INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia estadual associada à USP e gerenciada pela CNEN

**ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL UTILIZANDO
ELETROCATALISADORES PtPd/C+ATO E PtPdSn/C+ATO PREPARADOS VIA
REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO**

RICARDO MARCELO PIASENTIN

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

SÃO PAULO

2013

Para minha mãe, Meire,

por ter abdicado de tantas coisas em sua vida para que eu pudesse estudar e realizar meus sonhos.

Ninguém poderia ter me orientado tão bem para defender todas as “teses da vida” como minha mãe o fez.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, especialmente, ao Dr. Almir Oliveira Neto por toda a sua atenção, paciência, amizade e inestimável ajuda na orientação deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo Linardi, ex-gerente do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio por, primeiramente, ter me aceito como funcionário e, depois, por ter permitido que esse trabalho de doutorado fosse realizado.

À Dra. Michele Brandalise e ao Dr. Marcelo Marques Tusi pela amizade, ajuda e ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Dionísio Fortunato da Silva pela grande ajuda, paciência, boa vontade e ensinamentos transmitidos durante os primeiros testes em célula a combustível.

Ao Dr. Rodrigo de Souza e ao MSc. Julio Cesar M. da Silva por terem realizado os testes de ATR-FTIR e feito os tratamentos dos respectivos dados obtidos, além dos ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Jamil M. S. Ayoub pela amizade e ajuda, principalmente no tratamento dos dados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao mestrando Rodolfo M. Antoniassi pelo auxílio na execução dos testes em célula a combustível.

Aos colegas Dr. José Carlos Penteado, Dra. Rosely dos Reis Orsini e MSc. Ricardo R. Dias pelos comentários, ensinamentos, ajuda e amizade.

A todos os demais colegas e amigos que de alguma forma contribuíram para a minha formação profissional e realização deste trabalho.

À minha tia Laura, a “Béi”, por sempre ter me ajudado e se preocupado tanto comigo.

À minha irmã Tânia, pela ajuda.

A todos vocês os meu mais sinceros agradecimentos.

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez”.

(Jean Cocteau/Mark Twain)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Célula a combustível.....	5
2.1.1. Uma breve história das células a combustível do tipo PEM.....	5
2.1.1.1. <i>A invenção da célula a combustível em 1839.....</i>	<i>5</i>
2.1.1.2. <i>Desenvolvimento da célula a combustível PEM nos anos 1960.....</i>	<i>6</i>
2.1.1.3. <i>O Programa espacial Gemini – 1950-1960.....</i>	<i>6</i>
2.1.1.4. <i>O “novo progresso” da Ballard – 1980-2000.....</i>	<i>6</i>
2.2. Tipos de Células a Combustível.....	6
2.2.1. Células a combustível alcalinas (AFC – <i>Alkaline Fuel Cells</i>).....	7
2.2.2. Células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC – <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>).....	10
2.2.3. Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC – <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>).....	12
2.2.4. Células a combustível de carbonato fundido (MCFC – <i>Molten Carbonate Fuel Cells</i>).....	12
2.2.5. Células a combustível de óxidos sólidos (SOFC – <i>Solid Oxide Fuel Cells</i>).....	13
2.3. Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC – <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>).....	13
2.4. O entendimento do conceito de sítios ativos para os catalisadores eletroquímicos usados na oxidação de alcoóis e outros compostos orgânicos.....	18
2.5. Catalisadores para a oxidação de etanol em meio ácido.....	21
2.6. Catalisadores para a oxidação de etanol em meio alcalino.....	36
2.7. Métodos de preparação de catalisadores.....	38
2.7.1. Síntese de catalisadores pelo método eletroquímico.....	38
2.7.2. Síntese de catalisadores por métodos químicos.....	40
2.7.2.1. Método de impregnação-redução.....	40
2.7.2.2. Método de redução por borohidreto de sódio.....	41

2.7.2.3. Método do ácido fórmico.....	44
2.7.2.4. Método da Redução por álcool.....	45
2.7.2.5. Método da deposição espontânea.....	46
2.7.2.6. Rotas coloidais.....	47
2.7.2.7. Método de Bönnemann.....	48
2.7.2.8. Método da decomposição de precursores moleculares.....	50
2.7.2.9. Método Pechini.....	51
2.7.2.10. Método de Sol-Gel.....	51
2.8. Suporte.....	54
3. OBJETIVOS.....	56
4. EXPERIMENTAL.....	57
4.1. Materiais.....	57
4.1.1. Reagentes.....	57
4.1.2. Célula eletroquímica e eletrodos.....	57
4.1.3. Célula unitária.....	59
4.2. Métodos.....	61
4.2.1. Preparação dos catalisadores eletroquímicos.....	61
4.2.2. Preparação do eletrodo de trabalho pela técnica de camada fina porosa.....	64
4.2.3. Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e testes em célula a combustível.....	64
4.3. Caracterização dos catalisadores eletroquímicos.....	65
4.3.1. Técnicas físico-químicas.....	65
4.3.1.1. XRD (Difração de raios X, ou “X-ray diffraction”).....	65
4.3.1.2. TEM (Microscopia eletrônica de transmissão, ou “Transmission electron microscopy”).....	68
4.3.2. Técnicas eletroquímicas.....	69
4.3.2.1. Voltametria cíclica.....	69

4.3.2.2. Cronoamperometria.....	73
4.3.3. Técnicas espectroeletroquímicas.....	74
4.3.3.1. <i>In situ FTIR</i> (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier <i>in situ</i> , ou “ <i>In situ Fourier transform infrared spectroscopy</i> ”).....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1. Catalisadores de Pt, Pd e catalisadores binários suportados em carbono e ATO.....	76
5.2. Estudo da otimização da porcentagem de ATO no suporte dos catalisadores PtPd(80:20)/C+ATO.....	85
5.3. Catalisadores de Pt, Pd, binários e terciários suportados em carbono e ATO.....	91
5.4. Testes em célula a combustível unitária de etanol direto.....	97
5.5. Medições espectroeletroquímicas para os catalisadores de Pt/C, Pt/C+ATO, PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO.....	99
5.6. Catalisadores de Pt, Pd, binários e terciários para estudo em meio alcalino.....	106
6. CONCLUSÕES.....	113
7. TRABALHOS PUBLICADOS.....	115
8. TRABALHOS FUTUROS.....	116
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema representativo de uma célula a combustível alcalina.....	8
FIGURA 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC).....	15
FIGURA 3. Esquema das possíveis reações, principal e paralelas, durante a oxidação do etanol.....	16
FIGURA 4. Curva de Volcano na forma de densidade de corrente de troca (J_0) de hidrogênio como uma função da entalpia de adsorção de hidrogênio sobre vários catalisadores.....	22
FIGURA 5. Esquema do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	29
FIGURA 6. Modelo de um eletrodo de trabalho de grafite pirolítico acoplado a um suporte de teflon utilizado para os testes eletroquímicos.....	58
FIGURA 7. Esquema representativo dos componentes de uma célula unitária utilizada na obtenção das curvas de polarização.....	60
FIGURA 8. Fluxograma do método de preparação de catalisadores eletroquímicos via redução por borohidreto de sódio.....	63
FIGURA 9. Voltamograma cíclico da platina policristalina em ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹	71
FIGURA 10. Esquema de célula espectroeletroquímica para os experimentos de ATR-FTIRS <i>in situ</i>	75
FIGURA 11. Difractogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados Pt/C+ATO, Pd/C+ATO, PtPd(70:30)/C+ATO, PtPd(80:20)/C+ATO e PtPd(90:10)/C+ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de 2 θ , variando de 20° a 90°, a uma velocidade de varredura de 2° min ⁻¹	76
FIGURA 12. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Pt/C e Pt/C + 15%ATO.....	78
FIGURA 13. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Pd/C e Pd/C + 15%ATO.....	79

FIGURA 14. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores binários PtPd (70:30)/C + 15%ATO e PtPd (80:20)/C +15%ATO.....80

FIGURA 15. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(70:30)/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPd(90:10)/C+15%ATO, na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}81

FIGURA 16. Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd/C+15%ATO preparados em diferentes composições atômicas na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} 82

FIGURA 17. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 mol L^{-1} , em 500 mV, durante 30 minutos, para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(70:30)/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPd(90:10)/C+15%ATO.....84

FIGURA 18. Difrátogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, os quais foram preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de variando de 20° a 90° , a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1}86

FIGURA 19. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}87

FIGURA 20. Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} 88

FIGURA 21. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 mol L^{-1} , em 0,5V, durante 3600 s, para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 100%.....90

FIGURA 22. Difrátogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de variando de 20° a 90°, a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1}92

FIGURA 23. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores terciários PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO.....93

FIGURA 24. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO, na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}94

FIGURA 25. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}95

FIGURA 26. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em 500 mV , durante 3600 segundos, para os eletrocatalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.....96

FIGURA 27. Desempenho de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC) de 5 cm^2 . Curvas de polarização (densidade de corrente vs. potencial) e curvas de densidade de potência (densidade de corrente vs. densidade de potência) obtidas a partir dos catalisadores eletroquímicos de Pt/C, Pt/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, usados como anodo (carga dos eletrodos de $1 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$) e Pt/C E-TEK, usado como catodo (carga do eletrodo de $1 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$ e 20% em massa de Pt sobre o carbono). Eletrólito: Membrana Nafion® 117. Anodo alimentado com solução de etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Fluxo: 2 mL min^{-1}) e catodo alimentado com 2 bar de oxigênio puro. Temperatura (Célula) = $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e Temperatura (H_2 , O_2) = $85 \text{ }^\circ\text{C}$98

FIGURA 28. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potências de $0,2$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol mol L^{-1} , e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os catalisadores de Pt/C e Pt/C+15%ATO. Os “*backgrounds*” foram coletados em $0,05 \text{ V}$ vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}101

FIGURA 29. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potências de $0,2$ a $1,0 \text{ V}$ vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol mol L^{-1} , e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para o catalisador de PtPd(80:20)/C+15%ATO. Os “*backgrounds*” foram coletados em $0,05 \text{ V}$ vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}103

FIGURA 30. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potências de 0,2 a 1,0 V *vs.* ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol mol L^{-1} , e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os catalisadores de PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V *vs.* ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}105

FIGURA 31. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO obtidos na presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}107

FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1}108

FIGURA 33. Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em -0,400 V *vs.* Ag/AgCl, durante 30 minutos, para os catalisadores de Pt/C, Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.....110

FIGURA 34. Valores de corrente obtidos em 0,5 V *vs.* ERH, ou em -0,400 V *vs.* Ag/AgCl, após 30 minutos de operação para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, ou PdPt(80:20)/C+15%ATO, e PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO, ou PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, em meio ácido ou meio alcalino, respectivamente.....112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAEMFC - *Anion Exchange Membrane Fuel Cell* ou “Célula a combustível de membrana trocadora de ânions alcalina”

AEM - *Anion Exchange Membrane* ou “Membrana de troca de ânions”

AFC - *Alkaline Fuel Cell* ou “Célula a combustível alcalina”

ATO - *Antimony-doped tin oxide* ou “óxido de estanho dopado com antimônio”

ATR - *Attenuated Total Reflection Spectroscopy* ou “Refletância total atenuada”

DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell* ou “Célula a combustível de álcool direto”

DEFC - *Direct Ethanol Fuel Cell* ou “Célula a combustível de etanol direto”

DEMS - *Differential Electrochemical Mass Spectrometry* ou “Espectrometria de massa eletroquímica diferencial”

ERH - Eletrodo de referência de hidrogênio

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou “Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier”

MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cells* ou “Células a combustível de carbonato fundido”

MEA - *Membrane Electrodes Assembly* ou “Conjunto eletrodo-membrana-eletrodo”

PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cells* ou “Células a combustível de ácido fosfórico”

PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* ou “Célula a combustível de membrana Trocadora de Prótons”

ROE - Reação de oxidação do etanol

SOFC - *Solid Oxide Fuel Cells* ou “Células a combustível de óxidos sólidos”

TEM - *Transmission electron microscopy* ou “Microscopia eletrônica de transmissão”)

VC – Voltametria cíclica

XRD - *X-ray diffraction* ou “Difração de raios X”

ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL UTILIZANDO ELETROCATALISADORES PtPd/C+ATO E PtPdSn/C+ATO PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO

Ricardo Marcelo Piasentin

Resumo

Em uma primeira etapa, os catalisadores eletroquímicos de Pt/C, Pt/C+ATO, Pd/C, Pd/C+ATO, PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO, onde foram usadas diferentes razões molares de Pt e Pd, e de Pt, Pd e Sn, respectivamente, foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio para serem testados na oxidação do etanol. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados como fontes de metais, que corresponderam a 20% em massa do catalisador. A mistura física de 85% de carbono Vulcan XC72 e 15% de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) foi utilizada como suporte. Os catalisadores foram caracterizados por meio da difração de raios X, microscopia de transmissão, voltametria cíclica, cronoamperometria, teste em célula unitária de etanol direto e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (ATR-FTIR). Os difratogramas de raios X de Pt/C e Pd/C mostraram quatro picos associados com a estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e do paládio, respectivamente. Já para os catalisadores de Pt, Pd, PtPd e PtPdSn, suportados em carbono e ATO puderam ser visualizados, além dos picos referentes à Pt e ao Pd, outros oito picos associados com a cassiterita e/ou com os óxidos de estanho dopado com antimônio (ATO). A microscopia de transmissão mostrou que todos os catalisadores apresentam suas partículas metálicas homogêneas distribuídas no suporte e seus tamanhos variaram de 2 a 6 nm. Os estudos eletroquímicos de voltametria e cronoamperometria em meio de H_2SO_4 indicaram que os catalisadores terciários de PtPdSn(80:10:10)/C+ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+ATO, e o binário de PtPd(80:20)/C+ATO apresentaram, nesta ordem, as maiores densidades de corrente para a oxidação eletroquímica do etanol, em relação a Pt/C, no intervalo de potenciais de interesse de 0,05 a 0,9 V vs. ERH. Os experimentos em uma célula a combustível de etanol direto à 100°C mostraram desempenhos de densidade de potência semelhantes para os dois catalisadores terciários e, aproximadamente 6 vezes mais altos que o obtido para Pt/C. Os espectros de FTIR obtidos durante a oxidação eletroquímica do etanol na presença de HClO_4 0,1 M mostrou as principais bandas em 2344, 1282 e 933 cm^{-1} , as quais estão associadas à presença de CO_2 , ácido acético e acetaldeído, respectivamente. Para os catalisadores de Pt/C, PtPd(80:20)/C+ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+ATO, o acetaldeído foi o principal produto no intervalo de potenciais estudado, conforme é indicado pelo gráfico das intensidades integradas de bandas; enquanto que para Pt/C+ATO e PtPdSn(80:10:10)/C+ATO, o ácido acético foi o principal produto. Em uma segunda etapa, os catalisadores de PdPt(80:20)/C+ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+ATO foram preparados para serem testados eletroquimicamente, por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria, em meio alcalino. Os resultados obtidos indicaram que novamente os catalisadores terciários apresentaram as maiores atividades catalíticas no intervalo de -0,850 V a -0,450 V vs. Ag/AgCl. Isso confirmou que o Pd é um excelente catalisador para oxidação do etanol em meio alcalino, pois o valor de corrente em meio alcalino foi cerca de sessenta vezes maior que o valor obtido em meio ácido. Esses resultados sugerem excelentes perspectivas para o uso de catalisadores de Pd para a oxidação de etanol em células alcalinas.

Study on ethanol electro-oxidation using PtPd/C+ATO and PtPdSn/C+ATO catalysts prepared by the reduction by sodium borohydride method

Ricardo Marcelo Piasentin

Abstract

Firstly, Pt/C, Pt/C+ATO, Pd/C, Pd/C+ATO, PtPd/C+ATO and PtPdSn/C+ATO electrocatalysts were prepared by the reduction by sodium borohydride method. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were used as metal source and a physical mixture of 85% Vulcan Carbon XC72 and 15% $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$, so-called ATO, as support. The catalysts were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) experiments, attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and tests in direct ethanol fuel cells for ethanol oxidation. XRD analysis of Pt/C and Pd/C showed four peaks associated with the face-centered cubic (fcc) structure of Pt and Pd, respectively. On the other hand, carbon plus ATO supported Pt and Pd based catalysts showed besides the presence of four fcc Pt and Pd reflections others eight peaks associated with antimony-doped tin oxides (ATO). TEM images and the corresponding metal particle size distribution histogram of the catalysts revealed the metallic particles are highly dispersed on the support and their average size ranges were from 2 to 6 nm. The electrochemical measurements characterized by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in N_2 saturated 0,5 M H_2SO_4 solutions at room temperatures showed the PtPdSn(80:10:10)/C+ATO and PtPdSn(90:5:5)/C+ATO tri-metalllic catalysts, and the PtPd(80:20)/C+ATO bi-metalllic catalyst presented, in that order, the highest peak current densities with 1 M ethanol, in comparision with Pt/C, in the potential region of 0.05 to 0.9 V vs. RHE. The experiments at 100°C on single direct ethanol fuel cells showed that the power density values for both tri-metalllic catalysts were very similar and at about 6 times higher than that value of Pt/C. The FTIR spectra collected during ethanol electro-oxidation in presence of 0.1 M HClO_4 showed the main bands at 2344, 1282 and 933 cm^{-1} , which are characteristic of the presence of CO_2 , acetic acid and acetaldehyde, respectively. For Pt/C, PtPd(80:20)/C+ATO and PtPdSn(90:5:5)/C+ATO electrocatalysts acetaldehyde was the main product in the potential region observed, as it is shown in the graph of integrated band intensity as a function of the electrode potential. In the case of Pt/C+ATO and PtPdSn(80:10:10)/C+ATO catalysts acetic acid was the main product. At second, PdPt(80:20)/C+ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+ATO were prepared to be tested by means of CV and CA in alkaline medium. The results obtained again indicated that the tri-metalllic catalysts showed the highest peak current densities in the potential region of -0,850 V to -0,450 V vs. Ag/AgCl. This confirms that Pd-based catalysts are an excellent option for ethanol oxidation in alkaline medium since the current values in alkaline medium were approximately sixty times higher than those ones obtained in acidic medium.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química das ligações de uma variedade de combustíveis diretamente em energia elétrica [1-7]. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para aplicação portátil, móvel e estacionária é a do tipo membrana polimérica (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* ou “Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons”). As células PEMFC utilizam uma membrana condutora de prótons como eletrólito e são constituídas por um ânodo, onde o combustível é oxidado, e por um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido. Para uma célula a combustível que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar apenas água, calor e corrente elétrica são observados como produtos da reação. Os elétrons gerados no anodo, pela reação de oxidação do combustível, deslocam-se para o catodo por meio de um circuito externo, onde realizam o trabalho elétrico [8-11].

O uso de hidrogênio, contudo, apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso diretamente como combustível [7, 12-15]. Assim, nos últimos anos, as células que utilizam alcoóis diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell* ou “célula a combustível de álcool direto”) vêm despertando bastante interesse, pois apresentam vantagens, tais como, a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [16].

Os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente com etanol são de extrema importância para o Brasil, já que este combustível é produzido em larga escala industrial no país, além de já haver uma ampla infraestrutura para sua distribuição e comercialização. O etanol também apresenta a vantagem de ter uma alta densidade energética e uma menor toxicidade em relação ao metanol, o qual é um dos combustíveis mais empregados nos estudos em células a combustível [17].

O principal problema na eletrocatalise, ou catálise eletroquímica, deste álcool está relacionado à complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono. A eficiência na quebra da ligação C—C na eletroxidação, ou oxidação eletroquímica, do etanol é a principal barreira para tornar este álcool um combustível viável para ser aplicado nos estudos em células a combustível. Até o presente momento essa eficiência é considerada relativamente baixa para os catalisadores eletroquímicos de platina. Por meio das técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR, “*Attenuated Total Reflection Spectroscopy*) e espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS, “*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*),

tem sido demonstrado que os principais produtos intermediários da reação de oxidação eletroquímica do etanol são acetaldeído e ácido acético [15, 18, 19].

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”) contribui para o entendimento dos efeitos da estrutura da superfície sobre a velocidade de reação e oferece uma possibilidade para se tentar esclarecer a natureza das interações entre as moléculas orgânicas e a superfície do eletrodo. Assim, é possível propor as etapas dos possíveis mecanismos das várias reações de superfície e analisar as cinéticas de oxidação de várias moléculas orgânicas [20-22].

Estudos têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais efetivos para a oxidação eletroquímica do etanol [14-17, 20, 23-29] do que PtRu/C e Pt/C, os quais foram empregados por muitos autores. Entretanto, acetaldeído e ácido acético ainda são observados como os principais produtos da reação de oxidação, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores eletroquímicos que favoreçam a completa oxidação do etanol a CO₂ ou melhorem a cinética desta reação [15, 18, 19].

Outro problema que pode aparecer num futuro próximo está relacionado ao emprego dos catalisadores eletroquímicos que utilizam platina em excesso, o que pode resultar em produtos com alto custo e também na escassez deste metal, visto que o fornecimento de platina é limitado devido à sua baixa abundância na natureza [30]. Em consideração a este problema seria bastante interessante tentar diminuir a quantidade de platina empregada na preparação de catalisadores e/ou de eletrodos para a célula a combustível. Uma alternativa poderia ser a utilização de catalisadores eletroquímicos que não apresentem platina em sua composição, ou então, que pelo menos a sua quantidade no conteúdo total de metais fosse diminuída.

Dentre as possíveis alternativas ao uso da platina está o emprego do paládio para a preparação de catalisadores eletroquímicos e/ou eletrodos para a célula a combustível. A vantagem no uso do paládio pode ser atribuída ao seu menor custo e à sua maior disponibilidade na crosta terrestre, já que o Pd é pelo menos cinquenta vezes mais abundante do que a Pt. Além disso, diferentemente dos catalisadores de Pt, o Pd mostra maior tolerância aos intermediários contendo CO [31]. O Pd/C também tem apresentado uma maior atividade catalítica em relação a Pt/C, quando empregado nos estudos em células alcalinas alimentadas diretamente por etanol, o que justifica o seu emprego nos estudos em células a combustível PEMFC [32].

Levando-se em consideração os estudos presentes na literatura [30-32], seria interessante a preparação de catalisadores eletroquímicos binários e ternários do tipo PtPd/C e PtPdSn/C, pois não há estudos que levem em consideração a otimização da composição destes catalisadores nem

informações quanto aos possíveis produtos de reação formados durante a oxidação eletroquímica do etanol.

A atividade eletrocatalítica dos “metais nobres” para a oxidação de alcoóis depende de muitos fatores, tais como, 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 [33]. De um modo geral, os metais resistentes à oxidação e à corrosão quando em contato com umidade constituem um grupo chamado de “metais nobres”. A literatura cita algumas listas de metais nobres e de acordo com uma destas classificações, que segue uma ordem crescente de número atômico, tem-se que rutênio, ródio, paládio, prata, ósmio, irídio, platina e ouro, ou seja, os metais dos grupos 8B e 1B, nos períodos 5 e 6 da tabela periódica, são os metais nobres [34]. Algumas classificações citam o mercúrio como um metal nobre [35]. Outras listas ainda incluem o rênio como nobre. Contudo, nem todos os metais resistentes à corrosão são considerados nobres. Por exemplo, embora o titânio, nióbio e tântalo sejam extremamente resistentes à corrosão eles não são considerados como metais nobres.

A adição de $\text{Sb}_2\text{O}_5.\text{SnO}_2$, conhecido comercialmente como ATO – *Antimony-doped tin oxide*, ou óxido de estanho dopado com antimônio, aos sistemas binários e ternários também poderia melhorar a dispersão e distribuição das partículas nanométricas no suporte preparado; além de proporcionar uma maior estabilidade destes catalisadores na oxidação eletroquímica do etanol [29].

Partículas de catalisadores eletroquímicos 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 catalisadores 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 [29]. Poucos estudos têm sido relatados sobre esse assunto, a maioria usando material óxido como suporte ativo ou promotor [36, 37].

O SnO_2 , conhecido como cassiterita, é a forma mais comum em que o estanho se encontra na natureza. Tem sido proposto que esse óxido de estanho pode ser um bom material de suporte devido a suas propriedades químicas, ou seja, ele adsorve espécies de OH em potenciais baixos (ao redor de 0,25V vs. ERH), promovendo a oxidação eletroquímica de CO sobre a

platina, e de alcoóis de baixa massa molecular, tais como, metanol e etanol; além de induzir o efeito eletrônico com catalisadores de Pt [30].

A introdução de antimônio (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 anodo e, consequentemente, melhora as propriedades eletroquímicas [38, 39].

Na literatura há referências ao óxido misto de estanho e outros metais, como, por exemplo, o antimônio, desde os anos sessenta, quando os catalisadores de óxido de estanho estabilizado com antimônio foram registrados no escritório de patentes dos EUA [40].

O ATO é transparente em toda a região do visível, enquanto reflete a luz no infravermelho. Estas características permitem que o ATO seja usado como eletrodos transparentes, espelhos de aquecimento e um 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 um bom catalisador para a oxidação de olefinas e vem sendo usado como material de anodo para baterias de íon-lítio [38, 39, 41].

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 alcoóis [21, 24, 32, 33, 42, 43].

Ainda não há menção na literatura de que os catalisadores eletroquímicos de PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO tenham sido caracterizados eletroquimicamente e/ou empregados nos estudos em célula a combustível do tipo PEMFC alimentadas diretamente por etanol. Portanto, estes estudos atestam a importância do tema de trabalho do doutorado proposto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Célula a combustível

2.1.1. Uma breve história das células a combustível do tipo PEM

2.1.1.1. A invenção da célula a combustível em 1839

A idéia da célula a combustível gasosa remonta a Sir William Grove, um juiz, inventor e físico galês, que é reconhecido como o “Pai da célula a combustível”. Em 1839, Grove descobriu que a eletrólise, a qual utiliza a eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio, poderia ser realizada em sentido inverso com o uso de um catalisador adequado para produzir eletricidade. Em 1842, Grove desenvolveu um conjunto de cinquenta células a combustível (*stack*), o qual chamou de “bateria voltaica gasosa”. Contudo, após praticamente um século da descoberta de Grove a célula a combustível não havia feito qualquer progresso técnico, permanecendo apenas como uma curiosidade científica [44].

Outro cientista britânico, Francis Thomas Bacon, foi o primeiro a desenvolver um dispositivo de célula a combustível tecnologicamente útil. No final dos anos 1930, Bacon iniciou seus experimentos com eletrólitos alcalinos, usando hidróxido de potássio ao invés dos eletrólitos ácidos de Grove. A célula de Bacon também usou eletrodos de difusão gasosa porosos preferencialmente aos eletrodos sólidos de Grove. Isso aumentou a área superficial sobre a qual as reações eletroquímicas ocorriam, melhorando a densidade de potência destas células [45]. No final dos anos 1950, Bacon desenvolveu um conjunto de quarenta células capaz de gerar 5 kW, que foi suficiente para alimentar uma máquina de solda, uma serra circular e uma empilhadeira [44].

No início dos anos 1960, Pratt e Whitney licenciaram as patentes de Bacon e ganharam o contrato para a administração espacial e aeronáutica da aeronave Apollo utilizando hidrogênio líquido e oxigênio a bordo para fornecer energia e água. Inovação e desenvolvimento têm continuado desde aquela época com os trabalhos pioneiros da Westinghouse, Union Carbide e General Electric, entre outros [45].

2.1.1.2. Desenvolvimento da célula a combustível PEM nos anos 1960

A célula a combustível PEM foi inventada na *General Electric* (GE), no início dos anos 1960, pelo trabalho de Thomas Grubb e Leonard Niedrach. Inicialmente, membranas de poliestireno sulfonado foram usadas como eletrólitos sólidos, que logo foram substituídas por membranas de Nafion®, em 1966. A membrana Nafion® tem provado ser superior em desempenho e durabilidade, e ainda é a membrana mais popular em uso atualmente [44].

2.1.1.3. O Programa espacial Gemini – 1950-1960

A tecnologia da célula a combustível PEM serviu como parte do Programa Gemini da NASA, cujo principal objetivo foi testar equipamentos e procedimentos para a Apollo. As células a combustível PEM da GE foram selecionadas, mas o primeiro modelo da célula PB2 encontrou várias dificuldades técnicas, incluindo contaminação interna da célula e fuga de oxigênio através da membrana. Desta forma, da Gemini I a Gemini IV foram usadas baterias. A primeira missão a utilizar PEMFCs foi a Gemini V. Porém, elas foram substituídas por células a combustível alcalinas no programa Apollo e no ônibus espacial. Isso atrasou o desenvolvimento das células a combustível PEM por uma década [44].

2.1.1.4. O “novo progresso” da Ballard – 1980-2000

Devido ao seu alto custo, os sistemas de células a combustível foram limitados a missões espaciais e outras aplicações especiais. A partir do final dos anos 1980 e início dos anos 1990, por intermédio da *Ballard Power Systems*, fundada em 1979, ocorreu o ressurgimento do interesse em PEMFCs e no desenvolvimento de células a combustível. Desde então estas se tornaram uma real opção para aplicações mais amplas. Em 1983, a *Ballard* começou a desenvolver células a combustível PEM. Os modelos de células a combustível evoluíram de protótipos que produziam 5 kW (Mk300), em 1991, até 80 kW (Mk900), em 2000 [44].

2.2. Tipos de células a combustível

Devido a dois problemas técnicos fundamentais com as células a combustível, a saber, a cinética de reação lenta, para a oxidação do combustível, que conduz a baixos valores de

corrente e energia, e ao hidrogênio não ser um combustível prontamente disponível, vários tipos de células a combustível têm sido desenvolvidos [46].

As células a combustível são geralmente classificadas pelo eletrólito empregado no seu interior. Lembrando que eletrólitos são condutores iônicos densos, mas não condutores eletrônicos. Uma segunda forma de classificação das células é pela temperatura de operação. Sendo assim, há células a combustível de baixas e altas temperaturas de operação.

Os tipos de células a combustível conhecidos são constituídos por materiais distintos e, conseqüentemente, empregam técnicas de construção diversas, o que implica em tecnologias diferentes de construção de eletrodos, bem como de operação e manutenção dos sistemas. Em sistemas que operam a baixas temperaturas o eletrólito pode ser uma solução ácida, alcalina ou uma membrana condutora iônica. Já em sistemas que requerem altas temperaturas de funcionamento o eletrólito pode ser formado de óxido sólido ou carbonato fundido [47].

A seguir estão resumidas as principais informações sobre os cinco tipos de células a combustível que são considerados os sistemas mais promissores para o presente e o futuro próximo.

2.2.1. Células a combustível alcalinas (AFC – *Alkaline Fuel Cells*)

O tipo clássico desta célula utiliza como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio, e a operação ocorre em temperaturas de até 120°C. As principais vantagens deste tipo de célula são:

- 1- Apresenta desempenho do cátodo melhor em relação às células que operam em meio ácido, já que a redução do oxigênio é cineticamente favorecida neste meio reacional,
- 2- Podem ser utilizados materiais não nobres para a confecção dos eletrodos.

