemente, pela temperatura de operação. Dentre as células de alta temperatura de operação (temperatura superior a 200°C) encontram-se as células a combustível de carbonato fundido (MCFC – Molten Carbon Fuel Cell) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) [1, 8, 9]. Para células a combustível de altas temperaturas de operação não há a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, já que nesta faixa de temperatura de operação, o próprio metal do eletrodo (em geral não nobre) torna-se suficientemente ativo[6, 7]. As células de baixa temperatura de operação (temperatura ambiente até 200°C) incluem: célula a combustível alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell) e célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell).

As células a combustível apresentam algumas vantagens em relação a outras fontes de energia, entre estas estão a sua alta confiabilidade, a alta eficiência, a operação sem ruído e a baixa (nenhuma) emissão de poluentes.[10]

A utilização de hidrogênio como combustível tem como vantagem, além do mecanismo simples, o fato de ser ecologicamente correto, liberando para o ambiente apenas água como produto final da reação. Porém a desvantagem do uso de hidrogênio está associada às dificuldades de armazenamento e distribuição, sua produção é custosa, além de ser extremamente inflamável e explosivo.

A obtenção do hidrogênio é feita a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. O hidrogênio obtido pela eletrólise da água possui uma alta pureza, entretanto apresenta um custo relativamente maior em relação aquele obtido pela reforma gasosa. Por outro lado, o hidrogênio obtido pela reforma gasosa apresenta um teor considerável de impurezas, contendo, aproximadamente, 6% de monóxido de carbono (CO) [2, 8] .

As células a combustível que operam à baixa temperatura não toleram teores de monóxido de carbono superiores a 10 ppm, pois este composto adsorve-se fortemente aos sítios catalíticos de platina, envenenando a platina, ou seja, desativando o eletrocatalisador em condições de operação. Portanto, faz-se necessária a redução do teor de monóxido de carbono no hidrogênio produzido ou o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores mais tolerantes ao mesmo. Esses eletrocatalisadores mais tolerantes ao monóxido de carbono têm sido produzidos e consistem de ligas a base de platina com metais, como por exemplo, rutênio, estanho, dentre outros que facilitam a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono. Com o uso destes eletrocatalisadores, teores de monóxido de carbono de até 150 ppm têm sido tolerados[1, 11-14].

As células mais estudadas e que operam a baixas temperaturas são as que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito (PEMFC). Estas são muito promissoras como fontes energéticas tanto portáteis, veiculares como estacionárias, por serem de fácil acionamento e desligamento. [5, 15]. As PEMFC atualmente seguem duas vertentes: uma centrada na oxidação de H_2 , que tem grande eficiência na conversão de energia pela simplicidade de seu mecanismo e outra que utiliza compostos orgânicos como álcoois primários, essas conhecidas como “DAFC- *Direct Alcohol Fuel Cells*” [16-19]. As células

que utilizam álcoois diretamente como combustível vêm ganhando notoriedade despertando grande interesse, pois além de não haver necessidade de produção e armazenamento de hidrogênio, já existe uma infraestrutura para produção e distribuição destes combustíveis.

Os principais combustíveis que são estudados no desenvolvimento das células DAFC são: o metanol, etanol, etileno glicol e ácido fórmico e dentre esses, entretanto dois merecem destaque pela quantidade de estudos a respeito de sua utilização, que são o metanol e o etanol.

A célula a combustível de oxidação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) foi uma das mais pesquisadas [20], pois utiliza o álcool mais simples, e possui um mecanismo de oxidação que apresenta como intermediários o formaldeído e o ácido fórmico, ambos os produtos facilmente oxidáveis e o CO como é característico da oxidação de todos os compostos orgânicos [6,7,9,10,22].

O etanol vem sendo considerado como uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, pois este combustível apresenta maior densidade energética quando comparado ao metanol ($8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$) além de ser menos tóxico [15-18].

No caso do Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é muito interessante, pois este é produzido em larga escala, sendo o País um dos maiores produtores mundiais deste combustível. O etanol também possui uma alta densidade de energia que corresponde a $12 e^-$ por molécula na sua oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a CO_2 é o principal problema na eletrocatalise deste álcool devido à complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono.

A eficiência na quebra da ligação C-C na oxidação eletroquímica de etanol é a chave para tornar o etanol um combustível viável para ser aplicado diretamente em células a combustível. Até o presente a eficiência é relativamente baixa, e através das técnicas de espectroscopia no infravermelho por refletância e espectrometria de massa eletroquímica diferencial foi demonstrada que os principais produtos intermediários da reação são acetaldeído e ácido acético. Assim, o desenvolvimento de novos

eletrocatalisadores para esta aplicação ainda é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 .

Estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são efetivos para a oxidação eletroquímica do etanol [7,18,33,38,40,72,74], no entanto os principais produtos da oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C são acetaldeído e ácido acético mostrando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores que favoreçam a completa oxidação do etanol a CO_2 .

Recentemente, Kowal e Colaboradores[38] prepararam o eletrocatalisador PtRhSnO₂ depositando PtRh sobre SnO₂ suportado em carbono. Os estudos da oxidação eletroquímica de etanol mostraram que o material é bastante promissor para a oxidação completa do etanol a CO_2 .

Lee e Colaboradores [40] estudaram a oxidação eletroquímica do metanol e etanol em eletrocatalisadores de platina suportados em Sb₂O₅.SnO₂ (ATO). O suporte ATO consiste em óxido de estanho dopado com antimônio. A adição de antimônio ao óxido de estanho tem como finalidade melhorar a condutividade eletrônica, visto que os óxidos de estanho costumam apresentar uma baixa condutividade elétrica. Os eletrocatalisadores suportados em ATO também apresentaram maior atividade catalítica para a oxidação do metanol e etanol em relação ao sistema Pt/C, esta melhora de atividade foi atribuída a melhor dispersão das nanopartículas de platina no suporte de ATO. Nestes estudos também foi observado uma maior estabilidade do sistema Pt/ATO em relação ao sistema Pt/C, esta maior estabilidade de Pt/ATO foi atribuída há uma melhora da resistência a corrosão das nanopartículas de platina suportadas.

O método da redução por álcool desenvolvido no IPEN-CNEN/SP[33] tem se mostrado bastante eficiente para obtenção de eletrocatalisadores PtSn/C ativos para a oxidação eletroquímica do etanol. O catalisador PtSn/C obtido por esta metodologia (preparado em uma única etapa) apresenta como fases Pt metálica com estrutura cúbica de face centrada (FCC) e o Sn na forma de SnO₂ suportados em carbono.

O estudo da composição do eletrocatalisador é essencial para a atividade catalítica. Um outro fator importante são os estudos de mecanismos de oxidação do etanol sobre estes eletrocatalisadores, pois os resultados podem trazer um maior entendimento sobre os processos e também mostrar caminhos que favoreçam a formação de algum produto de particular interesse, como o CO_2 para as células a combustível. A adição de Sb_2O_5 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) aos sistemas binários e ternários pode melhorar a dispersão e distribuição das nanopartículas no suporte de carbono de alta área superficial, além de proporcionar uma maior estabilidade destes catalisadores nos estudos para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos sistemas PtSn/C.

Os eletrocatalisadores propostos neste trabalho de doutorado ainda não foram empregados nos estudos em célula a combustível do tipo PEMFC alimentadas diretamente por etanol, bem como a preparação dos eletrocatalisadores Pt/C- $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ ainda não foi descrita na literatura, além de não ter sido realizado nenhum estudo de otimização da composição destes eletrocatalisadores, consequentemente os fatos descritos acima justificam o tema para o doutorado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL CONDUTORA DE PROTONS (PEMFC)

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos, aplicações portáteis e também como fonte estacionária é a do tipo (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) que opera na faixa de temperatura de 60 a 80°C utilizando o hidrogênio puro diretamente como combustível. Estas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, conhecida comercialmente como Nafion[®].

Uma célula a combustível operando com hidrogênio e oxigênio produz apenas água e calor como produtos e suas reações estão representadas pelas equações 1-3 [45]:

Na FIG. 1 apresenta-se o desenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC com as respectivas reações anódicas e catódicas.

FIGURA 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [45].

Em sua configuração básica, a célula a combustível do tipo PEMFC é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo negativo (de onde saem os elétrons), o ânodo, ocorre a oxidação do combustível utilizado (hidrogênio, metanol, etanol ou outros combustíveis) e a formação de prótons, que são transportados através do eletrólito; no eletrodo positivo (onde chegam os elétrons), no cátodo, acontece a reação de redução do oxigênio do ar, com a formação de água como produto. Para completar o circuito, há circulação dos elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos de difusão gasosa, utilizando-se principalmente platina como catalisador [45].

2.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE METANOL DIRETO

A célula a combustível de oxidação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) é uma das mais pesquisadas, pois utiliza o álcool de cadeia molecular mais simples, e possui um mecanismo de oxidação que resulta na formação de intermediários como o formaldeído e o ácido fórmico, os quais podem ser facilmente oxidáveis a CO_2 [7,15,16,18,38].

As células a combustível a metanol direto (*DMFC - Direct Methanol Fuel Cell*) utilizam metanol na forma de vapor ou líquido como combustível e operam em baixas temperaturas ($<100\text{ }^\circ\text{C}$). As células a combustível DMFC tem um projeto semelhante as células a combustível PEMFC, sendo composta por dois eletrodos porosos em contato com uma membrana trocadora de prótons.

A reação de oxidação eletroquímica completa do metanol envolve 6 elétrons, mas sua cinética é bastante lenta devido a formação de intermediários fortemente adsorvidos. Um destes intermediários, o monóxido de carbono (CO_{ads}), envenena o catalisador de platina, diminuindo assim o número de sítios ativos para futuras adsorções de álcool, podendo em um determinado momento até impedir que a reação de oxidação eletroquímica prossiga caso seja atingida a concentração máxima tolerável.

A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a adsorção de espécies que contenham oxigênio (OH , H_2O)[23]. A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 a baixos potenciais, pois no caso da platina pura as espécies oxigenadas são formadas em potenciais de 0,6 V e por isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como ligas de platina-rutênio (PtRu). [16]. Nestes catalisadores o metal ligado a platina forma óxidos superficiais em potenciais de 0,4 V, ou seja, cerca de 0,2 V mais baixo que a platina, e assim facilitando a oxidação dos intermediários da reação.

As reações que ocorrem nas Células a Metanol Direto são:

Iwasita e Colaboradores[16] têm contribuído ativamente nos estudos da oxidação eletroquímica do metanol usando várias técnicas e, em particular, a análise dos produtos formados. Apesar de boa parte de seus resultados terem sido obtidos para a platina, estes podem ser (com certas restrições) extrapolados para o sistema PtRu. Nestes estudos os produtos intermediários da oxidação eletroquímica do metanol geralmente são o ácido fórmico e formaldeído. Em recente estudo da oxidação eletroquímica do formaldeído em catalisadores de PtRu com várias composições, os autores sugerem não apenas rotas paralelas para a formação desses produtos, como pode ser visto na FIG. 2, mas também diferentes mecanismos. O mecanismo Langmuir-Hinshelwood é proposto para oxidação com a formação de CO_2 , enquanto que a formação das espécies estáveis menos oxidadas é atribuída a um mecanismo Eley-Rideal “reverso”.

FIGURA 2 - Representação esquemática do mecanismo de oxidação do metanol, proposto por Iwasita e Colaboradores [16].

Atualmente, acredita-se que a oxidação eletroquímica do metanol apresenta três rotas distintas e paralelas:

1) A primeira rota que leva à formação do formaldeído (HCHO) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂);

2) Outra rota que leva à formação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) que pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂);

3) Por fim, a rota que pode levar a ácido fórmico (HCOOH) que também pode ser oxidado a dióxido de carbono (CO₂) [16].

Em uma célula a combustível DMFC com eletrodo de platina pura, a oxidação eletroquímica completa do metanol envolve basicamente dois processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes. O primeiro processo envolve a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios de platina e requer vários sítios de adsorção vizinhos e vazios. As reações (7-10) representam as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do metanol em eletrodos de platina pura [16]. :

Como visto anteriormente, as várias etapas (7-10) formam espécies como CH₂OH, CHOH, COH, CO, todas adsorvidas nos sítios de platina, devido à dissociação da molécula de metanol [16].

Além disso, a existência de água e metanol no meio favorece a ocorrência de reações paralelas do metanol com subprodutos, da água com subprodutos e dos subprodutos entre si, como por exemplo, nas reações (11-16) [16].

ou

Um dos maiores problemas para as células a combustível de metanol direto que utilizam Nafion[®] como eletrólito é que a mistura líquida (metanol + água) atravessa a membrana do ânodo para o cátodo, (*crossover*), isto ocorre devido a alta permeabilidade do metanol na membrana causando uma perda de atividade no cátodo, e o desempenho da célula cai significativamente [94].

O metanol também é um combustível bastante tóxico, altamente inflamável, tem um baixo ponto de ebulição (65 °C) e conseqüentemente estas características nos levam a buscar combustíveis alternativos ao metanol. No caso do Brasil o uso do etanol diretamente como combustível em células a combustível é de extrema importância e de interesse, pois o etanol é um combustível totalmente nacional e este é produzido em larga escala e também é menos tóxico que o metanol. No entanto antes de falarmos especificamente do etanol é necessário comentar sobre os possíveis mecanismo que podem ocorrer quando utilizamos catalisadores de platina pura, materiais binários ou ternários.

2.2.1. Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico

No mecanismo bifuncional o álcool se adsorve preferencialmente na Pt, enquanto o segundo metal (M= Sn, Ru, Rh, entre outros) produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados, os quais oxidam o CO a CO₂, deixando os sítios de Pt livres para novas adsorções do álcool. O mecanismo pode ser visto nas equações (17-19) a seguir [85,95]:

O exemplo mais conhecido de metal que atua dessa forma é o rutênio. Esse metal sofre oxidação em um potencial de 0,2 V menos positivo que da platina pura. Portanto, denomina-se mecanismo bifuncional, porque a platina atua na quebra das ligações H–H, O–H, C–H e C–C, enquanto o rutênio, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação química do CO fortemente adsorvido [26].

No efeito eletrônico ocorre o enfraquecimento da energia de ligação entre a Pt e o CO adsorvido devido a forte interação entre a Pt e o segundo elemento na liga, resultando na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal, causando um decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador [12]. Explicando de forma mais específica, a modificação nas propriedades eletrônicas diz respeito ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina, causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico [44] ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula [56].

Acredita-se que o mecanismo bifuncional seja o responsável pela maior tolerância de alguns eletrocatalisadores ao CO, porém, ainda existem muitos debates relacionados ao real mecanismo de tolerância ao CO [95].

2.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO (DEFC)

A grande produção de cana de açúcar e a ampla rede de armazenamento e distribuição de álcool combustível implantada no Brasil tornam interessante o estudo da oxidação eletroquímica do etanol visando sua

utilização em células a combustível alimentadas diretamente a etanol (*Direct Ethanol Fuel Cell* - DEFC) para uso em aplicações móveis e portáteis.

O etanol também é um candidato potencial à substituição do hidrogênio na célula a combustível por ser um combustível renovável produzido a partir da fermentação do açúcar contido na cana e por apresentar maior densidade teórica de energia por massa quando comparado ao metanol ($8,01 \text{ kWh.kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh.kg}^{-1}$), além de ser menos tóxico[15,16,18,38].

Na FIG. 3 é mostrada a estrutura tridimensional da molécula de etanol, onde O representa um átomo de oxigênio, C representa um átomo de carbono e H representa um átomo de hidrogênio.

