INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação e caracterização de eletrocatalisadores
PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de
etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a
metodologia da redução via borohidreto de sódio**

Michele Brandalise

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2010

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação e caracterização de eletrocatalisadores
PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de
etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a
metodologia da redução via boro hidreto de sódio**

Michele Brandalise

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2010

Dedico esta dissertação...

*Ao Marcelo Tusi que
me incentivou em vários momentos
importantes da minha vida*

*À minha querida irmã
Karine por seu carinho e apoio
nunca sonegados*

*Ao meu pai Nelson
pelo apoio e confiança
em mim depositados*

*À Zilé, Cássio e Carlos Davi
pela ajuda, torcida e confiança
dispensados*

*À Vó Josephina (In memorian)
e Vó Sueli pelo carinho e
confiança*

*Aos meus orientadores
pelo conhecimento transmitido
durante essa jornada*

*Aos meus AMIGOS que contribuíram
de maneira direta ou indireta
na realização deste trabalho*

AGRADECIMENTOS

Ao Marcelo Tusi que, além de meu companheiro, encorajou-me na realização dessa etapa profissional, como também colaborou na realização desse trabalho. Por isso, MUITO OBRIGADA!

À Zilá e Carlos Davi que me desejam vitórias e acompanham as minhas conquistas. Ao Cássio por quem tenho muito carinho. Às avós Josephina Marques (*in memoriam*) e Sueli Tusi que, através de seu carinho, colaboraram para que eu me tornasse mais forte e seguisse adiante. Aos demais membros da família Marques que, além da amizade, ajudaram de uma forma ou de outra durante essa jornada.

Ao meu pai Nelson pelo apoio e incentivo, pois sem ele não estaria aqui. À minha irmã Karine pelo carinho e paciência.

Aos Drs Almir Oliveira Neto e Estevam V. Spinacé pelos conhecimentos transmitidos e pela paciência durante a confecção deste trabalho.

Ao Dr. Mauro Coelho dos Santos por ter aberto as portas do seu laboratório para realização de experimentos imprescindíveis para o fechamento deste trabalho.

Aos amigos: Teonas, Ricardo Dias, Rafael, Rita, Ilton, Jamil, Antonio Carlos. EM ESPECIAL: Roberto Willyan, Luciana, Ricardo Piasentin, Olandir, Dionísio Fortunato, Rudy, Vilmária, Rodrigo Brambilla, Júlio C. Martins da Silva, Thaís, Juan Villalba, Prof. Julio Trevas e Alik.

Aos profissionais: Nildemar, Celso e Glausson que “quebraram muitos galhos” fazendo as medidas de microscopia eletrônica. À Eliana Godoi que muito ajudou na resolução de problemas burocráticos. Essas pessoas, além de excelentes profissionais tornaram-se bons amigos.

“Todo o nosso progresso tecnológico, que tanto se louva, o próprio cerne da nossa civilização, é como um machado na mão de um criminoso.”

Albert Einstein

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES
PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DIRETA DE ETANOL
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM UTILIZANDO A METODOLOGIA
DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO**

Michele Brandalise

RESUMO

Os eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C foram preparados a partir do método de redução via borohidreto de sódio e testados na oxidação eletroquímica de etanol. No método de redução via borohidreto, adiciona-se uma solução contendo hidróxido de sódio e borohidreto de sódio a uma mistura contendo água/2-propanol, precursores metálicos e o suporte de carbono Vulcan XC72. Neste trabalho também foi estudada a forma de adição da solução de borohidreto (adição gota a gota ou adição rápida).

Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do etanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Os eletrocatalisadores obtidos foram avaliados em condições reais de operação em célula por meio de testes em células unitárias alimentadas diretamente por etanol.

A dissolução de bismuto no eletrocatalisador PtRuBi/C foi avaliada pelas técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e do eletrodo disco-anel. O eletrocatalisador PtRuBi/C aparentemente mostrou um bom desempenho para a eletro-oxidação do etanol, porém as evidências experimentais indicam a dissolução do bismuto em meio ácido.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT ELECTRO-OXIDATION OF ETHANOL IN PEM FUEL CELLS USING THE METHOD OF REDUCTION BY SODIUM BOROHYDRIDE

Michele Brandalise

ABSTRACT

Pt/C, PtBi/C, PtRu/C and PtRuBi/C electrocatalysts were prepared by a borohydride reduction methodology and tested for ethanol oxidation. This methodology consists in mix a solution with sodium hydroxide and sodium borohydride to a mixture containing water/isopropyl alcohol, metallic precursors and the Vulcan XC 72 carbon support. It was studied the addition method of borohydride (drop by drop addition or rapid addition).

The obtained electrocatalysts were characterized by energy dispersive X ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA), X ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and cyclic voltammetry. The ethanol electro-oxidation was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry using the thin porous coating technique. The electrocatalysts were tested in real conditions of operation by unit cell tests.

The stability of PtRuBi/C electrocatalysts was evaluated by cyclic voltammetry, chronoamperometry using the ultra-thin porous coating technique and ring-disk electrode.

The PtRuBi/C electrocatalyst apparently presented a good performance for ethanol electro-oxidation but experimental evidences showed accentuated bismuth dissolution.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	5
2.1.1. Células a combustível a etanol direto.....	8
2.2. A reação de eletro-oxidação do etanol.....	9
2.3. ELETROCATALISADORES	12
2.3.1. Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico	15
2.4. MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO.....	17
2.5. O USO DE BISMUTO NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	20
3. OBJETIVOS	22
4. EXPERIMENTAL	23
4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES	23
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES ...	24
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	24
4.2.2. Difração de raios X.....	25
4.2.3. Análise termogravimétrica	26
4.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	27
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES ..	28
4.4. AVALIAÇÃO DA ELETROATIVIDADE DOS ELETROCATALISADORES	29
4.5. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA	29
4.6. ESTUDO DA ESTABILIDADE DO BISMUTO.....	31
4.6.1. Estudo da estabilidade do bismuto usando eletrodo disco-anel	31
4.6.2. Estudo da estabilidade do bismuto por voltametria cíclica	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE BOROHIDRETO GOTA A GOTA	34
5.2. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ADIÇÃO RÁPIDA DE BOROHIDRETO.....	46
5.3. METODO DE ADIÇÃO GOTA A GOTA VERSUS METODO DE ADIÇÃO RÁPIDA.....	58
5.4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA E ESTABILIDADE DO BISMUTO	62

5.4.1. Usando a técnica do eletrodo disco-anel.....	62
5.4.2. Por voltametria cíclica	66
6. CONCLUSÕES	71
7. TRABALHOS FUTUROS	73
8. TRABALHOS PUBLICADOS.....	74
8.1. EM ANAIS DE EVENTOS	74
8.2. EM PERIÓDICOS	74
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE ABREVIACES

AFC – Alkaline fuel cells

PAFC – Phosphoric acid fuel cells

PEMFC – Proton exchange fuel cells

MCFC – Molten carbonate fuel cells

SOFC – Solid oxide fuel cells

DAFC – Direct alcohol fuel cells

DMFC – Direct methanol fuel cells

DEFC – Direct ethanol fuel cells

DEMS – Differential electrochemical mass spectrometry

FTIRS – In situ Fourier transform infrared spectroscopy

ECTDMS – Electrochemical thermal desorption mass spectroscopy

GDL – Gas diffusion layer

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação esquemática de uma célula a combustível [15].	6
FIGURA 2. Representação esquemática das diferentes vias para oxidação do etanol [9]	11
FIGURA 3. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método da adição gota a gota de borohidreto.	35
FIGURA 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pela adição gota a gota de borohidreto: (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtBi/C e (d) PtRuBi/C.	38
FIGURA 5. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	39
FIGURA 6. Dados de voltametria cíclica para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores preparados pela adição gota a gota de borohidreto (a) Voltamogramas cíclicos para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol com varredura de 10 mV s^{-1} . (b) Varredura linear positiva para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	41
FIGURA 7. Curvas cronoamperométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto.	43
FIGURA 8. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm^2 em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto (carga do catalisador 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal), membrana Nafion [®] 117, etanol (2 mol L^{-1}), pressão de oxigênio (2 bar)	45

FIGURA 9. Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método da adição rápida de borohidreto.	48
FIGURA 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pela adição rápida de borohidreto: (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtBi e (d) PtRuBi/C.....	50
FIGURA 11. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	51
FIGURA 12. Dados de voltametria dos eletrocatalisadores preparados pela adição rápida de borohidreto (a) Voltamogramas cíclicos para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol com varredura de 10 mV s^{-1} . (b) Varredura linear positiva para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	53
FIGURA 13. Curvas cronoamperométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto.	55
FIGURA 14. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm^2 em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto (carga do catalisador 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal), membrana Naifion 117, etanol (2 mol L^{-1}), pressão de oxigênio (2 bar).	56
FIGURA 15. Varredura linear positiva para a oxidação do etanol utilizando os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida e adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	58
FIGURA 16. Curvas tempo versus corrente dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida e adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.	59

FIGURA 17. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm ² em 100 °C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pelos métodos de adição rápida e gota a gota de borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pt cm ⁻² , 20% em massa de metal), membrana Naifion 117, etanol (2 mol L ⁻¹), pressão de oxigênio (2 bar).....	61
FIGURA 18. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pelo método da decomposição dos precursores poliméricos, em solução de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	63
FIGURA 19. Varredura linear positiva com eletrodo de disco anel rotatório para a oxidação do etanol usando os catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C. (a) leitura do disco e (b) leitura do anel. E _{anel} = 0,05 V, ω = 2000 rpm.	64
FIGURA 20. Cronoamperometria com eletrodo de disco anel rotatório para o catalisador PtRuBi/C. (a) Leitura do disco (E _{disco} = 0,5 V) e (b) leitura do anel. (E _{anel} = 0,05 V, ω = 2000 rpm).	65
FIGURA 21. Ciclagem voltamétrica dos eletrocatalisadores PtRuBi/C em solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , trocada a cada 20 ciclos, com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ : (a) preparado pela adição gota a gota de borohidreto e (b) preparado pela adição rápida de borohidreto.	67
FIGURA 22. Varredura linear positiva para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores PtRuBi/C, após remoção do bismuto, em solução de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 1,0 mol L ⁻¹ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método de adição gota a gota de borohidreto.	34
Tabela 2. Potenciais de início da oxidação do etanol dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição gota a gota de borohidreto.	42
Tabela 3. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método de adição rápida de borohidreto.	46
Tabela 4. Potenciais de início da oxidação do etanol dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição rápida de borohidreto.	54

1. INTRODUÇÃO

Uma conversão mais eficiente de energia, partindo de fontes renováveis ou não, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente no mundo moderno. Existe grande interesse em se pesquisar sistemas de geração de energia mais eficientes, menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental. Nos grandes centros urbanos, onde circula diariamente grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes [1].

A poluição do meio ambiente causada pelo uso indiscriminado de combustíveis fósseis bem como o esgotamento desses combustíveis pode desencadear problemas graves no futuro. Pensando nisso, governos e institutos de pesquisa estão empenhados em desenvolver uma fonte de energia menos nociva ao meio ambiente [2]. Neste contexto, surge como uma alternativa promissora para o uso em aplicações portáteis, móveis e estacionárias as células a combustível que são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química de um combustível em energia elétrica e térmica. Dentre os vários tipos de células a combustível, a mais promissora para aplicações em eletrotração e como fonte de energia estacionária é do tipo membrana (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [2].

As células do tipo PEM utilizam uma membrana trocadora de prótons como eletrólito e consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz apenas água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim

formada produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador [2].

No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso [1-3]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam alcoóis diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [4].