Já as desvantagens são:

- 1- Dificuldade de operação com ar atmosférico devido à presença de CO₂, o qual é absorvido pelo eletrólito alcalino e forma um sal insolúvel, K₂CO₃, que se deposita no catodo, bloqueando o acesso do gás reagente,
- 2- A operação com hidrogênio obtido por reforma é inviabilizada, a menos que haja um cuidadoso processo de remoção do CO₂ (~25%), o qual é formado como subproduto,

- 3- O envenenamento dos eletrodos pode ocorrer por meio da presença de traços de CO, contido no hidrogênio obtido por reforma, ou por compostos de enxofre derivados de combustíveis primários,
- 4- A não remoção do principal produto da reação, a água, pode levar à diluição do KOH, reduzindo assim o desempenho da célula [48-50].

A Figura 1 mostra um esquema clássico de uma célula a combustível alcalina. No anodo o gás hidrogênio é oxidado conforme indicado pela reação (1), produzindo água e liberando quatro elétrons, que fluem ao longo do circuito externo e regressam ao catodo onde reduzem o oxigênio para produzir os íons hidróxido (2). A reação global (3) consome duas moléculas de hidrogênio e uma molécula de oxigênio para a produção de duas moléculas de água. A energia elétrica e o calor formam-se como subprodutos da reação.

Figura 1. Esquema representativo de uma célula a combustível alcalina [51].

As reações globais da célula a combustível alcalina e a de eletrólito ácido são iguais, apenas as reações em cada eletrodo é que são diferentes entre si [46].

Os problemas envolvidos nas células a combustível alcalinas líquidas fez com que outras tecnologias fossem exploradas. Descobriu-se que o uso de membrana trocadora de ânions barata, com boa estabilidade mecânica como eletrólito sólido poderia ser uma possibilidade interessante. O uso de membrana de troca de ânions ao invés do eletrólito líquido convencional em uma AFC evita problemas de perdas, carbonatação, precipitação de sais de carbonato e impede o inundamento do eletrodo com gás, aumentando a densidade de energia volumétrica [52].

A principal limitação de operação para AFCs líquidas é a carbonatação e, substancialmente, a formação de precipitado. No caso das células a combustível de membrana trocadora de ânions alcalina (AAEMFCs – *Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells*), o uso de solução alcalina cáustica não é necessário, o que diminui significativamente o efeito de carbonatação. Contudo, é ainda possível que CO_2 do ar se dissolva na solução aquosa e/ou na membrana para formar H_2CO_3 . O H_2CO_3 em solução aquosa dissocia-se mais em HCO_3^- e CO_3^{2-} . A concentração de equilíbrio de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ é menor do que 0,07%, sendo assim essa influência pequena. Além disso, a ausência de cátions (K^+ , Na^+) elimina a formação de precipitado [52].

A primeira aplicação da membrana de troca aniônica (AEM – *Anion Exchange Membrane*), em AFCs, foi nos anos 1960. Os catalisadores foram prensados em ambos os lados de uma membrana de troca aniônica para preparar o conjunto eletrodo-membrana (MEA). Desde então, vários estudos sobre o desenvolvimento de membranas de troca aniônicas para aplicações em AFCs portáteis têm sido realizados [52].

O maior desafio no desenvolvimento das AAEMFCs são as AEMs propriamente. Uma AEM típica é composta de uma cadeia principal polimérica (*backbone*) com grupos de troca catiônicos ligados para facilitar o movimento dos íons OH^- livres. Isto é o inverso do Nafion[®] usado para as PEMFCs, onde um ânion está covalentemente ligado ao polímero e os prótons saltam de um sítio para outro. O desafio é fabricar AEMs com alta condutividade do íon OH^- e estabilidade mecânica sem deterioração química em temperaturas e valores de pH elevados. Os principais mecanismos de degradação são a eliminação de Hoffmann, quando β -Hs estão presentes, e o ataque nucleofílico direto pelo íon OH^- no sítio catiônico. Uma das idéias para melhorar a estabilidade química para a eliminação de Hoffmann é remover todos os β -Hs no sítio catiônico. Todas essas reações de degradações limitam os produtos químicos da cadeia principal polimérica e os cátions que podem ser incorporados para desenvolver a AEM [53].

Um outro desafio é alcançar a condutividade iônica do OH^- comparável àquela observada do H^+ nas PEMFCs. Já que o coeficiente de difusão dos íons OH^- é duas vezes menor do que os dos íons H^+ (na solução aquosa), uma concentração maior de íons OH^- é necessária para alcançar

resultados similares, o que por sua vez requer uma capacidade de troca iônica maior do polímero. Contudo, a capacidade de troca iônica maior conduz ao crescimento excessivo do polímero sob hidratação e, concomitantemente, perdas das propriedades mecânicas [53].

2.2.2. Células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)

Este tipo de célula é construída usando uma membrana de “troca protônica”, geralmente um polímero perfluorsulfonado, sendo mais comumente usado o Nafion[®], da DuPont[™], como eletrólito, e os eletrodos de difusão de gás são constituídos por camadas eletrocatalíticas depositadas sobre meios difusores de reagentes. Suas características são similares às da célula alcalina, com a vantagem de não exigirem combustível puro e a desvantagem de requererem metais nobres nos eletrodos. O anodo da PEMFC pode ser alimentado com hidrogênio gasoso ou soluções de alcoóis, enquanto o catodo é alimentado com oxigênio, do ar.

O uso de H₂ no anodo e O₂ no catodo acarreta em uma diferença de potencial teórico, ou termodinâmico, em circuito aberto, de 1,23V, à temperatura ambiente, o que possibilita o aproveitamento de energia como trabalho útil. Os potenciais de trabalho da célula para este tipo de sistema, que correspondem à máxima densidade de potência, situam-se no intervalo de 0,5V a 0,7V vs. ERH. Desta forma, tem-se uma eficiência de conversão de energia química em elétrica próxima a 50%.

A aplicação das PEMFCs como fonte primária de energia em residências, veículos híbridos e elétricos, computadores portáteis, telefones celulares, entre outros, tem recebido considerável e crescente atenção nos últimos anos.

As principais vantagens deste tipo de célula quando comparadas às outras células a combustível são [47]:

- 1- Não existência de líquido corrosivo livre no interior da célula,
- 2- A manufatura da célula é relativamente simples,
- 3- Estas células suportam grandes gradientes de pressão devido à ausência de líquidos livres na membrana,
- 4- Os problemas de corrosão dos materiais que compõem o sistema são mínimos,
- 5- Estes sistemas têm apresentado uma relativa durabilidade.

Por outro lado, as células que operam à base de eletrólito polimérico apresentam algumas desvantagens quando comparadas àquelas que exibem maiores temperaturas de operação:

- 1- Os custos da membrana e da célula na sua totalidade são geralmente maiores que os dos outros tipos de células,
- 2- A administração e o gerenciamento de água na membrana são condições essenciais para uma operação eficiente,
- 3- A tolerância aos contaminantes, especialmente ao monóxido de carbono, é muito baixa, devido às baixas temperaturas de operação,
- 4- Parece que este tipo de sistema ainda não consegue altos desempenhos operando com baixas quantidades de catalisador por um período razoável, o que o impede de ser considerado uma fonte energética viável,
- 5- Dificuldade de integração térmica para os sistemas que operam associados aos reformadores para a produção de hidrogênio.

As reações envolvidas são:

Uma distinção das células a combustível que usam eletrólito polimérico é que a água é produzida no estado líquido e não como vapor. Um dos assuntos críticos deste tipo de célula é a necessidade de manter um alto conteúdo de água na membrana para obter valores de condutividade iônica aceitáveis. O conteúdo de água na célula é determinado pelo balanço da água ou seu transporte durante o modo reativo de operação. Os processos de transporte de água são uma função da corrente e das características de ambos, membrana e eletrodos [50].

Durante a operação de uma célula a combustível, os prótons H^+ carregam de uma a cinco moléculas de água, quando são transportados do anodo, onde são formados, para o catodo, por meio do eletrólito polimérico, o que é chamado de “arraste eletroosmótico” [46, 54]. Isso corrobora a idéia de que a mobilidade dos prótons por meio da membrana e, conseqüentemente, o bom desempenho da célula a combustível é fortemente dependente do nível de hidratação do eletrólito [54, 55]. A desidratação da membrana acarreta um aumento da resistência ao fluxo de prótons, principalmente quando altas correntes são requeridas pela carga. Por outro lado, a umidificação excessiva, principalmente no catodo, onde há formação de água, leva a um

“enxarcamento” ou entupimento no canal dos gases combustíveis, bloqueando parcialmente a difusão de oxigênio pelo eletrodo poroso [54].

2.2.3. Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*)

Estas células utilizam ácido fosfórico concentrado (95-98%) como eletrólito e operam em temperaturas entre 150 e 220 °C. Como o eletrólito não é afetado por CO₂, CO (em concentrações abaixo de 1%), além de outras impurezas, podem operar diretamente com ar atmosférico como agente oxidante e hidrogênio impuro produzido, por exemplo, através da reforma de outros combustíveis, tais como, metano, gás natural, nafta e metanol. São mais adequadas para aplicações estacionárias [46, 47].

As reações envolvidas são:

2.2.4. Células a combustível de carbonato fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*)

Para este tipo de células são utilizadas misturas de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito. A temperatura de operação depende das proporções utilizadas na mistura de carbonatos, e varia de 600 a 800 °C. Entre as principais vantagens destas células está a tolerância a CO e CO₂. Além disso, as altas temperaturas de operação dispensam o uso de catalisadores compostos de metais nobres para as reações eletroquímicas e possibilitam que as reformas de combustíveis possam ser realizadas no interior das células. A desvantagem principal relaciona-se à pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos em função da elevada temperatura de operação. São mais adequadas para as aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW) [46, 47].

As reações envolvidas são:

2.2.5. Células a combustível de óxidos sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cells*)

Este sistema de células usa óxido condutor de íons, usualmente, zircônia ou zircônia/ítria ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$), na proporção de 9:1, como eletrólito. Estes óxidos refratários exibem, mesmo no estado sólido, uma considerável condutividade iônica em altas temperaturas. O portador de carga no eletrólito é o íon O^{2-} . Operam em temperaturas de 800 a 1000 °C. A vantagem destas células é que os próprios eletrodos podem atuar como reformadores de combustíveis, gerando o hidrogênio para a alimentação. Da mesma forma que as células de carbonato fundido, a desvantagem fundamental está relacionada com a pouca estabilidade química dos materiais empregados na confecção dos módulos em função da elevada temperatura de operação. Muitos destes sistemas também se destinam a aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW), mas existem projetos que visam o desenvolvimento de módulos com potência da ordem de 1 kW [46, 47].

As reações envolvidas são:

2.3. Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*)

Um caso particular das células PEMFC é a célula a combustível de etanol direto (DEFC). O etanol tem-se mostrado um combustível promissor para as células de eletrólito polimérico em relação ao hidrogênio por apresentar menores custos de produção e menos problemas de armazenamento e distribuição. E, quando comparado ao metanol, o etanol possui a vantagem de ser menos tóxico, apresentar maior densidade de energia, já que na oxidação completa do etanol são formados 12 elétrons, ao invés de 6 elétrons como ocorre no caso do metanol, e menor permeabilidade através da membrana polimérica, o chamado *crossover*. Contudo, vale ser ressaltado que apesar de ser menos provável e frequente o cruzamento das moléculas do etanol pela membrana de Nafion[®], do lado anódico para o catódico, devido ao fato de serem relativamente maiores, quando isso acontece os efeitos são mais pronunciados e as perdas muito maiores, causando redução no potencial da célula e perda de combustível, com a consequente diminuição na eficiência global da célula [56].

Desta forma tem crescido o interesse na utilização do etanol na alimentação direta em células a combustível [12, 56-61].

O etanol é um combustível líquido, de fácil estocagem e manuseio, além de ser uma fonte de energia renovável. No caso específico do Brasil ainda apresenta o atrativo de ter uma infraestrutura de produção e distribuição bem estabelecida em todo o território nacional [59, 62]. O uso do etanol como combustível evita o desequilíbrio de gás carbônico na atmosfera, já que a produção deste álcool é feita através da fermentação da cana de açúcar. Durante o desenvolvimento das plantas o CO_2 atmosférico é captado pelo processo de fotossíntese, e quando o etanol é completamente oxidado esse CO_2 volta para a atmosfera. Desta forma o ciclo do carbono é pouco comprometido e o efeito estufa do planeta diminui [63].

O principal fator limitante na aplicação tecnológica da célula a combustível com oxidação de etanol são as baixas densidades de corrente obtidas, que se devem ao processo de autoenvenenamento da superfície catalítica, provocado pelas espécies intermediárias fortemente adsorvidas, que são formadas pela oxidação parcial do etanol. Essas substâncias formam uma forte interação com os sítios ativos do eletrodo, necessitando-se atingir altos potenciais para promover sua dessorção [57].

A diferença na operação de uma célula a combustível de etanol direto em relação às que utilizam hidrogênio ocorre apenas pela forma na qual o combustível é injetado no ânodo da célula [12, 14, 63-67]. Numa PEMFC que opera com etanol, o combustível é injetado na forma líquida, por exemplo, solução de etanol 1 mol L^{-1} ; enquanto que na PEMFC, que opera com hidrogênio, o combustível é injetado na forma gasosa. A Figura 2 apresenta um desenho esquemático do funcionamento de uma DEFC.

Figura 2. Esquema do princípio de funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC) [68].

Neste sistema a oxidação eletroquímica direta do etanol ocorre no compartimento anódico e é representada pela Equação (12):

O potencial correspondente à reação do anodo, calculado pelos dados termodinâmicos das energias livres de formação dos reagentes, é de $E_1^0 = 0,084 \text{ V}$ vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio) [57].

O produto da reação, que evolui do compartimento anódico, é separado do álcool fluído. Os prótons que são produzidos simultaneamente migram através da membrana de troca protônica - eletrólito ácido -, e alcançam o compartimento catódico, onde ocorre a redução eletroquímica do oxigênio, representada pela Equação (13):

Para esta reação o potencial correspondente é de $E_2^0 = 1,229 \text{ V}$ (vs. ERH) [57].

A reação associada à oxidação completa do etanol com oxigênio puro é representada pela Equação (14):

Onde o $\Delta G^0 = -1325 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o $\Delta H^0 = -1367 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a reação global, sendo que a mesma possui ainda uma força eletromotriz associada, $E_r = 1,14 \text{ V}$, a qual é próxima da obtida para uma PEMFC de hidrogênio/oxigênio ($E_r = 1,23 \text{ V}$). Adicionalmente, a densidade de energia, cujo valor é $W_e = 8 \text{ kWh/kg}$, também está próxima àquela do sistema hidrogênio/oxigênio ($W_e = 11 \text{ kWh/kg}$) [57].

Porém, contrariando os dados termodinâmicos promissores, a cinética de oxidação do álcool é lenta e uma análise dos estudos fundamentais sobre a oxidação do etanol tem mostrado que o processo é altamente complexo e leva à formação de acetaldeído e ácido acético, além de CO_2 , em menor escala [12, 14, 21, 57, 59, 64-66, 69-74]. A eficiência da produção de elétrons nestas condições é baixa, entre 2 e 4 elétrons por molécula de etanol oxidada a acetaldeído e ácido acético, respectivamente. Por outro lado, se a oxidação completa do etanol a CO_2 fosse favorecida seriam fornecidos ao sistema um total de 12 elétrons. A Figura 3 mostra um esquema representativo do mecanismo de oxidação de etanol e seus produtos.

Figura 3. Esquema das possíveis reações, principal e paralelas, durante a oxidação do etanol. [21, 62, 75].

Baseando-se em estudos espectroscópicos “*in situ*” durante a oxidação eletroquímica do etanol, Iwasita e colaboradores propuseram uma sequência de etapas para a oxidação deste álcool sobre um eletrodo de Pt, mostrando os possíveis intermediários formados no processo e os produtos da oxidação parcial do etanol [22, 57, 70, 75-76]. Uma forma simplificada de mostrar esse mecanismo está apresentada nas Equações (15-17).

Primeiramente, a molécula de etanol é adsorvida sobre um sítio da platina, que está ocupado por uma molécula de água, conforme mostra a Equação (15).

Após a adsorção, o etanol pode dissociar-se formando espécies adsorvidas com 1 carbono, onde Pt(res) corresponde a outras espécies ou fragmentos orgânicos fortemente adsorvidos à superfície da Pt, diferentes de CO.

Uma outra possibilidade é, ao invés de dissociar-se, o etanol sofre oxidação e formar espécies fortemente adsorvidas, sem sofrer quebra da ligação C—C, como o acetaldeído.

A oxidação completa destas espécies com um ou dois átomos de carbono, como o acetaldeído, fortemente adsorvidas, é promovida pela presença de espécies adsorvidas (OH), que são formadas sobre a platina em potenciais acima de 0,75V vs. ERH, a partir da dissociação da água.

Essas reações não representam precisamente os passos elementares do mecanismo de oxidação, mesmo porque o acetaldeído pode difundir para a solução ao invés de ser oxidado a ácido acético e/ou depois a CO₂ [75].

2.4. O entendimento do conceito de sítios ativos para os catalisadores eletroquímicos usados na oxidação de alcoóis e outros compostos orgânicos

No nível microscópico, as superfícies cristalinas do metal mostram vários degraus e dobras. Surpreendentemente, é muitas vezes nestes pontos irregulares que ocorre a catálise. Isso ocorre porque os átomos da superfície nestes locais não estão totalmente coordenados e, assim, têm mais opções para interagir com moléculas do substrato. O conceito de sítio ativo foi apresentado em 1920 pelo químico britânico Hugh Taylor, que também sugeriu que esses sítios podem ser poucos e distantes entre si [77].

Védrine fez uma abordagem molecular dos sítios ativos dos óxidos metálicos para as reações de oxidação parcial. Segundo ele, desde a concepção original, em catálise, de um sítio ativo como átomos simples, vários conceitos têm sido desenvolvidos, particularmente, no que diz respeito à sensibilidade da estrutura. Em reações de oxidação parcial, o mecanismo de Mars e van Krevelen, proposto em 1953, geralmente ocorre. Assim, deve haver uma função de oxidorredução da superfície do catalisador sólido e a inserção do oxigênio para a molécula do reagente a partir dos íons de oxigênio do retículo. A reação é bastante exigente, uma vez que envolve a abstração do átomo de H do substrato, a inserção do átomo de O e a transferência de elétrons. Isto ocorre em determinados sítios ativos que deveriam, obrigatoriamente, ser de um tamanho adequado a partir de vários átomos até uma face cristalina completa, ou mesmo de uma determinada fase. Segundo o autor, muitos outros exemplos têm sido publicados na literatura seguindo a mesma abordagem e mostram claramente que para uma reação de oxidação é necessário muito mais do que um átomo de superfície para descrever o sítio ativo. Sendo assim, um novo conceito tem sido desenvolvido considerando um conjunto de átomos da superfície, garantindo que o mecanismo da reação complexa ocorre na superfície do catalisador. Tal conceito de abordagem molecular considera vários cátions e íons oxigênio como os constituintes do sítio ativo [78].

É sabido que espécies de oxigênio sobre uma superfície de óxido podem exibir propriedades diferentes, sendo consideradas como espécies monoatômicas com um caráter aproximadamente eletrofílico ou nucleofílico (O^- , O^{2-} , ...) ou espécies diatômicas (O_2^- , peroxi, ...). O caráter mais ou menos eletrofílico das espécies de oxigênio é importante uma vez que ele pode favorecer a desprotonação da molécula de hidrocarboneto (ataque nucleofílico) ou o ataque alílico (polarização fraca da ligação $M=O$) e o ataque direto de uma ligação dupla ou de um anel aromático (ataque eletrofílico). As espécies de oxigênio eletrofílico correspondem ao O^- , superoxi ($M-O-O$) ou peroxi (O_2^-), enquanto as espécies nucleofílicas são preferencialmente

oxi metais ($M = O$). O ataque eletrofílico ocorre na região de alta densidade eletrônica da molécula reagente, como na ligação α . Em uma região deste tipo, quando os íons do retículo estão relacionados, uma vacância aniônica é criada e deveria ser preenchida pelo processo de transferência de ânions via os ânions oxigênio do retículo. Então, foi sugerido que os materiais de óxidos metálicos exibindo defeitos ampliados, como estruturas planas deformadas, deveriam ser favoráveis para tais reações, já que elas exibem espaço de valência livre e poderiam, assim, favorecer um mecanismo de oxirredução para ocorrer durante a reação catalítica [78].

Bandarenka e colaboradores comentam em artigo que o desempenho dos materiais de eletrodos é controlado pela estrutura eletrônica e atômica de seus sítios ativos. Portanto, o desenho do sítio ativo apropriado é crucial para obter uma alta atividade catalítica, especialmente onde a multifuncionalidade é necessária. Contudo, o controle de uma dada superfície sobre uma base “átomo por átomo” é particularmente desafiador. A oxidação eletroquímica do CO é o protótipo de uma reação bifuncional. O sítio ativo precisa ser reativo para ambos os átomos de oxigênio e de carbono. Desta forma, já que a Pt é reativa para os átomos de carbono e Cu é reativo para os átomos de oxigênio, estes dois metais são candidatos óbvios para a formulação de um catalisador bifuncional para a oxidação eletroquímica do CO. Estudos fundamentais têm mostrado que camadas superiores (*overlayers*), ligas de superfície próxima (*near-surface alloys*) e ligas de superfície (*surface alloys*) de Cu/Pt mostram características significativamente diferentes das superfícies de Cu ou Pt puros. Os autores ainda apresentam um estudo de como controlar a reatividade do sistema Cu/Pt(111) modificando a estrutura atômica em um ambiente eletroquímico [79].

Gonçalves e colaboradores prepararam catalisadores de óxidos de molibdênio suportados em SnO_2 , com coberturas variáveis, pelos métodos de coprecipitação e impregnação, para o estudo da oxidação catalítica do etanol. Caracterizações físico-químicas e espectroeletroquímicas indicaram haver dois tipos estruturalmente diferentes de sítios superficiais para os catalisadores [80].

Os molibdatos com número de coordenação 4 foram preferencialmente formados sobre a superfície dos catalisadores coprecipitados em baixa quantidade de molibdênio, enquanto os polimolibdatos com número de coordenação 6 foram formados pelo outro método. Os números de *turnover* (TONs) medidos para a dehidrogenação oxidativa do etanol sugeriram que, quando dispersos, os molibdatos de número de coordenação 4 formam a fase ativa, sendo pelo menos dez vezes mais ativos do que os molibdatos dispersos na superfície externa do catalisador com número de coordenação 6 [80]. (Neste caso, o número de *turnover* significa o número de moles do substrato que um mol do catalisador pode converter antes de se tornar inativo. Um catalisador

ideal deveria ter um número de *turnover* infinito, porque ele jamais deveria ser consumido. Contudo, na prática observa-se que os números de *turnover* variam de 100 a 40 milhões). Desta forma, fica implícito que o método de preparo dos catalisadores, bem como a concentração do metal, pode influenciar no número de sítios ativos e, conseqüentemente, no desempenho do catalisador.

Pestryakov e colaboradores comentam em artigo que, como regra, os sítios ativos sobre os catalisadores de prata, utilizados nos processos da oxidação de alcoóis para aldeídos, são considerados em termos da energia da ligação O-M além de haver diferentes formas de oxigênio adsorvido sobre a superfície do metal, ou seja, O^{2-} , O^- ou O_2^- ; enquanto os estados eletrônicos dos metais não são adequadamente investigados. Por meio da comparação de dados catalíticos e espectroscópicos, eles sugerem que os cátions monovalentes, M^+ , com carga efetiva máxima, são os sítios ativos dos catalisadores baseados nos metais do subgrupo do Cu, nos processos de oxidação parcial de alcoóis. E que também a mudança nos metais para estados de cargas mais altas, Cu^{2+} , ou a redução da carga efetiva dos cátions M^+ diminui a seletividade da síntese dos aldeídos [81].

Briand e colaboradores relataram o desenvolvimento de um método para quantificar o número de sítios ativos na superfície (N_s) de catalisadores de óxidos metálicos por meio de um estudo detalhado dos processos de oxidação e quimissorção do metanol sobre as superfícies de óxidos. Neste artigo, as análises de infravermelho *in situ* durante a adsorção do metanol mostraram que o metanol molecular e as espécies metóxi de superfície são coadsorvidas, isto é, são adsorvidas juntas, sobre a superfície de um óxido à temperatura ambiente, mas somente as espécies metóxi de superfície são formadas à 100 °C. A quimissorção do metanol sobre uma série de catalisadores de óxido de molibdênio suportados em uma monocamada independe da coordenação da superfície do óxido de Mo. Contudo, a adsorção do metanol mostra um forte efeito estérico, já que o metanol forma um metóxi na superfície para cada 3 átomos de Mo sobre as espécies de óxido de molibdênio da superfície polimerizada e um metóxi de superfície por átomo de Mo sobre as espécies de óxido de molibdênio de superfície isolada. Este efeito pode ser atribuído às interações repulsivas entre os grupos alcóxi de superfície ligados aos sítios de óxido de molibdênio da superfície adjacente. A atividade dos catalisadores por sítios ativos de superfície, ou seja, as frequências de *turnover* ou TOF, foi calculada para comparar quantitativamente a reatividade de uma série de catalisadores de óxido de molibdênio suportados em uma monocamada. Os valores de TOF diminuem com a eletronegatividade crescente do cátion metálico do suporte de óxido, indicando que a ligação de molibdênio-oxigênio-suporte (Mo-O-S), em ponte, controla o processo de oxidação seletiva do metanol. As espécies metóxi

da superfície são os intermediários durante a oxidação seletiva do metanol para formaldeído e, daí, o número de sítios ativos da superfície (N_s) pode ser diretamente determinado se a quantidade de CH_3Os é mensurada. O conhecimento do N_s é o fator-chave na determinação da atividade catalítica por sítio ativo da superfície (TOF), que permite a comparação da reatividade de diferentes sistemas catalíticos sob a mesma base [82].

CHEREVKO e colaboradores apresentaram um método para preparação de catalisadores Pt/Au e Pd/Au, que é baseado no deslocamento galvânico do ouro mais nobre com os elementos menos nobres, e investigaram suas propriedades para a catálise eletroquímica. Eles propuseram que os átomos dos estados ativos sobre a superfície do ouro podem ser substituídos com Pt e Pd. A geração de sítios ativos sobre o ouro é alcançada pela catodização em solução ácida, ou seja, pela deposição eletroquímica em um sobrepotencial muito alto. Eles mostraram que dependendo do tempo de catodização e, conseqüentemente da quantidade de sítios ativos, a eletroquímica da superfície do ouro muda daquela semelhante a do Au para uma típica da Pt pura. Além disso, também foi mostrado que a estrutura Pt/Au tem atividade extremamente alta para a oxidação do metanol e do etanol em meio alcalino. O método proposto não é limitado para o sistema ouro-platina, uma vez que também foi observada a deposição de Pd sobre um eletrodo de Au. Já que a existência de estados de superfície ativa sobre outros metais nobres foi observada, outros pares de metais podem exibir o mesmo tipo de reação de deslocamento, permitindo, assim, novos horizontes para aplicações em catálise [83].

2.5. Catalisadores para a oxidação de etanol em meio ácido

A seleção do catalisador eletroquímico apropriado para uma determinada reação é feita pela comparação dos resultados de curvas de polarização obtidas com eletrodos experimentais. O melhor catalisador é aquele que apresenta uma maior densidade de corrente (i) sob o mesmo sobrepotencial (η) [84]. Neste caso, para as condições de não equilíbrio o sobrepotencial (η) é uma medida de quanto o potencial se afasta do potencial de equilíbrio.

Vários fatores influenciam o desempenho de um dado catalisador eletroquímico, como, por exemplo, o tipo de superfície, a distribuição do material particulado, a estrutura cristalina, as impurezas, além de, principalmente no caso das células a combustível, o preço e/ou custo do material e do processo de fabricação do catalisador [84].

O efeito catalítico de um catalisador pode ser correlacionado com a entalpia de adsorção (Δh_{ad}) de um reagente sobre a superfície do catalisador, conforme é ilustrado na Figura 4, que

relaciona o logaritmo da corrente de troca com a entalpia de adsorção do hidrogênio em diferentes superfícies metálicas. Este tipo de gráfico é frequentemente chamado de uma curva de Volcano. Um pequeno valor de Δh_{ad} indica uma cinética de adsorção muito lenta, e o processo de adsorção torna-se o passo determinante da velocidade, limitando a velocidade da reação global. Um valor grande de Δh_{ad} afetará o processo de dessorção, desta forma, limitando a reação global. Consequentemente, um valor intermediário de Δh_{ad} indicaria um bom efeito catalítico, como a platina mostra na Figura 4 [85]. Em outras palavras, pode-se dizer que a platina é o metal cuja superfície apresenta a maior afinidade para a adsorção das moléculas de hidrogênio.

Figura 4. Curva de Volcano na forma de densidade de corrente de troca (J_0) de hidrogênio como uma função da entalpia de adsorção de hidrogênio sobre vários catalisadores [85].

Desde que o princípio de Sabatier foi definido e relacionado à força de ligação quimissortiva dos intermediários nos passos determinantes da velocidade com a atividade global nas reações catalíticas heterogêneas, a procura pelas curvas de Volcano, do tipo Balandin, com

vários eixos energéticos, tais como a entalpia de adsorção, tem sido o critério para a existência de sinergismo nas reações catalíticas. As curvas de Volcano foram inicialmente introduzidas por Balandin, em 1969. A mesma abordagem a partir do final dos anos 1940, toda a década de 1950 e até agora caracteriza a busca por catalisadores eletroquímicos e curvas de Volcano. Assim, nesta tendência surgiram as curvas do logaritmo da densidade de corrente de troca ($\log j_0$) versus a entalpia de um átomo adsorvido de hidrogênio e outros intermediários quimissorvidos sobre vários substratos metálicos, acompanhada de previsões teóricas para a atividade ótima nas reações de eletrodo de hidrogênio, evolução de oxigênio e outros processos eletroquímicos [86]. (Quimissorção é um processo ativado, ou seja, que exige energia para se realizar, que pode ser descrito como a adsorção física seguida de reação química entre a molécula e o substrato. Neste processo a molécula se dissocia, formando somente monocamadas). A interação entre o catalisador e os substratos, intermediários e produtos é extremamente importante. Se for muito fraca, então, o substrato afasta-se, ou falha na ligação com o catalisador. Inversamente, se for muito forte, o substrato, ou o produto, não deixará o catalisador, causando envenenamento ou inibição. A interação catalisador/substrato deve ser exatamente “adequada”, ou seja, nem muito fraca nem muito forte. Este conceito qualitativo é conhecido como princípio de Sabatier, chamado assim em homenagem ao químico francês Paul Sabatier, que compartilhou o prêmio Nobel de química em 1912 com Victor Grignard [77]. O princípio de Sabatier propõe a existência de um componente intermediário instável formado entre a superfície do catalisador e pelo menos um dos reagentes. Este intermediário deve ser estável suficiente para ser formado em quantidades significativas e lábil para se decompor e formar o produto, ou produtos, final [87].

