

Jairo Borges

**Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados do tipo
Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) para aplicação em
células a combustível direta de etanol.**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2008

Trabalho dedicado ao meu Pai José da Mata de Assis e à minha Mãe Maria de Jesus Borges de Assis por acreditarem nos meus sonhos, incentivando-me a não desistir deles, ficando sempre do meu lado, por terem me dado uma excelente educação, tanto para mim quanto para meus irmãos, sendo que a mesma serve de referência para a sociedade e acima de tudo por amarem tanto seus filhos, netos e familiares!

Aos meus irmãos: Valdir, Hélio e Paulo; aos sobrinhos: Henrique e Nayara, à minha namorada Nara; à Vânia, Lary e Nazaré; aos meus amigos; parentes sendo estes dos mais diversos: Tios, primos, dentre outros mais, pelo incentivo, cooperação e apoio dado durante essa jornada, sendo que os mesmos sempre se mostraram presentes em minha vida, até mesmo quando estes estiveram ou estavam distantes de mim fisicamente.

“... O Senhor é meu pastor, nada me faltará.

... Ainda que eu atravesse o vale escuro, nada temerei, pois estais comigo.

... A vossa bondade e misericórdia não de seguir-me por todos os dias de minha vida.”

(Trechos do Salmo 23)

Senhor guia-me sabiamente...!

A mente humana é mais instável do que um elétron excitado...

Jairo Borges

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela amizade, confiança e orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC / USP e ao Grupo de Eletroquímica pelo apoio institucional e pelas facilidades oferecidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos técnicos do Grupo de Eletroquímica: Janete, Jonas e Valdecir.

Ao Ednelson pelos serviços realizados na Oficina Mecânica.

Ao Edson pelos serviços realizados na Oficina de Vidro.

Ao Márcio pelas análises na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI).

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica: [Laboratório Q1: Janildo, Glauco, Márcia, Kênia, Daniel (“Scooby”), Demétrius, Fábio (“Gugu”), Flávio (Koxó), Bruno (“Nauseano”), Eduardo (“Galego”), Janaína Garcia, Camilo, Maristela, Roberto, dentre outros e em especial à Daniela, Luis Gustavo, Jaldyr, Manuel e Luciano (“Tarzan”)], [Laboratório Q10: Flávio, Amanda Garcia, Pietro, dentre outros mais e em especial à Sabrina].

Ao pessoal da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação e da Vigilância que sempre foram cordiais e dispostos a ajudar.

Aos meus amigos deste a graduação na UESPI, os quais convivi na Residência Universitária – “Valdolândia”: José Luis (“Zé”), Flávio (“Baxim”) e Valdemiro (“Magão”).

Aos amigos dos outros laboratórios do IQSC: Murilo, Júnior, Stelamar, Michelle, Raquel, Patrícia, Herbert, Lenilson (“Phob’s”), Hércules (“Kiko”), Adriano (“Morte”), Evânia, Liliane, Alen, dentre outros mais.

Aos amigos que conheci no Piauí: Marcelo Rodrigues Mendes, Marcílio, Brandão, Wilsilene, Dayane, Vitória, Ivan, Sabino, Edvan, Sabrina, Elenice, Silvia, Lucivane, Rafael, Leonardo (“Mensalão”) Kelsen (“Maguim”), Kelson (“Negão”), Dulce, dentre outros mais juntamente com os professores: Nouga, Torres, Marly, Graça, Edileusa, Dário, somado a mais tantos da UESPI.

Aos meus amigos do Maranhão: Osmar, Wildenildo, Fredson, Paulo, Marlom, Frank, “Pimba”, Janicleu, Elson, Raimundo (“Natim”), Robert, Leonardo (*in memorian*), Alan, César, Leila, Raquel, Mendes, Neto (Netão da carreta), Neto (Guanabara) e família, Marlene, Guilherme, Seu Jorge, Dona Eumar, Mauro e família, Seu Sérgio (*in memorian*) juntamente com sua esposa Dona Valdete e seus filhos: Bertoliano, Marcelo e Danielle, além de outros familiares correlacionados aos mesmos, Antônio (Tôim), Jorge Caroline e família, Francidalva, Antônia (“Tôinha”), Maria, Alda (“Mara”), Rosa e família, além do Janilson pela amizade nos mais diversos momentos, Laécio pela amizade e pelas idas aos mais diversos lugares em busca de diversão e entretenimento, dentre outros mais que minha memória não me faz lembrar nesse momento.