O metanol é o combustível mais estudado devido a menor complexidade de sua molécula, a reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão teórico da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (1,23 V) alimentada por hidrogênio. Entretanto, a reação é bastante lenta sobre eletrocatalisadores de platina, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos, como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais menores aos esperados. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a participação de espécies que contenham oxigênio (OH , H_2O), que devem também estar sendo formadas em sítios ativos do eletrocatalisador. Uma alternativa para estes estudos tem sido empregar eletrocatalisadores PtRu/C onde o rutênio fornece as espécies oxigenadas em menores potenciais em relação a platina dispersa [5].

No Brasil, onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são de

extrema importância [6]. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C–C e os principais produtos da oxidação direta são acetaldeído e ácido acético que passam pela formação de intermediários fortemente adsorvidos que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [7,8]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação são necessários a fim de que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 .

O provável mecanismo da eletroxidação do etanol para o sistema PtRu/C, acontece da seguinte forma: o etanol adsorve-se sobre os sítios de platina enquanto que o rutênio fornece as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação dos intermediários adsorvidos em menores potenciais quando comparado a platina pura [9].

Os sistemas PtRu/C são mais ativos para a eletro-oxidação do etanol em relação aos sistemas Pt/C, no entanto, a eletro-oxidação do etanol ainda é incompleta, ou seja, acetaldeído e ácido acético são os principais produtos formados atestando a necessidade e o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários e ternários para esta reação [10]. Nesse contexto, o uso do sistema PtBi/C têm sido proposto para os estudos frente a eletro-oxidação de alcoóis, como uma alternativa aos sistema PtRu/C, pois este sistema é mais tolerante a presença do monóxido de carbono [7,8,11,12].

Em consideração aos estudos presentes na literatura a adição de bismuto ao sistema PtRu/C poderia acarretar em um aumento da atividade do eletrocatalisador para o estudo da eletro-oxidação do etanol. Baseado nestas

suposições foram preparados para este trabalho eletrocatalisadores de PtRuBi/C, PtBi/C e PtRu/C suportados em carbono de alta área superficial, pelo método da redução via borohidreto. Este estudo visa dar uma contribuição aos resultados presentes na literatura, uma vez que há apenas uma referência relatando o emprego de eletrocatalisadores ternários do tipo PtRuBi/C [12]. O desempenho dos eletrocatalisadores frente a eletro-oxidação de alcoóis é extremamente dependente do método de preparação utilizado, atestando a importância do presente trabalho para os estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia térmica e elétrica [1,13]. As aplicações vislumbradas para estes dispositivos compreendem a eletrotração, além de outras aplicações como portáteis e estacionárias [2,13].

Existem vários tipos de célula a combustível em desenvolvimento, sendo estas classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação. As células de baixa temperatura de operação (temperatura de operação entre a temperatura ambiente até 200°C) incluem: células alcalinas (AFC), célula a ácido fosfórico (PAFC) e a célula a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC). Dentre as células de alta temperatura de operação (temperatura de operação superior a 200°C) encontram-se as células a carbonato fundido (MCFC) e as células cerâmicas (SOFC) [1,13,14].

As células a combustível apresentam algumas vantagens em relação a outras fontes de energia, entre estas estão a alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído e a baixa emissão de poluentes. Entretanto, estes dispositivos possuem desvantagens como alto custo atual e, no caso de células operando com gás hidrogênio, obstáculos relacionados à produção, armazenamento e distribuição do combustível [13].

Dentre a célula a combustível mais promissora encontra-se a célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC), pois apresentam

maiores densidades de corrente além de serem robustas [14]. As células do tipo PEM (Figura 1) são constituídas de um ânodo, onde o combustível é oxidado e um cátodo, onde oxigênio (geralmente do ar) é reduzido. Ambos, ânodo e cátodo são constituídos de nanopartículas de platina suportadas em carbono, uma camada difusora composta de uma mistura de politetrafluoretileno (PTFE) e carbono (tecido ou papel), além do ionômero (Nafion[®]).

FIGURA 1. Representação esquemática de uma célula a combustível [15].

Os prótons gerados no ânodo são transportados para o cátodo pelo eletrólito polimérico enquanto os elétrons fluem para o cátodo através do

circuito externo produzindo trabalho elétrico. Uma célula a combustível operando apenas com hidrogênio e oxigênio produz apenas água e calor como produtos e suas reações estão representadas pelas Equações 1-3 [1, 2,13,14].

Vale salientar o fato de que essas reações são tipicamente heterogêneas e, para que um sítio catalítico seja realmente efetivo, faz-se necessária a formação de uma tripla fase reacional, onde o reagente gasoso, o catalisador e o eletrólito estejam em contato [2].

O hidrogênio utilizado nas células a combustível pode ser obtido de duas maneiras, através da reforma e eletrólise da água. A forma mais barata de se obter hidrogênio é pela reforma, onde o hidrogênio produzido encontra-se misturado com monóxido de carbono (CO). O monóxido de carbono não é tolerável em células a combustível de baixa temperatura de operação já que envenena o eletrocatalisador de platina.

A obtenção de hidrogênio através da eletrólise da água é essencialmente pura, mas sua produção apresenta um custo elevado. Além da produção, o hidrogênio apresenta outros inconvenientes como transporte e armazenamento diante desses fatos atualmente dá-se preferência à utilização de combustíveis líquidos como os alcoóis [16-19]. Neste contexto, surgem com alternativa as células alimentadas diretamente com alcoóis (DAFCs), com

destaque para as alimentadas diretamente com metanol (DMFC) [17] e com etanol (DEFC) [18,19].

2.1.1. Células a combustível a etanol direto

O metanol tem sido o álcool mais estudado para aplicação como combustível em células alimentadas diretamente com alcoóis devido à sua baixa complexidade molecular, além deste álcool apresentar os melhores resultados com o emprego de eletrocatalisadores PtRu/C [17,20]. No entanto, o uso de metanol apresenta alguns inconvenientes por tratar-se de um álcool tóxico, muito inflamável e derivado do petróleo, além de permear o eletrólito polimérico causando redução de desempenho da célula (fenômeno denominado cross-over) [21].

No caso do Brasil, estudos quanto à utilização de etanol, aplicados diretamente em células a combustível, são bastante importantes, pois o etanol é produzido em grandes quantidades, sendo de fácil armazenamento e distribuição [6]. O etanol apresenta como vantagens em relação ao metanol a sua menor toxicidade, menor tendência em inflamar, além da maior densidade energética teórica (aproximadamente $8,00 \text{ kW h kg}^{-1}$ contra $6,09 \text{ kW h kg}^{-1}$ do metanol) [18, 22-24]. A reação completa de oxidação do etanol e redução de oxigênio resultando na formação de CO_2 e água (Equações 4-6) envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, com um potencial padrão igual a 1,145 V, contudo a eletro-oxidação completa leva à formação de muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação [22].

No entanto, apesar das vantagens do etanol, a sua oxidação direta na célula a combustível é lenta devido à dificuldade de quebra da ligação C–C (cerca de 347 kJ mol^{-1}), outro fator negativo é a desativação ou envenenamento do catalisador pela formação de intermediários fortemente adsorvidos [22-25].

2.2. A reação de eletro-oxidação do etanol

Ao longo desses últimos anos, muitos estudos têm como seu principal objetivo a explicação de detalhes referentes ao mecanismo de eletro-oxidação do etanol [26-30]. Estudos por técnicas como, por exemplo, espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIRS) e espectroscopia de massas dessorção térmica eletroquímica (ECTDMS) têm sido bastante realizados, principalmente, no intuito de desvendar os intermediários adsorvidos no eletrodo e elucidar o mecanismo de reação de oxidação do etanol [24]. Os principais intermediários observados por estas técnicas são o etanal (CH_3COH), o ácido etanóico (CH_3COOH) e, em menor quantidade, produtos como o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2) [4,18].

O mecanismo global de reação do etanol, em meio ácido, pode ser resumido pelas equações a seguir (Equações 7-8) [24].

(oxidação completa)

(oxidação parcial)

A formação de CO_2 se dá através de dois intermediários adsorvidos, C1_{ads} e C2_{ads} , os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Apesar de muitos avanços para elucidar o mecanismo de oxidação do etanol ainda existem aspectos não esclarecidos. Por exemplo, existem algumas controvérsias no que diz respeito à rota de formação do ácido acético e à natureza das espécies adsorvidas. De acordo com alguns trabalhos, a ligação C–C é preservada e uma larga quantidade de intermediários do tipo C2 é formada [31,32], entretanto outros afirmam que os principais intermediários contêm somente um átomo de carbono e são do tipo C1 [33,34]. A quebra da ligação C–C para uma total oxidação a CO_2 é o principal problema na eletrocatalise do etanol. Deste modo, catalisadores de platina levam a uma alta produção dos produtos de oxidação parcial do etanol, ou seja, etanal (CH_3CHO) e ácido etanóico (CH_3COOH) [35]. Estas reações paralelas levam a uma perda na capacidade do combustível gerar eletricidade, além de levarem à formação de substâncias indesejadas [24].

Léger *et al* [9] estudaram o mecanismo de eletro-oxidação do etanol usando eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método de Bönemann e o mecanismo proposto neste estudo está representado na Figura 2.

FIGURA 2. Representação esquemática das diferentes vias para oxidação do etanol [9]

Segundo este estudo, são duas as principais rotas existentes: a primeira através da formação de CO adsorvido, descrevendo o envenenamento do eletrodo (o qual ocorre fortemente em sítios de Pt/C). A segunda rota envolve a formação de uma espécie adsorvida com dois átomos de carbono como, por exemplo, $\text{CH}_3\text{CO}^-_{\text{ads}}$ (acetil), o qual pode levar à formação de etanal e ácido etanóico como produtos finais. Espécies acetil também podem dissociar-se na superfície do eletrodo após reagirem com espécies OH^- adsorvidas provenientes da água, produzindo dióxido de carbono (CO_2). A formação das espécies acetil foi relatada por Perez e colaboradores [36] através do uso de platina bulk. A formação de etanal e ácido etanóico foi recentemente confirmada pelos autores deste trabalho através da análise da composição dos produtos formados no compartimento anódico de uma célula combustível a etanol direto.

2.3. ELETROCATALISADORES

Sabendo que o fenômeno da eletrocatalise pode ser definido como a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global e que essa substância cataliticamente ativa é, geralmente, a superfície do eletrodo, define-se como eletrocatalisador a substância responsável pela aceleração de uma reação com, no mínimo, uma etapa eletroquímica. Logo, o eletrocatalisador pode ser classificado como catalisador heterogêneo devido ao fato de que, no mínimo, uma etapa da reação eletroquímica ocorre na interface eletrólito/eletrodo. Em uma dada combinação eletrólito/eletrodo e diferença de potencial, especificamente as propriedades da superfície do eletrodo afetam as taxas da reação global [37].

A etapa química de uma reação eletroquímica pode ser catalisada por catalisadores heterogêneos adequados, os quais são depositados na superfície externa de um eletrodo compacto (plano) ou depositados no interior da superfície de um eletrodo poroso. Não há uma grande diferença entre catálise “química” e “eletrocatalise”. Para casos específicos, existem os denominados “catalisadores redox” que tornam a etapa de uma reação mais rápida pela mudança dos estados de valência dos compostos químicos envolvidos. Tais catalisadores são RuO e uma mistura de óxido de cobalto (por exemplo, spinels e perovskitas). O grupo dos catalisadores heterogêneos (acelera somente partes da etapa reação sem transferência de carga) é representado pela platina e outros sistemas baseados em platina juntamente com outros metais de transição da tabela periódica. Eles catalisam a reação eletroquímica por aceleração da dissociação, por exemplo, do gás hidrogênio em átomos de hidrogênio (Equação 9) que é então seguida por ionização [37].

Equação 9

É um fato largamente conhecido que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é extremamente dependente do método de síntese [17]. Além da composição dos eletrocatalisadores [28,30,38], propriedades como tamanho de partícula [39,40] (intimamente correlacionada com a área ativa para reação), porosidade do suporte [41], morfologia das nanopartículas [42], entre outras propriedades, afetam sensivelmente a atividade catalítica dos eletrocatalisadores, sendo que estas propriedades são, em grande parte, resultado do método de síntese empregado.