O princípio pode ser mostrado graficamente plotando a “taxa de reação” contra uma propriedade, como, por exemplo, o “calor de adsorção” do reagente pelo catalisador. Tais gráficos passam por um máximo parecendo, aproximadamente, como um triângulo ou uma parábola invertida, e são chamados de curvas de Volcano, por causa da sua forma. Gráficos de três dimensões análogos também podem ser construídos contra duas propriedades diferentes, tais como, os calores de adsorção dos dois reagentes para uma reação de dois componentes. Neste caso o gráfico é geralmente mostrado como um gráfico de contorno e é chamado de uma superfície de Volcano [77].

Deve ser mencionado que a composição de uma eventual curva de Volcano para a oxidação do etanol, ou melhor, a adsorção das moléculas de etanol sobre catalisadores formados por Pt e outros metais, não será equivalente ao comportamento representado pelo mesmo tipo de gráfico para a adsorção de moléculas de H_2 , conforme mostrado na Figura 4.

Bandarenka e colaboradores usaram a curva de Volcano em três dimensões para estudar a oxidação eletroquímica do CO como uma função das energias livres de adsorção de *CO e *OH. (Neste caso * indica que ambas as espécies estão adsorvidas). Contudo, nem sempre os estudos práticos confirmam aquilo que havia sido indicado nas previsões teóricas. Por exemplo, neste caso, a curva de Volcano sugere que o catalisador Cu/Pt(111) de camadas superiores (*overlayers*) deveria exibir uma atividade ótima para a oxidação eletroquímica do *CO. Porém, isso não foi observado, já que a camada externa de Cu é desestabilizada pela presença de CO. Isso fez com que a oxidação de *CO fosse acompanhada pela dissolução de Cu [79].

O princípio de Sabatier de um intermediário de superfície instável requer a ligação química dos reagentes com a superfície do catalisador, mais provável entre os átomos ou grupos funcionais do reagente e os átomos da superfície. Isto conduz ao princípio dos sítios ativos. Quando Langmuir formulou seu modelo de quimissorção sobre as superfícies dos metais, ele assumiu uma variedade de sítios que são energeticamente idênticos e não estão interagindo, e que adsorveriam somente uma molécula da fase gasosa em um modo localizado. A isoterma de adsorção de Langmuir resulta deste modelo. Os sítios envolvidos podem ser considerados como sendo ativos. Langmuir já tinha percebido que o pressuposto dos sítios idênticos e não-interagentes foi uma aproximação que não se manteria para superfícies reais quando ele fez o seguinte enunciado: “A maioria dos catalisadores finamente divididos devem ter estruturas de grande complexidade. Para simplificar a consideração teórica das reações em superfícies, vamos restringir a atenção para as reações sobre superfícies planas. Se, neste caso, os princípios são bem entendidos, deveria ser possível, então, estender a teoria para o caso dos corpos porosos. Em geral, deveríamos olhar as superfícies como consistindo de um tabuleiro”. Assim, Langmuir formulou a aproximação da ciência da superfície para catalisadores heterogêneos pela primeira vez. A heterogeneidade dos sítios ativos sobre as superfícies dos catalisadores sólidos e suas consequências foram enfatizadas por Taylor, que reconheceu que “haveria todos os extremos entre uma situação em que todos os átomos na superfície são ativos e outra em que relativamente poucos são muito ativos”. Em outras palavras, isso significa que as faces expostas de um catalisador sólido conterá fileiras (*terraces*), saliências (*ledges*), dobras (*kinks*) e vacâncias com sítios tendo diferentes números de coordenação. Partículas nanométricas têm extremidades que expõem átomos com diferentes números de coordenação. A variação dos números de coordenação dos átomos de superfície conduzirá para as diferentes reatividades e atividades dos sítios correspondentes. Neste contexto, a teoria da *Adlineation* de Schwab pode ser mencionada, a qual considera que defeitos consistindo de medidas atômicas unidimensionais são essenciais. Esta idéia foi posteriormente confirmada pelos estudos da ciência de superfície sobre as

superfícies metálicas de cristal único. (Schwab e Pietsch apresentaram uma hipótese para explicar quantitativamente não só a cinética dos catalisadores, mas também o fenômeno da ativação e desativação dos catalisadores. Os pontos ativos postulados por Taylor devem ser considerados como descontinuidades lineares homogêneas da superfície dos catalisador, isto é, como limites unidimensionais de fases bidimensionais. Essas linhas possuem um maior calor de adsorção e, portanto, um calor de ativação menor. A *Adlineation* implica uma densidade de adsorção maior sobre essas estruturas lineares. Essas linhas podem ser devidas às bordas do cristal separando as superfícies cristalinas de orientações cristalográficas diferentes, ou às irregularidades sobre as superfícies, de algum modo homogêneas, produzidas seja mecanicamente ou pelos distúrbios durante o crescimento do cristal. A atividade dessas fases unidimensionais pode produzir efeitos de deformação ou de orientação. Ou seja, no primeiro caso, elas aumentam a velocidade de formação dos núcleos da substância produzida diminuindo o trabalho requerido para a formação do núcleo. Já no segundo caso, elas tornam o processo possível diminuindo o calor de ativação requerido [87].

Em adição aos números de coordenação variáveis dos átomos de superfície em sólidos de um componente, a composição da superfície pode ser diferente daquela do volume total, bem como diferente de cada plano cristalográfico em materiais de múltiplos componentes. Isso conduziria à heterogeneidade do ambiente local de um átomo de superfície e, assim, criaria sítios não-equivalentes. Boudart e colaboradores, baseados em medições cinéticas precisas e no princípio de Taylor da existência de sítios ativos não-equivalentes, criaram os termos reações “sensíveis à estrutura” e “insensíveis à estrutura”. Uma reação verdadeiramente “insensível à estrutura” é uma na qual todos os sítios parecem exibir igual atividade sobre os vários planos de um único cristal. Surpreendentemente, muitas reações catalisadas heterogeneamente revelaram ser “insensíveis à estrutura”. Muito antes da evidência experimental para este fenômeno ser disponível e antes de uma interpretação confiável ser conhecida, Taylor previu e postulou que “a quantidade de superfície a qual é cataliticamente ativa é determinada pela reação catalisada”. Em outras palavras, a superfície de um catalisador adapta-se às condições de reação para uma reação particular. A força motriz para esta reorganização da superfície de um catalisador é a minimização da energia livre da superfície, a qual pode ser alcançada pela reconstrução da superfície. Como consequência, uma caracterização mais significativa dos sítios ativos requer experimentos sob condições de trabalho (*in situ*) do sistema catalítico. O princípio dos sítios ativos não é limitado aos metais. Sítios ativos incluem cátions metálicos, ânions, ácidos de Lewis e Bronsted, pares ácido-base (ácido e base atuando simultaneamente na quimissorção), compostos organometálicos e enzimas imobilizadas. Sítios ativos podem incluir mais do que

uma espécie, ou átomo, para formar multipletos ou conjuntos. Um requerimento obrigatório para esses sítios serem ativos é que eles sejam acessíveis para quimissorção a partir da fase fluida. Daí, eles devem oferecer sítios de coordenação livres. Os sítios ativos devem ainda ser considerados como átomos ou grupo de átomos que estão incorporados à superfície de uma matriz na qual os átomos (ou grupos) vizinhos atuam como ligantes [87].

Até o presente momento, tem sido mostrado que a platina é o único catalisador metálico simples, ou seja, formado por um único metal, ativo e estável para a quimissorção dissociativa do etanol em meio ácido [88]. Desta forma a platina é o principal metal componente dos catalisadores eletroquímicos aplicados às células a combustível, podendo ser utilizada tanto na oxidação anódica quanto na redução catódica, aumentando consideravelmente as cinéticas das reações dos eletrodos [64]. Contudo, embora a platina apresente excelentes propriedades catalíticas e seja amplamente estudada em catálise eletroquímica, uma das suas principais limitações para o uso em células a combustível que operam em baixas temperaturas é o “envenenamento” sobre sua superfície, que provoca a desativação do anodo, e a conseqüente queda na densidade de corrente. O “envenenamento” da platina é promovido pelos contaminantes presentes nos combustíveis e/ou produzidos durante a operação da célula, isto é, pelo processo oxidativo eletroquímico, tais como CO, CH_x ou outras espécies contendo um ou dois átomos de carbono [57, 64]. Para que esses “venenos” superficiais possam ser liberados dos sítios ativos da platina, permitindo que a mesma recupere sua atividade catalítica para a oxidação das moléculas de etanol ou outro combustível, são necessários elevados potenciais para a remoção dos contaminantes, além de uma alta disponibilidade de espécies oxigenadas superficiais atuando como fontes de oxigênio para a oxidação completa a CO₂ [57, 64].

O monóxido de carbono (CO) é provavelmente o intermediário adsorvido que mais afeta o desempenho de uma célula a combustível devido à sua forte adsorção sobre a superfície da platina. A remoção do CO adsorvido pode ser conseguida pela reação superficial deste com espécies oxigenadas como, por exemplo, o OH_{ads}, que são formadas pela decomposição da água presente em excesso no meio reacional, produzindo CO₂ e liberando os sítios ativos da platina. A formação das espécies oxigenadas na superfície da platina ocorre eficientemente em potenciais iguais ou superiores a 0,7 V vs. ERH [64].

O etanol quando usado como combustível para uma célula a combustível apresenta uma dificuldade adicional, em relação ao metanol, que é a necessidade da quebra da ligação C—C para que possa ocorrer a oxidação completa deste álcool a CO₂, o que só é conseguido em altos potenciais anódicos [64].

Diante deste cenário de limitações encontrado para o uso de platina pura, para que as células a combustível possam se tornar fontes de energia viáveis operacional e economicamente, há a necessidade do desenvolvimento de novos catalisadores, que sejam mais efetivos e mais tolerantes ao CO e a outros adsorbatos, ou seja, materiais que possam formar espécies oxigenadas e que promovam eficientemente a oxidação do etanol em potenciais menores que aqueles observados para a platina [64]. Estes novos catalisadores devem apresentar uma superfície modificada pela adição de um ou mais metais, formando espécies compostas, ligas ou óxidos. De um modo geral, os modificadores são capazes de adsorver espécies oxigenadas (OH, O ou H₂O) por meio da ativação de moléculas de água com mais facilidade do que a platina. Assim, quando esses metais modificadores são adicionados à platina eles melhoram o efeito catalítico do eletrodo durante a oxidação eletroquímica do álcool devido à transferência do oxigênio das espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície para uma molécula orgânica adsorvida sobre um sítio de platina vizinho, em potenciais mais baixos que aqueles requisitados para a platina não modificada [57, 64]. Em resumo, as melhores ligas para a oxidação do etanol devem combinar uma alta formação de espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície, em baixos potenciais, com a habilidade de romper a ligação entre o metal e as espécies orgânicas.

Os elementos mais usualmente utilizados como modificadores da platina em processos eletroquímicos pertencem ao chamado grupo dos metais platínicos, ou platinóides, que aparecem nos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica. Este grupo é formado por rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), ósmio (Os), irídio (Ir) e pela própria platina (Pt). Estes elementos apresentam propriedades comuns entre si, dentre as quais merece destaque, por exemplo, a capacidade de assumir um grande número de estados de oxidação, as estreitas semelhanças químicas de seus compostos em cada estado de oxidação e a facilidade de combinação com o oxigênio [57]. Além destes citados, metais “menos nobres” do que a platina, tais como, molibdênio (Mo), estanho (Sn), tungstênio (W), rênio (Re), níquel (Ni), chumbo (Pb), titânio (Ti), ferro (Fe), Cério (Ce) e ainda outros, também têm sido estudados. A principal razão da ampla utilização destes metais é a facilidade de formação de espécies oxigenadas superficiais sobre os mesmos, em relação à platina [57].

O aumento da atividade catalítica por meio da adição de um ou mais metais à platina pode ser explicado, fundamentalmente, pelo mecanismo bifuncional, ou mecanismo promovido, e/ou pelo efeito eletrônico, ou efeito intrínseco.

De acordo com o **mecanismo bifuncional** a espécie reagente (etanol) e o contaminante (monóxido de carbono) se adsorvem preferencialmente nos átomos de platina, enquanto que o metal modificador da platina, ou cocatalisador (M), menos nobre e, conseqüentemente mais

oxidável, produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante, por meio de reações do tipo Langmuir-Hinshelwood [89-91].

As reações de fase gasosa bimoleculares que ocorrem largamente em catálise heterogênea são frequentemente representadas por dois mecanismos para as reações do tipo:

Um destes mecanismos é o de Langmuir-Hinshelwood, datado de 1921, o qual se baseia na premissa de que ambos os componentes da reação são adsorvidos sem dissociação em diferentes sítios livres sobre a superfície do catalisador. Em seguida ocorre a reação de superfície real pelas moléculas adjacentes quimissorvidas para formar o produto C, adsorvido sobre a superfície. Na etapa final o produto é dessorvido do catalisador e volta para a fase gasosa. Assim, a sequência da reação é:

Onde, * representa as moléculas adsorvidas.

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood pode ser representado como mostra a Figura 5:

Figura 5. Esquema do mecanismo Langmuir-Hinshelwood [92].

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood tem sido provado ocorrer para muitas reações, incluindo algumas realizadas em escala industrial como, por exemplo:

- 1) Oxidação do CO sobre catalisadores de Pt
- 2) Síntese de metanol sobre catalisadores de ZnO
- 3) Hidrogenação de etileno sobre catalisadores de Cu
- 4) Redução do N_2O com H_2 sobre catalisadores de Pt ou Au
- 5) Oxidação do etileno a acetaldeído sobre catalisadores de Pd

A grande vantagem proporcionada se dá pelo fato da nucleação das espécies oxigenadas no metal modificador da platina ocorrer em potenciais eletródicos menos positivos em relação à platina pura, isto é, o segundo metal apresenta a facilidade relativamente maior de formar óxidos hidratados em sobrepotenciais mais baixos que a platina. Sendo assim, essas espécies oxigenadas

desempenham o papel de agentes oxidantes, convertendo o CO quimissorvido na platina em dióxido de carbono (CO₂), o qual se desdessa rapidamente da superfície do catalisador. Isso leva a uma redução no grau de recobrimento da superfície da platina, o que propicia sítios ativos livres para a adsorção e oxidação das moléculas de etanol. As etapas descritas neste mecanismo são mostradas nas equações de 24 a 27 [91].

A forte adsorção de CO nos sítios ativos da platina faz com que a corrente elétrica no anodo seja originada da oxidação do combustível que ocorre apenas nas poucas regiões livres de CO. Essas áreas se formam ao redor dos átomos do outro metal, enquanto que o restante da área de platina permanece coberto por uma monocamada compacta de CO adsorvido [93-95].

O **efeito eletrônico** é um outro modelo proposto para explicar como a adição de um segundo metal à platina pode afetar as suas propriedades catalíticas, possibilitando o aumento da “tolerância de CO”, ou de eventuais outros produtos da oxidação do álcool, e a conseqüente continuidade da reação de oxidação do etanol. De acordo com Norskov e colaboradores ocorre uma modificação na estrutura eletrônica, ou mais precisamente no centro da banda d, da platina, alterando a energia de quimissorção do etanol e do CO por um mecanismo de doação-retrodoação de elétrons, o que enfraquece a ligação Pt-CO. Assim, tem-se a diminuição do grau de recobrimento por CO nos sítios usados para a adsorção das moléculas de etanol favorecendo a oxidação do combustível [91, 96-98]. A saber, a posição do centro da banda d é uma medida da energia de adsorção de um adsorbato, como por exemplo, o CO. Sabe-se ainda que quanto maior a energia do centro da banda d, maior será a interação Pt-CO [95].

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para mostrar que a adição de um segundo metal à platina pode mudar a ocupação dos níveis eletrônicos da banda 5d, o que

modifica a estrutura eletrônica da platina, além de ainda poder levar a alterações no ordenamento atômico, isto é, na distância da ligação—Pt, no número de coordenação etc. , quando comparado à platina pura nas mesmas condições [91, 99-101].

Estudos teóricos têm ainda mostrado que, em relação às modificações eletrônicas, a estrutura da banda 5d pode sofrer um alargamento na presença de um segundo metal, o que provoca o abaixamento energético das bandas 5d da platina e da fração vacância/átomo. A presença dessas vacâncias acarreta na formação de espécies oxigenadas mais facilmente por meio da ativação das moléculas de água, as quais são responsáveis pela diminuição dos valores do sobrepotencial de ativação, promovendo a oxidação do CO a CO₂ em potenciais inferiores aos da platina não modificada [91, 93, 102].

A intensidade de alteração das modificações eletrônicas depende da natureza do metal ligado à platina, podendo levar a comportamentos cinéticos distintos em relação à reação de oxidação do H₂ sobre a platina, uma vez que a extensão do envenenamento por CO depende de parâmetros, tais como, força de adsorção, ordem de reação e recobrimento da superfície [91]. Talvez esse comportamento possa ser pelo menos em determinada extensão extrapolado para a oxidação de etanol.

Os catalisadores Pt-Sn/C ainda são considerados os materiais mais ativos para a oxidação do etanol, além da reação ter potenciais “*onset*” mais baixos [103]. Contudo, seus rendimentos de CO₂ são mais baixos do que para Pt/C, o que indica que não são efetivos para a quebra da ligação C—C. Segundo Godoi e colaboradores a oxidação eletroquímica do etanol tem sido estudada extensivamente sobre catalisadores Pt-Sn de diferentes composições, que são preparados por uma variedade de métodos, tais como, a coimpregnação do carbono seguida pela redução, o método de Bonneman e as microemulsões, além de outros. As análises desses catalisadores usualmente mostram que a maior parte do estanho (Sn) não estava na forma de liga, mas em estados oxidados. Em confirmação a isso, tem sido relatado que um aumento significativo da corrente de oxidação do etanol foi observado para sistemas PtSnO_x, o que pode ser interpretado sobre as bases do mecanismo bifuncional, ou seja, as espécies OH supridas pelo óxido de estanho facilitariam a remoção de espécies como CO e resíduos etanólicos [103]. Ainda segundo esses autores, apesar do grande número de estudos publicados a respeito da oxidação do etanol sobre os materiais Pt-Sn/C, não é tarefa fácil analisar a parte que as fases de liga e de óxidos têm no aumento da corrente. Outra dificuldade seria a comparação dos resultados da literatura devido às diferenças nas propriedades físicas dos catalisadores usados em cada estudo. Em termos gerais, uma grande quantidade de dados sobre materiais binários baseados na Pt e preparados por diferentes métodos evidencia que as propriedades dos catalisadores, como por

exemplo, composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula e grau de liga são fortemente dependentes das condições de síntese [103]. Assim, não surpreende as diferenças significativas nas atividades eletrocatalíticas dos materiais Pt-Sn/C relatadas na literatura, já que elas parecem ser dependentes da metodologia de preparação adotada em cada caso. Portanto, um entendimento detalhado do papel dos óxidos e das ligas, bem como a elucidação dos aspectos mecanísticos da oxidação do etanol sobre os catalisadores de Pt-Sn suportados em carbono parecem fundamentais para melhorar a catálise eletroquímica da oxidação do etanol e para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e rápidos [103].

Godoi e colaboradores prepararam catalisadores Pt-Sn/C com uma faixa estreita de tamanhos de partículas e uma distribuição uniforme sobre o suporte de carbono, pelo método de microemulsão. Cuidados experimentais especiais foram observados para que todos os catalisadores estudados tivessem a mesma composição total e também o mesmo tamanho de partículas. Foi verificado que a presença de Sn promoveu um efeito de aumento na quantidade de liga e na corrente de oxidação do etanol. De acordo com os autores este aumento pode ser explicado em termos do preenchimento de uma banda 5d da platina quando a quantidade de liga aumenta. A oxidação de CO adsorvido segue a mesma tendência [103].

Li e colaboradores confirmaram por seus experimentos que o potencial eletroquímico tem um papel importante no comportamento eletroquímico da oxidação do etanol sobre catalisadores de PtRu/C e PtSn/C. Na região de potencial mais baixo, PtSn/C apresenta desempenho mais alto para a oxidação do etanol, enquanto que na região de potencial mais alto, PtRu/C é mais ativo [104]. Segundo os autores, os comportamentos de promoção diferentes de PtSn/C e PtRu/C para oxidar etanol podem ser explicados pelo efeito estrutural e pelo mecanismo bifuncional modificado na região de potencial diferente.

Song e colaboradores mostraram que Sn, Ru, Pd, e W podem aumentar a atividade da oxidação eletroquímica do etanol em relação à platina na seguinte ordem: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C > PtPd/C > Pt/C; além de que o conteúdo de Sn toma uma importante parte na oxidação do etanol e, conseqüentemente no desempenho da DEFC simples [105].

Antolini e Gonzalez propuseram um modelo simples para avaliar a contribuição de Pt e Sn na forma de liga e “não-liga” para a reação de oxidação do etanol sobre catalisadores Pt-Sn/C para as células a combustível de etanol direto. Com base neste modelo, a oxidação do etanol sobre catalisadores parcialmente “ligados”, (ou seja, na forma de liga), ocorre por meio de um mecanismo de caminho duplo, envolvendo separadamente a fase Pt_3Sn e $Pt-SnO_x$ [106]. Os dados experimentais obtidos neste estudo permitiram prever os efeitos eletroquímicos à medida

que se varia o conteúdo de Sn e o grau de liga dos catalisadores Pt_z-Sn/C . Foi encontrado que o melhor catalisador de anodo para DEFCs é o Pt_3-Sn/C completamente na forma de liga.

Geralmente, em catalisadores Pt-Sn suportados em carbono, o estanho está em ambas as formas, de liga e “não-liga”, independentemente do método de preparação. O caminho da oxidação do etanol sobre os catalisadores Pt-Sn/C parcialmente “ligados” ainda não é bem entendido atualmente. Uma das razões para o conhecimento insatisfatório do mecanismo da reação de oxidação do etanol (EOR) é que toda a platina não oxidada presente nos catalisadores parece formar uma solução sólida $Pt_{(1-x)}Sn_x$ e, como consequência, um composto $Pt_{(1-x)}Sn_x-SnO_x$ é formado. Portanto, é difícil distinguir o efeito do Sn ligado daquele do Sn “não-ligado” [106].

Vigier e colaboradores prepararam catalisadores Pt-Sn usando o método de redução por coimpregnação. A presença de fase da liga Pt-Sn bimetálica e espécies $Pt-O-Sn^{2+}$ foi detectada nestes catalisadores. O efeito do estanho para a oxidação eletroquímica do etanol pode ser evidenciada pela atividade catalítica do Pt-Sn que foi quase o dobro daquela para a platina. Parece que dois efeitos estão envolvidos na oxidação eletroquímica sobre Pt-Sn: o mecanismo bifuncional, principalmente devido ao estanho “não-ligado”, e o efeito ligante, atribuído ao Sn ligado [106, 107].

O conteúdo ótimo de estanho para a oxidação de etanol em catalisadores Pt-Sn parcialmente ligados ainda não está bem determinado, dependendo de ambos, das características estruturais do catalisador, tal como, o raio do Sn da liga e “não-liga”; e de parâmetros operacionais, como por exemplo, a temperatura [106].

Zhou e colaboradores investigaram o efeito do conteúdo de Sn nos catalisadores de anodo Pt_z-Sn (onde z = raio atômico Pt/Sn nominal) sobre o desempenho das DEFCs simples operando em diferentes temperaturas. Foi observado que a DEFC simples empregando $Pt_{1,5}-Sn/C$, com parâmetro de rede, $a = 0,3974$ nm, mostrou o melhor desempenho em 60 °C; enquanto as DEFCs com Pt_z-Sn ($a = 0,3956$ nm) e $Pt_{1,5}-Sn/C$ exibiram desempenhos semelhantes, em 75 °C. Além disso, em 90 °C, Pt_z-Sn/C foi identificado como o catalisador de anodo mais adequado em termos de densidade de potência máxima. De acordo com os autores, as espécies contendo oxigênio na superfície, os parâmetros de rede e os efeitos ôhmicos, os quais estão relacionados ao conteúdo de Sn, são vistos como os fatores principais influenciando a atividade dos catalisadores e, consequentemente, o desempenho das DEFCs [106, 108, 109].

Tsiakaras correlacionou a densidade de energia máxima (DEM) das DEFCs, usando os catalisadores Pt-Sn com diferentes razões atômicas Pt:Sn, como materiais de anodo, com as características estruturais dos catalisadores. Curvas tipo Vulcano de DEM versus o conteúdo de

Sn no catalisador e de DEM versus o parâmetro de rede da liga Pt-Sn foram observadas em uma operação de célula a 90 °C, com um máximo para o parâmetro de rede de 0,3957 nm e uma razão atômica de Pt:Sn de 2:1 [106, 110]. Do mesmo modo, Kim e colaboradores testaram o desempenho de DEFCs para os catalisadores Pt_z-Sn/C , onde $z = 1; 1,5; 2; 3$ e 4. Os melhores resultados foram obtidos usando como material de anodo o catalisador Pt-Sn com $z = 2$, e parâmetro de rede igual a 0,3965 nm, o que está em bom acordo com o que foi verificado no experimento anteriormente mencionado [106, 111].

Antolini e Gonzalez comentam que parece haver um consenso geral sobre o efeito positivo de liga nos catalisadores Pt_z-Sn/C sobre a atividade para a reação de oxidação do etanol (ROE) [106]. Um exemplo disso é o trabalho de Colmati e colaboradores que investigaram a atividade para a ROE dos catalisadores Pt_z-Sn/C , com $z = 2, 3$, e 9; preparados pelo método do ácido fórmico. Foi encontrado que a atividade dos catalisadores Pt-Sn para a oxidação do etanol depende da quantidade de ambas as formas de Sn, em liga e em “não-liga” [112]. Testes com os catalisadores Pt_z-Sn/C , em DEFCs operando em 90 °C e 110 °C, mostraram que o desempenho da célula melhora com o aumento do parâmetro de rede da liga Pt-Sn, isto é, cresce com o aumento do grau de liga. Um parâmetro de rede maior favoreceria a quebra da ligação C—C ou, ao invés, o aumento do parâmetro de rede está associado com o aumento do número de pares Pt-Sn necessários para completar a oxidação do etanol via acetaldeído, ou seja, sem a quebra da ligação C—C [106].

Colmenares e colaboradores observaram uma atividade da ROE mais baixa para o catalisador Pt_3-Sn/C do tipo poliol parcialmente em liga [113].

Zhu e colaboradores comentaram que os muitos estudos já realizados evidenciam o catalisador PtSn como o mais efetivo para a ROE, comparado com outros catalisadores binários de Pt [114]. Contudo, a compreensão do efeito promotor do Sn na atividade do catalisador de Pt ainda é controversa e alguns pontos de vista são discrepantes, principalmente em relação ao efeito do grau de liga no catalisador PtSn sobre a atividade para a ROE. Ainda segundo os autores o catalisador PtSn/C com a parte principal de Sn em estado oxidado na forma de “não-liga” poderia oferecer uma promoção considerável no desempenho do anodo da DEFC. Isto ocorreria pela presença das espécies SnO_2 , que não fazem parte de liga, que poderiam oferecer espécies OH em potencial mais baixo do que a Pt, as quais reagiriam com resíduos intermediários como, por exemplo, CO, na vizinhança das partículas de Pt para liberar os sítios ativos da Pt. Ross e colaboradores corroboram essa hipótese, sugerindo que o aumento da eficiência do catalisador PtSn para remover CO foi atribuído ao suplemento das espécies OH geradas do SnO_2 ao invés da fase de liga do PtSn [114, 115]. Em trabalho prévio, Jiang e

colaboradores encontraram que o catalisador PtSnO_2/C mostrou excelente atividade para a ROE [114, 116]. Contudo, algumas investigações mostram que o aumento da atividade de ROE foi atribuído à modificação da estrutura da Pt pela presença de Sn na fase de liga do PtSn [114, 117, 118].

Zhu e colaboradores também investigaram o efeito do grau de liga sobre a atividade dos catalisadores $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$, para a ROE, por meio de testes simples de DEFC. Eles descobriram que a DEFC com o catalisador $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$ quase “completamente ligado” apresentou melhor desempenho que aqueles das células com catalisadores $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$ “parcialmente ligado” e “não-ligado” na seguinte ordem: “completamente ligado” > “parcialmente ligado” > “não-ligado” [111].

Recentemente, Godoi e colaboradores estudaram a oxidação do etanol sobre catalisadores $\text{Pt}_z\text{-Sn/C}$, com aproximadamente os mesmos tamanhos de partículas e composição total idêntica, mas com quantidades diferentes de fases de óxido e liga. Eles descobriram que o aumento na quantidade de liga em relação àquela de óxido melhora a atividade catalítica [106, 119]. Por outro lado, de forma oposta, Jiang e colaboradores encontraram que catalisadores $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$ na forma de “não-liga” têm uma atividade da ROE mais alta do que $\text{Pt}_3\text{-Sn/C}$ na forma de liga [106, 120].

Tayal e colaboradores mostraram que o parâmetro de rede da Pt diminui com a adição de Ir e aumenta com a adição de Sn no catalisador Pt-Ir-Sn/C [121]. Testes de caracterização eletroquímica revelam que a adição de uma pequena quantidade de Ir no catalisador eletroquímico Pt-Sn/C faz com que a atividade seja mais alta para a oxidação do etanol do que para Pt-Sn/C (20% de Pt e 20% de Sn em massa). Os autores mencionam que a oxidação do etanol em meio ácido ocorre com a adsorção de espécies acetil e a formação de produtos intermediários estáveis, tais como, acetaldeído e ácido acético, e propõe um esquema de reação para a oxidação eletroquímica do etanol, conforme descrito a seguir [122]:

Oxidação total:

Oxidação parcial:

Onde, $\text{C}_{1\text{ads}}$ e $\text{C}_{2\text{ads}}$ representam os intermediários adsorvidos com 1 e 2 átomos de carbono, respectivamente. A adsorção e a decomposição do etanol ocorrem sobre os sítios de Pt, enquanto

a adsorção dissociativa da água acontece sobre os sítios de Sn. Durante a adsorção dissociativa do etanol sobre os sítios de Pt, o Sn oferece as espécies oxigenadas para a oxidação de espécies como o CO [121]. Cao e colaboradores mostraram que ambos, Sn e Ir, promovem a oxidação eletroquímica das espécies adsorvidas, como, por exemplo, o CO; além de que, Ir₃Sn/C apresentou uma taxa mais alta de oxidação de etanol do que Pt₃Sn/C, em uma região de potencial baixo, à 90 °C. Isto poderia ser devido à formação de IrO₂ sobre a Pt, já que Pt-IrO₂ tem-se mostrado um bom catalisador para a ROE [123].