Aos parentes que sempre ficaram na torcida e deram força: Tias (Lina, Antônia, Bia, Nadir, Creusa, dentre outras), Tios (Zica, Moisés, José, dentre outros), primos: (Joselito, Edrair, Vagner, Carlos, Batista, Kelvin, dentre outros) e as primas: (Josilene, Jocilene, Joseane, Iradyr, Nadjane, Darlene, Odineuma, Kênia, dentre outras).

A minha família, pelo amor dedicado.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

A Deus pela oportunidade diária de aprendizado que é a dádiva da vida

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos nanoparticulados binários Pt-M₁ (M₁ = Sn ou Re) e ternários Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) suportados em carbono. Estes materiais foram preparados pelo método da redução por álcool e foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura associada a EDX. Os eletrodos foram montados utilizando-se a técnica de camada ultrafina.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a adição dos diferentes metais à platina aumentou a atividade catalítica tanto dos eletrodos binários quanto dos ternários. Os testes realizados na célula unitária mostraram que a presença de Sn nos catalisadores binário e de Sn e Re nos catalisadores ternários aumentou significativamente o desempenho da célula quando comparada ao ânodo de Pt pura suportada em carbono, preparado pela metodologia da redução do álcool ou ao comercial da E-TEK.

O catalisador Pt₇₀Sn₁₀Re₂₀/C foi o que apresentou a melhor densidade de corrente assim como a melhor densidade de potência com um valor máximo alcançado de aproximadamente 40 mW cm⁻² durante a operação da célula a combustível a 90 °C.

ABSTRACT

In this work was investigated the electrooxidation of ethanol on nanostructured binary Pt-M₁ (M₁ = Sn or Re) and ternary Pt-M₁-M₂ (M₁ and M₂ = Re and Sn) electrodes supported on carbon. These materials were prepared by the alcohol reduction method and were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy associated to EDX. The ultra-thin layer technology was used to assemble the electrode.

The electrochemical results showed that the addition of different metals to platinum increased the catalytic activity of the binary and ternary electrodes. Tests conducted in unitary fuel cell showed that the presence of Sn in the binary catalysts and Sn and Re in the ternary catalysts increased significantly the performance of the cell when compared to pure Pt anode supported on carbon, prepared by the alcohol methodology or the commercial E-TEK.

The catalyst Pt₇₀Sn₁₀Re₂₀/C presented the best current density as well the better power density with a maximum value of ca. 40 mW cm⁻² reached during the operation of the fuel cell at 90 °C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto.	5
Figura 2	Fotografia real da célula utilizada para as medidas de FTIRS <i>in situ</i> .	14
Figura 3	Desenho esquemático dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DEFC.	15
Figura 4	Difratogramas de Raios-X obtidos dos catalisadores nanoparticulados preparados pelo método de redução por álcool em um intervalo 2θ de 10° até 80° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.	28
Figura 5	Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelos catalisadores PtRe/C, PtSn/C e PtSnRe/C. Velocidade de varredura = 100 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH .	32
Figura 6	Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num intervalo de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH .	34
Figura 7	Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C, contendo diferentes composições atômicas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num potencial entre 50 e 800 mV vs. ERH .	36
Figura 8	Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num intervalo de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH .	37