Em uma célula a combustível alimentada diretamente a etanol (DEFC) tem-se as seguintes reações(20-22) ocorrendo nas condições normais de temperatura e pressão[98].

Na oxidação total do etanol a CO_2 tem-se a geração de 12 elétrons por molécula de etanol. Entretanto, a reação de oxidação eletroquímica do etanol

apresenta muitos aspectos fundamentalmente diferentes da oxidação do metanol, particularmente, no que tange à natureza dos intermediários adsorvidos [67]. As rotas da oxidação eletroquímica do etanol são complexas e apresentam reações paralelas que produzem acetaldeído, ácido acético e CO_2 , como produtos finais.

Na FIG. 4 apresenta-se o desenho de uma célula a combustível do tipo DEFC com as respectivas reações anódicas e catódicas.

FIGURA 4 - Célula a combustível de Etanol Direto (adaptada)[45]

A descrição de funcionamento da célula a combustível de etanol direto é similar a do metanol, conseqüentemente a mesma discussão apresentada anteriormente para o metanol pode ser novamente considerada aqui.

2.3.1 Mecanismos da reação de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pt pura

A oxidação eletroquímica completa do etanol é mais difícil de ser realizada que a oxidação do metanol devido à presença da ligação C-C que é muito estável à temperatura ambiente e difícil de ser ativada a baixos potenciais. A oxidação eletroquímica do etanol na presença da Pt ainda não está completamente elucidada devido à existência de diferentes rotas de reações, cujos rendimentos e produtos dependem do potencial utilizado, da composição, da superfície da estrutura do eletrodo, da concentração do etanol utilizado, entre outros [16,67].

Baseado em trabalhos anteriores, de maneira geral, pode-se dizer que o mecanismo global da oxidação eletroquímica do etanol em soluções ácidas, pode ser resumido no seguinte esquema de reações paralelas [99].

Na rota que representa a oxidação completa (reação 23), o CO_2 é formado por meio da oxidação eletroquímica de dois intermediários fortemente adsorvidos, C1_{ads} ou C2_{ads} , que representam dois fragmentos da molécula de etanol com um e dois átomos de carbono, respectivamente, enquanto que o acetaldeído e o ácido acético são formados por meio de intermediários fracamente adsorvidos. Apesar de muitos avanços no entendimento destes mecanismos, algumas dúvidas ainda permanecem.

Entretanto, existem alguns mecanismos propostos que sugerem a existência de três possíveis rotas de reação distintas e paralelas para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido conforme visto na FIG. 5 [100].

FIGURA 5 - Esquema das rotas paralelas de oxidação de etanol [35,100]

1) A primeira rota que leva diretamente à formação de CO_2 , a mais eficiente capaz de gerar 12 elétrons;

2) Outra rota que leva à formação de acetaldeído (CH_3CHO) capaz de gerar 2 elétrons, que pode ser oxidado a ácido acético (CH_3COOH) gerando mais 2 elétrons ou oxidado a dióxido de carbono (CO_2) gerando mais 10 elétrons;

3) Por fim, a rota que pode levar diretamente a ácido acético (H_3COOH) gerando 4 elétrons.

Em um eletrodo de platina, a predominância entre uma e outra rota depende principalmente do potencial do eletrodo e da concentração de etanol que determinará a natureza dos adsorbatos que competirão pelos sítios livres e ativos de Pt. Nas rotas que levam a CO_2 e a CH_3COOH é necessário um átomo de oxigênio que deve ser fornecido, provavelmente, por espécies adsorvidas na Pt ($\text{Pt(OH)}_{\text{ads}}$) originárias da dissociação da molécula de água na superfície da Pt. Sendo que tal adsorção só ocorre em potenciais acima de

0,6 V vs. ERH [50], além disso, em concentrações de etanol ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) os sítios de Pt do eletrodo ficam recobertos com resíduos orgânicos (CO-CH_3 , $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$, =COH-CH_3 e CO linearmente ligado), isto limita a formação de $\text{Pt(OH)}_{\text{ads}}$ e como resultado tem-se menos formação de CO_2 e ácido acético ($4e^-$) e o acetaldeído ($2e^-$) torna-se o produto principal da oxidação eletroquímica do etanol, enquanto que em baixas concentrações de etanol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), uma menor presença destes resíduos orgânicos facilita a adsorção dissociativa do etanol (com maior probabilidade de quebra da ligação C-C) nos sítios livres de platina sendo gerados mais CO_2 ($12e^-$) e ácido acético ($4e^-$) que acetaldeído. A rota que forma acetaldeído (CH_3CHO) não necessita da participação do oxigênio sendo influenciada da mesma forma pela concentração do etanol utilizada, onde uma maior concentração de etanol aumenta o envenenamento do catalisador [100].

Na oxidação eletroquímica do etanol em eletrodos de platina pura, em meio ácido, tanto a oxidação completa quanto a parcial envolvem vários processos que ocorrem em regiões de potenciais diferentes com reações paralelas e consecutivas. O primeiro processo envolve a adsorção das moléculas de etanol sobre os sítios de platina e requer vários sítios de adsorção vizinhos e vazios. As reações (25-32) representam as várias etapas envolvidas na adsorção dissociativa do etanol em potenciais acima de 0,6 V vs. ERH, onde a molécula de água é ativada formando espécies oxigenadas na superfície da platina [98].

ou

ou

ou

ou

onde $\text{Pt(Res)}_{\text{ads}}$ representa resíduos orgânicos, diferentes de CO, fortemente adsorvidos na platina. Nota-se que as reações (25-32) não representam as etapas elementares do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol. A reação (25) representa a adsorção da água em um sítio ativo livre de platina. A reação (26) representa a adsorção do etanol em um sítio que está inicialmente ocupado por uma molécula de água. Após a adsorção, o etanol ou se dissocia, como visto na reação (27), produzindo CO_{ads} e alguns outros resíduos orgânicos adsorvidos contendo H^+ $(\text{Res})_{\text{ads}}$ ou pode oxidar-se a acetaldeído, como representado na reação (28). A oxidação deste acetaldeído a ácido acético (29) requer a presença de espécies OH_{ads} que são formadas na reação (25). Alternativamente, o acetaldeído se desprende da Pt e vai para a solução.

O mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol, em meio ácido, a ácido acético e acetaldeído pode ser explicado pelas seguintes reações(33-34) respectivamente [59]:

A reação (33) ocorre principalmente em potenciais acima de 0,6 V vs. ERH, onde as moléculas de água estão ativadas para formar espécies oxigenadas na superfície da platina, enquanto que a reação (34) ocorre principalmente em potenciais menores que 0,6 V vs. ERH.

Em potenciais menores que 0,4 V vs. ERH e à temperatura ambiente, onde a platina não adsorve dissociativamente a molécula de água, embora seja difícil a obtenção de CO_2 em eletrocatalisadores de Pt pura, ainda se obtém pequenos traços, o que pode ser explicado pelos seguintes mecanismos representados pelas equações (35-39) [98] :

Wang e Colaboradores [71] estudaram a oxidação de etanol em eletrodos de platina policristalina utilizando um espectrômetro de massas acoplado a um potenciostato/galvanostato e observaram que em potenciais abaixo de 0,4 V vs. ERH a oxidação do etanol é inibida tanto pela presença de CO quanto pela presença de resíduos orgânicos adsorvidos na superfície da platina. A oxidação destes intermediários começa a acontecer apenas em potenciais acima de 0,5 V vs. ERH. Em potenciais próximos a 0,8 V vs. ERH a oxidação do etanol é dificultada pela formação de espécies PtO (óxidos de platina), voltando a aumentar até o potencial limite da varredura anódica. Na varredura catódica (volta) a oxidação do etanol coincide com a redução dos óxidos de platina até 0,85 V vs. ERH, diminuindo posteriormente devido ao reenvenenamento do catalisador. A formação de CO₂ começa em 0,5 V na varredura anódica e atinge o pico máximo em aproximadamente 0,7 V e 0,77 V vs. ERH. Em potenciais maiores a formação de CO₂ ocorre em proporções menores. Os picos de formação de CO₂ foram atribuídos a oxidação do CO_{ads} formado devido à quebra da ligação C-C durante a oxidação do etanol. Na varredura catódica a formação de CO₂ foi inibida em todo o intervalo de potencial. A formação de acetaldeído ocorreu em potenciais próximos a 0,35 V vs. ERH da varredura anódica simultaneamente com o potencial de início da oxidação de etanol. Como abaixo de 0,4 V vs. ERH a formação de CO₂ é mínima, concluiu-se que em baixos potenciais a oxidação eletroquímica incompleta do etanol seja a rota dominante. Os dados mostram que a formação de acetaldeído também aumenta no mesmo potencial em que ocorre a oxidação do CO_{ads} (segundo pico de formação do CO₂, em aproximadamente, 0,8 V vs. ERH), isto significa que em potenciais mais positivos, a oxidação eletroquímica incompleta do etanol também é a rota dominante [71].

Uma alternativa para o decréscimo do envenenamento da Platina(Pt) pelo CO_{ads} é a preparação de eletrocatalisadores bimetálicos contendo Estanho(Sn) e Antimônio(Sb).

2.3.2 Mecanismos da reação de oxidação do etanol em eletrocatalisadores de PtSn/C

Estudos recentes têm mostrado que eletrocatalisadores PtSn/C são os mais ativos para a oxidação direta de etanol em uma célula a combustível, embora não realize a oxidação completa do etanol a CO_2 , sendo acetaldeído e ácido acético os principais produtos [18,33,38-40,48,72-74]].

Alguns estudos [48,69,71,99] sugerem que a oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores PtSn/C segue os mesmos mecanismos da oxidação eletroquímica do metanol em eletrocatalisadores PtRu/C, embora a oxidação eletroquímica do etanol seja um processo muito mais complexo pois envolve a troca de grande número de elétrons (12 elétrons por molécula de etanol) e gera um maior número de intermediários. Outra diferença é que para completar o processo de oxidação eletroquímica do etanol, o eletrocatalisador deve ser eficiente na quebra da ligação C-C que é uma ligação covalente estável e de alta energia. Quando não ocorre a quebra da ligação C-C, obtêm-se altos rendimentos de ácido acético e acetaldeído, ao invés de CO_2 e a formação de vários produtos intermediários indesejáveis, além da queda no potencial do eletrodo. Assim, um eletrocatalisador efetivo na oxidação eletroquímica do etanol deve apresentar uma superfície apropriada para promover a quebra das ligações C-H seguida pela quebra da ligação C-C e a subsequente oxidação dos intermediários a CO_2 na presença de espécies oxigenadas.

A melhora no efeito catalítico destes eletrocatalisadores binários tem sido atribuída ao efeito eletrônico, ao mecanismo bifuncional e ao efeito geométrico. Pelo efeito eletrônico, sabe-se que a presença do Ru ou Sn nas proximidades da platina interfere na densidade eletrônica dos orbitais d da

platina, levando ao enfraquecimento da ligação Pt-CO aumentando a tolerância da Pt ao CO e melhorando a atividade do catalisador na oxidação do etanol.

No caso do Ru, ao mesmo tempo em que ocorre o enfraquecimento da ligação Pt-CO, os orbitais d do Ru mudam para uma energia maior, levando a uma adsorção maior do CO sobre o Ru, e isto diminui a quantidade de sítios de Ru livres para a adsorção do OH.

No caso do Sn, que apresenta menor afinidade (energia menor) com o CO nas condições estudadas, seus sítios não adsorvem o CO e permanecem livres para adsorver espécies OH. Sabe-se que em catalisadores bimetálicos PtSn, o CO está ligado apenas no átomo de Pt enquanto que as espécies oxigenadas apresentam uma preferência energética pelos sítios de Sn [19].

Pelo mecanismo bifuncional, a Pt deve atuar na adsorção e ativação da molécula de etanol e na ativação das ligações C-H e C-C, enquanto que o Sn deve atuar na ativação das moléculas de água a fim de produzir espécies OH adsorvidas em sítios vizinhos aos sítios ativos da Pt [16,26]. Sabe-se que o elemento mais ativo na adsorção e dehidrogenação do etanol, na temperatura e potencial de operação de uma célula a combustível DEFC, é a platina (Pt) e o elemento mais ativo na adsorção da água, nas mesmas condições, é o estanho(Sn).

Pelo efeito geométrico a incorporação do Sn na rede cristalina da Pt aumenta o parâmetro de rede da platina, aumentando a distância da ligação Pt-Pt e promovendo uma superfície mais apropriada para adsorção do etanol, aumentando sua interação com os átomos de Pt e facilitando a quebra da ligação C-C. Assim, a maior eficiência do eletrocatalisador PtSn/C em relação ao PtRu/C na reação de oxidação eletroquímica do etanol estaria associada a uma maior capacidade de adsorção de espécies OH⁻ por parte do Sn e a uma superfície mais apropriada para a interação da molécula de etanol com átomos de Pt, devido ao aumento da distância da ligação Pt-Pt ocasionada pelo efeito geométrico.

Apesar dos problemas de desativação do eletrocatalisador, a platina ainda é o melhor eletrocatalisador para estas reações em meio ácido. Isto mostra claramente que a presença da Pt é extremamente necessária na

composição de um eletrocatalisador para que este seja eficiente na oxidação eletroquímica do etanol. Sendo assim, as pesquisas atuais visam a preparação de eletrocatalisadores de Pt/C modificados com outros elementos por diferentes metodologias, uma vez que além da natureza química dos componentes do eletrocatalisador, sabe-se que o método de preparação exerce um papel importante na atividade do mesmo [67].

2.4. ELETROCATALISADOR PLATINA – ESTANHO

Wang, K. e Colaboradores [88] avaliaram a oxidação eletroquímica do metanol e monóxido de carbono em ligas de Pt-Sn em comparação a Pt-Ru. Segundo os autores a superfície do eletrocatalisador Pt_3Sn é efetiva para oxidação eletroquímica do CO, mas não para oxidação do metanol. Foi observado um pequeno ganho na oxidação do metanol na superfície do eletrocatalisador Pt_3Sn ao longo da varredura do potencial, mas este ganho ainda se apresentou menor do que o observado para a liga de Pt-Ru. Todavia, a liga de Pt_3Sn mostrou-se muito ativa para a oxidação do monóxido de carbono (CO) dissolvido, com um potencial inicial de aproximadamente 0,3 V mais baixo comparada a superfície mais ativa da liga de Pt-Ru, e mais de 0,5 V menor do que a platina policristalina. Estes autores concluíram que os resultados aparentemente controversos podem ser explicados em termos de um único estado de CO_{ads} na superfície, o qual é formado apenas em altas coberturas pela adsorção direta do CO_{ads} e não pela dehidrogenação do metanol, uma vez que múltiplos sítios de Pt necessários para dehidrogenar o metanol são bloqueados pelo CO_{ads} em baixa cobertura.

Morimoto Y. e Yeager, E [101] investigaram a oxidação do CO sobre os eletrodos de Pt lisa, Pt-Ru, Pt-Sn e Pt-Ru-Sn, obtidos com o método de eletrodeposição, caracterizados através de espectroscopia no infravermelho e voltametria cíclica, com uma variação de potencial de 0 a 1,5 V. Utilizando-se a voltametria cíclica, observaram que o eletrodo de Pt-Ru apresentou somente um pico, equivalente a uma única posição de adsorção de CO, enquanto que os demais eletrodos apresentaram, além da oxidação da adsorção linear

característica da Pt, uma segunda adsorção do CO, em ponte, que foi confirmada com a espectroscopia no infravermelho. Segundo os autores, a adição do estanho afeta muito mais a espécie adsorvida em ponte do que a linear, cujo comportamento é mostrado com a presença de um pequeno pré-pico para o catalisador PtSn com relação a Platina lisa, este efeito é dependente da morfologia superficial e da eficácia da acomodação do estanho sobre o carbono.