Baseados em um trabalho de Li e colaboradores, os quais descobriram que a adição de Rh ao catalisador Pt-SnO₂/C aumentou sua capacidade para quebrar as ligações C-C além de também aumentar a corrente elétrica para a oxidação de etanol [124]; Zhao e colaboradores substituíram o Rh pelo Ir como terceiro metal ao catalisador Pt-SnO₂. A composição específica Pt-Ir_{0,07}-SnO₂/C possibilitou uma corrente de oxidação de etanol três vezes mais alta e o dobro de seletividade para a formação de CO₂ quando comparado ao catalisador Pt/C, sob uma aplicação de voltagem de 0,5 V vs. o ERH, à 25 °C [125].

Fatih e colaboradores sintetizaram uma série de catalisadores quaternários PtRuIrSn/C, sendo que o Pt₃₀Ru₃₀Ir₁₀Sn₃₀/C apresentou o melhor desempenho para a oxidação completa do etanol, bem como propiciou uma excelente estabilidade ao longo do tempo. Estes resultados demonstram que a adição de Ir pode aumentar a atividade de ROE e promover a oxidação de espécies CO_{ads} sobre os sítios de metal, ainda que a participação de cada elemento nesta atividade catalítica não tenha sido entendida devido à complexidade do sistema catalítico [122].

Embora os vários resultados experimentais descritos na literatura mostrem haver uma melhora no desempenho dos processos reacionais dos eletrodos quando são empregadas ligas de platina, também tem sido observada a ocorrência de grandes problemas de estabilidade desses materiais. De um modo geral pode ser considerado que os catalisadores bimetálicos, do tipo Pt-M, onde M pode ser representado por uma grande variedade de diferentes metais, tendem a ser menos estáveis do que a platina pura [48, 126].

2.6. Catalisadores para a oxidação de etanol em meio alcalino

O paládio possui atividade para a oxidação do etanol em meio alcalino superior a da platina, diferentemente do que ocorre em meio ácido, o que o faz um material promissor para uso em célula a combustível alcalina de etanol direto. [127-130].

Xu e colaboradores [131] compararam as atividades da reação de oxidação do etanol em meio alcalino para Pt e Pd, suportados sobre carbono Vulcan e microesferas de carbono, por voltametria cíclica. O início da oxidação do etanol sobre Pd ocorreu em valores menores de potencial, em comparação com aqueles sobre Pt. O pico de densidade de corrente sobre o Pd foi mais alto do que sobre a Pt. Estes resultados indicaram que a atividade para a oxidação do etanol foi mais alta sobre o Pd do que sobre a Pt, independentemente do tipo de suporte [129, 131].

Liang e colaboradores [132] estudaram o mecanismo da reação de oxidação do etanol sobre o Pd por medições de voltametria cíclica. Eles encontraram que o acetato é o produto final e o acetaldeído é um intermediário ativo. A análise da solução indicou que menos de 5% do etanol foi convertido para íons carbonato. Este resultado é indicativo de que da mesma forma que no caso da oxidação do etanol em meio ácido sobre Pt, a ruptura da ligação C-C é muito difícil sobre o catalisador de Pd e os íons acetato são o produto principal da oxidação do etanol. Eles também descobriram que a adsorção dissociativa do etanol acontece muito rapidamente e o passo determinante da velocidade é a remoção do etoxi adsorvido pela hidroxila adsorvida [129, 132].

O efeito da adição de vários óxidos aos catalisadores de Pd/C para a oxidação de álcool foi investigado por Xu e colaboradores [127, 131, 133-135]. A adição de óxidos, como, por exemplo, CeO_2 , NiO , Co_3O_4 e Mn_3O_4 promoveu significativamente a atividade catalítica e a estabilidade dos catalisadores eletroquímicos de Pd/C para a oxidação eletroquímica do álcool. O efeito do conteúdo de CeO_2 e NiO nos catalisadores de Pt/C e Pd/C para a oxidação de etanol em uma solução de KOH 1,0 M e etanol 1,0 M foi investigado, e verificou-se que a resposta positiva da presença de óxido para a atividade da reação é mais significativa para o Pd do que para a Pt, e para o NiO do que para o CeO_2 .

Em excelente artigo de revisão sobre as condições atuais e as perspectivas das células a combustível de etanol direto com membranas de troca de ânions, Zhao e colaboradores fazem um levantamento dos catalisadores baseados em Pd para a oxidação eletroquímica do etanol que já foram objetos de pesquisa e publicação [136].

Antolini e Gonzalez, em um artigo de revisão bastante completo e elucidativo, apresentam um resumo de catalisadores e membranas para as células a combustível alcalinas de alcoóis diretos (ADAFCS), que usam metanol, etanol e etilenoglicol como combustível. Os autores expõem que devido às velocidades das reações de oxidação de alcoóis e redução de oxigênio mais rápidas, em ADAFCS, surge a possibilidade do uso de catalisadores metálicos menos caros, tais como, prata, níquel e paládio. Isso faz com que a célula a combustível alcalina de álcool direto seja uma tecnologia de custo potencialmente mais baixo do que a célula a

combustível ácida de álcool direto, que usa catalisadores de platina. O desenvolvimento de membranas de troca de ânions alcalinas propiciou a solução do problema de carbonatação progressiva do eletrólito alcalino, contribuindo para o aumento nas pesquisas sobre as células a combustível alcalinas alimentadas com hidrogênio ou alcoóis [129].

2.7. Métodos de preparação de catalisadores

A maioria das reações eletroquímicas envolvidas nas células a combustível são sensíveis à estrutura dos catalisadores [137]. Ambos, a natureza química dos componentes e o método de preparação são características essenciais no desenvolvimento de catalisadores. Portanto, para a oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas pequenas, os catalisadores devem ser multifuncionais [138].

Os catalisadores utilizados em células a combustível, normalmente, são preparados na forma de nanopartículas metálicas dispersas em um material condutor, geralmente carbono de alta área superficial [138].

Na última década, avanços importantes têm sido feitos no desenvolvimento de vários métodos químicos e eletroquímicos de preparação de catalisadores multimetálicos, que permitam variar facilmente a natureza do metal modificador, a composição atômica e a microestrutura para melhorar a atividade eletroquímica dos catalisadores e reduzir custos [137, 138].

Os diversos métodos descritos a seguir mostram diferentes abordagens na preparação dos catalisadores, oferecendo variados graus de controle da distribuição, composição e tamanho das nanopartículas produzidas. Alguns métodos permitem a preparação de partículas nanométricas metálicas, o que é vantajoso para o estudo isolado dessas partículas e da sua interação com o suporte; já outros envolvem a preparação direta do catalisador suportado. As características do catalisador dependem tanto do método utilizado quanto das condições de preparação, e devem sempre produzir nanopartículas de tamanho adequado, ou seja, de 2 a 5 nm, não aglomeradas e distribuídas de forma homogênea no suporte, para que se possa ter o melhor desempenho catalítico das mesmas [139].

2.7.1. Síntese de catalisadores pelo método eletroquímico

O uso dos métodos de deposição eletroquímica direta para a preparação de catalisadores permite depositar as partículas catalíticas na superfície do suporte do eletrodo o mais próximo possível do eletrólito sólido, no caso de uma célula a combustível. Além disso, não há necessidade de tratamento por aquecimento, seja oxidante ou redutor, como na maioria dos métodos químicos, para, por exemplo, limpar as partículas catalíticas da contaminação do surfactante. A deposição de metais sobre um suporte condutor pela aplicação de um potencial constante tem sido largamente estudada. Platina, rutênio e molibdênio podem ser depositados de um modo reprodutivo por meio deste método [137].

Já foi mostrado que estes anodos poderiam ser usados em DMFCs. A deposição eletroquímica de partículas de platina por pulsos potencioestáticos também foi descrita. Contudo, o *set up* potencioestático requer uma configuração de três eletrodos, o que faz esta técnica não ser conveniente para eletrodos com uma área geométrica superficial grande, conforme ocorre nas DEFCs [137].

Choi e colaboradores desenvolveram um método de pulso galvanostático para a deposição eletroquímica de partículas nanométricas de platina sobre um suporte de carbono condutor. Esta técnica consiste em aplicar um sinal de onda quadrada de 20 mA cm^{-2} entre dois eletrodos de carbono. Neste caso, os sais do metal são reduzidos no eletrodo de trabalho e os metais podem ser depositados diretamente sobre uma camada difusora de uma célula a combustível [140].

Catalisadores multimetálicos poderiam ser depositados na superfície da camada difusora com uma carga superficial alta (2 mg cm^{-2}), adequada para uma célula a combustível de álcool direto, pela dissolução de sais de metais diversos com diferentes concentrações em ácido sulfúrico [137].

Catalisadores PtRu com razões atômicas controladas poderiam ser preparados pelo ajuste das concentrações nominais dos sais de platina e rutênio em solução, enquanto que tamanhos de partículas médios poderiam ser obtidos pelo ajuste de alguns parâmetros elétricos do processo de deposição [137, 141].

Desta forma, o método de eletrodeposição de pulso galvanostático apresenta algumas vantagens para a preparação de catalisadores. É um processo limpo, que não necessita e/ou envolve solvente ou reagente orgânicos, é de fácil realização e muito reprodutível, o que torna interessante seu desenvolvimento industrial, possibilita o controle da composição atômica dos catalisadores e permite a preparação de catalisadores mono, bi e até trimetálicos, com carga ou concentração superficial metálica conveniente. Além disso, ainda possibilita o controle do tamanho de partícula por meio de ajustes nos parâmetros elétricos do processo de síntese.

Portanto, parece conveniente para preparar eletrodos de células a combustível reais para células a combustível de álcool direto [137].

Contudo, o método também apresenta uma limitação importante. Assim que a platina é depositada sobre o eletrodo de carbono ocorre a evolução de hidrogênio quando os pulsos de corrente são aplicados. Assim, o rendimento faradáico diminui drasticamente e, finalmente, somente 10% da carga são usados para a deposição do metal. Desta forma, para obter eletrodos com carga ou concentração superficial de metal conveniente, os experimentos devem ser realizados por um longo tempo [137].

2.7.2. Síntese de catalisadores por métodos químicos

O método de impregnação dos sais metálicos ao substrato, com posterior redução, geralmente sob fluxo de hidrogênio, à alta temperatura, é o mais comum para a preparação de catalisadores metálicos suportados por ser um processo simples. Este método inclui muitas variáveis, tais como, o uso de diferentes agentes redutores e metais precursores, bem como diversos modos de misturar o agente redutor e modificar o pH, o que afeta o tamanho das partículas, a dispersão, a morfologia, a composição da superfície e o grau de liga [142].

Contudo, este método não possibilita um controle satisfatório da composição do catalisador e do tamanho e dispersão das partículas metálicas formadas [139].

A seguir os principais métodos de preparação de catalisadores eletroquímicos que possibilitam maior controle desses fatores serão comentados.

2.7.2.1. Método de impregnação-redução

Este método é muito usado no campo da catálise heterogênea para preparar catalisadores nanoestruturados. Ele consiste em ativar um suporte de carbono com hipoclorito de sódio para formar grupos ácido carboxílicos superficiais, que são transformados em sais de amônio após tratamento com amônia. Os grupos amônio são trocados com um sal do metal por meio do contato e, então, o precursor do catalisador é reduzido para formar partículas metálicas. Um catalisador de platina preparado por este método apresenta uma boa dispersão sobre o suporte e um tamanho médio de partícula próximo a 2 nm. Porém, a carga total de metal é muito limitada e

não excede 10% da massa total do catalisador, que é um valor muito baixo para aplicação em célula a combustível de álcool direto [137].

Contudo, cargas metálicas mais altas poderiam ser obtidas modificando-se ligeiramente o protocolo de síntese. A superfície de carbono pode ser modificada pelo uso de água régia como reagente, o que conduz à formação de grupos hidroxila, que podem ser acidificados por tratamento com um ácido. Os grupos OH_2^+ formados podem ser trocados usando sais de um metal, que após a redução conduz à formação de partículas metálicas. Por este método, catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_x\text{Sn}_{(1-x)}/\text{C}$, com diferentes razões atômicas, poderiam ser preparados com uma carga de metal acima de 30%, que é adequada para aplicação em célula a combustível de álcool direto [137].

Medições de MET realizadas para uma proporção específica do catalisador PtSn/C (0,83:0,17) indicaram que o aumento da carga metálica sobre o suporte de carbono conduziu à uma distribuição multimodal de tamanhos de partícula. Para solucionar este problema, métodos coloidais foram desenvolvidos como uma alternativa para limitar a dispersão do tamanho das partículas metálicas [137].

2.7.2.2. Método de redução por borohidreto de sódio

Durante os anos do projeto Manhattan foi descoberto que o borohidreto de sódio é um efetivo agente redutor para íons metálicos, formando partículas de boretos metálicos ou metais de valência zero. A partir da década de 60, a redução de íons metálicos por borohidreto foi usada extensivamente para a formação de partículas metálicas e talvez tenha sido o método mais largamente usado para produzir materiais ultrafinos. Mais recentemente o uso do borohidreto ganhou importância adicional devido ao aumento de interesse em partículas magnéticas de escala nanométrica [143].

O procedimento de preparação de catalisadores eletroquímicos via borohidreto de sódio é uma das variáveis do método clássico de impregnação dos precursores metálicos em algum tipo de substrato, com posterior redução, que permite controlar satisfatoriamente o tamanho, a dispersão e a composição das nanopartículas, além de ser um procedimento relativamente simples de se obter catalisadores de Pt suportada em carbono com uma carga alta de Pt.

Deivaraj e Lee utilizaram o método de redução do borohidreto para preparar nanopartículas de PtRu suportadas em carbono, para aplicações em célula a combustível de metanol direto, devido à simplicidade do procedimento e à efetividade comprovada em produzir

nanopartículas menores. A corredução dos precursores metálicos H_2PtCl_6 e RuCl_3 por NaBH_4 foi realizada em solução aquosa e à temperatura ambiente. Este processo pode ser resumido pelas duas equações a seguir [144]:

Contudo, parece que esse mecanismo ainda não está totalmente estabelecido, já que há também trabalhos sugerindo que a redução de sais de cobalto e níquel via borohidreto poderiam conduzir predominantemente à formação de boretos metálicos ao invés de nanopartículas metálicas, os quais afetariam adversamente o desempenho dos eletrocatalisadores.

Ma e colaboradores estudaram o efeito do borohidreto como agente redutor nas estruturas e na propriedade eletroquímica do catalisador Pt/C [145].

De acordo com Chen, durante a redução dos cloretos metálicos com borohidreto de sódio podem ocorrer três reações independentes no sistema, conforme mostram as reações abaixo [146]:

A partir disso, Ma e colaboradores concluíram que enquanto o borohidreto foi usado como agente redutor para o preparo dos catalisadores de platina ou de suas ligas, suportados em carbono, o boro não-metálico foi depositado junto com a platina sobre a superfície do suporte. Isso acarretou em um aumento da dispersão das partículas de platina sobre a superfície do suporte, reduziu significativamente o tamanho das partículas de platina, aumentou a área superficial eletroquímica ativa do catalisador e a atividade eletroquímica para a evolução de hidrogênio, ou a reação de redução de oxigênio quando comparado com catalisadores preparados a partir de outros agentes redutores, como por exemplo, hidrogênio e formaldeído [145].

Hyun e colaboradores prepararam catalisadores pelo método de coimpregnação aquosa com NaBH_4 como agente redutor. Os íons metálicos foram reduzidos em diferentes concentrações de borohidreto, controlando-se as razões molares $\text{NaBH}_4/\text{íons dos metais}$, com o objetivo de investigar o efeito da concentração do agente redutor. Foi descoberto que a concentração de borohidreto de sódio afeta não somente a composição da superfície dos

catalisadores, mas também o nível de dispersão e o tamanho das partículas de PtRu. Este trabalho foi inovador na forma como os autores prepararam os catalisadores metálicos suportados em carbono. A solução mista dos íons metálicos e do suporte foi adicionada rapidamente, em uma única etapa, à solução de borohidreto de sódio. Os trabalhos anteriores que utilizaram esse método de preparação dos catalisadores eletroquímicos descreviam esse procedimento sendo feito através da adição gota a gota da solução do agente redutor para a mistura dos precursores metálicos e do suporte [142].

Spinacé e colaboradores prepararam catalisadores PtSn/C com razões atômicas 50:50 e 90:10, pelos métodos de redução por álcool e por borohidreto de sódio objetivando testá-los em DEFC para a reação de oxidação de etanol. Foi encontrado que os tamanhos médios das nanopartículas preparadas pelo método de redução por álcool foram menores do que aqueles obtidos pelo método de redução por borohidreto de sódio. Neste caso vale ressaltar que para o procedimento da redução por álcool o etileno glicol foi usado como solvente e agente redutor, mas pode também ter atuado como um agente estabilizante, impedindo o crescimento das nanopartículas. Testes eletroquímicos de voltametria cíclica indicaram que os catalisadores eletroquímicos PtSn, de razão atômica 50:50, preparados pelo método de redução por álcool apresentam as espécies Pt e Sn bem distribuídas sobre a superfície das nanopartículas, enquanto que os catalisadores de mesma composição e razão molar preparados pelo método de redução por borohidreto parecem ter suas superfícies enriquecidas com espécies de óxido de estanho. Ambos os métodos de preparação de catalisadores mostraram-se efetivos para a oxidação de etanol, sendo que os catalisadores PtSn 50:50 preparados pelo método de redução por álcool apresentaram o melhor desempenho geral. Pelo método da redução por borohidreto o catalisador PtSn 90:10 mostrou maiores valores de corrente indicando que o desempenho dos catalisadores é muito dependente do método de preparação, bem como da razão molar dos metais componentes [147].

Linardi e colaboradores prepararam catalisadores eletroquímicos PtRu/C usando NaBH_4 como agente redutor e íons OH^- como agente estabilizante, para testá-los na oxidação do metanol em células a combustível. O tamanho de partícula médio dos catalisadores preparados na ausência de íons OH^- foi de 5 nm; enquanto que, na presença do agente estabilizante o tamanho médio das partículas diminuiu para 2,5 nm, e apresentou uma melhor distribuição sobre o suporte de carbono, provavelmente devido à estabilização eletrostática das nanopartículas de PtRu pelos íons OH^- adsorvidos. Os catalisadores eletroquímicos PtRu/C preparados na presença de íons OH^- mostraram-se mais ativos para a oxidação do metanol na faixa de potenciais de interesse prático, ou seja, de 0,2 V a 0,6 V vs. ERH [148].

2.7.2.3. Método do ácido fórmico

Este método foi desenvolvido com a finalidade de preparar catalisadores de platina dispersa suportada em carbono para estudos em células a combustível do tipo PEMFC. Ele consiste na preparação de catalisadores eletroquímicos por meio de redução química objetivando alta atividade catalítica e o uso de quantidades reduzidas de metal nobre. Foi constatado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados a partir desse método apresentam alta atividade tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no anodo quanto para a redução de oxigênio no catodo. Posteriormente, o método foi adaptado para a preparação de ligas de platina com determinados metais de transição visando aplicações na oxidação eletroquímica de metanol e de etanol [139].

O procedimento de preparação dos catalisadores eletroquímicos pelo ácido fórmico consiste na adição do pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) à uma solução de ácido fórmico, seguido de aquecimento da mistura à 80°C . Posteriormente, as soluções contendo os sais de platina e os do cocatalisador são adicionadas em etapas. O iodeto de sódio é usado para controlar a reação de redução da platina, já que a existência de uma coloração vermelho intenso na solução é indicativa da presença de seus íons não reduzidos. Após a redução total da platina pode-se proceder na adição da solução do outro metal. Por fim, a solução é filtrada, seca e triturada até formar um pó homogêneo [139].

Oliveira Neto e colaboradores usaram o método do ácido fórmico para preparar catalisadores PtRu, suportados em carbono, em diferentes composições atômicas, a saber, 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40. Os resultados das caracterizações físico-químicas por difração de raios X (DRX) mostraram que as partículas metálicas dos catalisadores preparados estavam na forma de ligas e apresentaram a estrutura cúbica de face centrada, que predomina nas ligas. As análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) confirmaram que as composições atômicas das ligas PtRu preparadas estavam em acordo com as proporções teóricas de partida. Já as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram uma faixa estreita de distribuição de tamanhos de partículas, variando de 1,6 a 6,4 nm, sendo que cerca de 50% das partículas apresentaram o diâmetro de 3 nm. Estes tamanhos das partículas dos catalisadores preparados mostraram-se semelhantes àqueles do catalisador eletroquímico comercial Pt:Ru 50:50 da E-TEK. Os catalisadores comerciais E-TEK são considerados referência em termos de desempenho para comparações com os catalisadores eletroquímicos obtidos por outras metodologias. Quando comparados eletroquimicamente por meio da técnica de voltametria cíclica, os catalisadores PtRu preparados pelo método do ácido fórmico, com

10%, 20% e 30% de rutênio, apresentaram melhores resultados para a oxidação eletroquímica do metanol em relação ao catalisador PtRu 50:50 da E-TEK, na faixa de 0,3 V a 0,7 V *vs.* ERH. Para a reação de oxidação do etanol foi verificado que quanto maior a proporção de Ru nas ligas dos catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico maior o valor de corrente obtido na faixa de potenciais de interesse práticos para a utilização em células a combustível [139].

2.7.2.4. Método da Redução por álcool

Toshima e Yonezawa desenvolveram o método da redução por álcool para preparar dispersões coloidais de partículas nanométricas com tamanho e distribuição uniformes. O princípio do método baseia-se no refluxo de uma solução alcoólica com o íon metálico na presença de um agente estabilizante, geralmente um polímero, o que fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas, conforme mostra a equação a seguir [139, 149].

Dentre as principais vantagens deste método merecem destaque a simplicidade e reprodutibilidade do procedimento, o tamanho reduzido das partículas, que pode ser controlado por meio da alteração das condições de preparação, como, por exemplo, a escolha do álcool, a temperatura de redução, a quantidade e variedade do agente estabilizante, a concentração do íon metálico e o uso de aditivos; a boa distribuição das partículas, a alta atividade catalítica das dispersões coloidais das nanopartículas e a boa estabilidade das dispersões obtidas [139].

Wang e Hsing prepararam catalisadores eletroquímicos Pt/C e PtRu/C por meio do método de redução por álcool. Uma solução de metanol e água contendo os sais de platina e de rutênio dispersos foi refluxada na presença de um agente estabilizante, o surfactante SB12, e do suporte de carbono. Análises físico-químicas de DRX, MET e XPS mostraram que as nanopartículas com tamanhos médios de 2,5 nm estavam bem dispersas no suporte de carbono. A caracterização eletroquímica mostrou que o catalisador Pt/C apresentou atividade catalítica semelhante ao catalisador comercial da E-TEK, para a redução de oxigênio; enquanto que o catalisador PtRu/C indicou maior tolerância ao envenenamento pelo monóxido de carbono [139, 150].

2.7.2.5. Método da deposição espontânea

Em busca de um sistema de catalisadores que apresentasse alta atividade e possibilitasse reduzir a quantidade de metal nobre empregada, no início dos anos 2000, Brankovic e colaboradores desenvolveram um novo método de preparação de catalisadores eletroquímicos de PtRu, que reduz consideravelmente a quantidade de Pt empregada [139, 152-153]. De acordo com os autores, apenas um quarto de uma monocamada de platina depositado sobre as partículas de rutênio é suficiente para resultar em um catalisador mais ativo para a oxidação de misturas H₂/CO, com 100 ppm de CO, e mais tolerante ao envenenamento da platina pelo monóxido de carbono, em comparação com catalisadores comerciais contendo ligas PtRu [139].

O método de preparação destes catalisadores eletroquímicos envolve a deposição espontânea da platina sobre partículas nanométricas de rutênio, suportadas no carbono Vulcan XC-72, sem a aplicação de um potencial externo. Inicialmente, as partículas de rutênio suportadas em carbono são tratadas em atmosfera de hidrogênio à 300°C, por 2 horas. Posteriormente, quando a temperatura ambiente é atingida, são imersas em uma solução de íons (PtCl₆)²⁻. O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio, e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Assim, a formação de depósitos de platina, desde frações de monocamadas até multicamadas, ocorre sem a aplicação de um campo externo [139].

Quanto ao mecanismo da deposição espontânea de um metal nobre sobre outro metal não-nobre ainda não existe um consenso, podendo a deposição ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície, conforme mostrado nas reações abaixo.

Em experimentos realizados com os catalisadores eletroquímicos de PtRu, obtidos pela deposição espontânea, Brankovic e colaboradores mostraram que a atividade catalítica para a oxidação de H₂, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, à 25°C, foi aproximadamente três vezes maior quando comparada àquela da liga comercial PtRu da E-TEK [139, 151].

A oxidação de H₂, realizada na presença de 100 ppm de CO, sobre os catalisadores preparados por deposição espontânea apresentaram uma perda de cerca de 15% de atividade,

após 1 hora, enquanto que a perda no catalisador da E-TEK foi maior que 50%. Essa alta tolerância ao CO foi atribuída à combinação do efeito eletrônico e do mecanismo bifuncional [139, 151].

Waszczuk e colaboradores prepararam catalisadores eletroquímicos por meio da deposição espontânea de rutênio sobre partículas nanométricas de platina para testar seus desempenhos para a oxidação do metanol. As densidades de corrente, por área superficial de platina, obtidas foram o dobro daquelas obtidas por catalisadores comerciais [139, 154].

2.7.2.6. Rotas coloidais

Coutanceau e colaboradores descrevem esse método como uma adaptação daquele desenvolvido por Bonnemann. Consiste no preparo de um agente redutor - um trietilboridreto de tetraalquilamônio -, que pode atuar também como um surfactante após reduzir um sal metálico em meio de tetrahidrofurano. O colóide obtido é misturado com um pó de carbono, por exemplo, Vulcan XC72, e calcinado sob ar à 300 °C. Obtém-se assim um pó catalítico com carga metálica controlada. Uma das principais vantagens deste método é que ele permite diferentes possibilidades, tais como, síntese de catalisadores com um raio atômico controlado por corredução, que consiste em misturar sais de diferentes metais antes da reação de redução e da formação de colóide; síntese de catalisadores com um raio atômico controlado por codeposição, que consiste em misturar colóides de diferentes metais antes do passo de calcinação e síntese pela simples mistura de diferentes pós catalíticos, do tipo Me/C. Cada método conduz a um catalisador com uma estrutura própria. Por exemplo, um catalisador PtRu (10,8:0,2) correduzido apresentou partículas bem dispersas, com uma distribuição de tamanhos médios de partículas estreita, próximos a 2nm e com características de liga; enquanto que o mesmo catalisador codepositado apresenta um tamanho médio de partícula próximo de 2 nm, mas não mais na forma de liga, mas com aspecto de partículas de platina fortemente ligadas a pequenas partículas de rutênio, talvez uma “decoração” de partículas de platina por pequenas partículas de rutênio [137].

Coutanceau e colaboradores concluem em seu trabalho de revisão que entre os diferentes modos de preparação de catalisadores, a rota coloidal, incluindo os métodos de Bonnemann e da microemulsão água em óleo, parece ser o melhor, visto que, permite variar e controlar facilmente a composição do catalisador, em termos de natureza do metal e razão atômica entre eles. Por meio de pequenas modificações do método de síntese, é possível obter estruturas diferentes dos

catalisadores baseados em platina, particularmente PtRu, a partir do qual um estudo mecanístico da oxidação eletroquímica do metanol pode ser feito. Estes métodos coloidais são convenientes para produzir pó catalítico com alta carga de metal, acima de 60% de massa sobre o suporte de carbono, mantendo as características estruturais [137].

2.7.2.7. Método de Bönnemann

Também conhecido como método coloidal, pode ser utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Este método pode ser aplicado com sucesso para a obtenção de catalisadores eletroquímicos à base de platina e ligas contendo metais e/ou óxidos de metais, principalmente, Sn, V, W e Mo, além de outros elementos de transição, como, por exemplo, Cu, Fe, Co e Ni [139, 155-158].

Conforme o método de Bönnemann os metais preparados como nanopartículas e estabilizados por surfactantes podem ser facilmente usados como precursores para novos tipos de catalisadores heterogêneos. Esses precursores devem ser otimizados, independentemente do suporte, variando o tamanho de partícula, a composição e a estrutura do sistema bimetálico [159].

A etapa mais importante do método de Bönnemann inicia-se com a preparação do agente redutor em atmosfera de argônio, na qual não pode haver umidade, caso contrário não há formação de nanopartículas coloidais e, conseqüentemente, não há como impregnar o sal de interesse [159].

O método de Bönnemann consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, por meio da utilização de solventes e sais desidratados, o que encarece o procedimento. Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro, junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio $[N(oct)_4Br]$. O agente redutor é preparado com uma mistura de soluções de $N(oct)_4Br$, em THF, e uma solução de trietilhidroborato de potássio $[KHB(et)_3]$, em THF. Forma-se assim uma solução de trietilhidroborato de tetraoctilamônio $[N(oct)_4HB(et)_3]$, um forte agente redutor, conforme é mostrado abaixo:

Para a redução dos íons metálicos utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de $\text{N}(\text{oct})_4\text{HB}(\text{et})_3$, que é adicionada à solução dos sais dos metais, à 40°C, sob agitação. A redução pode ser acompanhada pelo escurecimento e geração de hidrogênio, conforme indica a reação a seguir.

Em seguida, a dispersão coloidal é agitada, à temperatura ambiente, formando o colóide $\text{Me}^*[\text{N}(\text{oct})_4]^+$, pela adsorção do íon $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ na superfície do metal/liga de metais, o que garante dimensões nanométricas às partículas e a 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 do suporte, carbono em pó, em THF [139, 155]. Após a preparação do catalisador suportado ainda existem resíduos de íons $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ ligados às partículas nanométricas, o que prejudica o desempenho eletroquímico. De acordo com Schmidt [160] e colaboradores estes contaminantes podem ser eliminados por oxidação, submetendo o catalisador à passagem de um fluxo de 10% de oxigênio e 90% de nitrogênio, e, posteriormente, um fluxo de hidrogênio a 300°C [139].

Franco e colaboradores prepararam catalisadores eletroquímicos ternários PtRuMo com razões atômicas 1:1:1 e 1:1:0,5; pelo método de Bönnemann. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que para ambos os catalisadores as nanopartículas apresentaram-se bem distribuídas e possuíam tamanhos de aproximadamente 2 nm. A técnica de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX) revelou que houve variações nas composições nominais entre os valores teóricos e os encontrados nos catalisadores preparados, principalmente para o rutênio. As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) permitiram a identificação da presença de platina metálica, PtO_2 , RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e espécies oxidadas de molibdênio, na superfície dos catalisadores eletroquímicos. As técnicas de voltametria cíclica e de espectroscopia na região do infravermelho foram utilizadas para mostrar que as superfícies dos catalisadores não submetidos ao tratamento térmico após a síntese ficam recobertas por espécies provenientes do agente redutor, ou seja, por tetraoctilamônio; e que este contaminante pode recobrir os sítios ativos do catalisador [139, 161]. Os catalisadores PtRuMo preparados pelo método de Bönnemann foram avaliados para a oxidação eletroquímica do metanol, e todos apresentaram melhor desempenho em relação ao catalisador de Pt pura, o que comprova o efeito benéfico da adição do segundo e terceiro metais à platina por este método [139].