Figura 9	Cronoamperometria a 500 mV <i>vs</i> ERH para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L ⁻¹ .	39
Figura 10	Cronoamperometria em 500 mV <i>vs</i> ERH para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L ⁻¹ .	40
Figura 11	Cronoamperometria em 500 mV <i>vs</i> ERH para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L ⁻¹ .	41
Figura 12	Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos entre 100 e 800 mV <i>vs</i> ERH das espécies resultantes da oxidação de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 mol L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ sobre os diferentes catalisadores.	44
Figura 13	Intensidade das bandas de ácido acético (—) e CO_2 (—) em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros FTIR <i>in situ</i> da Figura 12.	46
Figura 14	Curvas de voltagem <i>vs</i> densidade de corrente da célula unitária operada com os diversos catalisadores no ânodo e no cátodo contendo o catalisador comercial Pt/C E-TEK, ambos com carga metálica de 20 % com 1 mg de platina/cm ² . Solução de etanol 1 mol L ⁻¹ num fluxo de 2 mL min ⁻¹ no ânodo e no cátodo pressão de 3 atm de oxigênio. Temperatura de operação 90 °C.	48
Figura 15	Curvas de densidade de potência da célula <i>vs</i> densidade de corrente obtidas para os diferentes catalisadores no ânodo e tendo no cátodo o catalisador comercial Pt/C E-TEK, ambos com carga metálica de 20 % com 1 mg de platina/cm ² . Solução de etanol a 1 mol L ⁻¹ num fluxo de 2 mL min ⁻¹ no ânodo e no cátodo pressão de 3 atm de oxigênio. Curvas de potência obtidas a 90 °C.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de células a combustível bem como eletrólito utilizado.	3
Tabela 2	Lista contendo o nome dos reagentes utilizados bem como sua procedência e grau de pureza.	12
Tabela 3	Composição atômica dos catalisadores nanoparticulados.	26
Tabela 4	Dados referentes ao parâmetro de rede bem como ao tamanho médio de cristalito dos catalisadores nanoparticulados.	30
Tabela 5	Valores das áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos compostos pelos diferentes catalisadores.	33
Tabela 6	Atribuição das bandas das espécies intermediárias e produtos da reação de eletrooxidação de etanol detectadas por FTIR	43

LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FTIR	Fourier Transform Infrared Reflectance
MEA	Membrane Electrode Assembled
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
CAPÍTULO I	1
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Aspectos gerais	1
1.2 – Etanol	4
1.3 – Célula a combustível de etanol direto	4
1.4 – Catalisadores	7
1.5 – Objetivos	11
CAPÍTULO II	12
2 – PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1 – Materiais	12
2.1.1 – Reagentes e soluções	12
2.1.2 – Eletrodos	13
2.1.3 – Célula eletroquímica	13
2.1.4 – Célula espectroeletroquímica	13
2.1.5 – Célula unitária	14

2.2 – Métodos	15
2.2.1 – Preparação dos catalisadores	15
2.2.1.1 – Tratamento do suporte de carbono	16
2.2.1.2 – Método de redução por álcool	16
2.2.2 – Caracterização física dos catalisadores	17
2.2.2.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	18
2.2.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)	19
2.2.3 – Experimentos eletroquímicos	21
2.2.3.1 – Voltametria cíclica	21
2.2.3.2 – Cronoamperometria	22
2.2.4. – Medidas espectroeletróquímicas	23
2.2.5 – Medidas na célula unitária	23
2.2.5.1 – Preparação dos eletrodos para a célula	24
2.2.5.2 – Montagem e operação da célula	24
CAPÍTULO III	26
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
3.1 – Caracterização física dos catalisadores	26
3.1.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	26
3.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)	28
3.2 – Experimentos eletroquímicos	31
3.2.1 – Comportamento voltamétrico dos catalisadores	31
em eletrólito suporte	
3.2.2 – Comportamento dos catalisadores frente à	33
eletrooxidação de etanol	

3.2.3 – Comportamento cronoamperometrico dos catalisadores	38
3.3 – Medidas espectroeletroquímicas	42
3.4 – Medidas na célula unitária	47
CAPÍTULO IV	52
4 – CONCLUSÕES	52
CAPÍTULO V	55
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO

1.2 – Aspectos gerais

Após a descoberta do petróleo, o homem saltou para uma nova era: o mundo industrializado, que trouxe como uma das principais conseqüências a poluição. A sociedade moderna está baseada principalmente na queima de combustíveis fósseis com o intuito de gerar energia necessária para a manutenção da sua sofisticada infra-estrutura social. Entretanto, o consumo indiscriminado desses combustíveis trouxe conseqüências como a crescente poluição ambiental e todos os problemas oriundos direta ou indiretamente da degradação do meio ambiente, incluindo inúmeros males a saúde até alterações climáticas, que contribuem para o aquecimento global¹.