Zhou, W. e Colaboradores [73] realizaram comparações dos desempenhos de células a combustível de baixa temperatura de álcool direto com diferentes catalisadores anódicos. As células a combustível de polímero de membrana eletrólito alimentadas por metanol ou etanol foram avaliadas empregando no ânodo catalisadores de Pt, PtSn e PtRu suportados em carbono, respectivamente. Os resultados mostraram que todos os catalisadores apresentaram tamanhos similares de partículas nanométricas e nenhum sinal de reflexão para o Ru e Sn ou seus óxidos conforme foi observado nos padrões de espectroscopia de Raios X. O catalisador à base de Pt/C não se mostrou efetivo para ambas as células a combustível, tanto a de metanol quanto a de etanol direto, mesmo na presença de uma alta camada de platina no ânodo. Em contrapartida, a adição dos metais Sn ou Ru ao catalisador melhorou consideravelmente o desempenho da célula unitária no processo de oxidação eletroquímica do metanol e etanol.

Colmati e Colaboradores [30] estudaram a oxidação eletroquímica do metanol sobre o eletrodo de Pt-Sn obtido através da redução de precursores Pt e Sn com ácido fórmico. O desempenho destes eletrocatalisadores foram comparados com o eletrocatalisador Pt/C e Pt75Sn25/C E-TEK utilizando as técnicas de análise de EDX, difração de Raios X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica.

Nos experimentos de EDX para eletrocatalisadores PtSn encontraram os valores proporcionais de metais Pt77 e Sn23, os quais são muito próximos dos nominais para o catalisador Pt75Sn25. A adição do Sn à Pt provocou um aumento nos valores dos parâmetros de rede do eletrocatalisador Pt-Sn, ou seja, o aumento na conversão do estanho para o estado de liga mostrou um grau de liga tão elevado quanto os catalisadores comerciais.

Segundo os autores, a presença do Sn provocou nos catalisadores uma diminuição nas correntes de oxidação do CO, com um alargamento do pico comportando-se diferentemente da Pt/C, que apresentou um pico com alta intensidade de corrente uma variação estreita de potencial na corrente de resposta. Segundo os autores, isto ocorre devido ao estanho (Sn) adsorver o OH^- em potenciais mais baixos que a platina (Pt), favorecendo a oxidação do CO_{ads} fracamente adsorvido sobre o sítio da platina (Pt). Por outro lado, eles afirmaram ainda que a liga Pt-Sn não tem uma eficiência na dehidrogenação do CH_3OH , comparada com a Pt. Com o aumento do consumo de metanol com uma alta densidade de corrente, a adsorção/dehidrogenação do metanol torna-se um fator determinante na velocidade de oxidação do metanol, sendo que este fato foi melhor alcançado pelo catalisador Pt90Sn10, em baixos valores de potencial tornando-se mais eficiente.

Com relação a atividade por área real ativa, o valor máximo de densidade de corrente foi observado para o eletrocatalisador de Pt75Sn25, obtido pelo método de ácido fórmico, segundo os autores este resultado ocorreu devido a contribuição do estanho no aumento do grau de liga e tamanho das partículas. Finalmente, concluíram que dois fatores contribuem para o melhor desempenho das células de metanol direto, o primeiro é o grau moderado de liga e o outro é a operação da célula em baixas densidades de corrente.

Jiang, L. e Colaboradores [82] estudaram a estrutura e composição química de eletrocatalisadores de Pt-Sn para oxidação de etanol. Onde eletrocatalisadores PtSn e PtSnO_x na proporção de 3:1 foram preparados pelo método de poliol modificado. Para caracterização dos eletrocatalisadores foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR) e difração de Raios X (DRX) visando obter informações em relação a composição, tamanho, distribuição e morfologia das partículas de PtSn. Os resultados mostraram que ambos catalisadores apresentaram os quatro picos de difração da Pt nas posições de difração correspondentes a estrutura cúbica de faces centradas da platina e suas ligas, enquanto que apareceram picos de difração do SnO_2 em torno de 34° e 52° somente para o eletrocatalisador de PtSnO_x . As análises de difração de Raios X também

mostraram que o parâmetro de rede da Pt na liga de PtSn foi dilatado devido à penetração dos átomos de Sn na rede cristalina da Pt. Por outro lado, nas nanopartículas de PtSnO_x , a rede de Pt apresentou apenas uma ligeira alteração. Ambos os eletrocatalisadores apresentaram tamanhos de partícula entre 2 e 3 nm.

Liu, Z. e Colaboradores [95] avaliaram a oxidação eletroquímica do metanol sobre o eletrodo de Pt-Sn obtidos através do processo de aquecimento da solução de etileno glicol (EG) com sais de Pt e Sn utilizando microondas.

Os catalisadores apresentaram partículas com diâmetros similares, utilizando-se as técnicas de MET e DRX. A adição do estanho a Pt também provocou um aumento nos parâmetros de rede deslocando o pico de reflexão para uma posição inferior ao da platina policristalina com fase de face cúbica centrada (FCC). Utilizando o XPS, os autores identificaram a presença das espécies Pt(IV), estanho elementar (Sn) e Sn(IV), na superfície do eletrodo. Os autores também afirmaram que a adição do estanho melhorou a remoção do monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), sobre a superfície da Pt durante a oxidação eletroquímica do metanol. Por outro lado, o excesso de SnO_2 na superfície do eletrodo provocou um decréscimo na condutividade eletrônica no ânodo, devido a pobre condutividade eletrônica deste óxido. Os catalisadores bimetalícos foram também os mais resistentes à contaminação do CO em operações contínuas de oxidação de metanol.

Oliveira Neto, A. e Colaboradores [102] pesquisaram os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C, os quais foram preparados pelo método da redução por álcool e caracterizados pelas técnicas de EDX, difração de raios X e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica do etanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Na região de interesse para aplicações em células a combustível a etanol direto (0.3 a 0.4 V) os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C mostraram ser mais ativos que os eletrocatalisadores PtRh/C, demonstrando assim, uma efetividade no método aplicado. Nos difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores estudados foi possível identificar a estrutura cúbica de face centrada da platina e ligas de platina, assim como a presença de uma fase SnO_2 para o catalisador contendo estanho. Os autores verificaram ainda que o

eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn (50:50) apresentou um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn (90:10), indicando que são necessários maiores teores de estanho no eletrocatalisador para que se observe maiores valores de corrente na faixa de potencial de interesse. Por outro lado, as atividades dos eletrocatalisadores PtSn/C em função da razão atômica Pt:Sn parece ser bastante dependente do método de preparação.

Liu, Z. e Colaboradores [78] pesquisaram a preparação e caracterização de nanopartículas de Pt, PtSnO₂ e PtRu suportadas em carbono para as células a combustível de metanol direto. As nanopartículas foram preparadas através de um processo de poliol aquecido por microondas. O carbono Vulcan XC-72 foi selecionado como suporte do eletrocatalisador para as partículas de Pt, PtSnO₂ e PtRu, e os eletrocatalisadores foram caracterizados por MET, DRX e XPS. Os autores observaram em seus resultados através da análise de XPS que a maior parte dos átomos de Pt, Sn e Ru nas nanopartículas foram Pt(0), Sn(IV) e Ru(0). Testes preliminares em célula a combustível unitária de metanol direto (DMFC) indicaram que o catalisador de PtSnO₂ apresentou o melhor comportamento catalítico entre os três catalisadores. O desempenho da célula foi baseado nas características das medidas de corrente e voltagem na célula unitária de combustível.

Ayoub, J.M.S. e Colaboradores [23] prepararam em uma única etapa os eletrocatalisadores de PtSnSb/C pelo processo de redução por álcool, onde estes foram empregados nos estudos para a oxidação eletroquímica de etanol. Os difratogramas de raios X mostraram a fase cúbica de face centrada da Pt (FCC) e as fases SnO₂ e (ATO)Sb₂O₅.SnO₂. O aumento de desempenho do eletrocatalisador PtSnSb/C pode estar associado ao efeito do estanho e dos óxidos de antimônio vizinhos ao sítio da Pt, o que favoreceria a oxidação dos intermediários adsorvidos pelo mecanismo bifuncional. A presença de Sb₂O₅ pode também aumentar a condutividade elétrica da fase SnO₂.

2.5 SUPORTE

A atividade eletrocatalítica dos metais nobres para a oxidação de alcoóis depende de fatores, como, por exemplo, do tamanho e da dispersão destes metais, das propriedades dos materiais de suporte e dos métodos de síntese. Dentre esses fatores, as propriedades dos materiais de suporte e suas características de superfície são essenciais para que os catalisadores possam produzir alta atividade catalítica [110]. Partículas de eletrocatalisadores são depositadas sobre o material de suporte para aumentar a área de superfície e reduzir os efeitos de sinterização.

O Carbono, na forma de “**carbon Black**”, é uma escolha comum para suportar partículas de eletrocatalisadores nanométricos em células a combustível de álcool direto devido à sua grande área superficial, alta condutividade elétrica e estruturas porosas. Contudo, por ser um material inerte, não favorece as atividades eletroquímicas, serve apenas como um suporte mecânico.

O SnO_2 , conhecido como cassiterita, é a forma mais comum em que o Sn se encontra na natureza, e tem sido proposto como um bom candidato para material de suporte por causa de suas propriedades químicas, ou seja, ele adsorve espécies OH^- em potenciais baixos ($\approx 0,25\text{V}$), promovendo a oxidação eletroquímica de CO sobre a Pt, e de alcoóis de baixo peso molecular, tais como, metanol e etanol; além de induzir o efeito eletrônico com catalisadores de Pt [103].

A introdução do elemento Sb à estrutura do retículo cristalino do óxido de estanho aumenta consideravelmente a condutividade eletrônica, o que torna o material utilizado um excelente agente condutor; bem como aumenta a estabilidade mecânica do ânodo e, conseqüentemente; melhora as propriedades eletroquímicas [104-105].

O ATO é transparente toda a região do visível, enquanto reflete a luz no infravermelho. Estas características permitem que o ATO seja usado como

eletrodo transparente, espelho de aquecimento em dispositivo de armazenamento de energia. O ATO nanoparticulado tem sido utilizado como material eletrônico para a produção de “**displays**” impressos. Além disso, o ATO ainda tem aplicações no gerenciamento de resíduo nuclear, é bom catalisador para a oxidação de olefinas; e vem sendo usado como material de ânodo para baterias de íon-lítio [104-105].

Porém, os trabalhos utilizando ATO, ou outros óxidos mistos de estanho, como, por exemplo, o ITO, óxido de estanho dopado com índio, como suporte de metais para a síntese de catalisadores, são relativamente recentes em estudos de oxidação eletroquímica de álcoois [23,37,50].

Lee e Colaboradores [40] estudaram a oxidação eletroquímica do metanol e etanol em eletrocatalisadores de platina suportados em $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO). Os eletrocatalisadores suportados em ATO também apresentaram maior atividade catalítica para a oxidação do metanol e etanol em relação ao sistema Pt/C, esta melhora de atividade foi atribuída a melhor dispersão das nanopartículas de platina no suporte de ATO. Nestes estudos também foi observado uma maior estabilidade do sistema Pt/ATO em relação ao sistema Pt/C. Esta maior estabilidade de Pt/ATO foi atribuída à uma melhora da resistência à corrosão das nanopartículas de platina .

Henrique, R.S. e Colaboradores [37] mostrou que as nanopartículas Pt suportada numa mistura física de carbono e $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (óxido estanho dopado com antimônio - ATO) eram mais ativos para oxidação de etanol em meio ácido, em comparação com as nanopartículas Pt suportadas apenas em ATO ou em carbono. O reforço da atividade foi atribuído à melhor dispersão de partículas Pt com o suporte do ATO, bem como os efeitos de SnO_2 adjacente a Pt (efeito bifuncional e/ou o efeito eletrônico) [40,54].

De Souza, R.F.B. e Colaboradores [32] preparou eletrocatalisadores numa única etapa usando $\text{H}_2\text{Pt}_6\text{Cl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metal e o borohidreto de sódio como agente redutor e uma mistura física de 85% de carbono Vulcan XC72 e 15% de $\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$ (ITO) ou 15% de $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) como suporte. Os ensaios de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as partículas estavam homogeneamente distribuídas e com tamanhos de partícula de 3 nm. Os Estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e

cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores Pt/C-ATO e Pt/C-ITO tiveram desempenho superior em relação ao eletrocatalisador Pt/C em todas as faixas de potencial (0,05-0,9 V). Os ensaios de infravermelho mostraram que a adição de C-ATO ou C-ITO como suporte a Pt favorecem a oxidação eletroquímica da molécula de etanol, onde o ITO ou ATO provém espécies oxigenadas para oxidação de acetaldeído a ácido acético.

2.6 MEMBRANAS

As células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a introdução da membrana de Nafion[®], mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em condições de operação prolongadas. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, onde num de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico) [45]. Em células a combustível ácidas (como a PEMFC e a DAFC) o eletrólito polimérico sólido mais utilizado é o Nafion[®], que é uma membrana polimérica composta por uma cadeia de politetrafluoretileno (PTFE) e por cadeias laterais de éter vinila com terminações sulfônicas ácidas (SO₃H). Em geral, o Nafion[®] é caracterizado por possuir duas fases distintas, uma polar e uma apolar, como pode ser visto na FIG. 6. A fase hidrofílica (polar) é composta por cadeias laterais com terminações sulfônicas e a fase hidrofóbica (apolar) corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE). Assim, o grau de hidratação da membrana é fundamental para que o transporte protônico ocorra com valores de condutividade em torno de 0,1 S.cm⁻¹ para membranas úmidas a 80°C [16].

FIGURA 6 - Estrutura química da membrana Nafion® [16].

O Nafion[®] foi desenvolvido pela Dupont em 1962 , e contempla os requisitos básicos para aplicações em células a combustível. Tais requisitos são [106] :

- 1) Possuir alta condutividade de prótons para fornecer altas correntes com o mínimo de perdas resistivas;
- 2) Atuar como uma barreira de gases elétrons (isolante eletrônico);
- 3) Possuir uma adequada resistência mecânica e alta estabilidade;
- 4) Possuir estabilidade química eletroquímica sob condições de operação;
- 5) Sob condições operacionais, a membrana deve ter baixo crossover, por exemplo, transferência de hidrogênio do ânodo para o cátodo a fim de maximizar a eficiência de corrente da condutividade eletrônica zero;
- 6) Baixo custo de produção;
- 7) Hidratação espessura da membrana;

2.7 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES

Existem diversos métodos de preparação de eletrocatalisadores e a escolha do método de preparação afeta fortemente as propriedades catalíticas dos mesmos, como por exemplo o tamanho de partículas, a dispersão das nanopartículas no suporte e a composição da superfície da nanopartícula [1,45]. Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores

nanoestruturados de baixo custo, visando um melhor desempenho para as células a combustível são cruciais para o avanço desta tecnologia e para reduzir o custo de entrada no mercado.

O método do ácido fórmico [7,33] foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP (Grupo de eletroquímica) com a finalidade de preparar catalisadores de platina dispersa suportados em carbono (Pt/C). O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores *via* redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Foi demonstrado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentam alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. Posteriormente, este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na oxidação eletroquímica de metanol e de etanol. Nestes casos, o método mostrou-se também eficiente para a preparação de catalisadores para as reações estudadas. A metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80°C . Uma solução contendo os sais de platina e do co-catalisador é adicionada em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado.