2.7.2.8. Método da decomposição de precursores moleculares

Uma alternativa ao método convencional de preparação de catalisadores bimetálicos por impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, que não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da dispersão e, principalmente, da composição das partículas metálicas resultantes é o uso de clusters ou complexos bimetálicos como precursores. Desta forma, procura-se fazer com que a composição das partículas nanométricas que resultam da ativação dessas moléculas seja semelhante àquela de seus precursores, já que suas agregações e crescimento devem ser diferentes daqueles feitos a partir da mistura de sais metálicos [139].

Nashner e colaboradores descreveram a preparação e a caracterização estrutural das partículas nanométricas PtRu suportadas em carbono, preparadas a partir da redução do cluster precursor $\text{PtRu}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$ com hidrogênio. Os resultados mostraram que a ativação do cluster em atmosfera de hidrogênio, à 400°C, levou à formação de partículas bimetálicas distribuídas em uma faixa estreita de tamanho de, aproximadamente, 1,5 nm. A composição predominante do catalisador PtRu foi dada pela relação atômica 1:5, o que é indicativo de uma coalescência uniforme do cluster precursor durante a ativação [139, 162]. Posteriormente, Nashner e colaboradores utilizaram $\text{Pt}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{18}$ como cluster precursor para a síntese das partículas bimetálicas de PtRu, obtendo agora composição atômica 2:4 e diâmetros médios entre 1,0 e 1,5 nm [139, 163]. Para ambos os casos a caracterização pela técnica de “estrutura fina de absorção de raios X estendido” (EXAFS) revelou uma distribuição não uniforme dos átomos metálicos nas partículas nanométricas. Apesar destes materiais apresentarem composições ricas em rutênio, o que favorece as aplicações em células a combustível alimentadas com misturas H_2/CO ou metanol diretamente como combustível, ainda não existem relatos na literatura para este tipo de estudo [139].

Baseados nestes estudos, Boxall e colaboradores utilizaram o complexo $(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})$ como precursor, o qual foi incorporado ao suporte de carbono, e tratado em condições oxidantes e redutoras apropriadas. As partículas PtRu formadas mostraram uma estequiometria próxima de 1:1, e foram testadas como anodo em células a combustível usando metanol, apresentando, em alguns casos, melhor atividade do que os catalisadores comerciais E-TEK [139, 164].

Este método de síntese destaca-se na preparação de substratos de óxidos. Dentre as possibilidades de variação no procedimento do uso dos precursores poliméricos dois métodos clássicos se sobressaem:

2.7.2.9. Método Pechini

O método de Pechini consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos, dissolvidos em solução aquosa, e ácidos carboxílicos (ácido cítrico), com posterior polimerização por meio de uma reação de poliesterificação com alcoóis polihidroxílicos, seguida de decomposição térmica. Podem-se obter assim eletrodos depositados sob a forma de filmes ou como nanopartículas dispersas em carbono [57, 91].

Em seu trabalho de doutorado, dos Anjos preparou e caracterizou eletrodos depositados na forma de filmes sobre placa de Ti (Pt-M/Ti, com M = Sn, Mo, W, Ru, Os e Ir) pelo método Pechini, com o objetivo de testar suas seletividades para a formação de produtos pela oxidação eletroquímica do etanol, por meio de testes em semi-célula. Testes eletroquímicos mostraram que os eletrodos preparados apresentam alta área ativa e efeito catalítico satisfatório para a oxidação do etanol, sendo que o eletrodo composto por Pt-Sn apresentou os melhores resultados. As análises dos produtos indicaram que menos de 2% correspondeu a CO₂, sendo que acetaldeído foi formado majoritariamente para todas as composições de catalisadores testados. A composição PtSn/Ti 60:40 apresentou a melhor seletividade para a produção de ácido acético. Pelo mesmo método também foram preparados catalisadores eletroquímicos com partículas nanométricas dispersas em carbono, que foram testados em condições de operação de célula unitária para se avaliar os produtos da reação global e os seus desempenhos em DEFC. A análise comparativa dos métodos de caracterização física mostrou a formação de partículas de dimensões relativamente grandes, variando de 4 a 11 nm, de acordo com a composição do catalisador. O método Pechini possibilitou a preparação de catalisadores ternários PtSnW/C em diferentes composições. A presença de Sn e W aumentou significativamente o desempenho da célula quando comparada à Pt pura, observando-se valores de densidade de potência até dez vezes maiores. A análise da composição dos produtos mostrou que o acetaldeído foi formado em maior quantidade pela oxidação do etanol [57].

2.7.2.10. Método de Sol-Gel

O processo de Sol-Gel deriva de uma metodologia de preparação de vidros e cerâmicas, na qual, originalmente, parte-se de precursores moleculares, onde uma rede de óxido pode ser obtida por meio de reações de polimerização inorgânica. Basicamente, o método consiste na síntese de uma rede inorgânica, a partir de uma reação química a baixas temperaturas,

geralmente, à temperatura ambiente. O processo envolve a transição de uma solução em um sol coloidal ou polimérico, o chamado xerogel, que após ter sua densidade aumentada transforma-se em um catalisador de óxidos [91].

A utilização do termo Sol-Gel deve-se aos materiais precursores que são preparados inicialmente em solução coloidal. O termo “sol” significa uma dispersão de partículas sólidas com dimensões entre 1 nm e 1000 nm, onde cada partícula contém de 10^3 a 10^9 átomos. A viscosidade do xerogel aumenta com a perda da fase líquida e/ou pela polimerização e condensação das partículas sólidas. Esta sequência evolui lentamente até a formação de um corpo sólido poroso, o gel, que depois se converte no produto final [91].

As reações químicas envolvidas nesse processo são hidrólise, condensação dos precursores moleculares e a decomposição térmica, o que experimentalmente corresponde, respectivamente, à preparação da solução de partida (sol), à gelificação (gel) e ao tratamento térmico [91].

Os precursores mais comumente utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, onde M é o metal e R pode ser os radicais metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, entre outros. A alta atividade do grupo alcóxido, OR, faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. Os alcóxidos metálicos são os mais utilizados para formar uma rede inorgânica devido à facilidade de purificação, alta solubilidade em solventes orgânicos e facilidade em reagir com a água [91].

As três principais etapas para o método de Sol-Gel são comentadas a seguir e podem ser representadas de maneira simplificada, respectivamente, pelas reações 40, 41 e 42 [91, 95].

A etapa de hidrólise de um alcóxido (ligante) ocorre por meio da adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal, que produz um grupo hidróxi, do tipo M-OH.

Após a hidrólise tem início o processo de condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M, que após várias etapas de condensação resultam em uma rede do tipo MO_n , o processo de gelatinização.

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas, sendo este processo conhecido como densificação [95].

Em muitos casos as reações representadas pelas três equações ocorrem simultaneamente, embora possam ser controladas pela adição de complexantes, o que permite a obtenção de um sol estável que pode ser usado por um longo tempo [91].

Quando o sol é aplicado sobre um substrato ocorre uma reação com os grupos OH ou H_2O , que estão presentes na superfície do substrato. Se o sol seca sobre o substrato, conforme indicado pela equação b, origina um hidróxido, que após o tratamento térmico forma uma cadeia inorgânica [91].

O método de Sol-Gel vem despertando grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico para a obtenção de vidros especiais, cerâmicas avançadas, pós, filmes finos e fibras, devido à alta pureza e homogeneidade, além da possibilidade de novas composições, que não são obtidas pelos processos convencionais, e da menor temperatura utilizada na preparação do produto final. Uma das aplicações mais interessantes do método Sol-Gel é a obtenção de filmes sobre substratos vítreos ou metálicos [91].

O método de Sol-Gel permite a síntese de uma grande variedade de materiais com propriedades e composições complexas, que podem ser obtidos facilmente variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições de tratamento térmico de densificação, isto é, a temperatura, o tempo e a atmosfera. Outra vantagem do método é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos, com elevada pureza e de fácil controle estequiométrico, os quais são difíceis de serem preparados por outras técnicas. Uma desvantagem importante do método é a utilização de substâncias orgânicas tóxicas [95].

Em sua tese de doutorado, Teixeira preparou compósitos de pó de carbono modificados com Pt, Ru, Rh e Ir, pelo método de Sol-Gel, para serem testados como catalisadores para a reação de oxidação de etanol em células a combustível [95].

Freitas utilizou o método de Sol-Gel para preparar catalisadores eletroquímicos de Pt suportada em materiais à base de óxidos, ou seja, Pt/WO_x-C , Pt/RuO_x-C e Pt/RhO_x-C , para o estudo da reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO em sua tese de doutorado [91].

Contudo, deve estar claro que cada método aqui descrito apresenta suas vantagens e limitações de acordo com a reação e a aplicação consideradas. Portanto, é muito importante o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores, adaptados para cada reação eletroquímica específica, em termos de atividade, seletividade e tolerância a venenos, e com o objetivo de fabricação, como, por exemplo, eletrodos de área superficial grande para aplicação em célula a combustível [137].

2.8. Suporte

Conforme já fora citado anteriormente, os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustível que operam a baixas temperaturas fazem uso de catalisadores eletroquímicos baseados, principalmente, em platina, paládio e/ou metais nobres, o que encarece o custo operacional. A utilização de metais platínicos e/ou nobres dispersos em materiais condutores com alta área superficial proporciona um aumento na interface catalisador-eletrólito, o que possibilita a diminuição da carga metálica nas células a combustível. O desempenho do catalisador é determinado pela atividade intrínseca e por sua dispersão no suporte [57].

Para tornar o uso da platina e outros metais de interesse mais efetivo tem-se buscado um melhor entendimento da relação entre a atividade e determinados parâmetros, como, por exemplo, o tamanho e a morfologia das partículas, e a influência do substrato nas propriedades eletrônicas e geométricas das partículas [165].

Os principais requerimentos de um suporte adequado para um catalisador eletroquímico de célula a combustível são: alta área superficial, boa condutividade elétrica e térmica, porosidade satisfatória para permitir um bom fluxo do reagente e alta estabilidade no interior da célula [32]. Para os catalisadores empregados em células a combustível o suporte de carbono fornece uma estrutura que permite a condução eletrônica e aumenta a dispersão da fase ativa [57].

É objeto de estudo da denominada “ciência de superfície” relacionada aos catalisadores heterogêneos o entendimento em nível atômico da relação estrutura/atividade das reações catalisadas na superfície. Contudo, ainda não está clara a razão de um mesmo metal suportado em substratos variados apresentar propriedades catalíticas diferentes. Em particular, a dúvida se concentra em se essas diferenças estão relacionadas somente com a concentração de sítios catalíticos não-coordenados na superfície, ou com uma modificação química na estrutura eletrônica das partículas nanométricas metálicas, provocada pelo substrato [165].

Praticamente qualquer material contendo carbono que é aquecido em um ambiente livre de oxigênio, inerte, produz um tipo de substrato que é conhecido como “*carbon black*”, ou *soot* [166]. Os tipos de *carbon black* apresentam a maioria das características necessárias para um suporte adequado de um catalisador eletroquímico, além de exibirem baixa tendência à corrosão, especialmente em meio ácido, em potencial alto (lado catódico) e em altas temperaturas (> 90°C). Apresentam-se como pequenos cristalitos, de 2 a 5 nm, estão conectados via hidrocarboneto aromático policíclico e apresentam altas concentrações de heteroátomos (oxigênio). Por outro lado, a grande disponibilidade e o baixo custo fazem dos suportes do tipo

carbon black, em particular os materiais do tipo Vulcan, os mais difundidos para catalisadores de células a combustível de baixa temperatura. Além disso, os *carbon black* podem ser facilmente ativados para aumentar o número de centros de ancoramentos que podem favorecer a formação de fases metálicas altamente dispersas e fortemente ligadas [32].

Contudo, o uso de catalisadores metálicos dispersos em carbono também pode apresentar um grande número de problemas que dificultam a interpretação dos resultados obtidos, tais como, o envenenamento do metal por impurezas presentes no carbono, principalmente enxofre, a grande distribuição de tamanhos das partículas metálicas, a aglomeração dos metais etc. Estes fatores podem mudar ou até mesmo reverter os efeitos de tamanho de partícula para a atividade catalítica. Em um caso específico, a aglomeração pode resultar não somente em um decréscimo da utilização do metal, bem como acarretar em mudanças drásticas na reatividade do catalisador, devido à formação de estruturas nanométricas particulares com alta concentração de limites de grãos, isto é, defeitos interfaciais em materiais policristalinos, que separam grãos, ou cristais, com orientações diferentes [165].

A interação entre os átomos metálicos e os grupos funcionais do carbono pode ser explicada pela teoria de Brönsted-Lewis, e influencia fortemente as propriedades físico-químicas e eletroquímicas do catalisador [167].

Nas células a combustível, as camadas de catalisador e, conseqüentemente de suporte, devem ser relativamente finas de modo a minimizar as perdas devidas à taxa de difusão de prótons dentro da camada de catalisador e à taxa de transferência de massa dos reagentes e produtos químicos, que entram e saem, nos sítios ativos. Esta última condição pode contribuir para um determinado sobrepotencial ou polarização dos eletrodos, o que pode limitar o desempenho da célula, particularmente em densidades de corrente altas [166].

Uma outra possibilidade de material de suporte para a confecção de catalisadores metálicos usados em células a combustível que vem ganhando interesse são os óxidos. A preparação de novos catalisadores dispersos em materiais condutores, como os óxidos, com alta área superficial, possibilita um aumento na interface catalisador-eletrólito, favorecendo a diminuição da carga de platina [91].

Em sua tese de doutorado, Freitas estudou o comportamento dos catalisadores eletroquímicos de Pt preparados pela sua redução sobre os suporte à base de óxidos de WO_x , RuO_x e RhO_x , além do suporte RhO_x/C , para a reação de oxidação do hidrogênio puro e na presença de CO [91].

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Preparar catalisadores eletroquímicos binários e ternários, tendo como base o sistema PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO, com diferentes proporções atômicas dos metais componentes, bem como diferentes composições dos suportes, por meio do método de redução por borohidreto de sódio.
- Caracterizar físico-quimicamente os catalisadores eletroquímicos por meio das técnicas de difração de raios X (DRX, “*X-ray Diffraction*”) e microscopia eletrônica de transmissão (MET, “*Transmission Electron Microscopy*”).
- Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores eletroquímicos por meio das técnicas convencionais de voltametria cíclica e cronoamperometria.
- Testar os catalisadores que apresentaram os melhores resultados para a oxidação eletroquímica do etanol em condições reais de operação em célula a combustível unitária.
- Estudar os produtos formados na oxidação eletroquímica do etanol, sobre cada um dos catalisadores preparados, “*in-situ*”, pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”).

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Reagentes

Para a preparação dos catalisadores eletroquímicos foram utilizados os seguintes reagentes: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), carbono Vulcan XC72 (Cabot), $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (Aldrich), álcool isopropílico (Merck), NaOH (Merck) e NaBH_4 (Aldrich).

Para os testes eletroquímicos em semi-células e células unitárias foram utilizados os seguintes reagentes: H_2SO_4 (Merck), KOH (Merck), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Merck), todos com grau de pureza p.a., nafion, tipo DE-520 (DuPont) e teflon, também conhecido como PTFE ou politetrafluoretileno (DuPont).

Todas as soluções aquosas utilizadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada, que foi purificada em um sistema Milli-Q, da Millipore.

O gás N_2 (Alpha Gas) foi utilizado para arrastar impurezas (purga) nos testes de caracterização eletroquímica dos catalisadores. Os gases H_2 e O_2 (Alpha Gas) foram utilizados para a ativação dos MEAs em testes de polarização.

4.1.2. Célula eletroquímica e eletrodos

Para os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento. A parte superior da célula possui orifícios para o encaixe do eletrodo de referência, contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, eletrodo de trabalho e mangueira de fluxo de gás nitrogênio. Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), saturada com gás nitrogênio, no caso das medições em meio ácido. No caso das medições em meio alcalino, o eletrólito utilizado foi uma solução de hidróxido de potássio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), também saturada com o gás inerte nitrogênio para a remoção de qualquer traço de oxigênio que pudesse interferir nas reações eletródicas.

O eletrodo de referência usado para os testes em meio ácido foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preenchido com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte; enquanto que, para os testes em meio alcalino foi usado o eletrodo de Ag/AgCl . O contra-eletrodo

utilizado foi uma placa de platina platinizada, de 2 cm^2 de área, conectada a um fio de platina. O eletrodo de trabalho, contendo a camada fina porosa do catalisador eletroquímico, foi formado pelo conjunto de um cilindro de grafite pirolítico, com $0,196\text{ cm}^2$ de área de base, revestido por uma cola de prata e adaptado no interior de um cilindro de teflon. Este cilindro maior de teflon foi conectado a um suporte especialmente construído para ser utilizado no sistema do eletrodo de disco rotatório, para os testes eletroquímicos no potenciostato. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade de $0,3\text{ mm}$ de profundidade para a deposição da camada ativa do catalisador disperso [168, 169]. A Figura 6 ilustra o conjunto que representa o eletrodo de trabalho.

Figura 6. Modelo de um eletrodo de trabalho de grafite pirolítico acoplado a um suporte de teflon utilizado para os testes eletroquímicos.

4.1.3. Célula unitária

Uma técnica eletroquímica padrão para caracterizar o desempenho de células a combustível é a curva de polarização, que é obtida pelo gráfico do potencial da célula versus a densidade de corrente, sob um conjunto de condições operacionais constantes [170].

O principal componente da célula é o conjunto eletrodo-membrana-eletrodo, denominado de MEA, do inglês *Membrane Electrodes Assembly*. Na sua forma mais simples, o MEA apresenta três componentes: uma membrana “trocadora”, ou mais precisamente, condutora de prótons, o Nafion[®], e dois eletrodos, o anodo e o catodo, que são chamados de eletrodos de difusão de gás (EDG). A membrana polimérica Nafion[®] atua como eletrólito nas células PEMFCs, sendo, deste modo, responsável pelo transporte de prótons do anodo ao catodo, além de atuar como uma barreira física, evitando o contato direto entre o H₂ e o O₂ [171].

Na célula unitária o MEA encontra-se entre dois espaçadores, ou separadores, constituídos de fibra de vidro recoberta com PTFE, que além de atuarem como espaçadores, também ajudam na vedação dos gases, os quais por sua vez situam-se entre duas placas de grafite, as placas bipolares, que são usadas como condutores elétricos e térmicos, e ainda atuam na distribuição do combustível (etanol) no anodo e do oxigênio no catodo. Este conjunto todo está disposto entre duas placas terminais de alumínio, nas quais é feito o contato elétrico e onde ficam conectados os aquecedores para manter a temperatura da célula constante [57, 91, 172].

A Figura 7 apresenta um esquema dos componentes que formam uma célula unitária utilizada na obtenção das curvas de polarização.

Figura 7. Esquema representativo dos componentes de uma célula unitária utilizada na obtenção das curvas de polarização [57].

As medições de polarização foram realizadas em uma célula unitária comercial da ElectroCell, com placas de grafite tipo serpentina, cujos sulcos possibilitam a distribuição homogênea do combustível por todo o eletrodo, e com área geométrica interna ativa, que acomoda o MEA, de 5 cm^2 . Após a montagem da célula e as devidas conexões feitas, manteve-se o gás oxigênio umidificado pelo uso de uma garrafa umidificadora, cuja temperatura foi controlada à 85°C .

Os experimentos foram realizados pela alimentação do anodo da célula com uma solução aquosa de etanol (2 mol L^{-1}), a um fluxo de entrada de 2 mL min^{-1} , com 500 mL min^{-1} de oxigênio, no catodo, sob pressão de 2 barr e à temperatura de operação de 100°C .

As curvas de polarização, utilizadas para se conhecer o desempenho dos catalisadores eletroquímicos em uma célula a combustível de etanol direto, foram obtidas galvanostaticamente, isto é, os valores de potencial foram obtidos por meio da variação dos valores de corrente por incrementos de $0,1 \text{ A}$, em uma carga dinâmica TDI RBL 488. As curvas apresentadas para cada catalisador são resultados da média de três ensaios.

Os catalisadores eletroquímicos que apresentaram as melhores atividades eletroquímicas para a oxidação do etanol foram os escolhidos para serem testados na célula a combustível unitária de etanol direto, sendo, posteriormente, as curvas de polarização comparadas com o catalisador de platina pura suportada em carbono (Pt/C), bem como todas as outras curvas comparadas entre si.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ELETROQUÍMICOS

Para o preparo das partículas nanométricas suportadas em carbono de alta área superficial e ATO foi utilizado o método de síntese pela redução com borohidreto de sódio, no qual ocorre a impregnação do suporte com os metais precursores constituintes do catalisador.

Os catalisadores eletroquímicos foram preparados com uma carga metálica de 20% em massa a partir dos sais de platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), paládio [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] e estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além de carbono Vulcan XC72 + $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO), que foram utilizados como suporte.

De acordo com a metodologia de síntese empregada, os íons metálicos a serem reduzidos foram adicionados a uma solução de 50 mL de água deionizada e 50 mL de álcool isopropílico. Em seguida, essa mistura foi levada à agitação magnética, por 10 minutos, para a completa dissolução dos sais dos metais. O carbono Vulcan XC72, previamente macerado, foi fisicamente misturado ao ATO até a completa homogeneização da mistura resultante do suporte. A massa do suporte corresponde a 80% da massa do catalisador e a proporção de ATO em relação ao carbono foi de 15%. Esse valor foi determinado através de estudos prévios onde a porcentagem de ATO variou de zero até 100%, com a proporção de ATO sendo acrescida em 10% de forma sucessiva para os vários catalisadores preparados. Os catalisadores com 15% de ATO no suporte apresentaram os melhores valores de corrente nos testes de voltametria cíclica e cronoamperometria, e por isso essa porcentagem foi escolhida para o preparo de todos os catalisadores estudados neste trabalho. Posteriormente, o suporte foi adicionado à mistura contendo os íons metálicos, a qual foi mantida sob agitação magnética por outros 10 minutos adicionais. A seguir, a mistura de solvente, íons metálicos e suporte foi levada ao ultrassom por 10 minutos para uma melhor dispersão das partículas. A solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) foi preparada apenas no momento do uso para reduzir os metais, em meio básico de

hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; já que o NaBH_4 é estável em água somente em pH superior a 10. Em soluções neutras ou ácidas esse agente redutor se decompõe rapidamente. A etapa de redução dos metais constituintes do catalisador consiste na adição completa da solução alcalina de borohidreto de sódio à mistura dos metais, sob agitação constante, por 30 minutos, à temperatura ambiente. Ao final do processo a mistura foi filtrada à pressão reduzida e o produto sólido foi lavado com 4L de água deionizada, para a remoção de impurezas, e seco à 70°C em estufa, por 2h [142].

O método de síntese via borohidreto de sódio permite controlar satisfatoriamente o tamanho, a dispersão e a composição das partículas nanométricas. Além disso, esse método costuma formar mais ligas do que óxidos, quando comparado, por exemplo, ao método de redução por álcool, o que é particularmente interessante para este trabalho, já que houve adição prévia de óxidos através do suporte de ATO.

Os catalisadores eletroquímicos foram preparados com diferentes composições binárias (PtPd) ou ternárias (PtPdSn), sendo que para a preparação dos catalisadores binários foram utilizadas as relações atômicas de (70:30), (80:20) e (90:10); enquanto que na preparação dos eletrocatalisadores ternários as relações atômicas foram de (80:10:10) e (90:5:5).

A Figura 8 apresenta um fluxograma que resume as principais etapas do método de preparação de catalisadores eletroquímicos PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO pela redução com borohidreto de sódio.

Figura 8. Fluxograma do método de preparação de catalisadores eletroquímicos via redução por borohidreto de sódio [142].

4.2.2. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO PELA TÉCNICA DE CAMADA FINA POROSA

O eletrodo de trabalho foi preparado pela técnica de camada fina porosa [24, 159, 172]. O procedimento deste processo é descrito a seguir. Inicialmente, 20 mg do catalisador são adicionados para um béquer com 50 mL de água deionizada. Em seguida, três gotas de solução de teflon 6% são acrescidas à mistura do béquer que é colocado em um sistema de ultrassom de ponta durante 10 minutos. Posteriormente, a mistura obtida foi filtrada à pressão reduzida em um filtro de membrana (Millipore HAWP04700, com poro de 0,45 μm) e, ainda úmida, uma quantidade previamente definida da mesma foi retirada do filtro com o auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo de grafite, onde foi fixada por meio de uma leve pressão, de forma que a superfície do catalisador depositado, que constitui o eletrodo de trabalho, fosse a mais homogênea possível. Para a realização das medições eletroquímicas uma gota de água deionizada é colocada sobre a camada ativa do catalisador, o suporte é conectado ao sistema do potenciostato e imerso na solução eletrolítica.

4.2.3. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA E TESTES EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Para a preparação dos eletrodos de difusão gasosa foi utilizada a membrana Nafion[®] 117, da DuPontTM, como eletrólito; enquanto que a camada difusora (GDL, “*Gas Diffusion Layer*”), empregada na confecção de todos os MEAs (“*Membrane Electrode Assembly*”, algo como “Conjunto Membrana-Eletrodo”, em tradução livre) foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), fornecido pela *ElectroChem Inc*, que previamente fora tratado com PTFE (politetrafluoretileno) (35%).

Antes da montagem do MEA, para sua posterior utilização nos testes em célula unitária, foi necessário tratar quimicamente a membrana de Nafion[®]. Inicialmente, as membranas foram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm, imersas em água deionizada à temperatura de 80°C e, em seguida, tratadas com soluções de H₂O₂ (3%) e H₂SO₄ (1 mol L⁻¹), à 80°C, para a remoção de eventuais impurezas orgânicas e minerais, respectivamente. Entre cada tratamento as membranas foram novamente imersas em água deionizada. Cada etapa do processo de imersão em H₂O₂ e H₂SO₄ foi de uma hora e, ao final, as membranas foram novamente lavadas com água deionizada por mais três vezes.

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. O tecido de carbono foi cortado no formato de um quadrado de 5 cm^2 para se ajustar à dimensão do conjunto de canais de distribuição de gás da célula a combustível.

A camada catalítica do catodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt, em massa, lote: C0740621), com $1\text{ mg de Pt cm}^{-2}$ e 30% de Nafion[®].

Para a preparação da camada catalítica do anodo foi utilizado $1\text{ mg de Pt cm}^{-2}$ dos catalisadores eletroquímicos Pt/C, Pt/C+ATO, PtPd(80:20)/C+ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+ATO, preparados pela redução via borohidreto de sódio, e 30% de Nafion[®] (dispersão 5% DE520, da DuPontTM).

Para a montagem do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados em lados opostos da membrana de Nafion, à 125°C , por 10 minutos, sob pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf cm^{-2}).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ELETROQUÍMICOS

4.3.1. TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Os catalisadores eletroquímicos preparados foram caracterizados físico-quimicamente por meio das técnicas de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a determinação dos tamanhos de partículas, grau de formação de liga e identificação das fases cristalinas dos materiais. As particularidades teóricas e os procedimentos experimentais para cada uma das técnicas empregadas serão comentados nos itens seguintes.

4.3.1.1. XRD (*X-ray diffraction* ou “Difração de raios X”)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases constituintes e para o cálculo do tamanho médio aparente dos cristalitos de metal dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados dispersos em carbono.

O tamanho do cristalito é a menor unidade do material obtido, e quando este valor é inferior a 5 nm pode-se considerar o tamanho do cristalito como sendo aproximadamente igual ao tamanho da partícula. A determinação do tamanho médio dos cristalitos obtida por

difratometria de raios X é geralmente utilizada para cristais de dimensões entre 2 nm e 50 nm, já que os cristais maiores do que 50 nm apresentam picos de difração muito estreitos e de difícil avaliação, enquanto que os cristais menores que 3 nm apresentam picos de difração muito achatados, o que dificulta seu reconhecimento como um pico de difração [159].

Uma informação adicional importante dada pela técnica de difração de raios X refere-se à estrutura cristalina dos diferentes catalisadores preparados, sendo que essas estruturas podem ser observadas segundo a posição dos reflexos no difratograma de raios X.

De acordo com dos Anjos, as posições dos picos de difração podem também auxiliar na determinação da composição do catalisador [57].

Uma limitação da técnica consiste no fato de que somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma de raios X.

No caso de formação de ligas é observado um deslocamento dos planos cristalinos para ângulos maiores ou menores. O sentido deste deslocamento é susceptível ao tamanho do raio do outro metal que é inserido na estrutura cristalina da platina, Como foram preparados catalisadores de platina e paládio, com a presença do metal modificador estanho em alguns casos, essa possibilidade de deslocamento precisou ser considerada.

O princípio do método enuncia que quando um feixe de raios X com uma dada frequência incide sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo são excitados e vibram na frequência do feixe incidente. Estes elétrons emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outra situação, quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento ocorre interferência construtiva em determinadas direções e interferências destrutivas em outras. Só ocorre reflexão, ou seja, interferência construtiva, se a distância extra percorrida pelo feixe for um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Em outras palavras, a condição para que haja difração construtiva é que a diferença de caminho entre as distâncias interatômicas de um plano para outro da amostra permita a passagem de um número inteiro de comprimento de onda da radiação incidente. O resultado destas difrações construtivas pelas estruturas cristalinas gera um difratograma com picos de intensidade em ângulos de incidência específicos, correspondentes às diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra, com seus correspondentes índices de Miller (hkl). A partir dessas informações é possível determinar a estrutura cristalina do material de interesse por meio de comparação com tabelas de padrões que relacionam as distâncias interatômicas e as intensidades dos picos de difração [91].

Para todos os catalisadores nanoparticulados preparados neste trabalho, o tamanho do cristalito foi obtido por meio do uso da equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\left(\lambda \times \frac{180^\circ}{\pi}\right)}{(\sqrt{\beta^2 - S^2}) \cos \theta_\beta} \quad (39)$$

Onde D é o tamanho médio aparente do cristalito, K é o fator forma (0,9 para cristalito esférico), λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), S é a linha instrumental (0,001°), β é a largura do pico de reflexão máxima à meia altura (FWHM) e θ_β é o ângulo da posição de seu máximo de intensidade [57, 173].