Neste contexto, a busca por fontes alternativas não poluentes de energia tornou-se de extrema importância. Uma proposta promissora que pode contribuir nesta linha é o uso de célula a combustível^{2,3}. Estas células produzem eletricidade de uma maneira mais ecológica e eficiente, praticamente sem emissão de qualquer substância tóxica^{2,3}. Porém, o conceito de célula a combustível é bem mais abrangente. O princípio da célula a combustível foi descoberto por Sir William Grove em 1839, sendo que na oportunidade ele observou que no processo inverso da eletrólise da água há uma recombinação dos gases hidrogênio e oxigênio,

Introdução

resultando assim numa produção de corrente elétrica pelo sistema⁴. A célula a combustível pode encontrar aplicações tecnológicas, como por exemplo, na geração de eletricidade em áreas remotas, tração de veículos automotivos ou como fonte de energia para equipamentos portáteis^{2, 3}. Trata-se de um sistema eletroquímico que converte energia química proveniente de um combustível em energia elétrica^{2, 3}. A conversão de energia por meio dessas células ocorre de forma direta e por esse motivo oferece a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo de energia, quando comparada com os sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta⁵. Além disso, quando comparadas a outras fontes geradoras de energia tais como os motores de explosão, a célula a combustível apresenta outras vantagens tais como: baixos níveis de emissão de poluentes; alta eficiência na obtenção de energia nas condições operacionais típicas de ambos os sistemas e ainda o fato de poderem ser operadas a baixas temperaturas³.

Uma célula a combustível é composta de dois eletrodos porosos separados entre si por um eletrólito. No eletrodo negativo, ânodo, ocorre a oxidação do combustível e a formação de prótons que são transportados através do eletrólito até atingir o eletrodo positivo, cátodo, onde acontece a reação de redução do oxigênio do ar, com a conseqüente formação de água. Para completar o sistema, elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) circulam pelo circuito externo, os quais são capazes de realizar trabalho elétrico⁵.

Há vários tipos de classificações de células a combustível baseados em diferentes critérios: combustível utilizado, temperatura de funcionamento, eletrólitos, sistemas diretos ou indiretos, sistemas primários e regeneradores, e assim por diante. Entretanto, atualmente as células a combustível são classificadas pelos seus tipos de eletrólitos utilizados^{2, 3, 5}. Estão listados na Tabela 1 os principais tipos de células a combustíveis.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível bem como eletrólito utilizado.

Tipo de célula	Eletrólito
Alcalina (Alkaline Fuel Cell – AFC)	KOH (OH)
Membrana (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC)	Polímero: Nafion [®] (H ₃ O ⁺)
Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)
Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC)	Carbonatos de (Li, K, Na) (CO ₃ ²⁻)
Óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)

As células do tipo PEMFC vêm despertando interesses práticos por operar em baixas temperaturas (50 – 90 °C) e por utilizar uma membrana polimérica de intercâmbio de prótons como eletrólito (sólido), o que simplifica o seu emprego^{3, 6}. Atualmente as PEMFCs de melhor desempenho são aquelas que utilizam hidrogênio como combustível^{5, 7}. Este gás pode ser fornecido à célula tanto diretamente como indiretamente pela reforma de substâncias líquidas, contudo, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura envolvendo assim um alto custo no que diz respeito aos equipamentos utilizados para sua reforma. Neste caso, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis⁸⁻¹⁰. Por essa razão, o uso de combustíveis líquidos, especificamente pequenas moléculas orgânicas – álcoois de baixo peso molecular – têm sido alvo de investigação como uma conveniente alternativa para substituição do hidrogênio em células a combustível¹¹.

1.2 – Etanol

Os estudos da eletrooxidação de álcoois têm mostrado aplicação promissora destes como combustíveis alternativos em células a combustível¹¹. Dentre os álcoois de baixo peso molecular, uma das espécies que se destacam é o etanol tendo em vista que o mesmo pode ser produzido pela fermentação de diversos produtos agrícolas (cana de açúcar, beterraba, milho, uva, etc.), e sua energia específica da ordem de (8 kWh/kg) é comparável a da gasolina com (10 – 11 kWh/kg)¹²⁻¹⁷. Ademais, é pouco tóxico e, no Brasil, apresenta alta disponibilidade no mercado nacional e está desde longa data presente na rede de distribuição de combustíveis. Por ser uma fonte de energia renovável, apresenta uma reduzida taxa líquida de emissão de CO₂, uma vez que o dióxido de carbono produzido no ciclo total do combustível é reutilizado para o crescimento das plantas¹²⁻¹⁴.