O método de Bönemann [33,42] também conhecido como método coloidal, pode ser utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Esta metodologia pode ser aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais), em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni. Este método, numa versão modificada,

consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais desidratados, o que encarece o método. Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[H_2O] < 0,005\%$) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ($N(oct)_4Br$). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de $N(oct)_4Br$ em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio ($KHB(et)_3$) em THF. Forma-se então uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ($N(oct)_4HB(et)_3$), um forte redutor, como indicado pela Equação 40:

Para a redução dos íons metálicos utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de $N(oct)_4HB(et)_3$, que é adicionada à solução dos sais dos metais a 40 °C sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na Equação 41:

Equação (41).

A dispersão coloidal é, então, agitada à temperatura ambiente e o colóide é formado pela adsorção do íon $[N(oct)_4]^+$ na superfície do metal/liga dos metais, o que garante a dimensão nanométrica das partículas e sua grande solubilidade em solventes orgânicos. Todas as etapas até a formação do colóide são realizadas em atmosfera controlada. Após a agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF. Resíduos de íons $[N(oct)_4]^+$ ainda permanecem ligados às nanopartículas após a preparação do catalisador suportado, prejudicando o desempenho eletroquímico. Os íons $[N(oct)_4]^+$ podem ser eliminados por oxidação, submetendo o catalisador à passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90% nitrogênio, seguido de um fluxo de hidrogênio a 300 °C. O método da deposição espontânea [33] produz eletrocatalisadores com alta atividade e uma quantidade reduzida de metal nobre.

O método da redução por borohidreto é um dos mais estudados [107,108,109]. O borohidreto de sódio ($NaBH_4$) é encontrado, geralmente, na

forma de um sólido branco (em pó ou pelotas), inodoro, com boa solubilidade em metanol (13 g/100 mL), etanol (3,16 g/100 mL) e água (54 g/100 mL). Em metanol e etanol, apesar de solúvel, decompõe-se em boratos. Em água, é estável em pH 14,decompondo-se rapidamente em soluções neutras e ácidas. Trata-se de um agente redutor relativamente forte bastante utilizado na produção de compostos orgânicos e inorgânicos.

O método da redução via borohidreto é de simples execução e, relativamente, reprodutível, além da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas menores [107].

Dentre os vários métodos citados aplicados na preparação de eletrocatalisadores para célula a combustível destaca-se o método da redução por álcool que consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniforme. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (Equação 42).

Este método apresenta as seguintes vantagens:

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

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar eletrocatalisadores Pt/C-Sb₂O₅.SnO₂, PtSnSb/C e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ com diferentes razões atômicas de Pt:Sn pelo processo de redução por álcool e testar esses eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido por voltametria cíclica, cronoamperometria e em uma célula unitária DAFC. Investigar o mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ por espectroscopia de ATR-FTIR in situ para obter informações sobre os produtos intermediários, produtos da reação e a capacidade de produzir um material com boa atividade catalítica em comparação com os eletrocatalisadores PtSn/C.

4. EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores suportados em carbono tomando como base o sistema $\text{PtSb}_2\text{O}_5.\text{SnO}_2$ foram preparados pelo método da redução por álcool desenvolvido no laboratório de células a combustível do CCCH do IPEN-CNEN/SP [33].

O método da redução por álcool foi desenvolvido para preparar dispersões coloidais de nanopartículas com tamanhos e distribuição bem uniformes. O método da redução por álcool consiste no refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero. O álcool funciona como solvente e agente redutor ao mesmo tempo, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (Eq. 42).

Na preparação dos eletrocatalisadores foram utilizados os sais de platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich), de antimônio ($\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Aldrich) e de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Aldrich), suporte Vulcan XC 72 ou suporte constituído de uma mistura de 85% carbono mais 15% de ATO ($\text{Sb}_2\text{O}_5.\text{SnO}_2$ —Aldrich). A utilização de 15% de ATO no suporte de carbono foi adotada neste trabalho baseado nos resultados de trabalhos anteriores obtidos por Oliveira Neto A. e Colaboradores [50].

No procedimento de preparação dos eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool foi sempre seguido o seguinte procedimento: os sais metálicos na proporção desejada e o suporte de carbono ou C-ATO são adicionados a uma solução contendo etileno glicol/água (75/25, v/v). A mistura resultante é submetida ao processo de refluxo por 3 horas, sendo que ao final do processo a suspensão é filtrada e o sólido resultante lavado com água em excesso para remover os íons cloretos, posteriormente seco em estufa a 70°C

por 2 horas. Os eletrocatalisadores foram preparados com 20% de massa de metal em relação a massa total do eletrocatalisador em lotes de 200 mg.

Na FIG. 7 é mostrado o diagrama de blocos da preparação dos eletrocatalisadores que foram utilizados pelo método da redução por álcool.

FIGURA 7- Diagrama de Blocos do Processo de síntese via Redução por Álcool

Inicialmente foram preparados eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/C-Sb₂O₅.SnO₂ (ATO), e posteriormente foram preparados eletrocatalisadores binários tomando com base o sistema PtSn, ou seja, foram preparados os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-ATO (em diferentes composições atômicas). Em uma terceira etapa foram preparados eletrocatalisadores ternários do tipo PtSnSb/C com a finalidade de verificar a influência de todos os constituintes presentes na composição do eletrocatalisador, onde os mesmos foram sintetizados em uma única etapa levando-se em consideração os estudos em diferentes composições atômicas.

Para a preparação dos eletrocatalisadores binários (PtSn, PtSb) foram utilizadas as relações atômicas de (50:50), enquanto que na preparação de eletrocatalisadores ternários (PtSnSb) as relações atômicas de (50:40:10), (50:45:5) e (50:10:40). A escolha destas composições foi baseada em resultados anteriores obtido para o método da redução por álcool. Neste estudo foi observado que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) foi mais ativo que os sistemas PtSn/C (90:10) e PtSn/C (70:30) para a oxidação eletroquímica do etanol.

Por fim os eletrocatalisadores PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (20% de carga de metal, com proporção atômica de 90:10, 70:30 e 50:50) foram preparadas em uma única etapa pelo processo de redução a álcool utilizando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) e SnCl₂.2H₂O (Aldrich) como fontes de metais, etileno glicol como solvente agente redutor e 85% Vulcan XC72-15% Sb₂O₅.SnO₂ como suporte.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Para todos os eletrocatalisadores preparados neste trabalho foram realizadas as caracterizações físico-química por intermédio das técnicas de Difração de raios X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

(EDX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados sob temperatura controlada de 25°C e 50°C $\pm$ 0.1°C por meio de um banho termostatzado (Nova Ética).

4.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica semi-quantitativa integrada ao microscópio eletrônico, com a finalidade de identificar a composição elementar de uma amostra. Durante o experimento de micro análise de raios X a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, enquanto elétrons de camadas internas dos átomos da amostra são ejetados. Com a vacância gerada, os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante para isso liberam energia na forma de raios X. A quantidade de energia liberada pelos elétrons quando vão de uma camada exterior para uma camada interior depende do nível de energia inicial e final, e como o átomo possui estados específicos, ele então pode ser identificado. O resultado da análise de EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto. A integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a porcentagem relativa do elemento presente na amostra .

Para os estudos com a técnica de EDX realizados neste trabalho, uma camada fina do eletrocatalisador foi colocada em um suporte de alumínio pela prensagem do pó em uma fita dupla face, sendo que os dados foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4. Foram coletados dados de quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos. Os dados obtidos pelas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X permitiram a obtenção de uma análise da composição química do catalisador.

4.2.2 Difração de Raios X

Os padrões de difração podem ser produzidos sempre que a luz atravessa, ou é refletida por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bastante evidente o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual a distância na qual ele se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino. As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda dos raios X e assim, o raio X é a radiação mais adequada para este propósito. Ao incidir raios X sobre a estrutura cristalina, seus átomos se convertem em centros osciladores e emitem sua radiação em todas as direções. Trata-se de um processo de dispersão coerente, no qual os raios, dispersos de cada átomo, se reforçam ou se anulam mutuamente, em determinadas direções do espaço, desde que as distâncias percorridas sejam ou não múltiplos do comprimento de onda da radiação X (Lei de Bragg). Os difratômetros de raios X funcionam de forma a garantir o ângulo de Bragg para a formação dos fenômenos de difração de raios X (gerados pelo equipamento) através dos retículos cristalinos presentes nas amostras estudadas. O contador do equipamento mede a intensidade do feixe difratado em toda a faixa de ângulos 2θ e registra no difratograma.

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito da fase presente no catalisador através da equação de Scherrer (Equação 43) .

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi compactado em um suporte de vidro.

Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador foi usada a equação de Scherrer (Equação 43) utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada .

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação (43)

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

4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão utiliza um feixe de elétrons que atravessa a amostra e gera uma imagem ampliada (em uma tela digital ou numa placa fotográfica) com áreas claras e escuras proporcionais relacionadas a densidade e espessura das diferentes regiões da amostra. O microscópio eletrônico de transmissão é alimentado por um sistema de geração de alta tensão e opera sob alto-vácuo, onde a passagem dos elétrons pela coluna do microscópio é controlada por lentes eletromagnéticas .

No caso de análises de partículas a microscopia eletrônica de transmissão é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e também a superfície específica do metal (que está relacionada ao tamanho da partícula) são fundamentais para o julgamento da atividade catalítica de um sistema.

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise em microscopia eletrônica de transmissão foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrasom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Em média, foram tomadas 10 micrografias para cada amostra, de

forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio de partícula.

Através da microscopia eletrônica de transmissão foi possível a determinação do grau de dispersão das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição do tamanho de partículas.

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660ir com detector MCT e acessório de reflectância atenuada (ATR PIKE MIRACLE), a temperatura ambiente em meio de HClO_4 $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ na presença de etanol $1,0 \text{ Mol L}^{-1}$. Para os estudos relatados neste trabalho foi desenvolvida uma célula eletroquímica de PTFE a qual foi adaptada sobre o acessório de ATR, onde a mesma está representada na FIG. 8. Os potenciais foram aplicados por um potenciostato Autolab PGSTAT 302N

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

FIGURA 8 . Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR *in situ*.

Os espectros de infravermelho foram coletados com a razão $R:R_0$, onde R representa o espectro a um dado potencial e R_0 o espectro coletado a 0,05 V. Os espectros foram coletados a cada 0,1 V a partir de 0,2 V com 128 interferogramas por espectro entre 2500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os eletrocatalisadores também foram caracterizados através das técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria para os estudos da reação de oxidação do etanol. Estes estudos têm como objetivo obter informações em relação a atividade, o perfil eletroquímico dos diferentes catalisadores preparados, além da estabilidade destes em função do tempo de operação.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter o perfil voltamétrico dos diferentes sistemas de eletrocatalisadores preparados através do uso do eletrodo de camada fina porosa, permitindo assim a comparação do desempenho catalítico para os diferentes eletrocatalisadores preparados.

Nestes estudos os resultados foram obtidos com o auxílio de um potenciostato Microquímica. Estes experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho (área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$ com uma profundidade de $0,3 \text{ mm}$ preparado usando a técnica de camada fina porosa), o eletrodo de referência foi um eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) e o contra eletrodo foi uma placa de platina (Pt). Os estudos eletroquímicos foram realizados em presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em soluções saturadas com N_2 .

Na técnica de cronoamperometria fixa-se um valor de potencial de forma instantânea, com o auxílio de um potenciostato e observa-se o decaimento da corrente em função do tempo [15].

Os valores de corrente obtidos nestes experimentos estão expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina será calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho e sua porcentagem de platina.

4.3.1. Estudo da oxidação eletroquímica do Etanol e avaliação eletrocatalítica dos eletrocatalisadores

Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH), um contra-eletrodo de platina platinizado e um eletrodo de trabalho, onde são aplicados diversos potenciais e traçados os voltamogramas $I \times V$ (Corrente em função do Potencial), com uma velocidade de varredura do potencial de 10 mV s^{-1} . Esta avaliação foi realizada à temperatura ambiente utilizando soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

de H_2SO_4 saturadas com nitrogênio. Nestes experimentos os valores de corrente (I) estão expressos em Ampères e normalizados por grama de platina ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina é calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. Na FIG.9 mostra-se um esquema simplificado desta célula com seus principais componentes.

FIGURA 9 - Esquema simplificado da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de oxidação eletroquímica do etanol[111].

Na FIG. 10 mostra-se um esquema simplificado do eletrodo de camada fina porosa.

FIGURA 10. Eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa[111].

O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon® em 50 mL de água. O meio reacional resultante foi colocado em um sistema de ultrassom por 10 min sob agitação. Após este período o meio reacional foi filtrado em um filtro Millipore. O material contendo o eletrocatalisador ainda úmido foi retirado do filtro com o auxílio de uma espátula e colocado sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade 0,36 cm² de área), sob pressão, procurando deixar a superfície mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g.

Pelas análises de voltametria cíclica na ausência de álcool pode-se avaliar a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, como também observar a formação e redução de óxidos no eletrocatalisador durante as varreduras anódicas e catódicas, enquanto que a técnica de cronoamperometria dá uma

idéia do comportamento (desativação e estabilidade) do eletrocatalisador durante um determinado tempo de operação num potencial específico.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

4.4.1 Testes em células a combustível unitárias

As medidas em células unitárias foram realizadas em células de 5 cm² (Electrocell) com placas bipolares com canais de fluxo padrão serpentina. As curvas de polarização utilizadas para medir o desempenho dos eletrocatalisadores foram obtidas galvanostaticamente. A célula foi alimentada no lado do ânodo com o etanol numa concentração de 2 mol L⁻¹ e fluxo de 2 mL min⁻¹, à temperatura ambiente. O cátodo foi alimentado com oxigênio saturado com água ultra-pura (>15 MΩ, Millipore) a 80 °C. A temperatura de operação da célula foi de 100 °C. Antes da aquisição dos dados, a célula foi ativada e estabilizada pela alimentação de hidrogênio umidificado no ânodo por 2 h em potencial de 0,6 V.

4.4.2 Tratamento das membranas para confecção dos MEA's

O procedimento estabelecido pelo centro de células a combustível do IPEN para o tratamento da membrana (eletrólito) tem a finalidade de efetuar uma limpeza e remover possíveis contaminantes orgânicos ou inorgânicos das membranas (eletrólitos) utilizadas nos testes em células a combustível. Neste procedimento as membranas Nafion[®] 117 (Dupont) com espessura de 180 μm são tratadas em água ultrapura a 80 °C por uma hora, em seguida são mergulhadas em peróxido de hidrogênio 3% a 80 °C por uma hora. Novamente as membranas são mergulhadas em água ultrapura a 80 °C por uma hora por três ciclos seguidos. Segue-se então uma lavagem com ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ por uma hora a 80 °C. Por fim, efetuam-se 3 lavagens com água

ultrapura a 80 °C por uma hora cada lavagem. Após o tratamento, as membranas são guardadas imersas em água deionizada em frasco de vidro.

4.4.3 Preparação dos eletrodos

A preparação dos eletrodos de difusão gasosa para uso nas células a combustível unitárias foi realizada por prensagem a quente, onde duas camadas difusoras de tecido de carbono teflonado (*carbon cloth*) pintada com uma tinta catalítica (ânodo e cátodo) foi prensada na membrana de Nafion® 117.