O tamanho médio dos cristalitos para os vários catalisadores eletroquímicos preparados foi determinado utilizando-se o plano cristalino (220), correspondente à estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina e de suas ligas, nos respectivos difratogramas de raios X. Desta forma o valor do θ_β corresponde ao valor do ângulo no ponto de máximo do pico (220) em 2θ dividido por dois. Escolheu-se o pico (220) na determinação do diâmetro dos cristalitos por ser esse um pico bem definido e também por encontrar-se isolado dos demais, não apresentando contribuições significativas dos outros picos observados no difratograma. Além disso, o pico (220) está suficientemente afastado do pico de difração largo do carbono, sofrendo pouca influência do material do suporte [174].

Todos os catalisadores eletroquímicos preparados pela redução por borohidreto foram caracterizados por XDR. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação de CuK_α ($\lambda = 1,54056$ Å), sendo as medições conduzidas em um intervalo de 2θ , de 20° a 90°, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

Um complemento aos estudos com a técnica de difração de raios X foi obtido através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4.3.1.2. TEM (*Transmission electron microscopy* ou “Microscopia eletrônica de transmissão”)

A morfologia da superfície dos catalisadores suportados em carbono e ATO, o diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas foram obtidos por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Estas informações confirmaram que o método de preparação dos catalisadores proposto foi efetivo para a produção de depósitos nanométricos com uma faixa de tamanhos de partículas relativamente estreita, composição controlada e dispersão homogênea na superfície do substrato.

Para partículas com tamanhos entre 1 e 5 nm, a TEM é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e a superfície específica do metal (área real ativa) são fundamentais para a avaliação da atividade catalítica de um determinado catalisador eletroquímico.

A microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons para formar imagens ampliadas de uma amostra. A principal vantagem do uso de elétrons ao invés de luz visível para a formação de imagens é que os elétrons podem fornecer um poder de resolução até mil vezes maior (0,2 nm) que os melhores e mais modernos microscópios ópticos (200 nm) [175, 176]. Lembrando que poder de resolução pode ser descrito como a menor distância entre dois pontos para que eles apareçam individualizados.

No caso da TEM, a fonte de iluminação é um feixe de elétrons que atravessa a amostra gerando uma imagem ampliada, em tela digital ou placa fotográfica, com áreas claras e escuras, proporcionais à densidade e espessura das diferentes regiões da amostra [175, 177].

Para cada catalisador preparado foram feitas pelo menos cinco micrografias. A partir dessas imagens, as partículas que apresentaram os melhores formatos e resoluções tiveram seus diâmetros medidos digitalmente, contabilizando um total de aproximadamente 150 medições de diferentes regiões das micrografias de cada amostra. Após a obtenção desses dados foram construídos os histogramas que representam a distribuição de frequências dos tamanhos das partículas metálicas, além da determinação do tamanho médio das partículas nanométricas constituintes de cada catalisador.

Os experimentos de TEM foram realizados em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-2100, operado em 200 kV.

4.3.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria, utilizando o método de camada fina porosa, foram utilizadas para investigar o comportamento eletroquímico dos catalisadores em eletrólito suporte e o efeito catalítico promovido pela adição de um ou mais metais à platina na oxidação do etanol.

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 30, interfaciado a um computador.

4.3.2.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Por meio da técnica de voltametria cíclica foi possível obter os perfis voltamétricos dos diferentes sistemas de catalisadores eletroquímicos preparados. Foi utilizada a técnica de camada fina porosa para o preparo do eletrodo, a qual permite a comparação do desempenho catalítico para as diferentes formulações propostas.

Para as medições na célula eletroquímica foi utilizado um eletrodo de trabalho de grafite pirolítico de área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$ e profundidade da cavidade de $0,3 \text{ mm}$. Como eletrodo de referência fez-se uso de um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preenchido com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte. E uma folha de platina de aproximadamente 1 cm^2 serviu como contra-eletrodo.

Antes de cada experimento a solução de eletrólito da célula eletroquímica foi purgada por aproximadamente 20 minutos com gás nitrogênio. Durante os experimentos um fluxo de N_2 , relativamente fraco, foi mantido sobre a superfície da solução do eletrólito para garantir que ambos, a solução e o ambiente interno da célula estivessem inertes.

Os voltamogramas cíclicos, em meio ácido, foram obtidos na presença de eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), à temperatura ambiente. Após um determinado número de ciclos que serviram para a estabilização do ambiente da célula eletroquímica, da superfície do eletrodo e, conseqüentemente do voltamograma, a curva do “branco”, na ausência de etanol, foi registrada. Posteriormente, um volume suficiente de etanol ($2,7 \text{ mL}$), para tornar a concentração da solução igual a 1 mol L^{-1} , foi adicionado e uma nova curva foi registrada. Os voltamogramas foram registrados no intervalo de $0,05 \text{ V}$ a $0,8 \text{ V}$ vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As curvas apresentadas neste trabalho são médias de três experimentos para cada catalisador analisado.

Usando um procedimento semelhante, os voltamogramas cíclicos em meio alcalino foram obtidos na presença de KOH 1,0 mol L⁻¹, usado como eletrólito suporte. Os voltamogramas foram registrados no intervalo de -0,850 V a 0,200 V vs. Ag/AgCl (E = -0,9 V vs. ERH).

Nos experimentos os valores de corrente (I) estão expressos em Ampères (A) e foram normalizados por grama de platina (A g⁻¹_{Pt}) ou de paládio (A g⁻¹_{Pd}), conforme a composição do catalisador. A quantidade de platina, ou paládio, foi calculada considerando a massa de catalisador presente no eletrodo de trabalho, ao término do experimento, multiplicada por sua porcentagem de platina, ou paládio.

O princípio do método da voltametria cíclica consiste em variar a diferença de potencial aplicada a partir de um valor inicial (E_i) até um valor final (E_f), à velocidade de varredura constante e, em seguida, retornar ao valor inicial (E_i), à mesma velocidade de varredura. Ao longo deste processo acompanha-se a corrente faradaica relacionada aos processos de oxirredução que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. A ocorrência de reações de oxidação e redução de espécies eletroativas em solução possibilita a adsorção de espécies de acordo com o potencial e a corrente capacitiva devido à troca na dupla camada. A medição experimental fornece gráficos, chamados de voltamogramas cíclicos, da variação da corrente faradaica em função da diferença de potencial aplicado, que permite identificar intervalos de potenciais onde ocorrem as reações de oxidação/dessorção, redução/adsorção das espécies eletroativas presentes no meio reacional [62, 178].

O potencial é medido entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, enquanto que a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

De um modo geral, a voltametria permite obter informações sobre a qualidade do eletrólito e do eletrodo, identificar a região de adsorção e dessorção de hidrogênio, a área ativa do eletrodo, os picos de oxidação e redução da platina, se essas reações ocorrem em uma ou mais etapas, por meio de um processo reversível ou irreversível e, no caso de se efetuar a deposição de metais sobre o eletrodo, é possível determinar o grau de recobrimento (os picos correspondentes a esse metal depositado [64, 179].

É importante saber que cada uma das faces cristalinas dos eletrodos de platina, tais como, Pt (111), Pt (100), Pt (110), além da Pt policristalina, expostas ao meio reacional tem uma curva voltamétrica bastante característica. Sendo assim, para uma dada solução eletrolítica, como por exemplo, a solução de HClO₄, os voltamogramas cíclicos dos eletrodos dos planos cristalográficos mencionados acima são completamente diferentes entre si. Apesar dessas diferenças, de um modo geral, os voltamogramas cíclicos da platina em meio ácido podem ser

divididos em regiões diferentes, que caracterizam a adsorção/dessorção de espécies e a acomodação de íons e/ou dipolos elétricos [178].

A Figura 9 ilustra o comportamento voltamétrico característico do eletrodo de Pt policristalina imerso em uma solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a partir da qual será mostrada em detalhes cada uma das regiões onde ocorrem os principais processos eletródicos [178].

Figura 9. Voltamograma cíclico da Pt policristalina em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As diferentes regiões de potencial correspondem aos seguintes processos físico-químicos [178]:

- (A) Desprendimento de hidrogênio,
- (B) Adsorção e dessorção de hidrogênio,
- (C) Processos não-faradaicos,
- (D) Formação de espécies oxigenadas adsorvidas,
- (E) Desprendimento de oxigênio

Na Figura 9, cinco regiões distintas são identificadas pelas letras A, B, C, D e E. As regiões de potencial A (abaixo de 0 V *vs.* ERH) e E (acima de aproximadamente 1,60 V *vs.* ERH) correspondem à reação de desprendimento de hidrogênio por redução de prótons e à reação de desprendimento de oxigênio por oxidação da água, respectivamente [178]. As regiões abrangidas pelo voltamograma cíclico (B, C e D) correspondem às reações de oxirredução (B e D) e às reações eletrostáticas (C), que ocorrem na interface Pt policristalina / HClO₄, no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 1,45 V [178]. Estas três regiões, que são as de interesse para esse trabalho, serão discutidas individual e detalhadamente a seguir.

A região B abrange a faixa de potenciais de 0,05 V até 0,45 V *vs.* ERH. Esta região é conhecida classicamente como região do hidrogênio. A parte inferior do voltamograma (varredura negativa ou catódica) corresponde à adsorção de hidrogênio atômico, formado pela redução de íons H⁺ provenientes da solução eletrolítica. Já a parte superior do voltamograma (varredura positiva ou anódica) corresponde à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. Os processos que ocorrem na região B são reversíveis, uma vez que as cargas envolvidas na varredura negativa ou positiva são idênticas. A ocorrência de picos distintos em, aproximadamente, 0,10V e 0,25V *vs.* ERH está relacionada ao fato de que várias orientações cristalográficas da platina estão expostas ao meio reacional e, conseqüentemente, cada uma delas apresenta energia diferente de adsorção/dessorção de hidrogênio [178].

A região C compreende o intervalo de potenciais entre 0,40 V e 0,80 V *vs.* ERH. Nesta região não há interação específica entre o eletrodo e o meio eletrolítico. Sendo assim, as correntes medidas são originadas de processos não-faradaicos, ou seja, resultam exclusivamente da acomodação de íons e/ou dipolos sobre a superfície metálica. O arranjo de íons e/ou dipolos define a estrutura e a composição da dupla camada elétrica [178].

A região D abrange o intervalo de potenciais entre 0,80 V e 1,45 V *vs.* ERH. Nesta região, as correntes observadas na varredura anódica originam-se de processos de oxidação superficial do eletrodo. Estes processos relacionam-se, inicialmente, com a adsorção de OH, a partir da oxidação da água e, posteriormente, em potenciais superiores, à formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura catódica, o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na etapa anterior. Ao contrário do que se observa para a adsorção/dessorção de hidrogênio (região B), os potenciais de oxidação da superfície de platina e redução dos óxidos não são coincidentes. Isso caracteriza a irreversibilidade do processo [178].

Para que os desempenhos de diferentes catalisadores eletroquímicos possam ser comparados para a oxidação de um combustível específico, os valores das intensidades de

corrente precisam ser normalizados. A voltametria cíclica permite a normalização das correntes por meio da obtenção da área efetiva reacional de platina contida na camada catalisadora. Na maioria dos casos envolvendo catalisadores suportados utilizados em células a combustível de baixa temperatura de operação, geralmente Pt e ligas de Pt suportadas em carbono Vulcan, a determinação da área eletroquimicamente ativa é calculada pela integração da região de dessorção de hidrogênio. Neste caso, assume-se uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvida sobre a Pt [180].

4.3.2.2. CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria possibilita a comparação da atividade eletrocatalítica de diferentes composições de eletrodos em um determinado potencial. Por meio desta técnica de caracterização eletroquímica, sob um potencial fixado é possível observar o decaimento da corrente em função do tempo.

As medições foram realizadas imediatamente após a voltametria cíclica, uma vez que a quantidade adequada de etanol para se conseguir a concentração de 1 mol L^{-1} já havia sido adicionada ao eletrólito suporte.

Para o estudo do comportamento dos eletrodos preparados, em meio ácido, os experimentos cronoamperométricos foram realizados na presença do eletrólito suporte, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, mais 1 mol L^{-1} de etanol. O potencial foi fixado em $0,500 \text{ V vs ERH}$, com o auxílio de um potenciostato, por um período de 30 minutos ou 60 minutos, de acordo com a composição do catalisador que se queria avaliar.

Já os experimentos cronoamperométricos, em meio alcalino, foram realizados na presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, usado como eletrólito suporte, mais 1 mol L^{-1} de etanol. O potencial foi fixado em $-0,400 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, por um período de 30 minutos.

4.3.3. TÉCNICAS ESPECTROELETROQUÍMICAS

4.3.3.1. *In situ* FTIR (*In situ* Fourier transform infrared spectroscopy ou “Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*”):

As medições feitas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR), em uma configuração de reflexão total atenuada (ATR-FTIRS), foram utilizadas para identificar os produtos formados durante a oxidação eletroquímica do etanol sobre os vários catalisadores preparados neste trabalho, em um determinado potencial. Assim, com o auxílio de um potenciostato é possível conhecer o potencial de início da formação dos diferentes produtos da reação sob estudo e acompanhar esta distribuição em função do potencial de operação. Estes resultados permitem propor um mecanismo para a oxidação eletroquímica do etanol.

As medições de ATR-FTIRS das espécies resultantes da oxidação do etanol foram obtidas em um espectrofotômetro Varian 660-IR, com detector de banda larga linearizado MCT (telureto de cádmio e mercúrio) e acessório de amostragem de reflexão total atenuada PIKE MIRacle, à temperatura ambiente, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Para os experimentos de espectroscopia no infravermelho *in situ*, os eletrodos foram preparados pela dispersão de 8 mg do catalisador eletroquímico suportado em carbono e ATO em 1 mL de água deionizada e, em seguida, a mistura foi levada para banho sob ultrassom por 5 minutos. Após essa dissolução parcial foram acrescentados 20 μL de uma solução de Nafion[®] 5%, e a mistura foi sonicada por mais 15 minutos. Da mistura resultante foram pipetados 5 μL , que foram depositados sobre um disco de ouro de $0,78 \text{ cm}^2$ ou de carbono vítreo de $0,166 \text{ cm}^2$. O eletrodo de trabalho resultante foi seco em estufa à 60°C , por 20 minutos e, posteriormente, hidratado em uma solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, por 60 minutos. Para a execução destes experimentos foi utilizado um arranjo experimental com uma célula eletroquímica de PTFE de três compartimentos, a qual foi acoplada sobre o acessório de ATR com cristal de diamante/ZnSe, conforme mostrado na Figura 10 [181-183].

Figura 10. Esquema de célula espectroeletroquímica para os experimentos de ATR-FTIRS *in situ* [182].

As reflectividades nos espectros de infravermelho foram registradas após a aplicação de passos de potenciais de 100 mV, iniciando-se em 0,2 V até 1 V *vs.* ERH, e cada espectro foi o resultado da somatória de 128 interferogramas. Os espectros foram calculados por meio da razão $\Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1}) / R_{E1}$, onde R_{E2} representa o espectro a um dado potencial e R_{E1} é o espectro de referência, que foi registrado a 50 mV *vs.* ERH [182].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Catalisadores de Pt, Pd e catalisadores binários suportados em carbono e ATO

Inicialmente, os catalisadores eletroquímicos de Pt/C+ATO, Pd/C+ATO e PtPd/C+ATO, em diferentes proporções atômicas dos metais constituintes, foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para os estudos em meio ácido. A partir dos resultados obtidos, a relação atômica PtPd mais efetiva para a oxidação do etanol foi utilizada para a preparação dos catalisadores ternários.

A Figura 11 apresenta os resultados de difração de raios X para os catalisadores de Pt/C+ATO, Pd/C+ATO, PtPd(70:30)/C+ATO, PtPd(80:20)/C+ATO e PtPd(90:10)/C+ATO, que foram objetos de estudo neste trabalho.

Figura 11. Difratomogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados Pt/C+ATO, Pd/C+ATO, PtPd(70:30)/C+ATO, PtPd(80:20)/C+ATO e PtPd(90:10)/C+ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de 2θ , variando de 20° a 90° , a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

- ★ Carbono (estrutura hexagonal): (002)
- ♣ SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$: (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301)
- Pt e/ou Pd, e suas ligas: (111), (200), (220), (311)

Os tamanhos médios de cristalito dos catalisadores nanoparticulados suportados em carbono e ATO foram determinados usando a equação de Debye-Scherrer, assumindo que as partículas apresentam formas esféricas [39]. Para isso foi utilizado o plano cristalino (220) correspondente à estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina ou do paládio, e de suas ligas.

Para todos os catalisadores preparados foi observado que os tamanhos médios de cristalito estavam no intervalo de 2 a 3 nm, com exceção do catalisador de Pt/C+ATO, cujo tamanho médio foi de 3,5 nm.

Em todos os difratogramas de raios X dos catalisadores aqui estudados pode ser visto um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, podendo variar de intensidade entre os catalisadores, que corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC72 do suporte.

Os quatro picos de difração observados em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° estão associados com os planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), os quais são característicos da estrutura cfc tanto do paládio quanto da platina policristalina e de suas respectivas ligas. Devido ao fato dos picos de difração da platina e do paládio serem muito próximos, fica difícil visualizar qualquer deslocamento nos picos dos catalisadores constituídos por ambos os metais (PtPd), em relação aos picos dos catalisadores em que é empregado apenas um dos metais.

Os picos de difração que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 34^\circ$ e 52° são atribuídos à presença de fases de óxidos de estanho, como, por exemplo, SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO), que fazem parte do suporte dos catalisadores preparados. Uma possível fase destes óxidos, presente nos catalisadores, pode ser identificada como a fase da cassiterita, já que a mesma apresenta picos de difração característicos em $2\theta = 27^\circ$, 34° , 38° , 52° , 55° , 62° , 65° e 66° , os quais correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente, conforme assinalado na Figura 11 [64].

As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, as imagens das microscopias eletrônicas de transmissão dos catalisadores eletroquímicos Pt/C, Pt/C+15%ATO e Pd/C, Pd/C+15%ATO, e seus respectivos histogramas da distribuição de frequências dos tamanhos das partículas dos catalisadores. Neste caso também foram incluídos os catalisadores de Pt e Pd suportados apenas em carbono, preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, para poder comparar as diferenças que, eventualmente, o ATO poderia causar nos tamanhos médios das nanopartículas, bem como na distribuição das mesmas sobre o suporte.

Figura 12. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Pt/C e Pt/C + 15%ATO.

Os resultados obtidos por TEM mostram que as nanopartículas de Pt estão distribuídas de forma relativamente homogênea nos suportes de carbono e carbono + ATO. As áreas mais claras que aparecem principalmente na periferia das imagens, as quais são chamadas de regiões semitransparentes por alguns autores [42, 184] representam os agregados das partículas de carbon black e de óxido de estanho. As esferas mais escuras, pretas, são as nanopartículas de platina, cujos diâmetros médios variaram de 2 nm a 5 nm.

Figura 13. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Pd/C e Pd/C + 15%ATO.

As nanopartículas de Pd apresentam áreas de aglomerados em ambos os tipos de suporte, carbono e carbono + ATO. Segundo Parrondo, a presença de SnO não pode ser observada nas imagens de TEM [184]. Os diâmetros médios das partículas dos catalisadores de Pd variaram de 3 a 6 nm.

A Figura 14 mostra as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores eletroquímicos PtPd (70:30)/C + 15%ATO e PtPd (80:20)/C + 15%ATO, e seus respectivos histogramas da distribuição de frequências dos tamanhos das partículas dos catalisadores. Para os catalisadores binários de PtPd podem ser observadas uma melhor dispersão e morfologia das nanopartículas metálicas dos catalisadores, suportadas sobre C + ATO, cujos diâmetros médios variaram de 2 nm a 4 nm.

Figura 14. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores binários PtPd (70:30)/C + 15%ATO e PtPd (80:20)/C + 15%ATO.

A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos na ausência de etanol para os seguintes catalisadores eletroquímicos: Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(70:30)/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPd(90:10)/C+15%ATO. A escolha destas três proporções de Pt:Pd para os catalisadores binários foi feita para se estudar como cada composição se comporta em relação à oxidação do etanol e qual delas apresenta o melhor resultado. A partir daí, o catalisador cuja proporção de Pt:Pd apresentasse a maior atividade para a oxidação de etanol nas condições de operação seria utilizado na preparação dos catalisadores terciários, por meio do acréscimo de Sn na composição. O valor de 15% de ATO na composição do suporte foi escolhido devido a

alguns experimentos prévios realizados no laboratório mostrarem ser essa porcentagem adequada.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(70:30)/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPd(90:10)/C+15%ATO, na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Conforme mostra o conjunto de voltamogramas cíclicos da Figura 15, os catalisadores testados em meio ácido mostram curvas de VC bem definidas, nas quais as regiões de potenciais de adsorção/dessorção de hidrogênio, dupla camada e formação reversível/irreversível de óxidos estão bem separadas. Para o catalisador de Pd/C+15%ATO, os picos voltamétricos que aparecem na região entre 0,05 e 0,3 V são devidos à somatória de absorção e adsorção de hidrogênio. Esta região é formada pelo acesso dos prótons aos sítios ativos do Pd, que inicialmente estavam ocupados por alguma outra espécie. Este resultado indica que a absorção e a adsorção de hidrogênio ocorrem nos sítios de paládio de forma efetiva, e este catalisador poderia ser bastante promissor para o emprego nos estudos eletroquímicos para a oxidação de hidrogênio ou em células a combustível alimentadas diretamente por hidrogênio.

Os catalisadores de PtPd/C+15%ATO apresentaram um comportamento intermediário, ou seja, para estes catalisadores é visto tanto a contribuição de platina quanto a do paládio.

O catalisador de Pt/C+15%ATO apresentou picos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio menos intensos em relação aos demais catalisadores analisados. Isso talvez se deva ao fato de que alguns sítios de platina desse catalisador estivessem bloqueados por óxidos [185]. Entretanto, o perfil de sua curva voltamétrica é bastante similar ao comportamento apresentado pelos catalisadores de platina convencionais.

Os picos de hidrogênio no meio ácido são menos definidos que aqueles observados para os mesmos catalisadores em meio alcalino devido à adsorção competitiva dos ânions bissulfato com o H_{ad} [186].

Na varredura direta, também conhecida como positiva ou anódica, isto é, a parte superior do voltamograma, para todos os catalisadores preparados foram observados alguns processos de oxidação, na região de formação de espécies oxigenadas, no intervalo de 0,6 a 0,8 V, provavelmente relacionados à formação de óxidos de paládio e platina; enquanto na varredura inversa, também chamada de negativa ou catódica, ou seja, a parte inferior do voltamograma, foi observada a redução destes óxidos.

A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd/C+15%ATO preparados em diferentes composições atômicas.

Figura 16. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd/C+15%ATO preparados em diferentes composições atômicas na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e C_2H_5OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Ao se adicionar álcool ao sistema com o eletrodo de trabalho, referência, contra-eletrodo e a solução de eletrólito suporte, pode-se estudar efetivamente como cada catalisador se comporta em relação à oxidação eletroquímica do etanol, ou seja, o quanto cada catalisador será ativo.

Os catalisadores PtPd(80:20)/C+15%ATO e Pt/C+15%ATO apresentaram o início da oxidação do etanol em potenciais ligeiramente menores que aqueles dos demais catalisadores preparados, em aproximadamente 0,35V *vs.* ERH; além de também mostrarem uma melhor atividade catalítica relativa, isto é, um maior valor de corrente em toda a faixa de potencial estudada. Pd/C+15%ATO apresentou o pior desempenho em relação aos outros catalisadores estudados, o que é indicativo de que não há adsorção de etanol sobre a superfície deste catalisador e, conseqüentemente, ele poderia ser considerado inativo para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido. Pode ser facilmente observado que diferentemente dos voltamogramas dos demais catalisadores, o Pd/C+15%ATO é o único que apresenta uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio definida. Isso mostra que não há afinidade dos sítios ativos da superfície do paládio com as moléculas de etanol, permanecendo esses sítios cobertos por moléculas de hidrogênio. Já nos demais voltamogramas é possível perceber a total supressão da região de hidrogênio. As superfícies destes catalisadores estão recobertas com moléculas de etanol e à medida que estas são oxidadas o valor da corrente aumenta progressivamente, sendo o paládio a única exceção.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd/C+15%ATO, preparados em diferentes composições atômicas. Os estudos de cronoamperometria foram realizados no potencial de 0,5V *vs.* ERH, durante 1800 segundos, na presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + C₂H₅OH 1,0 mol L⁻¹.

Figura 17. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em 500 mV , durante 30 minutos, para os catalisadores $\text{Pt/C} + 15\% \text{ATO}$, $\text{Pd/C} + 15\% \text{ATO}$, $\text{PtPd}(70:30)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$, $\text{PtPd}(80:20)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$ e $\text{PtPd}(90:10)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$.

Conforme mostra a Figura 17, o catalisador de $\text{PtPd}(80:20)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$ apresentou o melhor desempenho para a oxidação do etanol, sendo seus valores de corrente apenas ligeiramente superiores àqueles observados para o $\text{Pt/C} + 15\% \text{ATO}$. Essa observação confirma o que já havia sido mencionado anteriormente, ou seja, que estes dois catalisadores foram mais efetivos para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos demais catalisadores preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.

O catalisador $\text{PtPd}(90:10)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$ apresentou um desempenho inferior aos catalisadores eletroquímicos de $\text{PtPd}(80:20)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$ e $\text{Pt/C} + 15\% \text{ATO}$, mas foi mais efetivo que os sistemas $\text{PtPd}(70:30)/\text{C} + 15\% \text{ATO}$ e $\text{Pd/C} + 15\% \text{ATO}$. O catalisador de $\text{Pd/C} + 15\% \text{ATO}$ não teve atividade para a oxidação eletroquímica do etanol.

Os resultados de cronoamperometria estão em acordo com o que foi observado nos testes de voltametria cíclica, mostrando que os sistemas binários PtPd podem ser uma alternativa aos catalisadores de Pt e Pd , usados individualmente, para a oxidação eletroquímica do etanol. Baseado nos resultados observados foi proposta a preparação dos catalisadores ternários nas seguintes relações atômicas: $\text{PtPdSn}(80:10:10)$ e $\text{PtPdSn}(90:5:5)$, suportados na mistura de carbono e ATO.

5.2. Estudo da otimização da porcentagem de ATO no suporte dos catalisadores PtPd(80:20)/C+ATO

Para que a porcentagem mais efetiva de ATO na mistura do suporte pudesse ser determinada foram preparadas e testadas algumas formulações de catalisadores de PtPd(80:20)/C+X %ATO, onde os valores dessa porcentagem “X” foram: 15%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 90% e 100% de ATO, neste último caso sem a presença de “*carbon black*” no suporte.

Estes catalisadores foram caracterizados físico-quimicamente por difração de raios X e eletroquimicamente por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados mais significativos do estudo destes catalisadores são apresentados a seguir, nas Figuras de 18 a 21.

A Figura 18 mostra os resultados de difração de raios X para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X %ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%.

Os comentários feitos para os difratogramas mostrados na Figura 11 também valem para o conjunto de resultados da Figura 18, já que as diferenças mais importantes entre os catalisadores referem-se apenas à concentração de carbono e SnO₂ e/ou Sb₂O₅.SnO₂ nos suportes.

Figura 18. Difratomogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, os quais foram preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de 2θ , variando de 20° a 90° , a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

- ★ Carbono (estrutura hexagonal): (002)
- ♣ SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$: (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301)
- Pt e/ou Pd, e suas ligas: (111), (**200**), (220), (311)

Como diferenças mais importantes entre os vários difratogramas apresentados pode ser visto que para os catalisadores PtPd(80:20)/C+X%ATO com porcentagem de ATO mais alta, como, por exemplo, 60% e 70%, o pico de difração nas proximidades de $2\theta = 25^\circ$, correspondente ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC72 do suporte, fica praticamente imperceptível.

Os picos de difração que aparecem em, aproximadamente, $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 52^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 65^\circ$ e 66° , os quais são atribuídos à presença de fases de óxidos de estanho, como, por

exemplo, SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO), mostram que suas intensidades são diretamente proporcionais à concentração de ATO no suporte.

Uma outra característica interessante dos difratogramas dos catalisadores de $\text{PtPd}(80:20)/\text{C}+\text{X}\%\text{ATO}$ é que apesar da razão molar da Pt em relação ao Pd na liga ser de 4:1, de um modo geral, estes difratogramas assemelham-se mais àqueles de $\text{Pd}/\text{C}+15\%\text{ATO}$ do que aos de $\text{Pt}/\text{C}+15\%\text{ATO}$.

A Figura 19 apresenta os voltamogramas cíclicos na ausência de álcool para os catalisadores de $\text{Pt}/\text{C}+15\%\text{ATO}$, $\text{Pd}/\text{C}+15\%\text{ATO}$ e $\text{PtPd}(80:20)/\text{C}+\text{X}\%\text{ATO}$, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%.

Figura 19. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de $\text{Pt}/\text{C}+15\%\text{ATO}$, $\text{Pd}/\text{C}+15\%\text{ATO}$ e $\text{PtPd}(80:20)/\text{C}+\text{X}\%\text{ATO}$, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O catalisador de $\text{Pd}/\text{C}+15\%\text{ATO}$ mostrou uma região de adsorção-absorção/dessorção de hidrogênio maior e bem definida em relação aos demais catalisadores, como já era de se esperar e cuja razão já foi explicada anteriormente. $\text{PtPd}(80:20)/\text{C}+15\%\text{ATO}$ também apresentou uma região de hidrogênio considerável, o que indica que a mistura de Pt e Pd na liga, com 15% de

ATO no suporte, favorece a atração das moléculas de H_2 pelos sítios ativos de Pt e Pd no catalisador. Os catalisadores de PtPd/C+X%ATO com 30% e 40% de ATO no suporte, também mostram uma pequena região de hidrogênio em seus voltamogramas. Já as composições de PtPd/C+X%ATO com 50%, 60% e 70% de ATO no suporte mostram um perfil voltamétrico bastante diferente dos demais catalisadores, onde a região de hidrogênio está praticamente suprimida e há uma coincidência da região de dupla camada com a região de formação de óxidos. Neste caso é possível observar que os óxidos de Pt e Pd começam a ser formados em potenciais mais baixos. Na varredura catódica, ou na parte inferior do voltamograma, pode-se observar que a redução desses óxidos, principalmente para os catalisadores de PtPd/C+X%ATO com 60% e 70% de ATO, ocorre em potenciais menores, em relação aos outros catalisadores, sugerindo que os óxidos formados pelas combinações com maiores porcentagens de ATO devem ser mais estáveis.

A Figura 20 mostra os voltamogramas cíclicos na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol para os catalisadores de Pt/C, Pt/C+15%ATO, Pd/C, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%.