Deve-se chamar a atenção que, na eletro-oxidação do metanol e etanol, os eletrocatalisadores, além de atuarem na ruptura das ligações O–H, C–H e C–C por adsorção química dos respectivos combustíveis, devem ser capazes de remover rapidamente intermediários adsorvidos de forma contínua, uma vez que a oxidação desses combustíveis gera espécies fortemente adsorvidas como, por exemplo, o monóxido de carbono, envenenando e, conseqüentemente, desativando os sítios de platina. Portanto, essa remoção contínua de espécies é imprescindível para a operação satisfatória de uma célula operando com metanol ou etanol diretamente [43]. Por isso, nos últimos anos, co-catalisadores estão sendo investigados e aplicados com o objetivo de melhorar a taxa de oxidação do CO, entre outros intermediários fortemente adsorvidos, de maneira a desenvolver eletrocatalisadores mais tolerantes ao envenenamento [43].

Muitos são os sistemas de eletrocatalisadores estudados para aplicação em células a combustível, basta observar as referências aqui citadas. Esses

estudos indicam um ou mais sistemas catalíticos para cada combustível. O eletrocatalisador composto de nanopartículas de platina suportadas em carbono (Pt/C) é largamente usada para oxidação de gás hidrogênio apresentando ótimos resultados, inclusive para a reação de redução de oxigênio [2,43,44]. Entretanto, a atividade eletrocatalítica de Pt diminui na presença de monóxido de carbono por motivos já mencionados. Quando o gás hidrogênio é produzido por reforma de hidrocarbonetos como, por exemplo, gás natural, gasolina ou metanol, um teor de CO acima do valor tolerado (10 ppm) também é gerado [43]. Por isso, têm sido realizados estudos com o intuito de desenvolver sistemas alternativos ao eletrocatalisador Pt/C que sejam mais tolerantes ao CO e, conseqüentemente, apresentem melhores desempenhos para a oxidação da mistura gás hidrogênio com monóxido de carbono ($H_2 + CO$). Assim, surgem como sistemas catalíticos promissores para oxidação da mistura $H_2 + CO$ os eletrocatalisadores constituídos por nanopartículas de platina e rutênio suportadas em carbono (PtRu/C) [43] e nanopartículas de platina e estanho suportadas em carbono (PtSn/C) [45-47]. Apesar dos sistemas citados serem os mais relatados na literatura, muitos outros sistemas são estudados como, por exemplo, sistemas contendo MoO_x , NbO_x e TaO_x , entre muitos outros [47].

No caso da eletro-oxidação de metanol, a princípio, os melhores resultados são alcançados através do uso de eletrocatalisadores PtRu/C [17,43]. Porém, a comparação entre os sistemas PtRu/C e PtSn/C para oxidação deste álcool apresentam resultados contraditórios [48]. Hable e colaboradores [49] estudaram a oxidação do metanol em catalisadores PtRu e PtSn eletroquimicamente depositados sobre polianilina, sendo que o sistema

PtRu apresentou melhores resultados que o PtSn, por outro lado Oliveira Neto e colaboradores [48] estudaram a eletro-oxidação do metanol e etanol usando eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução do álcool, onde o eletrocatalisador PtSn/C apresentou o melhor desempenho para a oxidação de ambos os alcoóis. Esses estudos reforçam a tese de que a atividade catalítica de um material é fortemente dependente do método de preparação do eletrocatalisador.

Para a reação de oxidação do etanol, o sistema mais estudado e que apresenta os melhores resultados é o eletrocatalisador PtSn/C [50,51]. Com o intuito de oxidar mais eficientemente o etanol, ou seja, promover a oxidação completa do etanol, outros óxidos como a céria (CeO_2) são adicionados ao sistema PtSn/C, resultando em uma melhora de desempenho desses eletrocatalisadores [52,53]. Muitos outros sistemas de eletrocatalisadores têm sido estudados, entre estes sistemas estão os baseados em platina e terras raras para oxidação de metanol [54] e etanol [55], os quais apresentaram resultados promissores.

2.3.1. Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico

No tópico anterior, foram abordados assuntos como a função de um eletrocatalisador, a dependência das propriedades do catalisador e, conseqüentemente, da atividade catalítica com o método de preparação, o problema de envenenamento, além de relacionar alguns pares eletrocatalisador e combustível mais estudados. Porém, em nenhum momento, foi mencionada a maneira pela qual se dá a remoção de intermediários fortemente adsorvidos

nos sítios catalíticos. Essa remoção é realizada através de dois efeitos denominados mecanismo bifuncional [5,43,56-58] e efeito eletrônico ou efeito ligante [57,58] que, apesar de serem conhecidos a alguns anos, ainda não são completamente entendidos.

O mecanismo bifuncional baseia-se no fato de que um metal, menos nobre que a platina, fornece espécies superficiais contendo oxigênio (oxi-hidróxidos) que atuam como um oxidante químico, oxidando CO a CO₂ e liberando o sítio catalítico de platina para uma nova adsorção [43,56,57]. Como exemplo mais conhecido de metal que atua dessa forma é o rutênio. Esse metal sofre oxidação em um potencial de 0,2 V menos positivo que a platina pura [43]. Portanto, denomina-se mecanismo bifuncional porque a platina atua na quebra das ligações H–H, O–H, C–H e C–C, enquanto o rutênio, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação química do CO fortemente adsorvido [43]. Além do rutênio, muitos outros elementos (particularmente metais de transição) como molibdênio (Mo), tungstênio (W) e níquel (Ni), todos menos nobres que a platina, podem atuar pelo mecanismo bifuncional [43]. As Equações 10-14 ilustram o efeito bifuncional na eletro-oxidação de metanol sobre um eletrocatalisador PtRu/C [56]:

O efeito eletrônico resulta na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal causando um decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador [57,58]. Explicando de forma mais específica, a modificação nas propriedades eletrônicas diz respeito ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico [59] ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula [60].

Deve-se chamar atenção ao fato de que não se pode inferir exatamente a forma pela qual um eletrocatalisador atua, nem mesmo a parcela referente a cada um desses efeitos durante o processo de remoção dos intermediários adsorvidos na superfície do eletrocatalisador.

2.4. MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO

Muito se mencionou sobre a influência do método de preparação do eletrocatalisador com a atividade catalítica do material estudado, logo, faz-se importante um breve comentário sobre os métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono.

Um método clássico de preparação de catalisadores metálicos suportados é a impregnação de precursores metálicos no suporte e posterior redução, geralmente, em alta temperatura sob uma atmosfera de hidrogênio. Entretanto, este método não permite controlar, satisfatoriamente, propriedades importantes como tamanho, dispersão e composição das nanopartículas [17,44,61]. Portanto, o estudo e desenvolvimento de novas metodologias, alternativas ao método de impregnação, que possibilitem o

controle de propriedades intimamente relacionadas com a atividade catalítica é fundamental para o desenvolvimento de uma célula a combustível [44].

Muitos outros métodos são utilizados na preparação de catalisadores metálicos suportados em carbono, entre eles: método do ácido fórmico [62], método da deposição espontânea [63], método da decomposição dos precursores moleculares [64], método da decomposição dos precursores poliméricos (ou método de Pechini) [51,52], método da carbonização hidrotérmica [65], método da redução por álcool [6,48,53,54,55], entre muitos outros, cada um com seu grau de controle da distribuição, composição e do tamanho das nanopartículas produzidas [44].

Outro método bastante estudado e utilizado na síntese de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível é o método da redução via borohidreto [66-69]. O borohidreto de sódio (NaBH_4) é encontrado, geralmente, na forma de um sólido branco (em pó ou pelotas), inodoro, com boa solubilidade em metanol (13 g/100 mL), etanol (3,16 g/100 mL) e água (54 g/100 mL). Em metanol e etanol, apesar de solúvel, decompõe-se em boratos. Em água, é estável em pH 14, decompondo-se rapidamente em soluções neutras e ácidas. Trata-se de um agente redutor relativamente forte bastante utilizado na produção de compostos orgânicos e inorgânicos [25,70-72]. O método da redução via borohidreto é de simples execução e, relativamente, reprodutível, além da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas menores [66]. As reações envolvidas na síntese de um eletrocatalisador PtRu/C pelo método do borohidreto utilizando RuCl_3 e H_2PtCl_6 como precursores metálicos, podem ser resumidas pelas Equações 15-16 [66,67].

Spinacé e colaboradores [68] sintetizaram eletrocatalisadores PtRu/C, para eletro-oxidação do metanol, pelo método da redução via borohidreto e estudaram o efeito de adição de íons hidroxila (OH^-) como agente estabilizante para evitar a aglomeração e crescimento excessivo das nanopartículas. Este trabalho mostra que o método do borohidreto, na ausência de um agente estabilizante, não produz uma boa dispersão das nanopartículas no suporte de carbono. O tamanho de partícula do eletrocatalisador PtRu/C foi de 8 ± 3 nm para a síntese sem estabilizante e 3 ± 1 nm na presença de íons hidroxila. Essa redução no tamanho de partícula foi atribuído ao efeito de estabilização eletrostática das nanopartículas de PtRu pela adsorção dos íons OH^- .

Hyun e colaboradores [69] estudaram a influência da concentração de borohidreto na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C para eletro-oxidação de metanol. Diferentemente do trabalho anterior, onde a solução de borohidreto foi adicionada gota a gota, Hyun adicionou a solução de borohidreto de maneira rápida, ou seja, todo o volume de uma só vez. Aparentemente, essa forma de adição propiciou uma melhor distribuição das nanopartículas metálicas no suporte de carbono. Esse estudo também mostrou uma forte dependência de propriedades como composição superficial das nanopartículas, tamanho de partículas e nível de dispersão com a concentração de borohidreto.

2.5. O USO DE BISMUTO NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Demarconnay e colaboradores [7] estudaram a eletro-oxidação de etileno glicol em meio alcalino sobre eletrocatalisadores Pt/C, PtPd/C, PtBi/C e PtPdBi/C preparados pelo método da microemulsão. Foi observado que a adição de outros metais à platina resulta em uma diminuição da capacidade do catalisador em quebrar a ligação C–C, provavelmente, devido à diminuição de átomos de platina superficiais. Entretanto, os catalisadores contendo paládio e bismuto aparentemente apresentam melhores desempenhos frente à oxidação do etileno glicol quando comparados à platina pura. A possível explicação para esse fato é que o bismuto favorece a adsorção de espécies OH, ou seja, favorece o mecanismo bifuncional onde o álcool se adsorve em sítios de platina enquanto o bismuto fornece espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a platina facilitando a oxidação do CO a CO₂.

Roychowdhury e colaboradores [11] produziram, pelo processo poliol, nanopartículas de PtBi e verificaram a atividade destas frente à eletro-oxidação do ácido fórmico comparando-as com nanopartículas de Pt e PtRu. As nanopartículas PtBi, sem tratamentos adicionais, apresentaram uma melhora na atividade eletrocatalítica quando comparadas as nanopartículas de Pt e PtRu em termos do potencial de início da oxidação e densidade de corrente. Roychowdhury e colaboradores [8] também estudaram a eletro-oxidação de ácido fórmico e metanol sobre nanopartículas de PtBi e PtPb preparadas pelo método da redução por borohidreto. As nanopartículas de PtBi e PtPb mostraram uma melhora na atividade catalítica frente à oxidação do ácido fórmico e do metanol se comparadas às nanopartículas de Pt e PtRu

comercialmente disponíveis. A maior atividade catalítica das nanopartículas de PtBi foram observadas em termos da densidade de corrente, para o metanol, e em termos do potencial de início de oxidação e densidade de corrente para o ácido fórmico.