A tinta catalítica foi preparada pela deposição de uma mistura contendo o eletrocatalisador, álcool 2-propanol (solvente) e solução de Nafion® sobre um dos lados do tecido de carbono teflonado. Durante o preparo desta mistura, o solvente é deixado para evaporar lentamente, até que o material fique seco. Depois de seco, o material é diluído em 2-propanol até adquirir a consistência de uma tinta, que é aplicada no tecido teflonado por pincelagem. Após a pintura, o eletrodo é colocado na estufa a 75 °C por 2 h para secagem.

Na preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados os eletrocatalisadores preparados pelo processo de redução por álcool mantendo uma carga total de Pt de 1,0 mg cm⁻². Para o cátodo foi utilizado o eletrocatalisador Pt/C 20% em massa (E-TEK), onde a tinta catalítica foi preparada com água destilada, negro de fumo, Nafion® e o eletrocatalisador. Antes de ser aplicada, a mistura fica sob agitação por 12h. O cátodo foi preparado também por pintura com pincel com carga total de platina de 1,0 mg cm⁻². Depois de pintada, a camada catalítica foi seca a 75 °C por 2 h.

O processo de prensagem tem por finalidade melhorar o contato elétrico entre a membrana e a camada catalítica. O MEA foi prensado entre duas molduras de fibra de vidro vazadas, uma de cada lado do MEA, com as mesmas dimensões da célula, deixando exposta a camada catalítica (FIG. 11 a e FIG 11 b). Esta moldura tem a função de evitar vazamento dos gases e amenizar a pressão na camada catalítica.

a

b

FIGURA 11 . MEA entre as molduras de teflon (a) e Conjunto eletrodos-membrana - MEA (b).

Os MEA's preparados foram colocados entre duas placas de grafite condutoras eletrônicas que possuem canais para condução do fluxo de gás tipo serpentina (FIG. 12a) e para os espaçadores (MEA+vedação) (FIG.12b). O acoplamento dos eletrodos à membrana, produzindo os MEA's, é realizado por prensagem à quente (FIG. 13). Todo este conjunto é colocado entre duas placas metálicas e firmemente fixado por parafusos. As placas metálicas são acopladas a dois terminais para a condução dos elétrons, coletados pelas placas de carbono, do ânodo para o cátodo, passando por um circuito externo. Após o fechamento deste conjunto a célula foi utilizada para a obtenção das curvas de polarização.

(a)

(b)

FIGURA 12. Placa condutora de carbono com destaque para os canais de condução de gás tipo serpentina (a) e para os espaçadores (MEA+Vedação) (b).

FIGURA 13 . Prensa utilizada na prensagem dos MEA's.

Os conjuntos membrana-eletrodos (área geométrica de $5,0 \text{ cm}^2$) foram preparados por meio da prensagem a quente (Prensa hidráulica - Marconi – MA 098) do ânodo e do cátodo, um em cada lado da membrana, a temperatura de 125°C e pressão de 225 kgf cm^{-2} durante 2 min (FIG. 13).

Os eletrocatalisadores preparados foram utilizados na confecção de MEA's com área eletródica de 5 cm^2 e testados como ânodo em células a combustível PEMFC e DEFC unitárias, nas condições de trabalho estabelecidas pelo grupo, onde seus desempenhos foram avaliados por meio da variação da corrente, entre os valores mínimos e máximos, anotados seus respectivos potenciais e traçadas as respectivas curvas de polarização que caracterizam uma célula a combustível e medem seu desempenho. Esta curva tem por finalidade avaliar quantitativamente a potência gerada e a estabilidade dos eletrocatalisadores produzidos.

As estações de testes (FIG. 14) alocadas no Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP possuem painéis com controladores e indicadores de temperatura, pressão e vazão, sistemas de umidificação para os gases reagentes e uma carga dinâmica.

FIGURA 14 . Estação de testes utilizada na alimentação das células e nas medidas de potencial e corrente para o levantamento das curvas de polarização

Os testes de célula a combustível de etanol direto foram realizados usando eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ATO, PtSn/C, PtSb/C, PtSnSb/C e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ como ânodo e eletrocatalisador de Pt/C como cátodo. Nos estudos de DAFC foi utilizado o tecido de carbono tratado com Teflon (Electrochem ECCC1-060T) como camada de difusão do gás e uma membrana de Nafion 117 como eletrólito. Os eletrodos (ânodo ou cátodo) foram prensados a quente em ambos os lados da membrana de Nafion 117 em 125°C por 2 minutos sob uma pressão de 225 kgf cm⁻². Os eletrodos preparados continham 1 mg Pt cm⁻² no ânodo e cátodo. A solução aquosa de etanol de 2 M

foi alimentada com vazão de 2 mL min^{-1} , e o fluxo de oxigênio foi definido como 500 mL min^{-1} com 2 bar de pressão. As curvas de polarização foram obtidas utilizando uma carga dinâmica .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO COMO SUPORTE

Os eletrocatalisadores PtSn/C, PtSb/C e PtSnSb/C foram preparados em uma única etapa pelo processo de redução por álcool (co-redução de ions mistos) usando etileno glicol como solvente e agente redutor na presença de carbono Vulcan XC72. As razões atômicas de Pt:Sn, Pt:Sb e Pt:Sn:Sb dos eletrocatalisadores obtidos foram similares as razões atômicas nominais e o tamanho médio do cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer e estes valores estão na faixa de 2-4 nm (TAB. 1).

TABELA 1- Razões atômicas e tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores preparados (Pt:Sn, Pt:Sb e Pt:Sn:Sb).

Eletrocatalisadores	Razão Atômica (nominal)	Razão Atômica (EDX)	Tamanho médio cristalito (nm)
PtSn/C	50:50	52:48	2.0
PtSnSb/C	50:45:05	54:38:08	3.7
PtSnSb/C	50:40:10	51 :37:12	3.5
PtSnSb/C	50:10:40	50:07:43	3.2
PtSb/C	50:50	47:53	2.2

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores de Pt/C, PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:5), PtSnSb/C(50:40:10), PtSnSb/C(50:10:40) e $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) estão ilustrados na FIG. 15.

FIGURA 15 . Difração de Raios-X dos eletrocatalisadores (1)Pt/C, (2)PtSn/C(50:50), (3)PtSb/C(50:50), (4)PtSnSb/C(50:45:05), (5)PtSnSb/C(50:40:10), (6)PtSnSb/C (50:10:40) e (7) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$

Em todos os difratogramas de raios X foram observados claramente um pico em 25° associada com o carbono Vulcan XC72 utilizado como suporte e quatro outros picos próximos a $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que foram associados com os planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura FCC característica da platina e ligas da platina.

Nos difratogramas dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSb/C e PtSnSb/C foram também observados dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , os quais foram identificados como SnO_2 (cassiterita) ou fases $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$. Para todos os eletrocatalisadores PtSnSb/C os picos de difração da fase (FCC) da platina foram deslocados para menores ângulos comparados ao eletrocatalisador de Pt/C, o que indicou alguma expansão da estrutura da platina, ou seja, parte dos átomos Sb ou Sn poderiam ser incorporados na

estrutura FCC da platina. Os resultados de EDX (TAB 1) e difração de raios X (FIG.15) estão de acordo com resultados anteriores obtidos pelo método da redução por álcool . No entanto informações complementares podem ser obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

As FIG. 16,17, 18, 19 e 20 ilustram as micrografias eletrônicas de transmissão e seus respectivos histogramas para os eletrocatalisadores(a)PtSn/C(50:50), (b)PtSb/C (50:50), (c)PtSnSb/C (50:45:5), (d)PtSnSb/C (50:40:10) e (e)PtSnSb/C (50:10:40).

FIGURA 17 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSb/C (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições.

FIGURA 18 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições.

FIGURA 19 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:40:10) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições.

FIGURA 20 -Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:10:40) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições.

Todos os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool mostraram uma boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono. O eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) mostrou nanopartículas dispersas no suporte de carbono com tamanhos médios de partícula de 2,8 nm,

enquanto os eletrocatalisadores PtSnSb/C (50:40:10), PtSnSb/C (50:10:40), PtSn/C (50:50) e PtSb/C (50:50) mostraram tamanhos médios de partícula de 2,7 nm, 3,0 nm, 2,1 nm e 2,8 nm, respectivamente. O tamanho médio de partícula do eletrocatalisador PtSn/C foi menor que os de PtSnSb/C e PtSb/C, entretanto a morfologia das partículas de todos eletrocatalisadores não foi mudada significativamente. Os resultados obtidos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para os eletrocatalisadores de PtSn/C, PtSnSb/C e PtSb/C estão em concordância com os resultados de DRX. Por consequência dos resultados apresentados anteriormente, o método da redução por álcool se mostrou bastante efetivo na preparação destes eletrocatalisadores ternários.

A FIG. 21 ilustra as voltametrias cíclicas (VC) dos eletrocatalisadores de PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:5), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40) obtidos em meia célula a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} na faixa de potencial de 0,05 – 0,8 V (ausência de etanol) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Os eletrocatalisadores PtSb/C e todos os sistemas PtSnSb/C mostraram uma região de adsorção e dessorção do hidrogênio muito suprimida, este comportamento pode estar relacionado pela presença do Sb. Este resultado está em acordo aos trabalhos apresentados na literatura que levam em consideração o emprego de eletrocatalisadores binários e ternários. Nestes materiais tem se observado que metais menos nobres que a platina se reduzem a uma velocidade menor que a platina pura, por consequência estes acabam se reduzindo sob sítios de platina que podem estar disponíveis para a adsorção do etanol resultando no fenômeno de redução da área real ativa. Os eletrocatalisadores PtSb/C (50:50) e PtSnSb/C (50:10:40) também mostram um aumento nos valores de corrente na região de dupla camada elétrica (0,4-0,8 V) em relação ao eletrocatalisador PtSn/C (50:50), que pode estar associado a um aumento dos processos capacitivos nestes eletrocatalisadores, no entanto este processo tem sido atribuído a formação de espécies oxigenadas de antimônio e de estanho na superfície do eletrocatalisador.

Figura 21 - Voltametria Cíclica dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40) obtidos na ausência de etanol e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Figura 22 - Voltametria Cíclica dos electrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40) obtidos na presença de 1 mol L⁻¹ etanol e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄.

A FIG. 22 mostra os resultados de voltametrias cíclicas na presença de etanol 1,0 mol.L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Os valores de corrente observados na voltametria cíclica e cronoamperometria foram normalizados por grama de platina, considerando que a adsorção e dehidrogenação do etanol ocorre somente nos sítios de platina a temperatura ambiente.

A oxidação eletroquímica do etanol começa aproximadamente em 0,25 V para os electrocatalisadores PtSnSb/C (50:45:5) e PtSn/C(50:50) (FIG. 22), enquanto que para PtSnSb/C (50:40:10), PtSnSb/C (50:10:40) e PtSb/C (50:50) a oxidação eletroquímica começa em aproximadamente 0,40 V.

Na faixa de potencial de interesse para uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol (0,2-0,5 V), os valores de corrente obtidos com os eletrocatalisadores PtSnSb/C (50:45:5) e PtSn/C (50:50) foram maiores que a dos outros eletrocatalisadores preparados, entretanto o catalisador de PtSnSb/C (50:45:5) mostrou melhor desempenho para oxidação do etanol.

O melhor desempenho do PtSnSb/C (50:45:5) para oxidação eletroquímica do etanol pode estar associado ao mecanismo bifuncional, ou seja, a presença de estanho e de antimônio nos eletrocatalisadores promove a formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos do que a platina pura (aproximadamente 0,7V), essas espécies tem um papel crucial na oxidação de intermediários adsorvidos nos sítios ativos de platina e na liberação destes sítios para futuras adsorções do etanol. No entanto o efeito do mecanismo eletrônico não pode ser descartado visto que os resultados de difração de raios X mostraram um deslocamento dos planos cristalinos indicando que há a formação de uma liga metálica em certa extensão. O melhor desempenho do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) pode também estar relacionado a um menor recobrimento dos sítios ativos de platina para a adsorção do etanol, visto que conforme aumentamos o teor de antimônio no eletrocatalisador, a quantidade de sítios ativos diminui.

As curvas de cronoamperometria a 0,5 V de PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:5), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40) são ilustrados na FIG. 23.

FIGURA 23 - Curva Corrente x Tempo a 0,5 V em solução de etanol 1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ para PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50), PtSnSb/C (50:45:05), PtSnSb/C (50:40:10) e PtSnSb/C (50:10:40).

Os eletrocatalisadores PtSnSb/C (50:10:40) e PtSb/C (50:50) mostraram uma grande queda na corrente inicial e um baixíssimo desempenho para oxidação do etanol a temperatura ambiente em comparação com os demais eletrocatalisadores preparados. O valor de corrente obtido para o eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) foi maior do que aqueles obtidos para PtSn/C (50:50) e PtSnSb/C (50:40:10) em concordância com os experimentos de voltametria cíclica conforme a FIG. 23 e a TAB. 2.

O eletrocatalisador PtSnSb/C (50:40:10) tem um desempenho inicial similar ao eletrocatalisador de PtSnSb/C (50:45:5), no entanto o desempenho dele cai drasticamente quando submetido a maiores tempos de operação, este comportamento pode está relacionado a uma mudança estrutural do eletrocatalisador com o tempo, onde parte do estanho ou antimônio pode estar sendo removido da composição do eletrocatalisador. No final do processo o eletrocatalisador de PtSnSb/C (50:40:10) teve um comportamento similar ao sistema PtSn/C (50:50) indicando que a remoção de antimônio possa estar ocorrendo a uma maior velocidade.

TABELA 2. Valores de corrente obtidos a 0,5 V após 30 min para oxidação eletroquímica de etanol sobre os eletrocatalisadores : PtSnSb/C (50:45:5), PtSnSb/C (50:40:10), PtSnSb/C (50:10:40), PtSn/C (50:50) e PtSb/C (50:50)

Eletrocatalisador	I/A g ⁻¹ Pt
PtSnSb/C (50:45:5)	7,8
PtSnSb/C (50:40:10)	5,3
PtSnSb/C (50:10:40)	0,8
PtSn/C (50:50)	5,3
PtSb/C (50:50)	0,8

Os valores finais de corrente apresentados na Tabela 2 indicam o efeito benéfico da adição de baixos teores de Sb ao sistema PtSn/C, no entanto para um maior entendimento da atuação destes sistema seria bastante interessante um estudo relacionado a forma de adição destes metais, ou seja, adição destes metais em várias etapas ao invés de uma única etapa, uma outra possibilidade seria um estudo com composições ricas em platina, no entanto estes estudos mencionados acima não fizeram parte do escopo deste trabalho.

No entanto um efeito sinérgico pode ser alcançado se Pt ou PtSn forem reduzidos sobre o suporte contendo estanho e antimônio (ATO). O ATO apresenta uma área ativa muito menor que o carbono, consequentemente estes eletrocatalisadores teriam menores valores de áreas ativas quando comparados com o carbono, por consequência uma mistura contendo carbono e ATO pode ser mais eficiente, portanto iremos utilizar esta abordagem mais a frente.

A FIG. 24 ilustra o desempenho em uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSb/C (50:50) e PtSnSb/C (50:45:5).