O etanol pode sofrer decomposição catalítica completa sobre platina, liberando até doze elétrons^{12-14, 18}. Isto mostra a sua grande potencialidade para aplicações em sistemas tecnológicos, tais como numa PEMFC que utiliza etanol como combustível, ou seja, as células a combustível de etanol direto - Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC).

1.3 – Célula a combustível de etanol direto

As células a combustível de etanol direto estão sendo intensamente investigadas para que possam ser viabilizadas e aplicadas na prática. A diferença principal na operação da célula a combustível de etanol direto em relação às que utilizam hidrogênio como combustível apenas se dá pela forma na qual o combustível é injetado na parte do ânodo da célula^{12-14, 16-18}. Numa PEMFC que opera com etanol, o combustível é injetado na forma líquida (por exemplo: solução de Etanol 1 mol L⁻¹), já na PEMFC que opera com hidrogênio, injeta-se o combustível na forma gasosa (por exemplo: hidrogênio)¹⁰. A Figura 1 apresenta um esquema do funcionamento de uma DEFC.

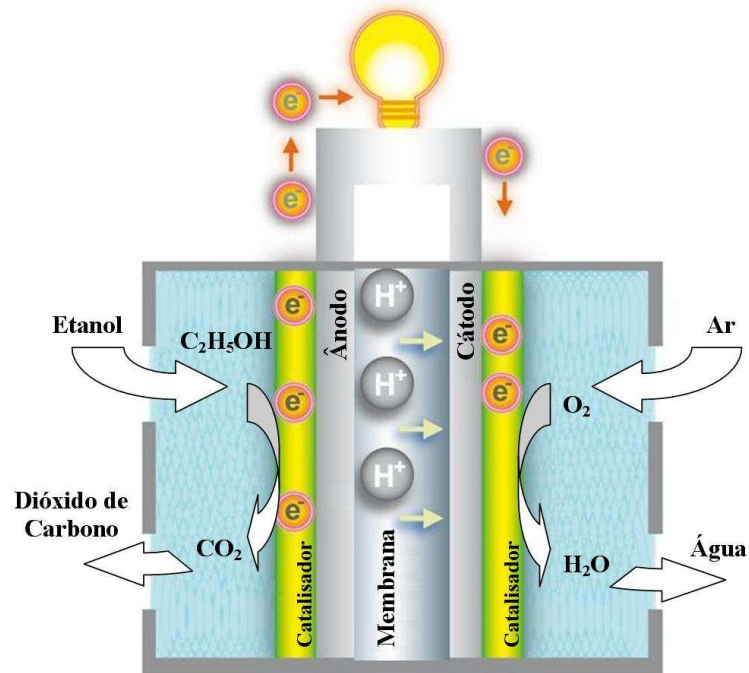
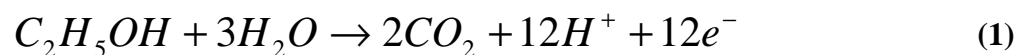


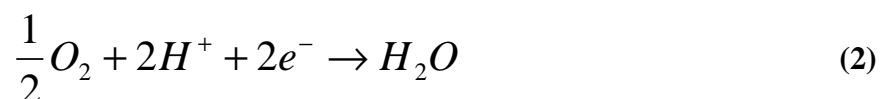
Figura 1 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto.

A oxidação eletroquímica direta do etanol formando dióxido de carbono no compartimento anódico é representada pela equação (1)^{12, 14}.



Tendo um potencial correspondente à reação do ânodo de $E_1^0 = 0,084 \text{ V vs. ERH}$, calculado pelos dados termodinâmicos das energias livres de formação dos reagentes^{12, 14}.

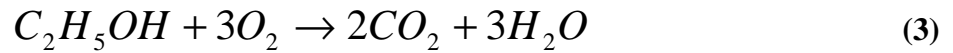
Os prótons que são produzidos migram através da membrana de troca protônica (eletrólito ácido) e alcançam o compartimento catódico, onde ocorre a redução eletroquímica do oxigênio representada pela equação (2)^{12, 14}.



Correspondendo a um potencial da reação do cátodo de $E_2^0 = 1,229 \text{ V vs. ERH}$ ^{12, 14}.