Tripković e colaboradores [12] estudaram a influência do bismuto na atividade catalítica do $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ frente a eletro-oxidação do ácido fórmico (HCOOH). Neste trabalho os eletrocatalisadores foram preparados através da técnica do eletrodo de camada ultrafina porosa, o qual constituiu de uma camada ultrafina do eletrocatalisador $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ depositada sobre um suporte de carbono vítreo, posteriormente sobre este eletrocatalisador também foi depositada uma camada de bismuto. A modificação com bismuto deslocou o potencial de início da oxidação do ácido fórmico para, aproximadamente, 50 mV menos positivo e, conseqüentemente, aumentou a velocidade da reação em um fator de 2 em relação ao sistema PtRu/C .

3. OBJETIVOS

Preparar eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C pelo método de redução via borohidreto de sódio. Este trabalho visa a otimização do método para a produção de eletrocatalisadores PtRuBi/C por meio do estudo da forma de adição do borohidreto de sódio (gota a gota ou adição rápida).

Realizar uma caracterização físico-química dos materiais preparados e testar os eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C frente a eletro-oxidação do etanol pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando a técnica da camada fina porosa. Os melhores eletrocatalisadores serão avaliados em condições reais de operação por meio de testes em células unitárias.

Avaliar a influência do bismuto na atividade dos eletrocatalisadores PtRuBi/C, bem como a estabilidade deste sistema catalítico em meio ácido por meio de experimentos de varredura linear anódica e cronoamperometria, usando um eletrodo disco-anel rotatório e a técnica da camada ultrafina.

4. EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C (50:50), PtBi/C (50:50), PtRuBi/C (50:40:10), com carga metálica nominal de 20%, foram preparados a partir do método da redução via borohidreto [68,69] em condições ambiente (temperatura, pressão e atmosfera). Utilizou-se ácido cloroplátinico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich), cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich) e nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich) como fonte de metais, álcool 2-propanol (Merck) como solvente, borohidreto de sódio (NaBH_4 - Aldrich) como agente redutor, hidróxido de potássio (KOH - Merck) como agente estabilizante para evitar a degradação do borohidreto de sódio e negro de fumo Vulcan[®] XC72 (Cabot) como suporte de carbono.

Os precursores metálicos e o suporte de carbono foram adicionados, sob agitação, em uma solução 2-propanol/água com razão volumétrica igual a 50/50 (v/v). Após este processo adicionou-se uma solução contendo 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de KOH e NaBH_4 (razão molar NaBH_4 :metais igual a 5:1). A solução resultante foi submetida a agitação por 20 minutos. O eletrocatalisador obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água e seco a 70 °C por 2 horas.

Foram estudadas duas metodologias de adição do borohidreto: adição gota a gota [68] e adição rápida [69]. Na primeira metodologia, a solução de borohidreto é adicionada com o auxílio de uma bureta em uma vazão de,

aproximadamente, uma gota por segundo. Na segunda metodologia, a solução de borohidreto é entornada de uma única vez, sendo por isso denominada adição rápida.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Para os estudos com a técnica de EDX uma camada fina do eletrocatalisador foi colocada em um suporte de alumínio pela prensagem do pó em uma fita dupla face, sendo que as análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos.

Os dados obtidos pelas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X permitiram a obtenção de uma análise da composição química do catalisador [73].

4.2.2. Difração de raios X

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito da fase presente no catalisador através da equação de Scherrer (Equação 1) [74].

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

Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador foi usada a equação de Scherrer (Equação 17) utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não há contribuições de outras fases [74].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 17}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos, neste trabalho foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos, λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura a meia altura, em

radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

Os parâmetros de rede para os eletrocatalisadores foram calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), a partir da Equação 18 [74].

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad \text{Equação 18}$$

A limitação da técnica de DRX na caracterização de eletrocatalisadores para PEMFC reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além disso, somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma de raios X. O parâmetro de rede da fase cfc (estrutura cúbica de face centrada) da Pt pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular de θ_{max} na reflexão (220) dos difratogramas [18].

4.2.3. Análise termogravimétrica

Neste estudo, foi empregada a técnica de análise termogravimétrica com a finalidade de determinar a carga metálica presente no eletrocatalisador [65,75]. Para a realização dos experimentos foi utilizado um

equipamento Shimadzu D-50. As amostras, acondicionadas em um cadinho de platina, foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C, a uma taxa de 5 °C min⁻¹, em atmosfera de oxigênio seco (30 mL min⁻¹).

4.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise em microscopia eletrônica de transmissão foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrasom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Em média, foram tomadas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio de partícula.

Através da microscopia eletrônica de transmissão foi possível a determinação de grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição do tamanho de partículas [73].

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores obtidos foram eletroquimicamente caracterizados através da técnica de voltametria cíclica [76] utilizando a técnica da camada fina porosa [2,6].

A técnica da camada fina porosa consiste na preparação de uma pasta através da mistura de 20 mg do eletrocatalisador, 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma dispersão 6% (v/v) de Teflon. A mistura é submetida a um sistema de ultra-som por 10 minutos. Posteriormente, a mistura é filtrada e o sólido ainda úmido é transferido para a cavidade (0,3 mm de profundidade e 0,36 cm² de área) do eletrodo de trabalho, sendo então compactado de forma que a superfície fique homogênea.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos [77]: o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. Foi utilizada como eletrólito suporte, solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de 0,05 V a 0,8 V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV/s. Os experimentos foram executados primeiro na ausência de álcool e nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 mol/L de etanol, respectivamente, em solução saturada com N₂ a temperatura ambiente.

4.4. AVALIAÇÃO DA ELETROATIVIDADE DOS ELETROCATALISADORES

A atividade catalítica dos eletrocatalisadores foi avaliada através de experimentos de voltametria cíclica [76] e cronoamperometria [78], tendo como base a mesma montagem experimental dos experimentos de voltametria cíclica utilizados para a caracterização dos materiais.

Os experimentos para avaliação da eletroatividade dos eletrocatalisadores pela técnica de cronoamperometria foram realizados a temperatura ambiente em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, saturada com N_2 . Esses estudos foram executados mediante a aplicação, no eletrocatalisador (eletrodo de trabalho), de um potencial de 500 mV durante 30 minutos.

As correntes dos voltamogramas cíclicos e curvas cronoamperométricas foram normalizados por grama de platina e área geométrica, considerando que a adsorção do etanol e a sua dehidrogenação ocorrem somente em sítios de platina na temperatura ambiente [48].

4.5. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA

Para os estudos em célula a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol foi utilizada a membrana Nafion[®] 117 (DuPontTM) como eletrólito. Antes de cada experimento realizado as membranas eram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm e pré-tratadas quimicamente com H_2O_2 (3%) e com H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) a 80 °C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais. Entre um tratamento e outro as membranas eram imersas em H_2O destilada a 80 °C. A duração de cada etapa de tratamento foi

de uma hora. Após os tratamentos químicos na presença de H_2O_2 e H_2SO_4 foram realizados os tratamentos na presença de água destilada e o procedimento foi repetido por mais 3 vezes.

A camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*) empregada na confecção de todos os *MEAs* foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) fornecido pela *ElectroChem Inc.*

A camada catalítica do catodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621) com 1 mg de Pt cm^{-2} e 30% de Nafion[®], já para a preparação da camada catalítica do ânodo foi utilizado 1 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C, PtRuBi/C e 30% de Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPont[™]).

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura dos eletrodos estes foram colocados na estufa a 70 °C por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do *MEA* os dois eletrodos preparados foram prensados junto a membrana de Nafion, a 125 °C por 2 min a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf cm^{-2}).

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente [76].

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária ElectroChem com placas de grafite para distribuição do combustível do tipo serpentina (5 cm^2 de área geométrica), com o oxigênio umidificado externamente usando uma garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de 85 °C. Foram realizados experimentos com

pressões no cátodo, de 1 bar e 2 bar, enquanto que o ânodo foi mantido a pressão atmosférica.

A temperatura da célula também foi ajustada para 100 °C, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o álcool (etanol) na concentração de 2 mol L⁻¹ com um fluxo de aproximadamente 2 mL min⁻¹. Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado, com carga dinâmica e multímetros da empresa Electrocell, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s de um ponto a outro.

As curvas apresentadas neste trabalho são resultados da média de pelo menos três ensaios. Os MEA's foram previamente ativados em testes de polarização com hidrogênio e oxigênio antes dos testes frente a eletro-oxidação direta do etanol.

4.6. ESTUDO DA ESTABILIDADE DO BISMUTO

A fim de verificar a dissolução de bismuto em solução foram realizados estudos empregando voltametria cíclica e a técnica do eletrodo disco-anel [79]. Tais experimentos serão detalhados a seguir:

4.6.1. Estudo da estabilidade do bismuto usando eletrodo disco-anel

Para esse estudo foi preparado um eletrocatalisador PtRuBi/C (50:40:10) com carga metálica de 20% pelo método da decomposição dos precursores poliméricos [51,52]. Uma quantidade dos precursores metálicos H₂PtCl₆.6H₂O,

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ foi adicionada em uma mistura previamente preparada a 60°C , sob agitação, composta de ácido cítrico e etilenoglicol. Após resfriamento da solução contendo os metais, adicionou-se negro de fumo, Vulcan XC72, sendo a mistura submetida ao ultrassom por 40 minutos. A mistura reacional foi submetida a um aquecimento, da temperatura ambiente até 400°C , a uma taxa de 5°C min^{-1} , permanecendo em 400°C por 2 horas. Passadas as 2 horas, realizou-se um resfriamento até 200°C , a uma taxa de 5°C min^{-1} . Os processos de aquecimento, queima dos precursores poliméricos e resfriamento foram realizados sob atmosfera de N_2 .

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AutoLab (modelo PGSTAT 302N) acoplado a um computador usando o software GPes para interface usando a técnica do eletrodo de camada ultrafina [51,52].

Para preparação da dispersão usada para preparar a camada ultrafina, foram misturados 8,0 mg do eletrocatalisador de interesse, 1 mL de água deionizada e 20 μL de solução de Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPont[™]). A solução foi submetida ao ultrasom por 10 minutos. Posteriormente, 20 μL da dispersão foi depositada no disco do eletrodo disco-anel.

Para a realização dos experimentos foi utilizada uma célula de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho o eletrocatalisador, uma placa de platina como contra-eletrodo, um eletrodo reversível de hidrogênio como eletrodo de referência e solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito suporte.

Para verificar a possível dissolução do bismuto, utilizou-se uma rotação de 2000 rpm e polarização do anel do eletrodo em 0,05 V para a redução de qualquer íon metálico proveniente do eletrocatalisador (acondicionado no

disco). Acompanhando o sinal do anel, foi realizada uma varredura linear anódica com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} na faixa de 0,05 – 0,80V e, posteriormente, uma cronoamperometria de 10 minutos em 0,50 V. Esse estudo foi realizado para os eletrocatalisadores PtRu/C (50:50) e PtRuBi/C (50:40:10) preparados pelo método dos precursores poliméricos.

4.6.2. Estudo da estabilidade do bismuto por voltametria cíclica

Esse estudo foi realizado usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa e uma célula de três eletrodos, conforme já mencionado anteriormente. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. Foram preparados eletrodos com os eletrocatalisadores PtRuBi/C preparados pelas duas metodologias da redução via borohidreto. Voltametrias cíclicas foram realizadas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (eletrólito suporte) saturada com N_2 e à temperatura ambiente, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e faixa de potencial entre 0,05 V e 0,80 V. A cada 20 ciclos, a solução do eletrólito suporte era trocada e o último ciclo salvo. Tal procedimento foi realizado até que houvesse coincidência dos ciclos, indicando que possíveis processos de dissolução não mais estavam ocorrendo, indicando a completa remoção do bismuto. Posteriormente, foram realizados experimentos voltamétricos, no mesmo intervalo de potencial citado anteriormente, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , na ausência e na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE BOROHIDRETO GOTA A GOTA

Inicialmente, foram preparados eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C pelo método da redução via borohidreto de sódio sendo que, neste procedimento, o borohidreto foi adicionado gota a gota. Os resultados para a razão atômica nominal, razão atômica obtida por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores preparados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método de adição gota a gota de borohidreto.