FIGURA 24. Curvas corrente-potencial e densidade de potência a 100 °C de uma DEFC de 5 cm² utilizando nos ânodos (1 mg_{Pt}.cm⁻² carga catalítica) de PtSb/C (50:50), PtSn/C (50:50) e PtSnSb/C (50:45:05), enquanto que Pt/C E-TEK foi utilizada como eletrocatalisador no cátodo (1 mg_{Pt}.cm⁻² carga catalítica, 20 wt.% Pt suportado no carbono), membrana de Nafion® 117, etanol (2,0 mol L⁻¹) e pressão parcial de oxigênio (2 bar).

O potencial de circuito aberto para os eletrocatalisadores PtSnSb/C (50:45:5) e PtSn/C (50:50) foram 0.81 V e 0.76 V respectivamente, enquanto o valor correspondente para PtSb/C (50:50) foi de aproximadamente 0.50 V. A máxima densidade de potência do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) foi 40 mW cm⁻², que é ligeiramente superior a do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (37 mW cm⁻²). A densidade de potência máxima do eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:5) e PtSn/C (50:50) também foram maiores do que a do eletrocatalisador de PtSb/C (12 mW cm⁻²).

Os testes em célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol confirmaram que a adição do Sb sobre o catalisador PtSn podem promover a sua atividade para reação de oxidação do etanol (EOR) em concordância com os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria. O melhor desempenho do catalisador PtSnSb/C (50:45:5) deve estar associado a presença dos óxidos de Sn e Sb que favorecem a oxidação dos

intermediários adsorvidos sobre os sítios ativos de platina pelo mecanismo bifuncional. Também a incorporação do Sb na estrutura SnO_2 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$) pode melhorar a condutividade elétrica dos óxidos de estanho.

5.2 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES UTILIZANDO CARBONO E ATO COMO SUPORTE

Na preparação dos eletrocatalisadores (Pt/ATO-C) primeiramente o óxido misto $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) foi misturado fisicamente com o carbono resultando num suporte contendo 15% do óxido misto $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) e 85% de carbono. Depois de feita a mistura física, a Pt foi reduzida pelo método da redução por álcool.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/ $\text{SnO}_2(15)\text{-C}(85)$, Pt/ATO(15)-C(85), Pt/ATO(30)-C(70) e Pt/ATO são mostrados na FIG.25.

FIGURA 25 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores: Pt/C, Pt/ $\text{SnO}_2(15)\text{-C}(85)$, Pt/ATO(15)-C(85), Pt/ATO(30)-C(70) e Pt/ATO.

O difratograma de raios X do eletrocatalisador de Pt/C apresentou um pico largo em aproximadamente 25° , que está associado com o Vulcan XC72 e quatro outros picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que estão associados com os planos (111), (200), (220) e (311) característicos da Pt de estrutura cúbica de face centrada (FCC). Para Pt/ATO, além da fase de Pt (FCC), também foi observado picos em torno $2\theta = 27^\circ$, 34° , 38° , 52° , 55° , 62° , 65° e 66° que são característicos da fase cassiterita SnO_2 presente no ATO, ou seja, no SnO_2 dopado com Sb (ATO) utilizado como suporte. Os difratogramas de nanopartículas de Pt suportada em uma mistura física de ATO e carbono (Pt/ATO-C) ou em SnO_2 e carbono (Pt/ SnO_2 -C) apresentaram os picos característicos da Pt (FCC), do carbono, do ATO ou fases de SnO_2 .

A FIG.26 ilustra as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/ATO e Pt/ATO-C.

(a) Pt/C

(b) Pt/ATO

(c) Pt/ATO(15)-C(85)

(d) Pt/ATO(30)-C(70)

FIGURA 26 - Microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores a) Pt/C, b) Pt/ATO, c) Pt/ATO(15)-C(85) e d) Pt/ATO(30)-C(70).

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador de Pt/C (FIG. 26a) mostrou que as nanopartículas de Pt estão dispersas homogeneamente no suporte de carbono com tamanhos de partículas na faixa de 3 a 5 nm, enquanto que na FIG. 26b as nanopartículas de Pt dispersas sobre o suporte ATO apresentaram uma morfologia diferente em comparação com o suporte de carbono. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt/ATO-C são ilustrados na FIG. 26c e 26d, e estas imagens mostraram as nanopartículas de Pt dispersas em ATO e no suporte de carbono com tamanhos de partículas na faixa de 3 a 5 nm. Estas imagens também mostraram que as nanopartículas de Pt, ATO e suportes de

carbono estão em estreita proximidade nestas micrografias (este comportamento pode ser observado através do círculo marcado nas FIG. 26c e 26d).

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria para a oxidação eletroquímica do etanol em 0,5V durante 30 minutos para os diferentes eletrocatalisadores preparados são ilustrados na FIG. 27 e TAB. 3.

FIGURA 27 - Curvas corrente versus tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e 0,5V durante 30 minutos para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Pode ser visto para todos os eletrocatalisadores preparados uma queda de corrente bastante acentuada nos primeiros minutos de operação, posteriormente é observado uma lenta queda nos valores de corrente. Os eletrocatalisados de Pt suportado apenas em carbono (Pt/C) ou em ATO (Pt/ATO) apresentaram atividades semelhantes, mas menores valores de corrente para a oxidação do etanol quando comparados os demais eletrocatalisadores estudados. A utilização de uma mistura física de

nanopartículas de Pt suportadas em carbono mais ATO (Pt/C + ATO) mostraram uma atividade para a oxidação do etanol um pouco melhor em relação aos eletrocatalisadores Pt/C e Pt/ATO. No entanto, um aumento significativo da atividade foi observada para os eletrocatalisadores de Pt ancorados em uma mistura física de ATO e de carbono (Pt/ATO-C em uma única etapa). Estes eletrocatalisadores contêm nanopartículas de Pt, ATO e carbono nas proximidades, este arranjo parece ser essencial para uma boa atividade catalítica para a oxidação do etanol. Também foram preparados eletrocatalisadores onde as nanopartículas de Pt foram ancoradas em uma mistura física de SnO_2 e carbono (Pt/ SnO_2 -C), o material obtido mostrou menor atividade em relação ao Pt/ATO-C para a oxidação do etanol.

TABELA 3. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. para Pt/C(70)-ATO(30), Pt/C(85)-ATO(15), Pt/ SnO_2 -C, Pt/C, Pt/ATO, Pt/C(85)+ATO(15), Pt/C(70)-ATO(30), Pt/C(70)+Pt/ATO(30), Pt/C(85)+Pt/ATO(15) e Pt/C(70)+ATO(30)

Eletrocatalisador	I/A g ⁻¹ Pt
Pt/C(70)-ATO(30)	9,6
Pt/C(85)-ATO(15)	9,0
Pt/ SnO_2 -C	2,5
Pt/C	2,1
Pt/ATO	0,8
Pt/C(85)+ATO(15)	0,8
Pt/C(70)+ATO(30)	2,0
Pt/C(70)+Pt/ATO(30)	2,0
Pt/C(85)+Pt/ATO(15)	1,5
Pt/C(70)+ATO(30)	1,4

Por meio da TAB. 3 e FIG. 27 foi possível observar que os melhores valores de corrente foram obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C(70)-ATO(30)

e Pt/C(85)-ATO(15) e com base nestes valores, por consequência foi observado que o valor do ATO otimizado na composição do etrocatalisador poderia estar na faixa entre 15 e 30%, visto que maiores quantidades de ATO na composição do eletrocatalisador pode resultar em perda de área ativa[50].

Baseado nos resultados eletroquímicos obtidos anteriormente foram realizados ensaios de desempenho em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol sendo estes resultados ilustrados na FIG. 28.

O potencial de circuito aberto para o eletrocatalisador de Pt/ATO-C foi de 0,71 V, enquanto os valores correspondentes para Pt/SnO₂-C e Pt C, foram 0,69 e 0,42 V, respectivamente. A densidade de potência máxima do eletrocatalisador Pt/ATO-C (38 mW cm⁻²) foi maior que a dos eletrocatalisadores Pt/SnO₂-C (25 mW cm⁻²) e Pt/C (12 mW cm⁻²). Estes resultados estão em acordo com os resultados de cronoamperometria onde o eletrocatalisador P/ATO-C também mostrou melhor desempenho em relação

aos demais eletrocatalisadores preparados. Lee e Colaboradores [40] atribuem o aumento de desempenho do eletrocatalisador de Pt/ATO para o efeito do $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) adjacente ao sítio ativo de Pt, atribuindo este efeito ao mecanismo bifuncional ou ao efeito eletrônico. Recentemente, Kowal e Colaboradores [38] mostraram que o eletrocatalisador $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$, onde Pt e Rh foram depositados em nanopartículas de SnO_2 suportados em carbono apresentaram alta atividade para a oxidação do etanol, sendo este efeito atribuído a propriedade específica de cada um dos seus constituintes, estas induzidas por suas interações. De maneira semelhante, nossos resultados também mostraram que as nanopartículas de Pt, ATO, e carbono na proximidade parece ser essencial para uma boa atividade catalítica destes catalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol. Além disso, o uso do ATO como suporte aumentou a atividade com relação à fase SnO_2 , este efeito pode ser devido a substituição de Sn por Sb na fase SnO_2 ou ao aumento da condutividade elétrica do ATO em comparação à fase SnO_2 .

Em uma tentativa de aumentar a atividade de eletrocatalisadores para a oxidação do etanol e identificar possíveis produtos de oxidação foram preparados os eletrocatalisadores $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ com diferentes proporções atômicas.

A FIG. 29 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e os eletrocatalisadores $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ com diferentes proporções atômicas. Os difratogramas dos eletrocatalisadores $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ mostraram quatro picos em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que estão associados a (111), (200), (220) e (311) planos característicos da estrutura cúbica de face centrada (FCC) da platina (Pt) e vários outros picos associados ao SnO_2 e $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) utilizados como suportes. Os tamanhos médios dos cristalitos foram determinados através da equação de Scherrer para todos os eletrocatalisadores preparados e estes estão na faixa de 2 a 3 nm de acordo com os tamanhos obtidos por Sieben e Gupta e Colaboradores [92].

FIGURA 29 - Difratomogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSn/C(85%)+ATO(15%)90:10, PtSn/C(85%)+ATO(15%)70:30, PtSn/C(85%)+ATO(15%)50:50 e PtSb/C(85%)+ATO(15%)50:50

As FIG.30 a FIG. 33 apresentam as Micrografias Eletrônicas de Transmissão (MET) dos eletrocatalisadores e seus respectivos histogramas com a distribuição média de diâmetro de partículas de PtSn/C (50:50) (FIG. 30), PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10) (FIG. 31), PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) (FIG.32) e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50) (FIG. 33). Em todos os eletrocatalisadores foi observado uma boa dispersão das partículas no suporte, porém alguns aglomerados também foram observados.

FIGURA 30 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições

FIGURA 31 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (50:50) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições

FIGURA 32 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (70:30) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições

FIGURA 33 - Micrografia Eletrônica de Transmissão do eletrocatalisador PtSn/C(85%)+ATO(15%) (90:10) e seu respectivo histograma mostrando o diâmetro médio das partículas e suas distribuições

O eletrocatalisador PtSn/C (50:50) mostrou partículas com tamanhos médios de 2 nm, enquanto que todos os outros eletrocatalisadores PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ mostraram partículas com tamanhos médios de 3 nm. Os resultados de MET estão de acordo com a média de tamanhos de cristalitos calculado a partir dos dados DRX e esses resultados também estão de acordo com o trabalho de Henrique, R.S. e Colaboradores [37].

As FIG. 34 e 35 mostram as voltametrias cíclica dos eletrocatalisadores PtSn/C 50:50 e PtSn/C-ATO [(50:50),(70:30) e (90:10)] a 25°C e 50°C respectivamente, em presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. As Voltametrias cíclicas também foram normalizadas pela massa de Pt nos eletrocatalisadores.

FIGURA 34 - Voltametria cíclica a 25°C dos eletrocatalisadores de PtSn/C (50:50) e PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) obtidos na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

FIGURA 35 - Voltametria cíclica a 50°C dos eletrocatalisadores de PtSn/C(50:50), PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) obtidos na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

A oxidação eletroquímica do etanol a potenciais abaixo de 0.2 V está bloqueado em grande parte pelo envenenamento por CO e intermediários adsorvidos, conseqüentemente a oxidação eletroquímica do etanol realmente começou em aproximadamente 0,25 V para todos os eletrocatalisadores na temperatura de 25° C e 50° C.

Os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO (70:30) e PtSn/C-ATO (50:50) demonstraram valores de correntes superiores a 25°C em todas as faixas de potencial, enquanto PtSn/C-ATO (70:30) e PtSn/C-ATO (90:10) mostraram o melhor desempenho em 50°C, no entanto, PtSn/C-ATO (70:30) mostrou o melhor desempenho em relação aos outros eletrocatalisadores preparados em ambas temperaturas.

O melhor desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C-ATO em comparação com PtSn/C pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional, onde $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2(\text{ATO})$ favorece a formação de espécies oxigenadas quimissorvidas e promove a oxidação de monóxido de carbono adsorvido ou intermediário adsorvido na superfície de platina-estanho. Resultados semelhantes também foram descritos anteriormente por Oliveira Neto, A. e Colaboradores [7] para oxidação de etanol onde foram utilizados eletrocatalisadores PtSn/CeO₂-C.

A FIG. 36 mostra as curvas de cronoamperometria para eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-ATO a 25°C e a FIG. 37 mostra as curvas de cronoamperometria para eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-ATO a 50°C no potencial de 0.5 V por 30 minutos. As curvas de cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-ATO a 25°C mostrou um decaimento da corrente mais rápido nos primeiros 2 minutos, seguidos por uma lenta queda na sequência. Esse comportamento está em conformidade com os trabalhos anteriormente apresentados na literatura. Os valores finais de corrente em 0.5V foram os seguintes: PtSn/C-ATO (70:30) > PtSn/C-ATO (50:50) ≈ PtSn/C-ATO (90:10) > PtSn/C.

As Tabelas 4 e 5 mostram os valores finais de corrente obtidos a 0,5 V para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSn/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSb/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) após 30 min. e temperatura de 25°C e 50°C.

A densidade de corrente da oxidação do etanol para todos os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO também decaiu mais lentamente do que o eletrocatalisador PtSn/C indicando também uma maior durabilidade destes eletrocatalisadores, ou seja, um menor processo de desativação. Estes resultados estão de acordo com Higuchi e Colaboradores [93], onde observou-se que a densidade de corrente no eletrocatalisador PtSnO₂(3:1) / C decaiu mais lentamente do que no Pt / C.

FIGURA 36 - Curva Corrente x Tempo a 0,5 V em solução de etanol 1 mol.L⁻¹ e 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ e temperatura de 25°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10)

TABELA 4. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. e temperatura de 25°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10).

Eletrocatalisador	I/A g ⁻¹ Pt
PtSn/C(85)-ATO(15) 70:30	12,7
PtSn/C(85)-ATO(15) 50:50	11,0
PtSn/C(85)-ATO(15) 90:10	10,5
PtSn/C	6,3
PtSb/C(85)-ATO(15)	5,0
PtSb/C	0,7

A 50°C foi observado um decaimento da corrente mais lento durante os 30 minutos. Observou-se que para os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO uma diminuição de corrente com o aumento do conteúdo de Sn e que a densidade de corrente nos eletrocatalisadores PtSn/C-ATO (70:30) e PtSn/C-ATO (90:10) foi muito maior que os demais eletrocatalisadores preparados.