Figura 20. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 70%, na presença de $H_2SO_4 \ 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_2H_5OH \ 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Quando se adiciona etanol ao sistema da célula eletroquímica pode-se verificar que o catalisador binário de PtPd(80:20)/C+30%ATO foi o que apresentou o melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do etanol dentre as demais composições testadas. Além disso, o início da oxidação do etanol sobre a superfície deste catalisador também parece ter iniciado em potenciais relativamente mais baixos. Para esta caracterização foram acrescentados outros dois catalisadores, que foram o Pt e Pd suportados apenas em carbono. O objetivo disso foi verificar como o ATO interfere na oxidação do etanol em meio ácido. A presença de ATO na mistura do suporte mostra melhorar o desempenho dos catalisadores de platina em relação à oxidação do etanol, já que o catalisador de Pt/C+15%ATO apresentou maiores valores de corrente do que o Pt/C em todo o intervalo de potenciais observado, além de também antecipar o início da oxidação deste álcool para potenciais relativamente mais baixos. Em relação ao catalisador de Pd, a presença ou não de ATO no suporte mostra não acarretar qualquer influência para a oxidação do etanol, já que ambos os catalisadores, Pd/C e Pd/C+15%ATO, mostraram-se completamente inativos para a oxidação do etanol.

A Figura 21 mostra as curvas obtidas pela técnica de cronoamperometria para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO e PtPd(80:20)/C+X%ATO, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 100%. Neste caso foi incluído no estudo um catalisador com a porcentagem máxima de ATO no suporte, sem a presença de carbono, já que era objetivo deste estudo verificar como a presença do ATO estabilizava os valores de corrente com o decorrer do tempo.

Figura 21. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de $H_2SO_4\ 0,5\ mol\ L^{-1}$ e $C_2H_5OH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$, em $0,5V$, durante $3600\ s$, para os catalisadores de $Pt/C+15\% ATO$, $Pd/C+15\% ATO$ e $PtPd(80:20)/C+X\% ATO$, cujas porcentagens de ATO variam de 15% a 100% .

Analisando as curvas da Figura 21 pode-se verificar que todos os catalisadores promovem um início de reação com um alto valor de corrente seguido por um decréscimo abrupto para, em seguida, manter esses valores praticamente constantes até o final dos 3600 segundos da investigação da variação da corrente com o tempo. Esses comportamentos se devem ao fato de que, inicialmente, o eletrodo está livre de espécies adsorvidas, mas, ao se aplicar a voltagem de $0,5V$ vs. ERH, iniciam-se os processos de adsorção e envenenamento do catalisador até que o sistema entre em equilíbrio e, posteriormente, a corrente de oxidação se mantém constante no restante do tempo. O potencial aplicado é insuficiente para oxidar as espécies adsorvidas, ou seja, moléculas de etanol e outras possíveis espécies formadas na superfície do eletrodo, o que bloqueia os sítios ativos e, conseqüentemente, reduz os valores de corrente. Esse pequeno decaimento verificado no desempenho dos catalisadores pode estar associado à degradação do eletrodo.

Os catalisadores de $PtPd(80:20)/C+15\% ATO$ e $Pt/C+15\% ATO$ apresentam desempenhos bastante próximos até aproximadamente 1000 segundos, onde a partir deste tempo o catalisador binário mantém seu valor de corrente praticamente constante, enquanto o catalisador de Pt mostra uma queda de desempenho. Essa queda nos valores de corrente se deve ao

envenenamento do catalisador. Na sequência de comparações para o desempenho relativo na oxidação do etanol em função do tempo aparece o catalisador de PtPd(80:20)/C+30%ATO. Porém, seu desempenho também não se mantém constante a partir de 1500 segundos. PtPd(80:20)/C+70%ATO mostra valores de corrente iniciais mais baixos que os catalisadores anteriormente citados, contudo, de todas as formulações testadas é o que apresenta o comportamento mais estável, mantendo o valor de corrente praticamente constante durante os 3600 segundos de investigação. PtPd(80:20)/C+50%ATO e PtPd(80:20)/C+90%ATO apresentam desempenhos relativamente inferiores aos demais, porém, bastante próximos entre si. PtPd(80:20)/C+100%ATO mostra um valor de corrente relativamente baixo, porém, também bastante estável ao longo do tempo. Desta forma, pode-se concluir que o ATO ajuda na estabilização da oxidação do etanol e, conseqüentemente, nos valores de corrente em função do tempo. Contudo, não se observa um comportamento linear de proporcionalidade da porcentagem de ATO no suporte com o desempenho do catalisador. Uma das possibilidades para essas variações de desempenho, ou corrente, com os acréscimos sucessivos de ATO talvez possam estar relacionados à não homogeneidade do catalisador, ou do eletrodo de trabalho. Como já era previsto com base no que já havia sido observado nos testes anteriores o catalisador de Pd/C+15%ATO mostrou-se inativo para a oxidação de etanol. Portanto, a partir das observações feitas dos testes eletroquímicos pode-se concluir que o catalisador de PtPd(80:20)/C+15%ATO é o que apresentou os melhores resultados em termos de atividade para a oxidação do etanol e estabilidade em função do tempo. Apesar do PtPd(80:20)/C+30%ATO também mostrar valores de corrente altos, preferiu-se usar uma composição com menor teor de ATO e, conseqüentemente mais carbono, para que não houvesse perdas significativas na área ativa do catalisador, o que prejudicaria seu uso na célula unitária e em condições prolongadas de operação.

5.3. Catalisadores de Pt, Pd, binário e terciários suportados em carbono e ATO

A Figura 22 mostra os resultados de difração de raios X para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.

Figura 22. Difratomogramas de raios X obtidos dos catalisadores eletroquímicos nanoparticulados Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio, em um intervalo de 2θ , variando de 20° a 90° , a uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

- ★ Carbono (estrutura hexagonal): (002)
- ♣ SnO_2 ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$: (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301)
- Pt e/ou Pd, e suas ligas: (111), (**200**), (220), (311)

Além dos comentários feitos anteriormente para os catalisadores de Pt, Pd e PtPd, neste teste pode ser observado que para PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO os picos de difração da fase de PtPd (cfc) são deslocados para menores ângulos em comparação com o difratograma de PtPd/C+ATO. Estes resultados sugerem que ocorre uma expansão da rede cristalina e que parte dos átomos de Sn poderia ter sido incorporada à rede cristalina do catalisador de PtPd, formando liga, conforme já havia sido observado por Antolini e colaboradores [187].

A Figura 23 mostra as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores eletroquímicos PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+ 15%ATO, e seus respectivos histogramas da distribuição de frequências dos tamanhos das partículas dos catalisadores.

Figura 23. Micrografias obtidas por TEM e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores terciários PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO.

Para o catalisador de PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO parece haver uma melhor dispersão e morfologia das nanopartículas metálicas, suportadas sobre C + ATO. Considerando as observações prévias feitas para os catalisadores individuais de Pt e Pd, bem como para os

binários de PtPd, percebe-se que os catalisadores com um maior conteúdo de Pd em suas formulações tendem a formar aglomerados, prejudicando a dispersão e deixando irregular o formato das partículas que compõem os mesmos. Os tamanhos médios dos diâmetros de ambos os catalisadores variaram de 2 nm a 4 nm.

A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos na ausência de álcool para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO.

Figura 24. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO, na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Ambos os catalisadores PtPdSn/C+15%ATO mostraram uma região de adsorção-absorção/dessorção relativamente suprimida em relação às demais formulações preparadas. Este efeito pode ser atribuído ao estanho na composição dos catalisadores ternários, pois a presença deste metal talvez iniba a adsorção de hidrogênio nos sítios catalíticos da platina e do paládio disponíveis para a reação. Para os potenciais acima de $0,5 \text{ V vs. ERH}$ são vistos os maiores valores de correntes para estes catalisadores ternários em relação aos catalisadores de Pt/C+15%ATO e Pd/C+15%ATO. Possivelmente este efeito se deve a uma maior formação de

espécies oxigenadas decorrentes da presença de estanho na composição dos catalisadores ternários. Na varredura anódica são vistos alguns processos de oxidação para estes catalisadores ternários, que podem ser atribuídos à formação de óxidos de platina, paládio e estanho. Como era de se esperar, na varredura catódica foi observada a redução dos óxidos formados durante a varredura anódica.

A Figura 25 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de etanol 1,0 mol L⁻¹.

Figura 25. Voltamogramas cíclicos para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e C₂H₅OH 1,0 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os catalisadores PtPdSn (80:10:10)/C+ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+ATO apresentaram maiores valores de corrente em toda faixa de potencial estudada em relação aos demais catalisadores. O início da oxidação eletroquímica do etanol para os catalisadores ternários ocorre próximo a 0,2 V vs. ERH, indicando que os seus sítios ativos estão menos envenenados ou sofreram menor desativação; enquanto que para o catalisador de PtPd (80:20)/C+ATO o início da oxidação ocorreu apenas um pouco antes de 0,35 V vs. ERH. Estes resultados mostram o

efeito benéfico da adição de estanho ao sistema PtPd. Uma possível explicação para isso pode estar relacionada à presença de estanho, que talvez favoreça a ocorrência do mecanismo bifuncional. Neste caso, a adsorção do etanol ocorreria sobre os sítios de platina, enquanto o estanho forneceria espécies oxigenadas necessárias para oxidar os intermediários fortemente adsorvidos. Em termos de atividade, o catalisador PtPdSn (80:10:10)/C+ATO foi mais ativo em toda a faixa de potenciais estudada em relação ao PtPdSn (90:5:5)/C+ATO, indicando que esta composição é a mais otimizada para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido para os catalisadores preparados via redução por borohidreto de sódio.

A Figura 26 traz os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria para os catalisadores eletroquímicos de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO. Estes estudos foram realizados no potencial de 0,5 V vs. ERH, durante 3600 segundos, na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,0 mol L^{-1} .

Figura 26. Curvas de corrente vs. tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , em 0,5 V vs. ERH, durante 3600 segundos, para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+15%ATO preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria estão em acordo com aqueles observados na voltametria cíclica, ou seja, os catalisadores PtPdSn (80:10:10)/C+ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+ATO apresentaram melhor desempenho em relação aos demais catalisadores preparados para a oxidação eletroquímica do etanol.

Por meio dos estudos cronoamperométricos pode-se observar que PtPdSn(80:10:10)/C+ATO foi mais ativo que PtPdSn(90:5:5)/C+ATO, e o melhor desempenho relativo dos catalisadores ternários confirma o efeito benéfico da adição de estanho na preparação destes catalisadores. Portanto, estes sistemas poderiam ser bastante interessantes e efetivos para os testes em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

5.4. Testes em célula a combustível unitária de etanol direto

A Figura 27 mostra os desempenhos eletroquímicos de uma célula unitária de etanol direto com Pt/C, Pt/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO empregados como catalisadores anódicos.

Figura 27. Desempenho de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC) de 5 cm². Curvas de polarização (densidade de corrente vs. potencial) e curvas de densidade de potência (densidade de corrente vs. densidade de potência) obtidas a partir dos catalisadores eletroquímicos de Pt/C, Pt/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, usados como anodo (carga dos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻²) e Pt/C E-TEK, usado como catodo (carga do eletrodo de 1 mg de Pt cm⁻² e 20% em massa de Pt sobre o carbono). Eletrólito: Membrana Nafion® 117. Anodo alimentado com solução de etanol 2,0 mol L⁻¹ (Fluxo: 2 mL min⁻¹) e catodo alimentado com 2 bar de oxigênio puro. Temperatura (Célula) = 100 °C e Temperatura (H₂, O₂) = 85 °C.

Os catalisadores PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO e PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO apresentaram os maiores valores de densidade de potência máxima (52 mW cm⁻² e 50 mW cm⁻², respectivamente), quando comparados com Pt/C+15%ATO (39 mW cm⁻²), PtPd(80:20)/C+15%ATO (33 mW cm⁻²) e Pt/C (9 mW cm⁻²).

Os experimentos realizados à 100 °C em uma DEFC unitária indicaram que a adição de Sn ao catalisador de PtPd pode favorecer a atividade para a oxidação do etanol, já que a densidade de potência para o sistema ternário PtPdSn/C+15%ATO foi superior por um fator aproximado de 1,3; 1,5 e 6 aos respectivos valores dos catalisadores de PtPd(80:20)/C+ATO, Pt/C+ATO e Pt/C.

A atividade catalítica mais alta do sistema PtPdSn/C+15%ATO pode ser atribuída à sinergia entre os constituintes do catalisador. Uma mudança na densidade eletrônica da platina parece estar associada à formação de ligas de Pt, Pd e Sn, cujo efeito poderia modificar o mecanismo da oxidação eletroquímica do etanol, diminuindo a força de interação dos intermediários, a saber, CO, que envenenam os sítios ativos da Pt. A ocorrência adicional do mecanismo bifuncional, pelo qual a Pt afeta ambos, a adsorção e a dissociação do etanol; além de que o Sn e/ou o ATO proporcionam espécies oxigenadas em potenciais mais baixos para a remoção oxidativa de intermediários adsorvidos formados durante a oxidação do etanol, também poderiam explicar os melhores resultados dos catalisadores ternários estudados neste trabalho. Estes resultados estão em acordo com os efeitos observados nos experimentos de voltametria e cronoamperometria.

Vale mencionar que até o presente momento deste estudo não há qualquer referência na literatura sobre testes eletroquímicos e/ou testes em célula a combustível para esta combinação de catalisadores eletroquímicos binário e ternários suportados em carbono e ATO.

5.5. Medições espectroeletroquímicas para os catalisadores de Pt/C, Pt/C+ATO, PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO

A técnica espectroscópica de ATR-FTIR “*in situ*” foi utilizada para monitorar a formação de intermediários e produtos da reação de oxidação do etanol, que se formam em função do potencial sobre a superfície eletrodica, para as diferentes composições de eletrodos, a saber, Pt/C, Pt/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO, PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO, durante varredura a 1 mV s^{-1} .

Devido às limitações que as duas principais técnicas de espectroscopia no infravermelho, isto é, RA e ATR-SEIRAS, apresentam para se fazer as medições nas mesmas condições dos experimentos eletroquímicos de oxidação do etanol que utilizam catalisadores suportados em carbono, foi desenvolvida uma nova configuração de ATR, que possibilita a utilização de praticamente qualquer tipo de substrato nos experimentos espectroeletroquímicos [182, 183]. Contudo, esta adaptação mostra que o conjunto de espectros obtidos por ATR tem menor intensidade devido à interação que ocorre entre a onda evanescente e o filme de solução de HClO_4 + etanol e catalisador.

A Figura 28 apresenta as séries de espectros de FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, para a oxidação eletroquímica do etanol, em meio de HClO_4

0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹, e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO₂ em função do potencial para os catalisadores de Pt/C e Pt/C+15%ATO. Para fins de comparação, as intensidades foram normalizadas pela intensidade medida em 1,0 V para cada banda.

Figura 28. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os catalisadores de Pt/C e Pt/C+15%ATO. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

As principais bandas nos espectros de FTIR foram observadas em 2344, 1282 e 933 cm^{-1} , as quais são características da presença de CO_2 , ácido acético e acetaldeído, respectivamente [183].

Para avaliar o efeito das estruturas dos catalisadores sobre a distribuição dos produtos e associar a variação das principais bandas durante a reação de oxidação do etanol (ROE), em diferentes potenciais, todas as bandas foram deconvoluídas por funções Lorentzianas. Assim, a intensidade e a largura da linha de cada banda puderam ser analisadas individualmente, conforme mostra o gráfico de intensidade integrada para ácido acético, acetaldeído e CO_2 [183].

Os gráficos de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 vs. potencial dos catalisadores de Pt/C e Pt/C+15%ATO, que foram extraídos dos respectivos espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, e estão apresentados na Figura 28, mostram que a adição de ATO ao suporte de carbono acarretou em mudanças significativas nos intermediários e/ou produtos da oxidação do etanol. Para o catalisador de Pt/C a oxidação do etanol, e a consequente formação dos produtos, tem início em 0,2 V vs. ERH. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetaldeído e traços de ácido acético são formados. A formação de acetaldeído é superior à de ácido acético em todo o intervalo de potenciais estudados. Só a partir de 0,4 V vs. ERH é que se observa o início da formação de CO_2 , que permanece inferior a dos outros dois produtos da oxidação parcial do etanol em toda a faixa de potenciais varrida. Quando se adiciona ATO ao catalisador de Pt/C verifica-se que a oxidação do etanol iniciou em potenciais relativamente mais altos, ou mais positivos, a partir de aproximadamente 0,3 V vs. ERH, para formar quantidades significativas de ácido acético e acetaldeído, respectivamente. Para o catalisador de Pt/C+15%ATO observa-se uma inversão na ordem de formação dos produtos em relação ao Pt/C, onde prevaleceu a formação de ácido acético em todo o intervalo de potenciais estudado. Para este catalisador a formação de CO_2 só se iniciou em 0,6 V vs. ERH. Esse comportamento sugere que o ATO pode oferecer espécies contendo oxigênio para oxidar o acetaldeído a ácido acético, ou oxidar o etanol diretamente a ácido acético, em potenciais relativamente baixos, em um modo semelhante aos que já foram observados para outros catalisadores que usam mistura de carbono e óxidos como suporte [188, 189].

A Figura 29 apresenta as séries de espectros de FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, para a oxidação eletroquímica do etanol, em meio de HClO_4 0,1 mol L^{-1} + etanol 1,0 mol L^{-1} , e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para o catalisador de PtPd(80:20)/C+15%ATO. Para fins de comparação, as intensidades foram normalizadas pela intensidade medida em 1,0 V para cada banda.

Figura 29. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para o catalisador de PtPd(80:20)/C+15%ATO. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Por meio do gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 vs. potencial do catalisador de PtPd(80:20)/C+15%ATO apresentado na Figura 27 pode-se verificar que os produtos da oxidação parcial do etanol sobre este catalisador são formados a partir de aproximadamente 0,4 V vs. ERH. Inicialmente há uma maior produção de acetaldeído em relação ao ácido acético. A partir de aproximadamente 0,55 V vs. ERH ocorre uma alternância da prevalência destes dois intermediários da oxidação do etanol. Em 0,6 V vs. ERH há maior formação de ácido acético. A partir deste potencial até aproximadamente 0,85 V vs. ERH verifica-se uma maior produção relativa de acetaldeído. Daí até 1,0 V vs. ERH a formação de ácido acético volta a ser predominante. A formação de CO_2 só tem início a partir de aproximadamente 0,5 V vs. ERH, permanecendo significativamente inferior às de acetaldeído e ácido acético até 1,0 V vs. ERH.

A Figura 30 apresenta as séries de espectros de FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, para a oxidação eletroquímica do etanol, em meio de HClO_4

0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹, e os respectivos gráficos de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO₂ em função do potencial para os catalisadores de PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO. Para fins de comparação, as intensidades foram normalizadas pela intensidade medida em 1,0 V para cada banda.

Figura 30. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os catalisadores de PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO e PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Para o catalisador de PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO observou-se que a formação de ácido acético se inicia a partir de 0,3 V *vs.* ERH e permanece como sendo o produto principal da oxidação do etanol até 1,0 V *vs.* ERH. A partir de 0,4 V *vs.* ERH ocorre o início da produção de acetaldeído e CO₂, e esta tendência de formação permanece até o final do intervalo de potenciais observado. Já o PtPdSn(90:5:5)/C+15%ATO é o único catalisador dentre os outros aqui estudados que mostra uma maior produção de CO₂ na faixa de 0,3 a aproximadamente 0,6 V *vs.* ERH, em relação ao ácido acético. O acetaldeído foi o principal produto formado no intervalo de potenciais de interesse para a célula a combustível. Para potenciais mais altos, isto é, a partir de 0,75 V *vs.* ERH observou-se uma alternância de preponderância de formação entre acetaldeído e ácido acético. A adição de Sn ao catalisador propicia o início da produção de CO₂ em potenciais menores, indicando a quebra da ligação C–C, o que reflete em uma maior corrente de oxidação em 0,5 V *vs.* ERH.

Desde o final da primeira década dos anos 2000, os estudos para a oxidação eletroquímica do etanol na presença de um eletrólito alcalino têm tido bastante destaque, uma vez que os catalisadores de Pd têm-se mostrado mais ativos do que aqueles de Pt [127, 129]. Desta forma, novos estudos que consideram o emprego de catalisadores binários e/ou ternários para a oxidação do etanol em meio alcalino, conforme proposto neste trabalho, mostram-se bastante promissores.

5.6. Catalisadores de Pt, Pd, binários e terciários para estudo em meio alcalino

Para os testes em meio alcalino foram preparados novos catalisadores binário e terciários, onde se inverteu a proporção atômica dos metais Pt e Pd em relação a composição que foi utilizada para os testes em meio ácido. Assim, o metal de concentração preponderante nos catalisadores passou a ser o Pd, em relação à Pt, já que o objetivo neste caso era estudar como o Pd se comporta em meio alcalino. A proporção de Sn nos catalisadores ternários não foi alterada. Desta forma, os catalisadores de PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO foram preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio. Estes novos catalisadores foram estudados apenas em testes eletroquímicos, por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, em KOH 1,0 mol L⁻¹, são mostrados na Figura 31. As correntes dos voltamogramas cíclicos foram

normalizadas por grama de platina, ou paládio, considerando que a adsorção e desidrogenação do etanol ocorrem somente em sítios de platina, ou paládio, à temperatura ambiente.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO obtidos na presença de KOH 1,0 mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

A região de potencial de -0,850 V a -0,450 V vs. Ag/AgCl para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO está associada ao processo de adsorção/dessorção de hidrogênio nos sítios catalíticos de platina, e de adsorção-adsorção/dessorção para o paládio nos sítios disponíveis para as reações. Todos os catalisadores preparados mostraram um comportamento bem definido nesta região, que é característico dos catalisadores de Pt ou Pd, empregados para os estudos em meio alcalino.

Nas soluções alcalinas, a dessorção de hidrogênio é imediatamente seguida pela adsorção de OH sobre os catalisadores constituídos pela presença de ambos, Pt e Pd suportados [185].

Em comparação com o trabalho de Ma e colaboradores [185], pode-se visualizar no conjunto de voltamogramas da Figura 31, que para o catalisador de Pt, após a dessorção de hidrogênio, a formação de óxidos de superfície, sobre a varredura direta, começa imediatamente. Já para o Pd, a adsorção de OH pode começar ainda na região de dessorção de hidrogênio, dando

origem a um pico localizado em aproximadamente $-0,5$ V vs. Ag/AgCl. Na varredura inversa os picos de redução correspondentes dos óxidos estão localizados pouco abaixo de $-0,3$ V e pouco acima de $0,4$ V, para Pt e Pd, respectivamente. Isso mostra que em solução alcalina os picos de redução dos óxidos aparecem em potenciais mais negativos, ou mais baixos, que aqueles correspondentes observados em meio ácido.

Os voltamogramas dos catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ são ilustrados na Figura 32.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, na presença de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos de todos os catalisadores preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio mostraram que a região de adsorção-dessorção de hidrogênio foi significativamente suprimida pela presença do etanol na solução. Isso indica que não há afinidade dos sítios ativos dos catalisadores sob estudo com as moléculas de hidrogênio, possibilitando a adsorção das moléculas de etanol sobre estes sítios e a posterior oxidação desse combustível.

A oxidação eletroquímica do etanol começou em, aproximadamente, $-0,65\text{ V vs. Ag/AgCl}$ para PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO e Pd/C+15%ATO; e por volta de $-0,55\text{ V vs. Ag/AgCl}$ para o Pt/C+15%ATO. No intervalo de potenciais de interesse para uma célula a combustível de etanol direto, isto é, de $-0,6\text{ V}$ a $-0,3\text{ V vs. Ag/AgCl}$, os valores de corrente para os catalisadores PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO foram, praticamente nesta ordem, superiores aos obtidos por Pd/C+15%ATO e Pt/C+15%ATO, respectivamente.

A voltametria cíclica também mostrou que as densidades de corrente são maiores para os catalisadores de Pd/C+15%ATO em relação ao catalisador de Pt/C+15%ATO. Um fenômeno significativo é o fato do potencial de oxidação do etanol sobre Pd/C+15%ATO ocorrer em potenciais mais negativos quando comparado ao catalisador de Pt/C+15%ATO, o que confirma que os catalisadores de Pd são mais efetivos do que os de Pt nos estudos da oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

O melhor desempenho dos catalisadores ternários poderia ser explicado por meio dos resultados de difração de raios X, onde foi observado que existe a formação de uma liga entre Sn, Pt e Pd, o que sugere que o efeito eletrônico poderia também estar contribuindo para a alta atividade catalítica dos catalisadores PdPtSn/C+15%ATO. A presença de espécies oxigenadas proporcionadas pela presença do estanho na composição destes catalisadores poderia gerar OH_{ads} em um menor potencial, e assim facilitar a dessorção oxidativa do intermediário fortemente adsorvido (mecanismo bifuncional).

Os experimentos de cronoamperometria foram utilizados para examinar a estabilidade eletroquímica dos catalisadores de Pt/C, Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PdPt(80:20)/C+15%ATO, PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO e PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO, preparados via redução por borohidreto de sódio, para a oxidação eletroquímica do etanol. Os resultados estão apresentados na Figura 33.

Figura 33. Curvas de corrente em função do tempo para a oxidação eletroquímica do etanol em presença de $KOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ e $C_2H_5OH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$, em $-0,4\ V\ vs.\ Ag/AgCl$, durante 30 minutos, para os catalisadores de Pt/C , $Pt/C+15\%ATO$, $Pd/C+15\%ATO$, $PdPt(80:20)/C+15\%ATO$, $PdPtSn\ (80:10:10)/C+15\%ATO$ e $PdPtSn\ (90:5:5)/C+15\%ATO$ preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio.

A ordem de atividade dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por borohidreto de sódio baseada na realização dos experimentos de cronoamperometria, no potencial de $-0,4\ V\ vs.\ Ag/AgCl$, durante 30 minutos de operação, foi a seguinte: $PdPtSn(80:10:10)/C+15\%ATO > PdPtSn(90:5:5)/C+15\%ATO > Pd/C+15\%ATO > PdPt(80:20)/C+15\%ATO > Pt/C+15\%ATO > Pt/C$. Estes resultados mostram que os catalisadores contendo Pd foram mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos catalisadores de Pt. Também pode ser observado que a presença de Pd na composição dos catalisadores proporcionou maior estabilidade aos valores de corrente durante o tempo de observação da reação de oxidação do etanol. Estes resultados estão de acordo com os experimentos de voltametria cíclica.

Nos experimentos de cronoamperometria observou-se que os valores de corrente decaem rapidamente para Pt/C , $Pt/C+15\%ATO$ e $PdPt(80:20)/C+15\%ATO$, enquanto que para os catalisadores de $PdPtSn(80:10:10)/C+15\%ATO$, $PdPtSn(90:5:5)/C+15\%ATO$ e $Pd/C+15\%ATO$ a variação de corrente foi bem mais estável durante o intervalo de tempo observado. Portanto, a

partir destes resultados pode-se concluir que PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, PdPtSn(90:5:5)/C+15%ATO e Pd/C+15%ATO têm maior atividade para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos catalisadores de Pt/C+15%ATO e PdPt/C+15%ATO, sendo assim menos afetados pelo efeito de envenenamento causado pelos intermediários.

Os resultados mostrados na Figura 33 também confirmam que o Pd é um excelente catalisador para oxidação do etanol em meio alcalino, quando comparado com a Pt. Baseado nestas observações é possível concluir que a substituição da Pt pelo Pd pode contribuir para o desenvolvimento de células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por etanol.

Todos os catalisadores de Pd suportados em C+ATO, preparados pelo método da redução por borohidreto de sódio, foram mais ativos para a oxidação de etanol em relação ao catalisador de Pt/C, indicando o efeito benéfico da adição de ATO na síntese destes catalisadores. A presença das nanopartículas de Pd e PdPtSn, ATO e carbono parece ser essencial para uma boa atividade catalítica. Contudo, a razão pela qual PdPtSn/C+15%ATO e Pd/C+15%ATO mostraram os melhores desempenhos para a oxidação de etanol ainda precisa ser melhor estudada.

A Figura 34 apresenta os valores de corrente obtidos para catalisadores com diferentes proporções atômicas de Pt e Pd, onde para o meio ácido foram testados os catalisadores com maiores teores relativos de Pt, enquanto aqueles com predomínio de Pd foram avaliados em meio alcalino. Assim, os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO foram testados para a oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, enquanto que PdPt(80:20)/C+15%ATO e PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, além de Pt/C+15%ATO e Pd/C+15%ATO, foram avaliados em meio alcalino. Os valores finais de corrente obtidos após 30 minutos de operação nos potenciais de 0,5 V *vs.* ERH ou de -0,400 V *vs.* Ag/AgCl, para os respectivos grupos de catalisadores testados nos meios ácido e alcalino, foram, então, comparados.

Figura 34. Valores de corrente obtidos em 0,5 V vs. ERH ou em -0,400 V vs. Ag/AgCl, após 30 minutos de operação para os catalisadores de Pt/C+15%ATO, Pd/C+15%ATO, PtPd(80:20)/C+15%ATO ou PdPt(80:20)/C+15%ATO, e PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO ou PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO, em meio ácido ou meio alcalino, respectivamente.

Estes resultados confirmaram que Pd não é um bom catalisador para a oxidação de etanol em meio ácido. Porém, é um excelente catalisador para oxidação do etanol em meio alcalino, pois o valor de corrente em meio alcalino foi cerca de sessenta vezes maior que o valor obtido em meio ácido. Os catalisadores de Pt/C+15%ATO mostraram valores de corrente similares em meio alcalino e ácido. Os resultados mostraram que a presença de óxidos de estanho e de óxidos mistos de estanho e antimônio (ATO) na composição dos catalisadores (meio ácido) promovem a formação de espécies oxigenadas em uma região de potencial menos positivo do que a platina pura, e estas espécies têm um papel fundamental na oxidação de intermediários adsorvidos, liberando os sítios ativos de Pt para futuras adsorções de álcool. Os resultados também mostraram que os catalisadores de PtPd(80:20)/C+15%ATO e PtPdSn(80:10:10)/C+15%ATO foram eficientes em meio ácido, enquanto que PdPt(80:20)/C+15%ATO e PdPtSn(80:10:10)/C+15%ATO foram mais eficientes em meio alcalino. Ainda pode ser constatado que os catalisadores que têm Pd como o principal metal estão se sobressaindo como uma alternativa aos catalisadores de Pt quando levamos em consideração a oxidação eletroquímica do etanol em célula alcalina alimentada diretamente por etanol. Já os catalisadores de Pt são mais eficientes para os estudos em célula a combustível ácida alimentada diretamente por etanol.

6. CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados sobre os catalisadores eletroquímicos preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio, pode-se concluir que:

O método de redução por borohidreto de sódio utilizado na preparação dos catalisadores mostrou ser um procedimento experimental de execução simples, reprodutivo e eficiente para produzir nanopartículas metálicas suportadas em carbono e ATO. Os dados obtidos por MET mostraram partículas metálicas com diâmetros médios entre 2 e 6 nm.