	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Carga metálica (%)	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
Pt/C	-	-	18	0,3911	4
PtRu/C	50:50	57:43	17	0,3874	3
PtBi/C	50:50	48:52	19	0,3929	7
PtRuBi/C	50:40:10	42:43:15	20	0,3891	3

As análises por EDX mostraram que as razões atômicas obtidas são similares às composições nominais de partida. Os tamanhos médios de cristalito, obtidos pela equação de Scherrer [74], estão na faixa de 3,0 a 7,0 nm

indicando que esta metodologia é promissora para a preparação destes catalisadores para os estudos frente a eletro-oxidação do etanol. As cargas metálicas determinadas por análises termogravimétricas [65,75] mostraram a presença de 17 a 20% em massa de metais para os diferentes eletrocatalisadores preparados.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores preparados pelo método de adição de borohidreto gota a gota são apresentados na Figura 3.

FIGURA 3. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método da adição gota a gota de borohidreto.

Todos os eletrocatalisadores preparados mostraram um halo em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$ associado com o suporte de carbono e cinco picos em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , 82° e 87° os quais são associados aos planos (111),

(200), (220), (311) e (222) característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina. Para os eletrocatalisadores PtRuBi/C (50:40:10) e PtBi/C (50:50) foram observados picos em $2\theta = 23^\circ$, 29° , 33° , 53° e 57° identificados como pertencentes à fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3) [7,10,65,68].

Os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela metodologia de adição gota a gota foram calculados e são apresentados na Tabela 1.

Segundo esses dados, o parâmetro de rede do eletrocatalisador Pt/C é de, aproximadamente, 0,3911 nm. A inserção de rutênio à platina, na síntese do eletrocatalisador PtRu/C, causa uma diminuição do valor do parâmetro de rede para 0,3874 nm, indicando que parte do rutênio, elemento com menor raio atômico que a platina, foi incorporado à rede da platina, causando uma contração na rede cristalina. O eletrocatalisador PtBi/C apresentou um parâmetro de rede de 0,3929 nm, ou seja, ligeiramente maior que o parâmetro de rede de Pt/C, apontando uma expansão da rede cristalina da platina causada pela incorporação do bismuto (um átomo com raio atômico maior que a platina) à sua rede. O parâmetro de rede do eletrocatalisador PtRuBi/C é 0,3891 nm, valor menor que do material Pt/C e maior que do PtRu/C, indicando que parte do rutênio e bismuto são incorporados à rede cristalina da platina. Tais observações também podem ser realizadas pela simples avaliação da posição dos picos nos difratogramas de raios X.

No caso dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C os picos de difração foram deslocados para ângulos maiores de 2θ em comparação aos picos do eletrocatalisador Pt/C indicando a formação de uma liga metálica. Por outro lado, resultados de difração de raios X para o eletrocatalisador PtBi/C

mostraram que os picos foram deslocados para menores valores de 2θ , comparados aqueles do eletrocatalisador Pt/C, também indicando uma formação de liga PtBi.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão eletrônica foram usadas para avaliar a distribuição e o tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores de Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio (Figura 4). Os histogramas foram construídos baseados na contagem de cerca de 200 nanopartículas. No eletrocatalisador Pt/C, as nanopartículas de platina dispersas no suporte de carbono exibiram um diâmetro médio de, aproximadamente, 4,6 nm. Nos catalisadores PtBi/C e PtRu/C os tamanhos médios de partícula registrados foram, aproximadamente, 4,7 nm e 4,9 nm, respectivamente. O eletrocatalisador PtRuBi/C apresentou um tamanho médio de partícula igual a 8,7 nm. Portanto, a adição de bismuto ao eletrocatalisador PtRu/C resultou em um aumento do tamanho de partícula, além de uma menor dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, comparada aos sistemas Pt/C e PtBi/C.

FIGURA 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pela adição gota a gota de borohidreto: (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtBi/C e (d) PtRuBi/C.

O tamanho médio de partícula do eletrocatalisador Pt/C foi menor que o observado para o eletrocatalisador ternário obtido, consequentemente, faz-se necessário a introdução de alguma modificação na metodologia de preparação destes eletrocatalisadores a fim de se obter menores tamanhos de partícula e uma melhor distribuição destas no suporte de carbono. Em acordo a estes resultados, Lamy e colaboradores [18] observaram que a adição de um segundo ou um terceiro metal a platina leva a um aumento do tamanho médio de partícula em relação à platina dispersa.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em meio ácido e na ausência de etanol estão apresentados na Figura 5.

FIGURA 5. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C não apresentam uma região de adsorção/desorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) bem definida em comparação com os eletrocatalisadores de Pt/C. Os eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) em relação ao eletrocatalisador Pt/C, que pode ser atribuído a formação de espécies oxigenadas provenientes da presença de bismuto e rutênio na composição do catalisador [80]. Uma análise da varredura negativa de potenciais também mostrou um aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica associado com a redução de óxidos formados durante a varredura positiva de potenciais para os eletrocatalisadores preparados.

O eletrocatalisador PtBi/C mostrou uma região de adsorção/desorção bastante reduzida, este efeito pode estar relacionado a presença de altos teores de bismuto em comparação com os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C e PtRuBi/C. Este comportamento também poderia estar relacionado ao recobrimento dos sítios de platina pelo bismuto, pois, provavelmente, a redução da platina ocorre a uma maior velocidade do que a do bismuto. Para PtBi/C também foram observados dois picos catódicos em, aproximadamente 0,55 V e 0,73 V relacionados à presença de bismuto [7].

Os voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C, PRuBi/C na presença de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol são mostrados na Figura 6.

FIGURA 6. Dados de voltametria cíclica para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores preparados pela adição gota a gota de borohidreto **(a)** Voltamogramas cíclicos para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol com varredura de 10 mV s^{-1} . **(b)** Varredura linear positiva para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Observa-se nos voltamogramas cíclicos na presença de etanol (Figura 6a) um decréscimo nos valores de correntes na região de adsorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) em relação ao voltamograma cíclico na ausência de etanol. Este efeito está relacionado à adsorção de moléculas de etanol na superfície do eletrocatalisador, as quais causam uma desativação parcial do mesmo, inibindo o processo de adsorção de hidrogênio.

A fim de auxiliar na interpretação da Figura 6b, construiu-se a Tabela 3 onde estão apresentados os valores do potencial de início da oxidação do etanol referentes aos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição gota a gota de borohidreto.

Tabela 2. Potenciais de início da oxidação do etanol dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição gota a gota de borohidreto.

Eletrocatalisador	Início da oxidação
	do etanol
Pt/C	0,45 V
PtRu/C	0,30 V
PtBi/C	0,30 V
PtRuBi/C	0,22 V

A Figura 6b apresenta as varreduras lineares positivas, na faixa de potencial entre 0,2 e 0,9 V, para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores estudados. A eletro-oxidação de etanol sobre o eletrocatalisador Pt/C iniciou-se em, aproximadamente, 0,45 V enquanto, para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtBi/C, o início da oxidação foi em 0,30 V e

para o eletrocatalisador PtRuBi/C em, aproximadamente, 0,25 V. Os valores de corrente para PtRuBi/C e PtRu/C são maiores que os valores obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C na faixa de potenciais de interesse para os estudos em células a combustível (0,3 a 0,6 V). O eletrocatalisador PtRuBi/C apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol em relação ao eletrocatalisador PtRu/C até, aproximadamente, 0,55 V mostrando um efeito benéfico para a reação devido a adição de bismuto ao sistema PtRu/C.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar o comportamento da atividade dos eletrocatalisadores ao longo do tempo (Figura 7). Os resultados foram obtidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol em um potencial de 0,5 V versus ERH considerando 1800 segundos. Este potencial é escolhido por estar contido na faixa de interesse tecnológico das células a combustível etanol direto (0,3 – 0,6 V).

FIGURA 7. Curvas cronoamperométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto.

Em todas as curvas cronoamperométricas há uma acentuada queda de corrente inicial nos primeiros 2 minutos, posteriormente os valores de corrente praticamente permaneceram constantes até 30 minutos. Os valores de corrente obtidos para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores PtRuBi/C foram sempre maiores que aqueles obtidos para PtRu/C em acordo com experimentos de voltametria cíclica. Os valores finais de densidade de corrente por massa (Figura 7) depois de a célula operar em 0,5 V versus ERH por 30 min apresentaram a seguinte ordem de atividade PtRuBi/C > PtRu/C > PtBi/C > Pt/C.

Os estudos eletroquímicos com as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria atestaram que a adição de bismuto ao sistema PtRu/C resulta em um ganho de desempenho. Em acordo a estes resultados, Oana e colaboradores [81] mostraram que a adsorção de CO é drasticamente reduzida em toda superfície do PtBi com respeito a Pt e, assim, comprovando o efeito benéfico da adição de bismuto a platina.

A atividade superior dos eletrocatalisadores PtRuBi/C frente a eletro-oxidação de etanol, comparados ao sistema Pt/C e PtRu/C, poderia ser atribuído ao mecanismo bifuncional, onde a platina atua na adsorção e dissociação do etanol, enquanto que o rutênio e o bismuto fornecem espécies oxigenadas em menores potenciais para a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos em relação a platina pura.

A Figura 8 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C empregados nos estudos em uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol, onde estes são utilizados na confecção de eletrodos de difusão gasosa anódicos.

FIGURA 8. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 100 °C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota de borohidreto (carga do catalisador 1 mg Pt cm⁻², 20% em massa de metal), membrana Nafion® 117, etanol (2 mol L⁻¹), pressão de oxigênio (2 bar)

A voltagem do potencial de circuito aberto para a célula a combustível contendo o eletrocatalisador PtRu/C foi de 0,65 V, enquanto que a adição de Bi ao PtRu/C levou ao aumento do valor do potencial de circuito aberto para 0,71 V. A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador PtRuBi/C foi 25 mW cm⁻², enquanto que para o sistema PtRu/C foi de 20 mW cm⁻². Assim, como observado pelas técnicas eletroquímicas o uso do eletrocatalisador PtRuBi/C em células a combustível alimentadas diretamente por etanol resultou em uma melhora no desempenho da célula quando comparado ao sistema PtRu/C.

Demarconnay e colaboradores [7] também mostraram que a adição de Bi à platina leva a um aumento do valor do potencial de circuito aberto de 0,66 V para 0,83 V em uma célula a combustível alimentada diretamente por etilenoglicol. Para explicar tal resultado, os autores propuseram que a alta

atividade do catalisador PtBi/C para a eletro-oxidação de etilenoglicol levou ao decréscimo da concentração deste álcool nas proximidades da membrana e, consequentemente, reduziu o efeito do “crossover”.

5.2. RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ADIÇÃO RÁPIDA DE BOROHIDRETO

A fim de se obter uma melhor dispersão das nanopartículas metálicas no suporte de carbono, o método da redução via borohidreto de sódio, anteriormente apresentado, foi modificado e novos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C foram preparados via adição rápida de borohidreto. Os resultados de razão atômica obtida por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores obtidos pela adição rápida de borohidreto são apresentados na Tabela 2.

Tabela 3. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX, carga metálica, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método de adição rápida de borohidreto.

	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Carga metálica (%)	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
Pt/C	-	-	20	0,3904	4
PtRu/C	50:50	45:55	23	0,3874	4
PtBi/C	50:50	49:51	22	0,3916	4
PtRuBi/C	50:40:10	46:40:14	23	0,3896	2

Os resultados das análises por EDX e análise termogravimétrica mostraram que as razões atômicas e as cargas metálicas, respectivamente, obtidas por esta rota de síntese são similares às composições nominais de partida. Os tamanhos médios de cristalito, obtidos pela equação de Scherrer [74], estão na faixa de 2,0 a 4,0 nm indicando que esta metodologia também foi promissora para a preparação de eletrocatalisadores para os estudos frente a eletro-oxidação do etanol. A síntese via adição rápida de borohidreto resulta em catalisadores com menor tamanho de cristalito com relação a metodologia da gota a gota, sendo que este efeito é mais pronunciado no eletrocatalisador PtBi/C. Estes resultados poderiam indicar uma melhor distribuição das nanopartículas no suporte de carbono e uma maior área ativa disponível para a reação de oxidação do etanol.