Introdução

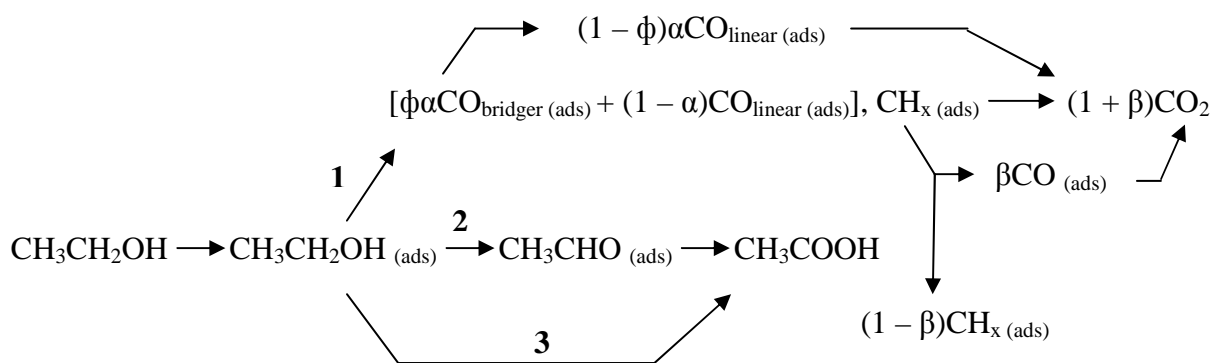
A reação que corresponde à oxidação completa do etanol com oxigênio está representada pela equação (3)^{12, 14}.



Com o $\Delta G^0 = - 1325 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o $\Delta H^0 = - 1367 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a reação global, sendo que a mesma possui ainda uma força eletromotriz associada, $E_r = 1,14 \text{ V}$, a qual é próxima da obtida para uma PEMFC de hidrogênio/oxigênio ($E_r = 1,23 \text{ V}$), adicionalmente, a sua densidade de energia, $We = 8 \text{ kWh/kg}$, também está próxima a do sistema hidrogênio/oxigênio (11 kWh/kg)^{12, 14}.

Em contraste com estes dados termodinâmicos promissores, a cinética de oxidação do álcool é lenta e uma análise dos estudos fundamentais sobre a oxidação do etanol tem mostrado que o processo é altamente complexo e leva a formação de acetaldeído e ácido acético, além do CO_2 ^{11-14, 16, 17, 19-26}.

Um possível mecanismo que ilustra a complexidade do processo oxidativo, foi proposto por Tremiliosi-Filho e colaboradores²⁰, para o sistema $Pt(hkl)/Os$ através de estudos espectroscópicos de infra-vermelho *in situ*, e está resumidamente apresentado no Esquema 1.



Esquema 1 – Esquema reacional proposto por Tremiliosi-Filho e colaboradores²⁰, para o sistema $Pt(hkl)/Os$ através de estudos espectroscópicos de infra-vermelho *in situ*.

A reação de eletrooxidação do etanol não se dá completamente, parando em etapas intermediárias e produzindo principalmente acetaldeído e ácido acético, juntamente com uma quantidade muito pequena de CO₂ na célula. A eficiência da produção de elétrons nesta situação é baixa, entre 2 e 4 elétrons por molécula de etanol oxidada a acetaldeído e ácido acético, respectivamente. Por outro lado, se a oxidação completa do etanol a CO₂ fosse favorecida, seria fornecido ao sistema um total de 12 elétrons¹³.

Somado a isso, as células a combustíveis do tipo PEMFC devem trabalhar a temperaturas inferiores a 100 °C para garantir que a membrana polimérica esteja suficientemente hidratada e não se decomponha. No entanto, a oxidação do etanol, representada idealmente pela equação (1), deve ocorrer em temperaturas mais altas para que o potencial do eletrodo promova a eletrocatalise^{2, 3, 5, 12-16}.

Tendo em vista o exposto acima, no que diz respeito à efetiva eletrooxidação do etanol em células a combustível, é preciso desenvolver catalisadores adequados para ativar as moléculas de água e do álcool levando a formação de CO₂ em baixas temperaturas^{12, 14}.

1.4 – Catalisadores

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores aplicados às células a combustível, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletródicas³.