Os resultados em meio ácido indicaram que o sistema PtPd/C+ATO (80:20) foi mais efetivo em relação às demais formulações binárias preparadas (pelo método da redução por borohidreto de sódio) [para a oxidação eletroquímica do etanol], sendo esta composição tomada como base para a preparação dos catalisadores ternários.

O catalisador de Pd/C+ATO foi pouco ativo para oxidação do etanol em meio ácido. Estes resultados indicaram que a adsorção do etanol sobre os sítios de paládio pode não ocorrer em meio ácido.

O catalisador ternário PtPdSn (80:10:10)/C+ATO foi o mais efetivo para oxidação do etanol em meio ácido, indicando o efeito benéfico da adição de estanho ao sistema binário, o que sugere que a presença de estanho poderia ajudar na oxidação do etanol através do mecanismo bifuncional. Entretanto o efeito eletrônico não pode ser descartado.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de Pt/C+ATO, Pd/C+ATO, PtPd (80:20)/C+ATO, PtPdSn (80:10:10)/C+ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+ATO mostraram a presença de picos característicos de Pt, Pd, ligas de PtPd e PtPdSn, além SnO_2 e $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$.

A técnica de espectroscopia de ATR-FTIR “*in situ*” mostrou que o catalisador Pt/C formou relativamente mais acetaldeído durante a oxidação eletroquímica do etanol, no intervalo de 0,2 a 1,0 V vs. ERH, enquanto que Pt/C+ATO e PtPdSn (80:10:10)/C+ATO formaram mais ácido acético. Já os catalisadores de PtPd (80:20)/C+ATO e PtPdSn (90:5:5)/C+ATO indicaram alternância na prevalência entre os dois produtos formados, no intervalo de potenciais investigado.

Os experimentos com a técnica de cronoamperometria mostraram que o catalisador PdPtSn (80:10:10)/C+ATO foi mais ativo do que os demais catalisadores para a oxidação de etanol em meio alcalino, à temperatura ambiente. Estes resultados sugerem que o efeito eletrônico proporcionado pela adição de Sn também contribui para a alta atividade catalítica dos catalisadores PdPtSn/C, além da presença de espécies de óxidos de estanho que poderiam facilitar a dessorção oxidativa dos intermediários fortemente adsorvidos.

Os resultados para a oxidação eletroquímica do etanol mostraram que os catalisadores com altos teores de platina resultam em materiais mais ativos para os estudos em meio ácido. Por outro lado, para os estudos em meio alcalino foi verificado que os catalisadores com altos teores de paládio são mais efetivos.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

7.1. ARTIGOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

1. BRANDALISE, M. ; TUSI, M.M.; PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V.; NETO, A.O. PtRu/C and PtRuBi/C electrocatalysts prepared in two different ways by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 5, p. 39-45, 2010.
2. PIASENTIN, R.M.; TUSI, M.M.; SPINACE, E. V.; NETO, A.O. Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 6, p. 2255-2263, 2011.
3. 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.; NETO, A.O. Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ Electrocatalysts by Borohydride Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 2036-2046, 2012.
4. BRANDALISE, M. ; TUSI, M.M.; PIASENTIN, R.M.; SANTOS, M. C.; SPINACE, E. V.; NETO, A.O. Synthesis of PdAu/C and PdAuBi/C electrocatalysts by borohydride reduction method for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, p. 9609-9621, 2012.
5. PIASENTIN, R.M.; DE SOUZA, R.F.B.; SILVA, J.C.M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol on PtPdSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 435-445, 2013.

8. TRABALHOS FUTUROS

Os estudos iniciados neste trabalho foram um primeiro passo para que principalmente em relação aos catalisadores com maiores quantidades relativas de Pd possam ser realizados outros experimentos para a oxidação de combustíveis em meio alcalino. Desta forma, os catalisadores que apresentarem as maiores densidades de corrente nos testes em célula unitária alcalina poderão ser testados em células a combustível alcalinas alimentadas diretamente com álcool, já que estas informações ainda são escassas na literatura.

Outras membranas aniônicas também poderão ser testadas, com variações nos parâmetros de operação, como, por exemplo, temperatura e fluxo de gás.

Os processos de preparação do MEA, que incluem prensagem, carga de ionômero e camada difusora também devem ser otimizados.

Outros ionômeros poderão ser utilizados objetivando-se melhoras na condutividade aniônica e na resistência do eletrodo de difusão gasosa.

Outras opções de suporte poderão ser testadas, com diferentes composições de óxidos, como, por exemplo, óxidos mistos de estanho e índio (ITO), que já vem sendo estudadas pelo grupo de catálise do CCCH, no Ipen.

Novas formulações de catalisadores terciários e/ou quaternários também devem ser testadas com o objetivo de se aumentar a atividade catalítica para a oxidação de alcoóis em ambos os meios, ácido e alcalino.

A caracterização e a análise superficial dos catalisadores podem ser incrementadas por meio da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Os resultados obtidos pela técnica de FTIR *in situ* poderão ser confirmados, ou melhor interpretados, por meio dos testes de cromatografia gasosa (CG), onde serão analisados os gases coletados na saída da célula a combustível de álcool direto (DAFC).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GROVE, W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. XIV, p. 127-130, 1839.
- [2] GROVE, W.R. On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. XXI, p. 417-420, 1842.
- [3] CARRETE, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *ChemPhysChem*, v. 1, p. 162-193, 2001.
- [4] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICO, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Quim. Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- [5] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Quim. Nova*, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- [6] STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v. 414, p. 345-352, 2001.
- [7] SHLAPBACK, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v. 414, p. 353-358, 2001.
- [8] HAUG, A.T.; WHITE, R.E.; WEIDNER, J.W.; HUANG, W. Development of a novel CO tolerant proton exchange membrane fuel cell anode. *J. Electrochem. Soc.*, v. 149, n. 7, p. A862-A867, 2002.
- [9] ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. *Mater. Chem. Phys.*, v. 78, n. 3, p. 563-575, 2003.
- [10] ANTOLINI, E. Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, v. 34, n. 6, p. 563-576, 2004.
- [11] TICIANELLI, E.A.; CAMARA, G.A.; SANTOS, L.G.R.A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- [12] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.
- [13] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [14] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for direct ethanol fuel cell. *J. Appl. Electrochem.*, v. 34, p. 439-446, 2004.
- [15] DE SOUZA, J.P.I.; RABELO, F.J.B.; DE MORAES, I.R.; NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. *J. of Electroanal. Chem.*, v. 420, p. 17-20, 1997.
- [16] KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M.B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N.S.; LIU, P.; FRENKEL, A.I.; ADZIC, R.R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature Materials*, v. 8, p. 325-330, 2009.
- [17] NETO, A.O.; LINARDI, M.; DOS ANJOS, D.M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst. *J. Appl.*

- Electrochem.*, v. 39, p. 1153-1156, 2009.
- [18] BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. *Electrochim. Acta*, v. 53, p. 4396-4406, 2008.
 - [19] GARCIA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; MARTINEZ-HUERTA, M.V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEM studies. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, p. 7131-7140, 2012.
 - [20] IWASITA, T.; CAMARA, G.A. Contributions of External Reflection Infrared Spectroscopy to Study the Oxidation of Small Organic Molecules. In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis, p. 33-61, 2007.
 - [21] CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.*, v. 578, p. 315-321, 2005.
 - [22] IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta*, v. 39, p. 531-537, 1994.
 - [23] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
 - [24] ZHOU, W.; ZHOU, S.; SONG, LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 46, p. 273-285, 2003.
 - [25] ZHOU, W.J.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *J. Power Sources*, v. 126, p. 16-22, 2004.
 - [26] ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 131, p. 217-223, 2004.
 - [27] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. (Methods of preparation of metal nanoparticles supported on high surface area carbon as electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells). *Quím. Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
 - [28] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 170, p. 1-12, 2007.
 - [29] LEE, K.S.; PARK, I.S.; CHO, Y.H.; JUNG, D.S.; JUNG, N.; PARK, H.Y.; SUNG, Y.E. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *J. of Catalysis*, v. 258, p. 143-152, 2008.
 - [30] CHU, D.; WANG, 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, p. 955-958, 2009.
 - [31] ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; SHEN, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. *Energy Power Eng. China*, v. 4, p. 443-458, 2010.
 - [32] BIANCHINI, C.; SHEN, P.K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in

- half cells and in direct alcohol fuel cells. *Chem. Rev.*, v. 109, p. 4183-4206, 2009.
- [33] GUO, D.-J. Electrooxidation of ethanol on novel multi-walled carbon nanotube supported platinum–antimony tin oxide nanoparticle catalysts. *J. Power Sources*, v. 196, p. 679-682, 2011.
- [34] HOLLEMAN, A.; WIBERG, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 33 ed. De Gruyter, p. 1486, 1985.
- [35] SCOULLOS, M. J.; VONKEMAN, G. H.; THORNTON, I.; MAKUCH, Z. *Mercury-Cadmium – Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation, Series: Environmental & Policy*. Springer-Verlag, v.31, 2002.
- [36] NETO, A.O.; FARIAS, L.A.; DIAS, R.R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂–C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. *Electrochem. Commun.*, v. 10, p. 1315-1317, 2008.
- [37] BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Preparation and Characterization of PtSn/C-Rare Earth Using an Alcohol Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 5, p. 1879-1886, 2010.
- [38] ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles. *Inorganic Chem. Communication*, v. 7, p. 91-93, 2004.
- [39] WU, F.D.; WU, M.; WANG, Y. Antimony-doped tin oxide nanotubes for high capacity lithium storage. *Electrochem. Commun.*, v. 13, p. 433-436, 2011.
- [40] United States Patent Office. J.R. Bethell; E. Downs. England, 3.269.957, Patented August 30, 1966.
- [41] MAGALHÃES, E.C.S. *Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor*. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física - Univ. Fed. da Bahia.
- [42] PAN, C.; LI, Y.; MA, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, Q. Platinum–antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 196, p. 6228-6231, 2011.
- [43] YOU, D.J.; KWON, K.; PAK, C.; CHANG, H. Platinum–antimony tin oxide nanoparticle as cathode catalyst for direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, v. 146, p. 15-19, 2009.
- [44] XIAO-ZI, Y.; HAIJIANG, W. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Vancouver, Canada: Springer, 2008.
- [45] Fuel Cells. Nigel Brandon. Imperial College. London, United Kingdom. http://www.uns.ethz.ch/edu/teach/bachelor/energymob/Encycl-o-E_fuel_cells.pdf Acessado em novembro de 2012.
- [46] LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cells Systems Explained*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd. Second Edition, 2003.
- [47] ZIGNANI, S.C. *Estudo da estabilização de catalisadores catódicos em célula eletroquímica*. 2008, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [48] PEREIRA, L.G.S. *Estuda da oxidação de hidrogênio na presença de CO em eletrodos de difusão de gás contendo filtros de metais particulados dispersos em carbono*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.

- [49] BLOMEN, L.J.M.J.; MUGERWA, M.N. *Fuel cell systems*. New York, Plenum Press, p. 614, 1993.
- [50] KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cell and their applications*. Weinheim, Germany: VCH, 1996.
- [51] IOJOIU, C.; CHABERT, F.; MARÉCHAL, M.; EL KISSI, N.; GUINET, J.; SANCHES, J.-Y. From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *J. Power Sources*, v. 153, p. 198-209, 2006.
- [52] ZHANG, X.-W. *Advances in Fuel Cells*. Research Signpost, Kerala, India, 2005.
- [53] AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources*, v. 101, p. 267-274, 2001.
- [54] CAIXETA, L. DE S. *Instrumentação e controle de um sistema de célula a combustível de membrana polimérica*. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Programa de pós-graduação em engenharia elétrica, COPPE.
- [55] NGUYEN, T. V.; WHITE, R. E. A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* v. 140, p. 2178-2186, 1993.
- [56] FERREIRA, E. C. L.; QUADROS, F. M.; DE SOUZA, J. P. I.; TANAKA, A. A. Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva. *Quim. Nova*, v. 33, p. 1313-1319, 2010.
- [57] DOS ANJOS, D.M. *Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC*. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [58] SONG, S.; WANG, G.; ZHOU, W.; ZHAO, X.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. *J. Power Sources*, v. 140, p. 103-110, 2005.
- [59] LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J. Appl. Electrochem.*, v. 31, p. 799-809, 2001.
- [60] SONG, S.; ZHOU, W.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. *J. Power Sources*, v. 145, p. 266-271, 2005.
- [61] ANDREADIS, G.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. *Chem. Eng. Sci.*, v. 61, p. 7497-7508, 2006.
- [62] PREVIDELLO, B.A.F. *Oxidação de etanol em temperaturas elevadas*. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [63] COLMATI JÚNIOR, F. *Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto*. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [64] BORGES, J. *Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados do tipo Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) para aplicação em células a combustível direta de etanol*. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [65] ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating

- conditions with different platinum-based anodes. *J. Power sources*, v. 158, p. 18-24, 2006.
- [66] LÉGER, J.M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. *Electrochim. Acta*, v. 50, p. 5118-5125, 2005.
- [67] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKAKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 175, p. 797-803, 2004.
- [68] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.
- [69] LEE, C.-G.; UMEDA, M.; UCHIDA, I. Cyclic voltammetric analysis of C₁–C₄ alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt–Ru/C microporous electrodes. *J. Power Sources*, v. 160, p. 78-89, 2006.
- [70] IWASITA, T.; DALBECK, R.; PASTOR, E.; XIA, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. *Electrochim. Acta*, v. 39, p. 1817-1823, 1994.
- [71] BEDEN, B.; MORIN, M.-C.; HAHN, F.; LAMY, C. “In situ” analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 229, p. 353366, 1987.
- [72] SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. *Electrochim. Acta*, v. 50, p. 2415-2455, 2005.
- [73] FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *J. of Electroanal. Chem.*, v. 472, p. 120-125, 1999.
- [74] SOUZA, J.P.I.; RABELO, F.J.B.; MORAES, I.R.; NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. *J. of Electroanal. Chem.*, v. 420, p. 17-20, 1997.
- [75] XIA, X.H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. *J. of Electroanal. Chem.*, v. 437, p. 233-240, 1997.
- [76] IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochim. Acta*. V. 34, p. 1073-1079, 1989.
- [77] ROTHEMBERG, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Wiley-VCH, 2008.
- [78] VÉDRINE, J. C. Molecular approach to active sites on mettalic oxides for partial oxidation reactions. 3rd World Congress on Oxidation Catalysis. Elsevier Science B.V. p. 61-76, 1997.
- [79] BANDARENKA, A.S.; VARELA, A. S.; KARAMAD, M.; CALLE-VALLEJO, F.; BECK, L; PEREZ-ALONZO, F. J.; ROSSMEISL, J.; STEPHENS, I. E. L.; CHORKENDORFF, I. Design of an Active Site towards Optimal Electrocatalysis: Overlayers, Surface Alloys and Near-Surface Alloys of Cu/Pt(111). *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 51, 11845-11848, 2012.
- [80] GONÇALVES, F.; MEDEIROS, P. R. S.; EON, J. G.; APPEL, L. G. Active sites for

- ethanol oxidation over SnO₂-supported molybdenum oxides. *Appl. Catal., A*, v. 193, p. 195-202, 2000.
- [81] PESTRYAKOV, A. N.; LUNIN, V. V. Physicochemical study of active sites of metal catalysts for alcohol partial oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 158, p. 325-329, 2000.
- [82] BRIAND, L. E.; FARNETH, W. E.; WACHS, I. E. Quantitative determination of the number of active surface sites and the turnover frequencies for methanol oxidation over metal oxide catalysts I. Fundamentals of the methanol chemisorptions technique and application to monolayer supported molybdenum oxide catalysts. *Catal. Today*, v. 62, p. 219-229, 2000.
- [83] CHEREVKO, S.; KULYK, N.; CHUNG, C-H. Utilization of surface active sites on gold in preparation of highly reactive interfaces for alcohols electrooxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*, v. 69, p. 190-196, 2012.
- [84] LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. Artliber Editora Ltda., 2010.
- [85] LI, X. *Principles of Fuel Cells*. New York, N.Y.: Taylor & Francis Group, 2006.
- [86] JAKSIC, M. M. Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 26, p. 559-578, 2001.
- [87] DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [88] Li, G.; PICKUP, P.G. Decoration of carbon-supported Pt catalysts with Sn to promote electrooxidation of ethanol, 2007.
- [89] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part III: Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on Platinum by Ruthenium ad-atoms. *Chem. Interf. Electrochem.*, v. 60, p. 275, 1975.
- [90] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on Platinum by Ruthenium ad-atoms. *J. Electroanal. Chem.*, v. 60, p. 267, 1975.
- [91] FREITAS, K. S. *Eletrocatalisadores de ligas de platina dispersos em substratos de óxidos para a reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO*. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- [92] HAGEN, J. *Industrial Catalysis. A Practical Approach*. 2.ed. Mannheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [93] MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. *Electrochim. Acta*, v. 47, n. 19, p. 3219-3231, 2002.
- [94] SPRINGER, T.; ZAWODZINSKI, T.; GOTTESFELD, S. Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformat feed streams: effects of low levels of CO. In: Meeting of Electrochemical Society 97-17, 191, 1997, Montreal. **Proceedings...** Quebec, Canada: The Electrochemical Society, 1997, p. 15-24.
- [95] TEIXEIRA, M. E. *Desenvolvimento de catalisadores de composições binárias e ternárias preparados pelo método Sol-gel para células a combustível de etanol direto*. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- [96] LIU, P.; NORSKOV, J. K. Kinetics of the anode processes in PEM fuel cells – the promoting effect of Ru in PtRu anodes. *Fuel Cells*, v. 1, n. 3-4, p. 192, 2001.
- [97] CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NORSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study. *J.*

- Catal.*, v. 199, p. 123, 2001.
- [98] LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. *Electrochim. Acta*, v. 48, p. 3731, 2003.
 - [99] MACBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.
 - [100] MACBREEN, J.; MUKERJEE, S. *Interfacial Electrochemistry: theory experimental, and application*. New York: Marcel Dekler, v. 1, p. 895-914, 1999.
 - [101] CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, v. 537, n. 1-2, p. 21-29, 2002.
 - [102] MUKERJEE, S.; MACBREEN, J. An In-Situ X-Ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts Part I. *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, p. 600-606, 1999.
 - [103] GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *J. Power Sources*, v. 195, p. 3393-3401, 2010.
 - [104] LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta.*, v. 52, p. 6622-6629, 2007.
 - [105] SONG, S.Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.30, p. 995-1001, 2005
 - [106] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. A simple model to assess the contribution of alloyed and non-alloyed platinum and tin to the ethanol oxidation reaction on Pt-Sn/C catalysts: Application to direct ethanol fuel cell performance. *Electrochim. Acta.*, v. 55, p. 6485-6490, 2010.
 - [107] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J. Electroanal. Chem.*, v. 563, p. 81-89, 2004.
 - [108] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 46, p. 273-285, 2003.
 - [109] ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. *J. Power Sources*, v. 140, p. 50-58, 2005.
 - [110] TSIKAKARAS, P. E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance. *J. Power Sources*, v. 171, p. 107-112, 2007.
 - [111] KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C-1-C-3 alcohols: Synthesis, Characterization, and electrocatalytic activity. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 82, p. 89-102, 2008.
 - [112] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, p. B39-B47, 2007.
 - [113] COLMENARES, L.; WANG, H.; JUSYS, Z.; JIANG, L.; YAN, S.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts - Model studies under defined diffusion conditions. *Electrochim. Acta.*, v. 52, p. 221-233, 2006.
 - [114] ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic

- behavior for ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta.*, v. 54, p. 1511-1518, 2006.
- [115] ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; MAYRHOFFER, K. J.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysis for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part II: The structure-activity relationship. *J. Catal.*, v. 232, p. 402-410, 2005.
- [116] JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J.; SUNB, G. Q. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. *Electrochim. Acta.*, v. 53, p. 377-389, 2007.
- [117] ALCALA, R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; SANCHEZ-CASTILLO, M. A.; DUMESIC, J. A. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, 2074-2085, 2005.
- [118] TANG, X.; ZHANG, B.; LI, Y.; XU, Y.; XIN, Q.; SHEN, W. The role of Sn in Pt-Sn/Ce₂ catalysts for the complete oxidation of ethanol. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 235, p. 122-129, 2005.
- [119] GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3394-3401, 2010.
- [120] JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *Electrochim. Acta.*, v. 50, p. 5384-5389, 2005.
- [121] TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.36, p. 14884-14897, 2011.
- [122] FATIH, K.; NEBURCHIOV, V.; ALZATE, V.; NEAGU, R.; WANG, H. Synthesis and characterization of quaternary PtRuIrSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, v. 195, p. 7168-7175, 2010.
- [123] CAO, L.; SUN, G.; LI, H.; XIN, Q. Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 2541-2546, 2007.
- [124] LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. *Electrochim. Acta.*, v. 55, p. 4331-4338, 2010.
- [125] ZHAO, L.; MITSUSHIMA, S.; ISHIHARA, A.; MATSUZAWA, K.; OTA, K. Pt-Ir-SnO₂/C electrocatalysts for ethanol oxidation in acidic media. *Chin. J. Catal.*, v. 32, 1856-1863, 2011.
- [126] POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1966.
- [127] ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ. Sci.*, v. 2, p. 915-931, 2009.
- [128] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 997-1001, 2007.
- [129] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cell. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- [130] XU, C.; ZENG, R.; SHEN, P.K.; WEI, Z. Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. *Electrochim. Acta*, v. 51, p. 1031-1035, 2005.
- [131] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 997-1001, 2007.
- [132] LIANG, Z.X.; ZHAO, T.S.; XU, J.B.; ZHU, L.D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochim. Acta*, v. 54, p. 2203-

- 2208, 2009.
- [133] SHEN, P.K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. Commun.*, v. 8, p. 184-188, 2006.
 - [134] XU, C.; SHEN, P.K.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *J. Power Sources*, v. 164, e. 2, p. 527-531, 2007.
 - [135] XU, C.; TIAN, Z.; SHEN, P.K.; JIANG, S.P. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*, v. 53, p. 2610-2618, 2008.
 - [136] ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; SHEN, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. *Energy Power Eng. China*, v. 4, p. 443-458, 2010.
 - [137] COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim. Acta*, v. 53, p. 6865-6880, 2008.
 - [138] CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. *J. Power Sources*, v. 156, p. 300-305, 2006.
 - [139] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Quim. Nova*, v. 27, p. 648-654, 2004.
 - [140] CHOI, K. H.; KIM, H. S.; LEE, T. H. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition. *J. Power Sources*, v. 75, p. 230-235, 1998.
 - [141] COUTANCEAU, C.; RAKOTONDRAINIBÉ, A. F.; LIMA, A.; GARNIER, E.; PRONIER, S.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Preparation of Pt-Ru bimetallic anodes by galvanostatic pulse electrodeposition: characterization and application to the direct methanol fuel cell. *J. Appl. Electrochem.*, v. 34, p. 61-66, 2004.
 - [142] HYUN, M.-S.; KIM, S.-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; 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, p. 138-145, 2008.
 - [143] GLAVE, G. N.; KLABUNDE, K. J.; SORENSEN, C. M.; HADJAPANAYIS, G. C. Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates. *Langmuir*, v. 8, p. 771-773, 1992.
 - [144] DEIVARAJ, T.C.; LEE, J.Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study. *J. Power Sources*, v. 142, p. 43-49, 2005.
 - [145] MA, H.-C.; XUE, X.-Z.; LIAO, J.-H.; LIU, C.-P.; WING, W. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 8593-8597, 2006.
 - [146] CHEN, Y. Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles. *Catalysis Today*, v. 44, p. 3-16, 1998.
 - [147] SPINACÉ, E. V.; DO VALE, L. A. I.; DIAS, R. R.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. PtSn/C electrocatalysts prepared by different methods for direct ethanol fuel cell. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 617-624, 2006.
 - [148] LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; VALE, L. A. I. Preparation of PtRu/C anode electrocatalysts for methanol electro-oxidation using NaBH₄ as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent. *ECS Transactions*, v. 5, p. 89-94, 2007.

- [149] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [150] WANG, X.; HSING, I-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta.*, v. 47, p. 2981-2987, 2002.
- [151] BRANKOVIC, S. R.; MCBREEN, J.; ADZIC, R. R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface. *J. Electroanal. Chem.*; v. 503, p. 99-104, 2001.
- [152] BRANKOVIC, S. R.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Pt submonolayers on Ru nanoparticles: A novel low Pt loading, high CO tolerance fuel cell electrocatalyst. *Electrochem. Solid-State Lett.*; v. 4, p. A217-A220, 2001.
- [153] BRANKOVIC, S. R.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. New methods of controlled monolayer-to-multilayer deposition of Pt for designing electrocatalysts at an atomic level. *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 66, p. 887-898, 2001.
- [154] WASZCZUK, P.; SOLLA-GULLON, J.; KIM, H. S.; TONG, Y. Y.; MONTIE, V.; ALDAZ, A.; WIECKOWSKI, A. Methanol electrooxidation on platinum/ruthenium nanoparticle catalysis. *J. Catal.*, v. 203, p. 1-6, 2001.
- [155] BÖNNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; JOUBEN, T.; KORALL, B. Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis. *Angew. Chem., (International Edition in English)*, V. 30, p. 1312-1314, 1991.
- [156] GÖTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalysts formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformed gas. *Electrochim. Acta.*, v. 43, p. 3637-3644, 1998.
- [157] RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR., P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *J. Catal.*, v. 154, p. 98-106, 1995.
- [158] FAUBERT, G.; GUAY, D.; DODELET, J. P. Pt inclusion compounds as oxygen reduction catalysts in polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 2985-2992, 1998.
- [159] BORTHOLIN, E. C. *Preparação de ligas binárias e ternárias de Pt, W e Os para a oxidação de metanol em células a combustível de baixa temperatura*. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- [160] SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. *J. Electrochem. Commun.*, v. 1, p. 1-4, 1999.
- [161] FRANCO, E. G.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; ARICO, E. Synthesis of electrocatalysts by the Bönnemann method for the oxidation of methanol and the mixture H₂/CO in a proton exchange membrane fuel cell. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 13, p. 516-521, 2002.
- [162] NASHNER, M. S.; FRENKEL, A. I.; ADLER, D. L.; SHAPLEY, J. R.; NUZZO, R. G. Structural Characterization of carbon-supported platinum-ruthenium nanoparticles from the molecular cluster precursor PtRu₅C(CO)₁₆. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, p. 7760-7771, 1997.
- [163] HILLS, C. W.; NASHNER, M. S.; FRENKEL, A. I.; SHAPLEY, J. R.; NUZZO, R. G. Carbon support effects on bimetallic Pt-Ru nanoparticles formed from molecular precursors. *Langmuir*, v. 15, p. 690-700, 1999.
- [164] BOXALL, D. L.; DELUGA, G. A.; KENIK, E. A.; KING, W. D.; LUKEHART, C. M. Rapid synthesis of a PtRu/Carbon nanocomposite using a microwave irradiation: a DMFC anode catalyst of high relative performance. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 891-900, 2001.
- [165] BERGAMASKI, K. *Dependência da seletividade da reação de eletro-redução de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C*. 2005. Tese (Doutorado) –

- Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [166] DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources*, v. 156, p. 128-141, 2006.
 - [167] WIECKOWSKI, A.; SAVINOVA, E.; VAYENAS, C. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. 1 ed. New York, Basel, Macel Dekker, Inc., 2003.
 - [168] OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. *Ecl. Quím.*, v. 28, p. 55-62, 2003.
 - [169] OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J. NAPPOM, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrooxidation of methanol on binary platinum based catalysts. In: WORKSHOP ELECTROCATALYSIS IN INDIRECT AND DIRECT METHANOL PEM FUEL CELLS. IIIrd INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN ELECTROCATALYSIS. Portoroz, Slovenia, p. 83-86, 1999.
 - [170] WU, J.; YUAN, X. Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J. J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I: Electrochemical techniques. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1735-1746, 2008.
 - [171] FERNANDES, V. C.; CUNHA, E. F.; BONIFÁCIO, R. N.; DRESCH, M. A.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E. I.; LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. *Quím. Nova*, v. 35, p. 775-779, 2012.
 - [172] TANAKA, A. A.; FIERRO, C.; SCHERSON, D.; YEAGER, E. B. Electrocatalytic aspects of iron phthalocyanine and its μ -oxo derivatives dispersed on high surface area carbon. *J. Phys. Chem.*, v. 91, 3799-3807, 1987.
 - [173] WEST, A. R. *Solid state chemistry and its applications*. New York, N.Y.: John Wiley, 1984.
 - [174] BARRETA, L. F. N. *Estudo da reação de redução de oxigênio em meio ácido em eletrocatalisadores de platina e paládio dispersos em carbono*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
 - [175] DA SILVA, R. W. R. V. *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM*. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 - [176] BUSECK, P. R.; COULEY, J. M.; EYRING, L. *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques*. New York: Oxford University Press Inc., 1988.
 - [177] KESTENBACH, H. J.; BOTTA, W. J. *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.
 - [178] GOMES, J. F. *Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência*. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
 - [179] PAULINO, M. E. *Estuda da reação de eletrooxidação de metanol sobre eletrodos monocristalinos de platina modificados com eletrodepósitos de cobre e estanho*. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 - [180] CIAPINA, E. G. *Oxidação eletroquímica de monóxido de carbono sobre nanopartículas de platina não suportadas e influência do suporte na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores suportados*. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
 - [181] BRANDALISE, M. *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores a base de paládio para oxidação eletroquímica de alcoóis em meio alcalino*. 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [182] DE SOUZA, R. F. B. *Oxidação eletroquímica do etanol utilizando-se catalisadores de Pt, Sn e Ce: suportados em carbono: materiais binários e terciários*. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do ABC, Santo André.
- [183] SILVA, J. C. M.; PARREIRA, L. S.; DE SOUZA, R. F. B.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. *Appl. Catal. B.: Environmental*, v. 110, p. 141-147, 2011.
- [184] PARRONDO, J.; MIJANGOS, F.; RAMBABU, B. Platinum/tin oxide/carbon cathode catalyst for high temperature PEM fuel cell. *J. Power Sources*, v. 195, p. 3977-3983, 2010.
- [185] MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.37, p. 11185-11194, 2012.
- [186] JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.35, p. 365-372, 2010.
- [187] ANTOLINI, F.; COLMATI, E. R.; 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. *J. Power Sources*, v. 193, p. 555-561, 2009.
- [188] NETO, A. O.; LINARDI, M.; DOS ANJOS, D. M.; TREMILIOSI, G.; SPINACE, E. V. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst. *J. Appl. Electrochem.*, v. 39, p. 1153-1156, 2009.
- [188] HENRIQUE, R. S.; DE SOUZA, R. F. B.; SILVA, J. C. M.; AYOUB, J. M. S.; PIASENTIN, R. M.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V.; SANTOS, M. C.; NETO, A. O. Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, 2036-2046, 2012.