As cargas metálicas determinadas por análises termogravimétricas [65,75] mostraram a presença de 20 a 23% em massa de metais para os diferentes eletrocatalisadores preparados. Esse pequeno aumento (cerca de 3%) na carga metálica para os catalisadores PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C está associado, provavelmente, à formação de óxidos de rutênio e bismuto e/ou ao erro experimental inerente desta técnica.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados pelo método de adição rápida de borohidreto são apresentados na Figura 9.

FIGURA 9. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pelo método da adição rápida de borohidreto.

Da mesma forma que os eletrocatalisadores preparados pelo método de adição gota a gota de borohidreto, os eletrocatalisadores preparados pela adição rápida de borohidreto mostraram um alo em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$ associado com o suporte de carbono e cinco picos $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas. Para o eletrocatalisador PtRuBi/C (50:40:10) foram observados picos em $2\theta = 23^\circ, 29^\circ, 33^\circ, 53^\circ$ e 57° identificados como pertencentes à fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3) [7,10,65,68]. O PtBi/C preparado pela adição rápida de borohidreto, além dos picos relacionados à estrutura cúbica de face centrada da platina, apresentou picos em, aproximadamente, $2\theta = 26^\circ, 32^\circ, 33^\circ, 49^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 74^\circ$ e 78° relacionados à fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estrutura monoclinica) [82]. Uma

comparação com o método da gota a gota indicou uma maior quantidade de fases cristalinas de bismuto formadas em decorrência da adição rápida.

Os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela metodologia de adição rápida de borohidreto foram calculados e são apresentados na Tabela 2. O parâmetro de rede dos eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C foram aproximadamente, 0,3904 nm, 0,3916 nm, 0,3874 nm e 0,3896 nm, respectivamente. Estes valores indicaram que para os eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C houve incorporação dos metais bismuto e rutênio, respectivamente, na rede cristalina da platina. Da mesma forma que para o eletrocatalisador PtRuBi/C, onde os metais rutênio e bismuto foram inseridos em conjunto na rede cristalina da platina.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição rápida de borohidreto de sódio são apresentadas na Figura 10.

FIGURA 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pela adição rápida de borohidreto: (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtBi e (d) PtRuBi/C.

O tamanho médio das nanopartículas nos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C foram, aproximadamente, 3,8 nm, 4,5 nm, 2,3 nm e 5,8 nm, respectivamente. A análise das imagens dos eletrocatalisadores preparados via adição rápida de borohidreto permitem observar uma diminuição dos valores de tamanho médio de partícula, além de uma melhor distribuição das nanopartículas no suporte de carbono quando comparados com os resultados obtidos para os eletrocatalisadores preparados via adição gota a gota.

Os voltamogramas cíclicos, em meio ácido, dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto, na ausência de etanol, estão apresentados na Figura 11.

FIGURA 11. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C preparados via adição rápida de borohidreto de sódio também não apresentam uma região de adsorção/desorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) bem definida em comparação com os eletrocatalisadores de Pt/C. Os eletrocatalisadores PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C também mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) em relação ao eletrocatalisador Pt/C, que pode ser atribuído a formação de óxidos de bismuto e rutênio [80].

Uma análise da varredura negativa de potenciais também mostrou um aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica associado com a redução de óxidos formados durante a varredura positiva.

Os eletrocatalisadores PtRuBi/C e PtBi/C também mostraram uma região de adsorção/desorção de hidrogênio bastante reduzida pela presença do bismuto em comparação com os eletrocatalisadores Pt/C e PtRu/C confirmando que a presença do bismuto no eletrocatalisador poderia levar ao recobrimento dos sítios de platina disponíveis para a adsorção/dessorção de hidrogênio e impedindo a ocorrência desta reação.

As curvas, obtidas por voltametria cíclica para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C, PRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto, na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, são mostrados nas Figuras 12a e 12b.

FIGURA 12. Dados de voltametria dos eletrocatalisadores preparados pela adição rápida de borohidreto **(a)** Voltamogramas cíclicos para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol com varredura de 10 m V s⁻¹. **(b)** Varredura linear positiva para oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os perfis voltamétricos, em solução de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol, para oxidação do etanol utilizando os eletrocatalisadores preparados

via adição rápida de borohidreto apresentaram-se similares aos obtidos via adição gota a gota de borohidreto (Figura 12a).

Da mesma forma que no capítulo anterior, visando auxiliar na interpretação da Figura 12b, construiu-se a Tabela 4 onde estão apresentados os valores do potencial de início da oxidação do etanol referentes aos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição rápida de borohidreto.

Tabela 4. Potenciais de início da oxidação do etanol dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados via adição rápida de borohidreto.

Eletrocatalisador	Início da oxidação
	do etanol
Pt/C	0,57 V
PtRu/C	0,37 V
PtBi/C	0,31 V
PtRuBi/C	0,13 V

A Figura 12b apresenta as varreduras lineares positivas para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores estudados, onde o eletrocatalisador Pt/C apresentou o início da eletro-oxidação do etanol em aproximadamente 0,6 V enquanto, que os eletrocatalisadores PtRu/C e PtBi/C, o início da oxidação foi em 0,35 V, já para o eletrocatalisador PtRuBi/C este início ocorreu em, aproximadamente, 0,15 V. Os valores de corrente para PtRuBi/C e PtRu/C também foram maiores que os valores obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C e PtBi/C na faixa de potenciais de interesse para os estudos em células a combustível. O eletrocatalisador PtRuBi/C apresentou melhor desempenho do

que o eletrocatalisador PtRu/C até, aproximadamente, 0,6 V seguindo o mesmo comportamento observado para a metodologia da gota a gota.

Os experimentos de cronoamperometria apresentados na Figura 13 foram obtidos em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ etanol em um potencial de 0,5 V *versus* ERH considerando 1800 segundos.

FIGURA 13. Curvas cronoamperométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto.

Em todas as curvas cronoamperométricas foi observada uma acentuada queda da densidade de corrente por massa inicial nos primeiros 2 minutos de operação, sendo que depois os valores de corrente permaneceram, praticamente, constantes até 30 minutos. Os valores de corrente obtidos para os eletrocatalisadores PtRuBi/C foram sempre maiores que aqueles obtidos para PtRu/C em acordo com experimentos de voltametria cíclica.

O eletrocatalisador PtBi/C apresentou um melhor desempenho para a oxidação do etanol que o eletrocatalisador PtRu/C até, aproximadamente, 5 minutos de operação sendo que, posteriormente, há uma inversão de

desempenho o qual pode estar associado a mudanças estruturais no eletrocatalisador. Outra possibilidade poderia ser a dissolução do bismuto presente no eletrocatalisador, que levaria a queda de desempenho. Esta hipótese foi estudada mais detalhadamente e os resultados são apresentados em um capítulo posterior.

Os valores finais de corrente (Figura 13), depois de a célula operar em 0,5 V versus ERH por 30 minutos, apresentaram a seguinte ordem de atividade: PtRuBi/C > PtRu/C > PtBi/C > Pt/C.

A Figura 14 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C empregados nos estudos em uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol, onde estes são empregados na confecção de eletrodos de difusão gasosa anódicos.

FIGURA 14. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 100 °C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela adição rápida de borohidreto (carga do catalisador 1 mg Pt cm⁻², 20% em massa de metal), membrana Naifion 117, etanol (2 mol L⁻¹), pressão de oxigênio (2 bar).

A voltagem do potencial de circuito aberto para a célula a combustível contendo o eletrocatalisador PtRu/C foi de 0,57 V, enquanto que a adição de Bi ao PtRu/C levou ao decréscimo do valor do potencial de circuito aberto para 0,56 V. A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador PtRuBi/C foi 13,2 mW cm⁻², enquanto que para o sistema PtRu/C foi de 16,32 mW cm⁻².

Estes resultados estão em desacordo com os resultados eletroquímicos sendo que estas diferenças podem estar relacionadas ao fato de que os estudos eletroquímicos são realizados a temperatura ambiente, enquanto estudos em célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol foram realizados a 100°C.

Para explicar estes resultados, deve-se levar em conta que, nos estudos eletroquímicos, pode ocorrer a dissolução do bismuto na varredura positiva e a possível redução deste elemento na varredura negativa, enquanto, nos estudos em célula, o bismuto não poderia ser reduzido novamente, pois nesses sistemas a solução que circula no ânodo está em constante renovação, conseqüentemente, poderia ocorrer a dissolução do bismuto presente na composição do catalisador e isto resultaria na perda de atividade e nas diferenças dos resultados observados. Uma segunda hipótese pode estar relacionada a um menor número de sítios de platina disponível para adsorção do etanol, visto que os eletrocatalisadores PtRuBi/C apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio bastante suprimida, sendo este efeito mais evidente para maiores valores de temperatura.

5.3. METODO DE ADIÇÃO GOTA A GOTA VERSUS METODO DE ADIÇÃO RÁPIDA

A fim de uma análise mais minuciosa quanto as duas metodologias de redução via borohidreto usadas. Os resultados obtidos para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C preparados pela adição gota a gota e pela adição rápida de borohidreto, anteriormente discutidos, serão comparados neste capítulo.

A Figura 15 ilustra as varreduras positivas para a oxidação do etanol utilizando os catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C preparados pelo método do borohidreto de sódio. Nesta figura é realizada uma comparação dos resultados obtidos para o método gota a gota e adição rápida.

FIGURA 15. Varredura linear positiva para a oxidação do etanol utilizando os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida e adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Os eletrocatalisadores PtRuBi/C preparados pelo método da gota a gota e adição rápida apresentam melhores desempenhos em relação aos catalisadores de PtRu/C preparados nas mesmas condições, comprovando o efeito benéfico da adição de bismuto ao sistema PtRu/C. O catalisador PtRuBi/C preparado pelo método da adição rápida apresentou um melhor desempenho com relação aos demais catalisadores em toda a faixa de potenciais estudada.

A Figura 16 ilustra as curvas cronoamperométricas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida e adição gota a gota de borohidreto.

FIGURA 16. Curvas tempo versus corrente dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pela adição rápida e adição gota a gota de borohidreto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

Os resultados obtidos com a técnica de cronoamperometria mostraram um melhor desempenho para o eletrocatalisador PtRuBi/C preparado pela adição rápida de borohidreto com relação aos demais catalisadores, em acordo com os resultados de voltametria cíclica. O eletrocatalisador PtRu/C preparado pela adição rápida de borohidreto mostrou um melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol com relação aos catalisadores de PtRuBi/C e PtRu/C preparados pelo método da gota a gota. Estes resultados indicaram que a metodologia da adição rápida de borohidreto é mais efetiva para os estudos eletroquímicos realizados a temperatura ambiente. O melhor desempenho eletroquímico pode estar associado ao menor tamanho de cristalito obtido para eletrocatalisadores sintetizados por esse procedimento, ou a um maior número de espécies oxigenadas nestes catalisadores que poderiam ajudar na oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos acarretando numa melhor atividade para a eletro-oxidação do etanol [39,40,80].

A Figura 17 ilustra os resultados obtidos em uma DEFC de 5 cm² usando eletrocatalisadores anódicos (PtRu/C e PtRuBi/C), preparados pelos métodos de adição rápida e gota a gota de borohidreto.

FIGURA 17. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 100 °C usando eletrocatalisadores anódicos PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pelos métodos de adição rápida e gota a gota de borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pt cm⁻², 20% em massa de metal), membrana Naifion 117, etanol (2 mol L⁻¹), pressão de oxigênio (2 bar).