Li e Colaboradores [43] acredita que este comportamento esta ligado ao fato de que a condutividade eletrônica de óxido de estanho é pobre ou que parte dos sitios de Pt ativos pode ser bloqueado pelo Sn inibindo a oxidação e adsorção de etanol. Todos os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO também mostraram melhor atividade em comparação com PtSn/C em 50°C . A melhor atividade também a temperatura ambiente pode ser atribuída ao mecanismo bifuncional, ou seja, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$, estanho ou seu óxido podem oferecer

espécies contendo oxigênio para a remoção oxidativa dos intermediários produzidos durante a oxidação eletroquímica do etanol.

TABELA 5. Valores de corrente obtidos a 0,5 V dos eletrocatalisadores após 30 min. a temperatura de 50°C para PtSb/C (50:50), PtSb/C(85%)+ATO(15%) 50:50, PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10).

Eletrocatalisador	I/A g ⁻¹ Pt
PtSn/C(85)-ATO(15) 70:30	18,4
PtSn/C(85)-ATO(15) 50:50	13,6
PtSn/C(85)-ATO(15) 90:10	17,4
PtSn/C	12,5
PtSb/C(85)-ATO(15)	8,7
PtSb/C	4,9

A FIG. 38 mostra o desempenho de célula unitária com eletrocatalisadores de PtSn/C e PtSn/C-ATO como ânodo .O eletrocatalisador PtSn/C-ATO (90:10) mostrou valores mais altos de densidade de potência máxima (60 mW cm⁻²) em comparação com PtSn/C-ATO (70:30) (44 mW cm⁻²), PtSn/C-ATO (50:50) (40 mW cm⁻²) e PtSn/C (36 mW cm⁻²).

FIGURA 38 - Curvas corrente – potencial I-V e densidade de potencia obtidas em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol (DEFC) de 5 cm² e a densidade de potência na temperatura de 100°C utilizando os eletrocatalisadores PtSn/C 50:50, PtSn/C(85%)+ATO(15%) nas composições (50:50),(70:30) e (90:10) como ânodos (1 mg de catalisador Pt.cm⁻²) eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK como cátodo (1 mg catalisador Pt.cm⁻²carga, 20% em peso sobre catalisador de carbono), membrana de Nafion 117, Etanol 2,0 mol.L⁻¹, pressão parcial de oxigênio (2 bar).

Purgato e Colaboradores [55-56] prepararam eletrocatalisadores PtSn/C pelo método Pechini. Este trabalho mostrou que o eletrocatalisador PtSn/C 80:20 tinha maior densidade de potência (37mW cm⁻²) em comparação com outros eletrocatalisadores PtSn/C, no entanto para PtSn/C (50:50) observou-se uma densidade de potência de 25 mW cm⁻². Esses valores foram menores em comparação com PtSn/C (50:50) preparado pelo método de redução por álcool indicando que o processo de redução por álcool foi uma metodologia mais apropriada.

Os experimentos em 100°C em células a combustível unitárias de etanol direto mostraram que a densidade de potência para o eletrocatalisador

PtSn/C-ATO (90:10) foi quase 100% superior ao obtido usando PtSn/C (50:50), indicando uma maior tolerância aos intermediários adsorvidos de acordo com o mecanismo bifuncional. Assim, como observado pelos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria o uso de PtSn/C-ATO também aumentou o desempenho de célula.

A FIG. 39 mostra os espectros FTIR coletados durante a oxidação eletroquímica do etanol para (A) PtSn/C (50:50), (B) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), (C) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) e (D) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50) em função do potencial em 0,1 M HClO₄. As principais bandas para oxidação do etanol foram observados nos espectros FTIR em 2344, 1282 e 933 cm⁻¹, que são característicos da presença de CO₂, ácido acético e acetaldeído respectivamente.

Em tais espectros também foi possível observar outras bandas importantes como em 1715 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonila, em 1635 cm⁻¹ a água e em 1110 cm⁻¹ ao grupo perclorato[32]. No entanto para se fazer uma melhor comparação entre os resultados obtidos para cada eletrocatalisador são utilizadas as bandas de referências do acetaldeído (933 cm⁻¹), ácido acético (1282 cm⁻¹) e CO₂ (2343 cm⁻¹) e posteriormente estas são deconvoluidas por funções Lorentzianas e por fim os resultados são normalizados dividindo-se as intensidades de banda de todos os potenciais pela intensidade de banda obtida com maior intensidade para cada eletrocatalisador conforme pode ser observado na FIG.40.

A FIG. 40 mostra a intensidade integrada das bandas de Acetaldeído, Ácido acético e CO_2 em função do potencial para os eletrocatalisadores (A) PtSn/C (50:50), (B) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), (C) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) and (D) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50).

Em todos os eletrocatalisadores o acetaldeído é o primeiro produto a aparecer em aproximadamente entre 0,3-0,4 V, e entre 0,5 e 0,6V foi possível verificar sinais de ácido acético e CO_2 . A banda de acetaldeído com início de potencial menor do que os outros componentes também foi verificado em outros estudos, com diferentes eletrocatalisadores e isso pode indicar que para oxidar o etanol a acetaldeído é requerido um nível de energia mais baixo do que para a formação de ácido acético e CO_2 . Entretanto, mesmo sendo formado em potencial menor, não indica que os outros produtos sejam formados apenas a partir dele. Giz e Camara [35] relataram que para oxidar o etanol em Pt (111) que o ácido acético pode ser produzido por vias paralelas.

Quando observada a formação de ácido acético (FIG. 40B), é possível verificar dois pontos interessantes :

Todo material que contém ATO tem o seu início de potencial próximo a 0,4 V, ou seja , 0,1 V abaixo do potencial do eletrocatalisador PtSn/C. O comportamento dos materiais suportados em C-ATO para geração de ácido acético foram bastante similares entre os três eletrocatalisadores e distinto do visto para PtSn/C. Estes pontos indicam que os materiais que contém C-ATO vinculado ao suporte são mais propícios a produção de ácido acético do que o catalisador PtSn/C. O ATO pode ativar a água em potenciais menos positivos, fornecendo espécies oxigenadas para oxidação direta do acetaldeído para ácido acético como relatado por Oliveira Neto,A. e Colaboradores [31] para PtSn/C-CeO₂.

Na FIG. 40C é possível observar que no eletrocatalisador PtSn/C a formação de CO_2 é pobre até 0,9 V, porém na transição de 0,9 V a 1,0 V a intensidade da banda aumenta em cerca de 230%, ao passo que os materiais suportados em C-ATO a produção de CO_2 é progressiva com o potencial a cada medida, o que indica que o suporte influencia nos caminhos da reação.

FIGURA 40 – Intensidade integrada das bandas de CO₂, ácido acético e acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores: (A) PtSn/C (50:50), (B) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10), (C) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) e (D) PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50).

Para avaliar uma relação comparativa entre os eletrocatalisadores estudados, o valor absoluto integrado das bandas de intensidade para o acetaldeído / ácido acético (FIG.41A) e CO_2 /ácido acético foram examinados em função do potencial do eletrodo (FIG. 41B).

Na FIG. 41 para todos os eletrocatalisadores $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, o ácido acético é o principal produto no intervalo de potencial estudado como indicado pela relação entre as intensidades de bandas integrado, enquanto que para o eletrocatalisador PtSn/C o acetaldeído é o produto principal. Estes resultados indicam que a adição de $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) a PtSn parece favorecer uma oxidação mais completa da molécula de etanol, onde $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (ATO) fornece espécies que contém oxigênio para produzir ácido acético.

FIGURA 41 - Intensidade integrada das bandas para os diferentes produtos da EOR nos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (90:10), $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (70:30) e $\text{PtSn/C-Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$ (50:50) em solução $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ como uma função do potencial pela relação de intensidade de bandas em (A) acetaldeído/ácido acético e (B) CO_2 /ácido acético.

As relações de bandas entre CO_2 e ácido acético obtidas a 25°C são vistos na FIG. 41b para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂. O eletrocatalisador PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (70:30) mostrou uma taxa mais elevada de CO_2 /ácido acético em comparação com outros eletrocatalisadores preparados, indicando uma oxidação preferencial de etanol para CO_2 , enquanto PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (90:10) e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ (50:50) mostrou uma relação menor de CO_2 /ácido acético, indicando que o etanol é convertido principalmente em ácido acético (de preferência por um caminho de 4 elétrons) [9].

6. CONCLUSÕES

O método da redução por álcool mostrou ser um método eficaz para a produção em uma única etapa de eletrocatalisadores PtSnSb/C para a oxidação eletroquímica do etanol. Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnSb/C mostraram a presença da estrutura cúbica de faces centradas da Pt e também a presença de fases de SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram uma boa distribuição das nanopartículas sobre o suporte de carbono para os eletrocatalisadores de PtSn/C, PtSb/C e PtSnSb/C.

Os estudos eletroquímicos mostraram que o eletrocatalisador PtSnSb/C (50:45:05) foi mais ativo que os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSb/C (50:50) para oxidação do etanol à temperatura ambiente, enquanto que os testes em DEFC a 100°C também confirmam estes resultados.

O aumento do desempenho dos eletrocatalisadores PtSnSb/C pode ser atribuído ao efeito dos óxidos de estanho e antimônio adjacente a sítios de Pt, que podem favorecer a oxidação de intermediários adsorvidos sobre os sítios ativos de platina. A presença de óxido de antimônio melhora também a condutividade elétrica dos óxidos de estanho.

Os difratogramas dos eletrocatalisadores PtSn/C-ATO mostrou quatro picos associados a estrutura de face cúbica centrada(fcc) da platina e vários outros picos associados SnO_2 e $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{SnO}_2$ (ATO) utilizados como suportes. A Microscopia eletrônica de transmissão para todos os eletrocatalisadores mostrou que as partículas de metais foram homogeneamente distribuídas ao longo do suporte com tamanho médio de partículas de 3,0 nm.

Os estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO preparados pelo processo de redução por álcool exibiu maior desempenho para oxidação de etanol em comparação com PtSn/C. O maior desempenho pode ser associado a uma maior tolerância ao intermediário adsorvido.

Os experimentos em 100°C em células a combustível unitárias de etanol direto mostraram que a densidade de potência para o eletrocatalisador PtSn/C-ATO (90:10) foi quase 100% superior ao eletrocatalisador PtSn/C (50:50) indicando uma tolerância maior para intermediário adsorvido em estudos eletroquímicos

O eletrocatalisador Pt/ATO-C foi mais ativo para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/ATO e Pt/SnO₂-C. A presença das nanopartículas de Pt, ATO e carbono na proximidade parece ser essencial para uma boa atividade catalítica, no entanto, a razão pela qual Pt/C-ATO apresentar melhor desempenho deve estar associado a uma maior seletividade quanto a formação de ácido acético.

Estudos FTIR para a oxidação de etanol em PtSn/C e PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ mostrou que acetaldeído, ácido acético e CO₂ foram os principais produtos formados. Para PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ o ácido acético é o principal produto no intervalo de potencial estudado, enquanto que para o eletrocatalisador PtSn/C o acetaldeído é o principal produto, portanto estes resultados indicaram que PtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ leva a uma oxidação mais completa da molécula de etanol em relação à PtSn/C.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

7.1 ARTIGOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

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

2. Ayoub, J.M.S. ; Geraldles, A.N. ; Tusi, M.M ; Spinacé, E.V. ; OLIVEIRA NETO, A., Oliveira Neto-Almir ou Neto AO . Preparation of PtSnSb/C by an alcohol-reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). **Ionics** (Kiel), 2011.

3. R.S.Henrique, R.F.B. de Souza, J.C.M. Silva, J.M.S.Ayoub, R.M.Piasentin, M.Linardi, E.V.Spinacé, M.C.Santos, A.O.Neto. Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ Electrocatalysts by Borohydride Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. **Int.J.Electrochem. Sci.**,7 (2012) 2036-2046.

4. J.M.S. Ayoub, R.F.B. De Souza, J.C.M. Silva, R.M. Piasentin, E.V. Spinacé, M.C. Santos, A.O. Neto. Ethanol Electro-Oxidation on PtSn/ATO Electrocatalysts. **Int.J.Electrochem. Sci.**,7 (2012) 11351-11362.

7.2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NO BRASIL

1. Tusi, M.M ; Ayoub, J.M.S. ; Costa, T.C. ; SPINACE, Estevam Vitorio ; OLIVEIRA NETO, A. PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSnSb/C PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL. In: 19 Cbicemat, 2010, Campos de Jordão-São Paulo. Anais 19 Cbecimat, 2010.

2. OLIVEIRA NETO, Brandalise M ; DIAS, R. R. ; Ayoub, J.M.S. ; Silva, A.C ; Penteado, J.C ; LINARDI, M. ; SPINACE, Estevam Vitorio . Oxidação eletroquímica de etanol utilizando como catalisador Pt/SnO₂-C. In: 33ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2010.

3. AYOUB, JAMIL M.S.; CRISAFULLI, RUDY; SPINACE, ESTEVAM V.; OLIVEIRA NETO, ALMIR Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C-SbO_{sub}(5)SnO_{sub}(2)(50:50) pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol. In: XVIII Simposio Brasileiro de eletroquímica eletroanalítica, 18., 28 de agosto - 1 de setembro, 2011, Bento Gonçalves, RS. **Anais...**

7.3. TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO NO EXTERIOR

1. J.M.S.Ayoub, R.F.B. De Souza, J.C.M. Silva, R.S.Henrique, R.M.Piasentin, E.V.Spinacé, M.C. Santos, A.O. Neto. Preparation of Pt/C, Pt/C-Sb₂O₅.SnO₂, Pt/C-In₂O₃.SnO₂ electrocatalysts by the borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation. In: 63rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry,. 19-24 August, 2012, Prague, Czech Republic

8. TRABALHOS FUTUROS

Como há poucos relatos de trabalhos na literatura sobre o uso de célula a combustível alcalina alimentada diretamente por álcool, propõe-se testar os melhores eletrocatalisadores obtidos em uma célula unitária alcalina utilizando outras membranas aniônicas e assim determinar os parâmetros de operação, como temperatura de operação, fluxo de gás, além de otimizar os processos de preparação do MEA (prensagem, carga de ionômero e camada difusora). Como também, realizar testes de longa duração em célula alcalina unitária alimentada diretamente por álcool, a fim de verificar sua estabilidade atividade em condições onde são considerados longos tempo de operação.

Preparar eletrocatalisadores quaternários, com intuito de aumentar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores para oxidação de alcoóis.

Utilizar outros iônmeros visando melhorar a condutividade aniônica e a resistência do eletrodo de difusão gasosa.

Realizar uma caracterização superficial detalhada utilizando técnicas de análise superficial, como a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Preparar os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO utilizando o método da redução por borohidreto, uma vez que por meio deste método existe a possibilidade de formação de ligas PtSnSb.