A principal dificuldade para o emprego do etanol na célula a combustível é a baixa densidade de corrente obtida devido ao bloqueio dos sítios ativos reacionais (processo conhecido como “envenenamento”) promovido pela adsorção sobre platina das espécies intermediárias da reação, ou seja, a mesma não é processada efetivamente como havia sido exposto na equação (1). As espécies que surgem durante o processo eletrooxidativo podem ser o CO, CH_x ou outras, contendo um ou dois átomos de carbonos sendo que estes venenos

Introdução

superficiais precisam de alta disponibilidade de espécies oxigenadas superficiais, como fonte de oxigênio, para se oxidarem a CO_2 ^{11-14, 16, 17, 19-27}.

O monóxido de carbono, CO, é um dos intermediários adsorvidos que mais afeta o desempenho de uma célula a combustível, devido a sua forte adsorção sobre a superfície da platina. A remoção do CO adsorvido se dá pela reação superficial deste com espécies oxigenadas (tipo OH_{ads}), formadas pela decomposição da água presente em excesso no meio reacional, produzindo CO_2 e liberando o sítio ativo da platina. A formação das espécies superficiais oxigenadas sobre platina ocorre eficientemente em potenciais da ordem ou acima de 0,7 V^{11-14, 16, 17, 19, 20, 22, 23}.

Resumidamente o principal problema intrínseco é o bloqueio, que a espécie a ser oxidada (álcool) sofre, para atingir os sítios ativos da superfície eletródica, que estão previamente ocupados pelos intermediários reacionais fortemente adsorvidos. Adicionalmente, no caso específico do etanol, há uma necessidade de se atingir altos potenciais anódicos para romper a ligação C – C, promovendo assim, a oxidação completa do álcool a CO_2 ^{11-14, 16-20, 22-24}.

Sob este ponto de vista, as pesquisas vêm buscando desenvolver eletrocatalisadores mais efetivos, tolerantes ao CO e a outros adsorbatos, isto é materiais que possam formar espécies oxigenadas e que eficientemente promovem a oxidação completa do etanol em potenciais tão baixos quanto possíveis^{11-14, 17, 21, 24, 25}. Estes catalisadores são ligas compostas principalmente por platina adicionada de modificadores metálicos como Ru^{11-14, 17, 21, 22, 24-27}, Sn^{12, 13, 16, 17}, Re¹⁶, Os^{19, 20}, etc. Em geral, estes modificadores apresentam a capacidade de adsorver espécies oxigenadas (OH, O ou H_2O) com maior facilidade que a platina, sendo assim, quando eles se encontram adicionados à platina melhoram o efeito catalítico do eletrodo durante a eletrooxidação do álcool através da transferência do oxigênio das espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície, para uma molécula orgânica adsorvida sobre um

Introdução

sítio vizinho de platina, em potenciais mais baixos que aqueles atingidos para a platina não modificada. A maior facilidade de adsorção das espécies oxigenadas sobre os modificadores do que sobre a platina, é o principal atrativo para seu uso.

Entretanto, esta propriedade não é única, as melhores ligas para a oxidação de etanol devem combinar uma alta formação de espécies oxigenadas adsorvidas sobre sua superfície, em baixos potenciais, com a habilidade de romper a ligação entre o metal e as espécies oxigenadas.

Os mecanismos pelos quais o segundo metal atua vêm sendo discutido na literatura e estes são de dois tipos: (i) o mecanismo bifuncional^{11-14, 19, 20, 22, 26, 27} e, (ii) o efeito eletrônico^{13, 14, 16, 17, 19-22}. De maneira geral, no mecanismo bifuncional, o metal modificador da platina tem a finalidade de formar espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a platina, favorecendo a oxidação dos contaminantes superficiais, enquanto que no efeito eletrônico, o segundo metal, ao mudar a estrutura eletrônica da platina, enfraquece a ligação Pt-CO_{ads}, fazendo com que o contaminante se oxide mais facilmente. Possivelmente, ambos os mecanismos ocorrem, mas provavelmente um poderá predominar sobre o outro de acordo com as características específicas do segundo átomo metálico nas ligas.