O eletrocatalisador PtRuBi/C preparado pelo método da redução gota a gota apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol seguido pelo sistema PtRu/C preparado pela mesma metodologia. Os sistemas preparados via adição gota a gota de borohidreto foram mais efetivos dos que os sistemas preparados pela adição rápida sendo que estes resultados são contraditórios aos resultados eletroquímicos.

Uma explicação poderia estar nas diferentes condições de experimentos, ou seja, os estudos em célula a combustível são realizados a 100°C, enquanto que estudos eletroquímicos são realizados a temperatura

ambiente. Uma segunda explicação poderia estar relacionada à dissolução do bismuto presente nestes eletrocatalisadores, ou seja, nos estudos em célula a combustível a solução que circula no ânodo é continuamente renovada e, conseqüentemente, o bismuto dissolvido não tem como ser reduzido novamente, enquanto que, nos estudos eletroquímicos, o bismuto pode ser dissolvido na varredura positiva e, posteriormente, ser reduzido na varredura catódica não havendo perda de material catalítico. Os resultados de voltametria cíclica para o catalisador PtRuBi/C preparados pela gota a gota mostraram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco suprimida quanto comparada a dos catalisadores preparados pela adição rápida, conseqüentemente, poderia haver um maior número de sítios de platina disponíveis para adsorção do etanol sobre estes catalisadores, sendo que este comportamento poderia resultar na maior atividade observada .

5.4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA E ESTABILIDADE DO BISMUTO

Neste capítulo é feito um estudo por voltametria cíclica e pela técnica do eletrodo disco-anel a fim de verificar se o bismuto pode sofrer dissolução nas condições experimentais propostas e se nestes casos há perda de atividade para os eletrocatalisadores PtRuBi/C preparados por ambas metodologias.

5.4.1. Usando a técnica do eletrodo disco-anel

Os experimentos com eletrodo de disco anel foram realizados com eletrodo com disco de carbono vítreo e anel de ouro, porque o ouro tem baixa adsorção de gás hidrogênio (aproximadamente 2%) o que reduziria a influência

dessa espécie que é gerada em grande quantidade durante a oxidação de $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$ [83].

A Figura 18 ilustra os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pelo método da decomposição dos precursores poliméricos [51,52].

FIGURA 18. Voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, preparados pelo método da decomposição dos precursores poliméricos, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O eletrocatalisador PtRuBi/C preparado pela decomposição dos precursores poliméricos apresentou uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio bem menos definida, em relação ao catalisador de PtRu/C preparado pelo mesmo método.

Este processo pode estar relacionado ao recobrimento dos sítios de platina disponíveis para a reação adsorção/dessorção de hidrogênio pelo

bismuto presente na composição do eletrocatalisador. Ambos os eletrocatalisadores apresentam um alargamento na faixa de potencial correspondente à região de dupla camada elétrica (0,4 V–0,8 V) associado à formação de óxidos de rutênio e bismuto [80]. Em adição, para o catalisador PtRuBi/C foram observados dois picos em, aproximadamente, 0,50 V e 0,63 V relacionados aos processos de oxidação $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{2+}$ e $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$, respectivamente, conforme relatado por Uhm [84]. Na varredura negativa observou-se o processo de redução destes óxidos, mas não na mesma intensidade da varredura anódica indicando que o processo não é totalmente reversível.

A Figura 19 ilustra a varredura linear positiva obtida com o eletrodo disco-anel rotatório para a oxidação do etanol usando os catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C, sendo apresentadas a leitura do disco (Figura 19a) e do anel (Figura 19b).

FIGURA 19. Varredura linear positiva com eletrodo de disco anel rotatório para a oxidação do etanol usando os catalisadores PtRu/C e PtRuBi/C. **(a)** leitura do disco e **(b)** leitura do anel.

$E_{\text{anel}} = 0,05 \text{ V}$, $\omega = 2000 \text{ rpm}$.

Na Figura 19a é possível observar pouca diferença entre os perfis dos dois materiais, no entanto, na leitura feita pelo anel (Figura 19b) é possível ver diferentes processos. Para o eletrocatalisador PtRu/C observa-se um aumento na corrente catódica a partir de 0,5 V decorrente da liberação de hidrogênio causado pela oxidação do Ru^{3+} para Ru^{4+} [85,86]. No entanto, para o eletrocatalisador contendo bismuto, a corrente catódica começa a aumentar a partir de, aproximadamente, 0,20 V, mantendo-se em torno de 4 vezes maior a corrente do PtRu/C. Este fenômeno pode estar relacionado com a redução dos íons hidrogênio pelos processos de oxidação do Bi e do Ru, além de uma possível dissolução do bismuto.

Para melhor investigar a estabilidade do bismuto no eletrocatalisador PtRuBi/C foram realizados experimentos de cronoamperometria no potencial de 0,5 V no disco e 0,05V no anel, usando velocidade de 2000 rpm durante 600 s de operação (Figura 20a e 20b).

FIGURA 20. Cronoamperometria com eletrodo de disco anel rotatório para o catalisador PtRuBi/C. **(a)** Leitura do disco ($E_{\text{disco}} = 0,5 \text{ V}$) e **(b)** leitura do anel. ($E_{\text{anel}} = 0,05 \text{ V}$, $\omega = 2000 \text{ rpm}$).

É possível observar que a corrente no disco (Figura 20a) após, aproximadamente, 50 segundos começa a se estabilizar devido a uma taxa constante de oxidação das espécies do sistema. No entanto, a corrente catódica no anel (Figura 20b) aumenta ao longo do tempo de maneira característica a uma deposição.

Tanto nos experimentos de varredura linear positiva como na cronoamperometria, ambos utilizando o eletrodo disco-anel rotatório, sabe-se que a taxa de adsorção do gás hidrogênio no ouro é em torno de 2%, enquanto o bismuto pode ser depositado sem impedimentos. Logo, ao analisar esses resultados eletroquímicos, podemos desprezar a contribuição da redução dos íons hidrogênio e associar as correntes catódicas registradas no anel do eletrodo ao processo de redução de íons bismuto provenientes da dissolução do PtRuBi/C do disco.

5.4.2. Por voltametria cíclica

Nos estudos voltamétricos, a cada 20 ciclos, o eletrólito suporte era trocado e os voltamogramas registrados. Estes estudos tinham como objetivo verificar a dissolução de bismuto nos catalisadores PtRuBi/C preparados pela metodologia da gota a gota ou pela adição rápida de borohidreto, bem como avaliar a atividade dos eletrocatalisadores PtRuBi/C, preparados pela adição gota a gota e adição rápida do borohidreto, após a total remoção do bismuto.

A Figura 21 ilustra os voltamogramas cíclicos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , onde a solução foi trocada a cada 20 ciclos, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os resultados apresentados na Figura 20 comprovam

que, para ambas as metodologias empregadas na preparação dos eletrocatalisadores PtRuBi/C, ocorre a dissolução de bismuto.

FIGURA 21. Ciclagem voltamétrica dos eletrocatalisadores PtRuBi/C em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , trocada a cada 20 ciclos, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} : **(a)** preparado pela adição gota a gota de borohidreto e **(b)** preparado pela adição rápida de borohidreto.

No final, os voltamogramas apresentaram perfis diferentes, ou seja, no caso do método da adição rápida o eletrocatalisador apresentou um perfil característico de sistemas PtRu/C, enquanto que para o processo via adição gota a gota foram observados picos catódicos em, aproximadamente, 0,6 e 0,75 V que podem ser característicos dos óxidos de bismuto. Este resultado indicou que parte do bismuto permanece ancorada no eletrocatalisador preparado. Também pode ser observado que a dissolução do bismuto nesses eletrocatalisadores resulta em uma exposição de platina, comprovando as suspeitas de que o bismuto estaria depositando-se sobre a platina. Aparentemente, a exposição de platina, resultante da remoção de bismuto, é mais acentuada no catalisador preparado via adição gota a gota do que no catalisador preparado pela adição rápida de borohidreto.

A Figura 22 ilustra a varredura linear positiva para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores PtRuBi/C, antes e após remoção do bismuto, em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ contendo 1,0 mol L⁻¹ de etanol.

FIGURA 22. Varredura linear positiva para a oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores PtRuBi/C, após remoção do bismuto, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, com velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Como esperado, os eletrocatalisadores PtRuBi/C, após remoção do bismuto, apresentaram uma queda de desempenho em baixos potenciais. Entretanto, em valores mais altos de potencial os catalisadores que tiveram o bismuto removido apresentaram um melhor desempenho que os catalisadores PtRuBi/C como sintetizados, sendo esse resultado concordante com o comportamento obtido para superfícies ricas em platina [44]. Pode-se observar também que a corrente final da varredura linear positiva (no potencial de $0,8 \text{ V}$), após a remoção do bismuto, cresce de, aproximadamente, $41 \text{ A gPt}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para $49 \text{ A gPt}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ no catalisador preparado via adição rápida e de $15 \text{ A gPt}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para $28 \text{ A gPt}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ no catalisador preparado via adição gota a gota de borohidreto. Esses dados estão de acordo com os dados de

voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico (ciclagem dos eletrocatalisadores para remoção do bismuto) que indicavam uma maior exposição de platina, após a remoção do bismuto, no catalisador preparado via adição gota a gota de borohidreto.

6. CONCLUSÕES

O método da redução via borohidreto, independente da forma de adição do borohidreto, foi efetivo para a produção de eletrocatalisadores Pt/C, PtBi/C, PtRu/C e PtRuBi/C ativos para a eletro-oxidação do etanol. Os desempenhos desses eletrocatalisadores mostraram-se sensíveis a forma de adição do borohidreto de sódio.

Os resultados de EDX para os eletrocatalisadores sintetizados pelo método da redução via borohidreto mostraram que os valores das razões atômicas Pt:Bi, Pt:Ru e Pt:Ru:Bi são similares aos valores nominais, independente da forma de adição do borohidreto. Da mesma forma que os valores das cargas metálicas obtidos por análise termogravimétrica foram semelhantes as cargas metálicas nominais.

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C PtRu/C, PtBi/C e PtRuBi/C mostraram uma estrutura cúbica de faces centradas típica da platina. Para os sistemas PtBi/C (50:50) e PtRuBi/C (50:40:10) também foi observada a presença de fases de óxidos de bismuto em sua composição. Não foram observados picos referentes a óxidos de rutênio, indicando que estes óxidos apresentam-se de forma amorfa ou que não foram formados durante a síntese.

A modificação da metodologia de adição do borohidreto, de gota a gota para adição rápida, resultou em uma melhor distribuição das nanopartículas no suporte de carbono, conforme indicam os resultados de microscopia eletrônica de transmissão.

Nos testes eletroquímicos, os eletrocatalisadores preparados via adição rápida de borohidreto mostraram melhores desempenhos, porém o método de adição gota a gota mostrou melhores resultados para os testes em células a combustível.

As técnicas utilizadas no estudo da estabilidade do bismuto apresentaram dados concordantes entre si e apontaram para a ocorrência da dissolução do bismuto em um valor de potencial de, aproximadamente, 0,20 V.

O estudo por voltametria cíclica indicou que a dissolução do bismuto resulta em uma exposição da área de platina, sendo este efeito mais pronunciado no eletrocatalisador preparado via adição gota a gota de borohidreto. Essa exposição de platina faz com que os eletrocatalisadores PtRuBi/C, após remoção do bismuto, apresentem maiores valores de corrente em altos potenciais, quando comparados aos resultados dos catalisadores PtRuBi/C como sintetizados.

Os maiores valores de corrente encontrados nos estudos eletroquímicos para a eletro-oxidação do etanol usando os eletrocatalisadores PtRuBi/C podem ser enganosos uma vez que parte dessa corrente deve-se a um processo de dissolução do bismuto.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como observado nesse trabalho, o bismuto não apresenta uma boa estabilidade no meio ácido. Portanto, seria importante avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores contendo bismuto frente a eletro-oxidação de alcoóis em meio básico, onde a estabilidade dos compostos de bismuto é maior.