Realizar ensaios de Cromatografia gasosa (GC) na saída dos gases da DEFC para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de FTIR *in situ*.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WENDT, H., GOTZ, M., and LINARDI, M. Fuel cell technology. **Quimica Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000
2. GONZALEZ, E.R. Electrocatalysis and environmental pollution. **Quimica Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000
3. L. CARRETE, K.A.F., U. STIMMING **Fuel Cells**, v. 5, n., 2001
4. STEELE, B.C.H. and HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001
5. L. SHLAPBACH, A.Z. **Nature**, v. 414, n., p. 353, 2001
6. RADMILOVIC, V., GASTEIGER, H.A., and ROSS, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995
7. A. OLIVEIRA NETO, M.L., D.M. DOS ANJOS, G. TREMILIOSI-FILHO, E.V. SPINACÉ **J. Appl Electrochem**, v. 39, n., p. 1153-1156, 2009
8. WENDT, H., LINARDI, M., and ARICO, E.M. Low power fuel cells for stationary applications. **Quimica Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002
9. KIRKLAND, A.I.H., J.L. , *Nanocharacterization*. 1st edition ed. 2007, Cambridge : RSC.
10. CORPORATION, E.G.T.S.I.S.A.I., *Fuel Cell Handbook*. . 6 ed. ed. 2002.
11. ARENZ, M., STAMENKOVIC, V., BLIZANAC, B.B., MAYRHOFER, K.J., MARKOVIC, N.M., and ROSS, P.N. Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures.: Part II: The structure–activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 402-410, 2005
12. ROTH, C., PAPWORTH, A.J., HUSSAIN, I., NICHOLS, R.J., and SCHIFFRIN, D.J. A Pt/Ru nanoparticulate system to study the

- bifunctional mechanism of electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, n. 1, p. 79-85, 2005
13. URBAN, P.M., FUNKE, A., MÜLLER, J.T., HIMMEN, M., and DOCTER, A. Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 459-470, 2001
 14. GÖTZ, M. and WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998
 15. LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., and LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002
 16. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002
 17. VIGIER, F., COUTANCEAU, C., PERRARD, A., BELGSIR, E.M., and LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 4, p. 439-446, 2004
 18. SOUZA, J.P.I., BOTELHO RABELO, F.J., DE MORAES, I.R., and NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, n. 1–2, p. 17-20, 1997
 19. ALAYOGLU, S., NILEKAR, A.U., MAVRIKAKIS, M., and EICHHORN, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Materials**, v. 7, n. 4, p. 333-338, 2008
 20. ANTOLINI, E., COLMATI, F., and GONZALEZ, E.R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 3, p. 398-404, 2007

21. ANTOLINI, E., COLMATI, F., and GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 555-561, 2009
22. ANTOLINI, E. and GONZALEZ, E.R. The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p. 1-14, 2010
23. AYOUB, J.M.S.;GERALDES, A.N., TUSI,M.M.;SPINACÉ,E.V.;OLIVEIRA NETO,A.; **Ionics**, v. 17, n., p. 559-564, 2011
24. BAI, Y., WU, J., XI, J., WANG, J., ZHU, W., CHEN, L., and QIU, X. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-ZrO₂/C catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 11, p. 1087-1090, 2005
25. BERGAMASKI, K., GONZALEZ, E.R., and NART, F.C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4396-4406, 2008
26. CAMARA, G.A., DE LIMA, R.B., and IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004
27. CAMARA, G.A., DE LIMA, R.B., and IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005
28. CAMARA, G.A., GOMES, J.F., BERGAMASKI, K., TEIXEIRA-NETO, E., and NART, F.C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 2, p. 171-178, 2008

29. COLMATI, F., ANTOLINI, E., and GONZALEZ, E.R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 28, p. 5496-5503, 2005
30. COLMATI, F., ANTOLINI, E., and GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007
31. DE SOUZA, R.F.B., FLAUSINO, A.E.A., RASCIO, D.C., OLIVEIRA, R.T.S., NETO, E.T., CALEGARO, M.L., and SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 516-523, 2009
32. DE SOUZA, R.F.B., NETO, É., CALEGARO, M., SANTOS, E., MARTINHO, H., and DOS SANTOS, M. Ethanol Electro-oxidation on Pt/C Electrocatalysts: An "In Situ" Raman Spectroelectrochemical Study. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 1, p. 28-34, 2011
33. ESTEVAM V. SPINACÉ*, A.O.N., EGBERTO G. FRANCO E MARCELO LINARDI Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, No. 4, n., p. 648-654, 2004
34. GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., ROJAS, S., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., BARANTON, S., and LÉGER, J.M. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 520-528, 2011
35. GIZ, M.J. and CAMARA, G.A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 117-122, 2009
36. GUO, J.W., ZHAO, T.S., PRABHURAM, J., CHEN, R., and WONG, C.W. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 345-354, 2006

37. HENRIQUE, R.S., DE SOUZA, R.F.B., SILVA, J.C.M., AYOUB, J.M.S., PIASENTIN, R.M., LINARDI, M., SPINACÉ, E.V., SANTOS, M.C., and NETO, A.O. Preparation of Pt/C-In $2\text{O}_3\text{SnO}_2$ electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2036-2046, 2012
38. KOWAL, A., LI, M., SHAO, M., SASAKI, K., VUKMIROVIC, M.B., ZHANG, J., MARINKOVIC, N.S., LIU, P., FRENKEL, A.I., and ADZIC, R.R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009
39. LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, E.M., COUTANCEAU, C., and LEGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n., p. 3901-3908, 2004
40. LEE, K.-S., PARK, I.-S., CHO, Y.-H., JUNG, D.-S., JUNG, N., PARK, H.-Y., and 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, n. 1, p. 143-152, 2008
41. LEE, M.H. and DO, J.S. Kinetics of oxygen reduction reaction on Corich core-Pt-rich shell/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 353-358, 2009
42. LÉGER, J.M., ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C., HAHN, F., and LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005
43. LI, M., KOWAL, A., SASAKI, K., MARINKOVIC, N., SU, D., KORACH, E., LIU, P., and ADZIC, R.R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331-4338, 2010
44. LIMA, F.H.B. and GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008

45. LINARDI, M., *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustivel*. 2010: Editora Artliber.
46. MARKOVIC, N.M., GASTEIGER, H.A., ROSS, P.N., JIANG, X., VILLEGAS, I., and WEAVER, M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 91-98, 1995
47. NETO, A.O., FARIAS, L.A., DIAS, R.R., BRANDALISE, M., LINARDI, M., and SPINACÉ, E.V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 9, p. 1315-1317, 2008
48. NETO, A.O., LINARDI, M., DOS ANJOS, D.M., TREMILIOSI, G., and SPINACE, E.V. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 7, p. 1153-1156, 2009
49. NITANI, H., NAKAGAWA, T., DAIMON, H., KUROBE, Y., ONO, T., HONDA, Y., KOIZUMI, A., SEINO, S., and YAMAMOTO, T.A. Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu bimetallic nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 2, p. 194-201, 2007
50. OLIVEIRA NETO, A., BRANDALISE, M., DIAS, R.R., AYOUB, J.M.S., SILVA, A.C., PENTEADO, J.C., LINARDI, M., and SPINACÉ, E.V. The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9177-9181, 2010
51. PACHECO SANTOS, V., DEL COLLE, V., DE LIMA, R.B., and TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 7, p. 2376-2385, 2007
52. PARK, I.-S., LEE, K.-S., CHO, Y.-H., PARK, H.-Y., and SUNG, Y.-E. Methanol electro-oxidation on carbon-supported and Pt-modified Au nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 132, n. 1-4, p. 127-131, 2008

53. PARRONDO, J., MIJANGOS, F., and RAMBABU, B. Platinum/tin oxide/carbon cathode catalyst for high temperature PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 3977-3983, 2010
54. PIASENTIN, R.M.S., E.V.;TUSI,M.M.;OLIVEIRA NETO,A. **Int. J. Eletrochem. Sci.**, v. 6, n., p. 2255-2263, 2011
55. PURGATO, F.L.S., OLIVI, P., LÉGER, J.M., DE ANDRADE, A.R., TREMILIOSI-FILHO, G., GONZALEZ, E.R., LAMY, C., and KOKOH, K.B. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 628, n. 1–2, p. 81-89, 2009
56. PURGATO, F.L.S., PRONIER, S., OLIVI, P., DE ANDRADE, A.R., LÉGER, J.M., TREMILIOSI-FILHO, G., and KOKOH, K.B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90°C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 198, n. 0, p. 95-99, 2012
57. QIAN, Q.-Y., YANG, C., ZHOU, Y.-G., YANG, S., and XIA, X.-H. Efficient C–C bond cleavage in ethanol electrooxidation on porous Pt catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 1, p. 57-63, 2011
58. RASKÓ, J., DÖMÖK, M., BAÁN, K., and ERDŐHELYI, A. FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol–water with oxide-supported platinum catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, n. 0, p. 202-211, 2006
59. SCIBIOH, M.A., KIM, S.-K., CHO, E.A., LIM, T.-H., HONG, S.-A., and HA, H.Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 773-782, 2008
60. SIEBEN, J.M. and DUARTE, M.M.E. Nanostructured Pt and Pt–Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 5, p. 3313-3321, 2011

61. SILVA, J.C.M., DE SOUZA, R.F.B., PARREIRA, L.S., NETO, E.T., CALEGARO, M.L., and SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 265–271, 2010
62. SILVA, J.C.M., PARREIRA, L.S., DE SOUZA, R.F.B., CALEGARO, M.L., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and SANTOS, M.C. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the Ethanol Electro-Oxidation Reaction Pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. n. 0,
63. SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., FRANCO, E.G., LINARDI, M., GONZALEZ, E.R. **Quimica Nova**, v. 27, n., p. 648-654, 2004
64. SPINACE, E.V., NETO, A.O., and LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from (eta-C₂H₄)(Cl)Pt(Ru Cl)(2)Ru(Cl)(eta(3),eta(3)-C₁₀H₁₆). **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 426-431, 2003
65. SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, n. 2, p. 121-126, 2004
66. SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., VASCONCELOS, T.R.R., and LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17-23, 2004
67. SUFFREDINI, H.B., TRICOLI, V., VATISTAS, N., and AVACA, L.A. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO₂/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 124-128, 2006
68. TOKARZ, W., SIWEK, H., PIELA, P., and CZERWINSKI, A. Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 18, p. 5565-5573, 2007

69. VIGIER, F., COUTANCEAU, C., HAHN, F., BELGSIR, E.M., and 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, n. 1, p. 81-89, 2004
70. VILLULLAS, H.M., MATTOS-COSTA, F.I., NASCENTE, P.A.P., and BULHÕES, L.O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3909-3916, 2004
71. WANG, H., JUSYS, Z., and BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19413-19424, 2004
72. ZHOU, W.J., LI, W.Z., SONG, S.Q., ZHOU, Z.H., JIANG, L.H., SUN, G.Q., XIN, Q., POULIANITIS, K., KONTOU, S., and TSIAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 131, n. 1-2, p. 217-223, 2004
73. ZHOU, W.J., SONG, S.Q., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., and TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005
74. ZHOU, W.J., ZHOU, B., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SONG, S.Q., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., GOULA, M., and TSIAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p. 16-22, 2004
75. ZHU, M., SUN, G., LI, H., CAO, L., and XIN, Q. Effect of the Sn(II)/Sn(IV) Redox Couple on the Activity of PtSn/C for Ethanol Electro-oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 29, n. 8, p. 765-770, 2008

76. ZHU, M., SUN, G., and XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, 2009
77. ZOLADEK, S., RUTKOWSKA, I.A., and KULESZA, P.J. Enhancement of activity of platinum towards oxidation of ethanol by supporting on titanium dioxide containing phosphomolybdate-modified gold nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 19, p. 8205-8210, 2011
78. LIU, Z., HONG, L., and TAY, S.W. Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO₂ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, n. 2-3, p. 222-228, 2007
79. PARK, S. and POPOV, B.N. Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 436-440, 2011
80. RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D.M., KOKOH, K.B., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.M., OLIVI, P., DE ANDRADE, A.R., and TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007
81. ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C., LAMY, C., and LÉGER, J.M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18-24, 2006
82. SONG, S.Q., ZHOU, W.J., ZHOU, Z.H., JIANG, L.H., SUN, G.Q., XIN, Q., LEONTIDIS, V., KONTOU, S., and TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005
83. STAMBOULI, A.B. and TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p. 433-455, 2002

84. SUN, S.-G. and LIN, Y. In situ FTIR spectroscopic investigations of reaction mechanism of isopropanol oxidation on platinum single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5, p. 693-700, 1996
85. TAMIZHMANI, G., DODELET, J.P., and GUAY, D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 18-23, 1996
86. TREMILIOSI-FILHO, G., GONZALEZ, E.R., MOTHEO, A.J., BELGSIR, E.M., LÉGER, J.M., and LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31-39, 1998
87. WANG, H., JUSYS, Z., and BEHM, R.J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 351-359, 2006
88. WANG, J., XI, J., BAI, Y., SHEN, Y., SUN, J., CHEN, L., ZHU, W., and QIU, X. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 555-560, 2007
89. WU, G., SWAIDAN, R., and CUI, G. Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 180-188, 2007
90. ZHOU, W., WANG, C., XU, J., DU, Y., and YANG, P. Enhanced electrocatalytic performance for isopropanol oxidation on Pd-Au nanoparticles dispersed on poly(p-phenylene) prepared from biphenyl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2-3, p. 390-395, 2010
91. ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUN, G., TSIKAKARAS, P., and XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, 2003

92. GUPTA, S.S., SINGH, S., and DATTA, J. Promoting role of unalloyed Sn in PtSn binary catalysts for ethanol electro-oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, p. 223-228, 2009
93. HIGUCHI, E., MIYATA, K., TAKASE, T., and INOUE, H. Ethanol oxidation reaction activity of highly dispersed Pt/SnO₂ double nanoparticles on carbon black. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 1730-1737, 2011
94. LING, J. and SAVADOGO, O. Comparison of Methanol Crossover among Four Types of Nafion Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 10, p. A1604-A1610, 2004
95. LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H., and WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006
96. JEON, M.K., LEE, K.R., DAIMON, H., NAKAHARA, A., and WOO, S.I. Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M = Fe, Co, and Ni) catalysts for methanol electro-oxidation. **Catalysis Today**, v. 132, n. 1-4, p. 123-126, 2008
97. Disponível em <http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?=Etanol>. Visto em 06/02/2013
98. LAMY, C., BELGSIR, E.M., and LEGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n., p. 799-809, 2001
99. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007
100. CAMARA, G.A. and IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005
101. MORIMOTO, Y. and YEAGER, E.B. CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 441, n. 1-2, p. 77-81, 1998

102. DE SOUZA, R.F.B., TUSI, M.M., BRANDALISE, M., DIAS, R.R., LINARDI, M., SPINACE, E.V., DOS SANTOS, M.C., and NETO, A.O. Preparation of PtSn/C-Rh and PtSn/C-CeO₂ for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 6, p. 895-902, 2010
103. CHU, D.W., J.; WANG, S.; ZHA, L.; HE, J.; HOU, Y.; YAN, Y.; LIN, H.; TIAN, Z. High activity of Pd-In₂O₃/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. . **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 955-958, 2009
104. ZHANG, J.G., L. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles. **Inorganic Chem. Communication**, v. 7, n. 1, p. 91-93, 2004
105. WU, F.D.W., M.; WANG, Y. Antimony-doped tin oxide nanotubes for high capacity lithium storage. **Electrochem. Commun.**, v. 13, n. 5, p. 433-436, 2011
106. SMITHA, B.S., S.; KHAN, A.A. Stations - solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1-2, p. 10-26, 2005
107. DEIVARAJ, T.C. and 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. 1–2, p. 43-49, 2005
108. HYUN, M.S., KIM, S.K., LEE, B., PECK, D., SHUL, Y., and JUNG, D. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, n. 1-4, p. 138-145, 2008
109. SPINACÉ, E.V., DO VALE, L.A.I., DIAS, R.R., NETO, A.O., and LINARDI, M., *PtSn/C electrocatalysts prepared by different methods for direct ethanol fuel cell*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M. Gaigneaux, M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M.eRuiz, P., Editors. 2006, Elsevier. p. 617-624.

110. GUO, D.-J. Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum–antimony tin oxide nanoparticle catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 679-682, 2011
111. OLIVEIRA NETO, A., **Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial.**, 2001, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.