É sabido que compostos com alta reatividade redox mostram bons resultados na reação de redução de oxigênio, por consequência o bismuto aparece como uma alternativa promissora para esta aplicação, portanto, testes com os eletrocatalisadores contendo bismuto para a redução de oxigênio em meio básico seria muito interessante.

Sintetizar eletrocatalisadores PtRuBi/C e, posteriormente, fazer a remoção do bismuto (*dealloying*), de forma a obter eletrocatalisadores PtRu/C, com defeitos na rede cristalina, os quais poderiam ser testados na eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária.

Aparentemente, o eletrocatalisador PtRuBi/C preparado via adição rápida de borohidreto é mais estável que o similar preparado via adição gota a gota. Portanto, seriam necessários testes de longa duração em célula a combustível unitária, pois, possivelmente, com o passar do tempo o eletrocatalisador PtRuBi/C preparado via adição rápida de borohidreto apresente um maior desempenho com relação ao eletrocatalisador preparado via adição gota a gota.

Realizar uma caracterização superficial mais detalhada pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), a fim de um melhor entendimento a respeito das interações do bismuto com o sistema PtRu/C.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

8.1. EM ANAIS DE EVENTOS

- [1] M. Brandalise, L.A. Farias, M.M. Tusi, O.V. Correa, R. Crisafulli, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto, **Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRu/C e PtRuBi/C preparados pelo método da redução via borohidreto**, *XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Fortaleza – Brasil, 2009.
- [2] M. Brandalise, L.A. Farias, M.M. Tusi, O.V. Correa, R. Crisafulli, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto, **Preparação e caracterização de PtRu/C e PtRuBi/C pelo método da redução via borohidreto de sódio para a eletro-oxidação do etanol**, *XVI Congreso Argentino de Catalisis*, Buenos Aires – Argentina, 2009.
- [3] M. Brandalise, M.M. Tusi, R.M. Piasentin, O.V. Correa, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto, **PtRu/C and PtRuBi/C electrocatalysts prepared by two different methodologies of borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation**, *Seventh International Latin American Conference on Powder Technology*, Atibaia – Brasil, 2009.

8.2. EM PERIÓDICOS

- [1] M. Brandalise, R.W.R. Verjullo-Silva, M.M. Tusi, O.V. Correa, L.A. Farias, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto. **Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction**, *Ionics*, 15, 2009, p. 743 – 747.
- [2] M. Brandalise, M.M. Tusi, R.M. Piasentin, M. Linardi, E.V. Spinacé, A.O. Neto. **PtRu/C and PtRuBi/C Electrocatalysts Prepared in Two Different Ways by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation**, *International Journal of Electrochemical Science*, 5,1, 2010, p. 39 - 45.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- [2] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- [3] SHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.
- [4] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- [5] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002.
- [6] NETO, A.O.; DIAS, R.R.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v.31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- [7] DEMARCONNAY L.; BRIMAUD S.; COUTANCEAU C.; LÉGER J.-M. Ethylene glycol electrooxidations in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1, p. 169-180, 2007.
- [8] ROYCHOWDHRY, C.; MATSUMOTO, F.; ZELDOVICH, V.B.; WARREN, S.C.; MUTOLO, P.F.; BALLESTEROS, M.; WIESNER, U.; ABRUÑA,

- H.D.; DISALVO, F.J. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi and PtPb Nanoparticles Prepared by Borohydride Reduction in Methanol, **Chemistry of Materials**, v.18, n.14, p. 3365-3372, 2006.
- [9] LÉGER, J.-M.; ROSSEAU, C.; ROUSSEAU, S.; CONTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cell? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 5118-5125, 2005.
- [10] CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.
- [11] ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; MUTOLO, P.F.; ABRUNÃ, H.D.; DISALVO, F.J. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi Nanoparticles Prepared by the Polyol Process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 23, p. 5871-5876, 2005.
- [12] TRIPKOVIĆ, A.V.; GOJKOVIĆ, S.L.; POPOVIĆ, K.D.; LOVIĆ, J.D.; KOWAL, A. Study of the kinetics and the influence of Bi_{irr} on formic acid oxidation at Pt₂Ru₃/C. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 887-893, 2007.
- [13] EG&G TECHNICAL SERVICES INC.; SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION. **Fuel Cell Handbook**. 6 ed. Morgantown: U.S Department of Energy, 2002.
- [14] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 538-546, 2000.

- [15] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Physics Laboratory Major Research Facilities. **Neutron Imaging Facility**. Disponível em <<http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>> Acesso em 01 fev. 2010.
- [16] LONG, J.W.; STROUD, R.M.; LYONS, K.E.S.; ROLISON, D.R. How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation – Avoid PtRu Bimetallic Alloys! **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9772-9776, 2000.
- [17] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.155, n. 2, p. 95-110, 2006.
- [18] 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. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- [19] BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E.; NART, F.C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 87-92, 2003.
- [20] ZHOU, W.J.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p. 16-22, 2004.
- [21] HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power**

- Sources**, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999.
- [22] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
- [23] SONG, S.Q.; ZHOU, W.J.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005.
- [24] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
- [25] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976.
- [26] IWASITA, T.; VIELSTICH, W. The electrochemical oxidation of ethanol on platinum: A SNIFTIRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 257, n. 1-2, p. 319-324, 1988.
- [27] XIA, X.H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, n. 1-2, p. 233-240, 1997.
- [28] CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004.
- [29] CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,

v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.

- [30] CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005.
- [31] WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985
- [32] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- [33] LAI, S.C.S.; KLEYN, S.E.F.; ROSCA, V.; KOPER, M.T.M. Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
- [34] GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. Characterization of Ethanol and 1,2-Ethanediol Adsorbates on Platinized Platinum with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Differential Electrochemical Mass Spectrometry. **Lamgmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996.
- [35] SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
- [36] PEREZ, J.M.; BEDEN, B.; HAHN, F.; ALDAZ, A.; LAMY, C. "In situ" infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol

- adsorption at a platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 262, n. 1-2, p. 251-261, 1989.
- [37] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and Their Applications**. 1 ed. New York: VCH Publishers, 1996, p. 40-42.
- [38] 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. **Electrochimica Acta**, *in press*.
- [39] MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
- [40] LEONTYEV, I.N.; CHERNYSHOV, D.Y.; GUTERMAN, V.E.; PAKHOMOVA, E.V.; GUTERMAN, A.V. Particle size effect in carbon supported Pt-Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n.1, p. 1-4, 2009.
- [41] ZHOU, J.; HE, J.; JI, Y.; ZHAO, G.; ZHANG, C.; CHEN, X.; WANG, T. Influence of hierarchical porosity in carbon material on electrocatalytic property of supported Pt nanoparticles. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 5, p. 839-843, 2008.
- [42] HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 7, p. 1044-1047, 2008.
- [43] WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electrocatalysis

and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v.28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.

- [44] 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. **Química Nova**, v.27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- [45] RADMILOVIĆ, V.; RICHARDSON, T.J.; CHEN, S.J.; ROSS, P.N. Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 1, p. 199-209, 2005.
- [46] ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B.B.; MAYRHOFER, K.J.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P.N. Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part II: The structure–activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 402-410, 2005.
- [47] MATSUI, T.; FUJIWARA, K.; OKANISHI, T.; KIKUCHI, R.; TAKEGUCHI, T.; EGUCHI, K. Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts. **Journal of Power Sources**, v.155, n. 2, p.152-156, 2006.
- [48] NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- [49] HABLE, C.T.; WRIGHTON, M.S. Electrocatalytic oxidation of methanol

and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. **Langmuir**, v. 9, n. 11, p. 3284-3290, 1993.

- [50] LUHUA, J.; HAIXIA, Z.; GONGQUAN, S.; QIN, X. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 15-19, 2006.
- [51] SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; NETO, E.T.; CALEGARO, M.L.; SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 6, p. 1589-1593, 2010.
- [52] SOUZA, R.F.B.; FLAUSINO, A.E.A.; RASCIO, D.C.; OLIVEIRA, R.T.S.; NETO, E.T.; CALEGARO, M.L.; SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 516–523, 2009.
- [53] 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. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 9, p. 1315-1317, 2008.
- [54] NETO, A.O.; WATANABE, A.Y.; BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; FORBICINI, C.A.L.G.O. Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C

- electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v.476, n. 1-2, p. 288–291, 2009.
- [55] NETO, A.O.; WATANABE, A.Y.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI, M.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; SPINACÉ, E.V. Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth–C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process. **Ionics (Kiel)**, v. 14, n. 6, p. 577-581, 2008.
- [56] NETO, A.O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.
- [57] ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 2191-2199, 2008.
- [58] FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
- [59] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- [60] MIN, M.-K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.
- [61] CHAN, K.-Y.; DING, J.; REN, J.; CHENG, S.; TSANG, K.Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 505-516, 2004.

- [62] SALGADO, J.R.C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, n. 1, p. 13-18, 2005.
- [63] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, n. 2, p. 426-431, 2004.
- [64] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from (η-C₂H₄)(Cl)Pt(μCl)₂Ru(Cl) (η³,η³-C₁₀H₁₆). **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 121-126, 2004.
- [65] TUSI, M.M.; BRANDALISE, M.; CORREA, O.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by hydrothermal carbonization process for methanol electro-oxidation. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 27, n. 3, p. 345-352, 2009.
- [66] DEIVARAJ, T.C.; LEE, J.Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1-2, p.43-49, 2005.
- [67] CHEN, S.; KIMURA, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. **Langmuir**, v. 15, n. 4, p. 1075-1082, 1999.
- [68] SPINACÉ, E.V.; VALE, L.A.I.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Preparation of PtRu/C Anode Electrocatalysts using NaBH₄ as Reducing Agent and OH⁻ ions as Stabilizing Agent. **ECS Transactions**, v. 5, n. 1, p. 89-94, 2007.
- [69] 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, n. 1-4, p. 138-145, 2008
- [70] COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Borohidreto de sódio**. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BOROHIDRETO%20DE%20S%D3DIO> Acesso em: 01 fev. 2010.
- [71] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [72] BURKE, S.D.; DANHEISER, R.L. **Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Oxidizing and Reducing Agents**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [73] KIRKLAND, A.I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization**. 1 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [74] RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- [75] BATURINA, O.A.; AUBUCHON, S.R.; WYNNE, K.J. Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers. **Chemistry of Materials** v. 18, n. 6, p. 1498-1504, 2006.
- [76] 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. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p. 1735-1746, 2008.

- [77] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [78] BAGOTSKY, V.S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [79] PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 2, p. 134-145, 2001.
- [80] BRANDALISE, M.; VERJULIO-SILVA, R.W.R.; TUSI, M.M.; CORREA, O.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction, **Ionics (Kiel)**, v. 15, n. 6, p. 743-747, 2005.
- [81] OANA, M.; HOFFMANN, R.; ABRUNA, H.D.; DISALVO, F.J. Adsorption of CO on PtBi₂ and PtBi surfaces. **Surface Science**, v. 574, n. 1, p. 1-16, 2005.
- [82] LI, W. Facile synthesis of monodisperse Bi₂O₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 174-180, 2006.
- [83] FURUYA, N.; MOTOO, S. The electrochemical behavior of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution: Part I. Order-disorder rearrangement of copper ad-atoms on platinum **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 165-175, 1976.
- [84] UHM, S.; YUN, Y.; TAK, Y.; LEE, J. EQCM analysis of Bi oxidation mechanism on a Pt electrode. **Electrochemistry Communications**. v. 7, n. 12, p. 1375-1379, 2005.
- [85] SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; CALEGARO, M.L.;

- BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1817-1822, 2006.
- [86] SANTOS, M.C.; TEREZO, A.J.; FERNANDES, V.C.; PEREIRA, E.C.; BULHOES, L.O.S. An EQCM investigation of charging RuO₂ thin films prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 2, p. 91-95, 2005.