Por outro lado, os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustíveis que trabalham a baixas temperaturas exigem a utilização de eletrocatalisadores baseados em metais nobres o que eleva seu custo operacional. O alto custo da platina e o comprometimento das reservas limitam sua utilização, contudo, o cenário veio a mudar com a utilização de carvão ativo, ativado com platina como eletrocatalisador. Seguindo a idéia de Raistrick²⁸, Wilson pôde mostrar, no início dos anos 90, que se podia utilizar, mais eficientemente, a superfície da platina sobre carvão ativo como eletrocatalisador²⁹. Os catalisadores utilizados em células a combustível de etanol direto atualmente estão sendo empregados na forma de nanopartículas metálicas ancoradas (suportadas) em partículas de carbono de alta área

Introdução

superficial^{11-14, 16, 17, 23, 30}. As propriedades das nanopartículas são diferenciadas tendo em vista que o tamanho das mesmas está abaixo do tamanho chamado de crítico, sendo que a partir deste é que se manifestam todas as propriedades dos materiais da maneira pela qual as conhecemos³¹.

A literatura apresenta diferentes métodos de síntese de catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono através da preparação por colóides^{13, 17}, impregnação¹⁶, complexos³⁰, sol-gel³², microemulsões^{33, 34}, irradiação de microondas³⁵, redução por álcool³⁶, redução por ácido³⁷, etc. Neste trabalho foi adotado o método da redução por álcool na síntese dos catalisadores nanoparticulados por considerar que é o mais adequado e econômico para emprego em grande escala.

Há a necessidade de muitas pesquisas para esclarecer aspectos fundamentais e tecnológicos sobre os catalisadores nanoparticulados. Faz-se necessário o esclarecimento sobre aspectos relacionados ao efeito do tamanho das nanopartículas, homogeneidade da distribuição no suporte, presenças de óxidos, grau de formação de ligas, método de preparação do catalisador, entre outros no que diz respeito à eletrocatalise.

Neste sentido, a proposta deste trabalho foi estudar primeiramente o processo de eletrooxidação de etanol utilizando-se a técnica de eletrodo de camada ultrafina³⁸. As composições dos catalisadores foram preparadas pelo método da redução por álcool³⁶. Por este método de preparação foi possível obter materiais adequados para os testes de desempenho em condições operacionais de funcionamento da DEFC.

1.5 – Objetivos

O presente trabalho tem o intuito de:

- Estudar a influência de diferentes metais modificadores da platina nanoestruturada na eletrooxidação de etanol.
- Preparar catalisadores binários Pt-M₁ (M₁ = Sn ou Re) e ternários Pt-M₁-M₂ (M₁ e M₂ = Sn e Re) suportados em carbono pelo método da redução por álcool;
- Realizar a caracterização dos catalisadores preparados através de técnicas físicas e eletroquímicas;
- Observar o comportamento dos catalisadores frente à eletrooxidação de etanol em condições eletroquímica laboratorial empregando-se uma semi-célula, com o intuito de definir os melhores catalisadores dispersos desenvolvidos, para que estes possam ser testados em condições de operação de uma célula a combustível unitária.

CAPÍTULO II**2 – PARTE EXPERIMENTAL****2.1 – Materiais****2.1.1 – Reagentes e soluções**

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Lista contendo o nome dos reagentes utilizados bem como sua procedência e grau de pureza.

Nome	Procedência	Pureza
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	Alfa Aesar	18,14% em solução
Potássio hexaclororeenate	Alfa Aesar	100%
Cloreto estanhoso dihidratado	J.T.Baker	98-100%
Metanol	J.T.Baker	100%
Etanol	Qhemis	99,3%
Isopropanol	Qhemis	99,5%
Ácido sulfúrico	Qhemis	95-98%
Nafion [®]	Sigma-Aldrich	5 % em álcoois alifáticos
SB-12 [®]	Sigma-Aldrich	98%
Carbono (Vulcan [®] XC-72R)	Cabot	
N ₂	White Martins	4.6
O ₂	White Martins	2.8

A solução de ácido sulfúrico, utilizada como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas na semi-célula, foi preparada em uma concentração de 0,5 mol L⁻¹.

Parte experimental

A solução de etanol a ser utilizada tanto nos testes na semi-célula quanto na célula unitária, foi preparada em uma concentração de 1 mol L^{-1} .

Todas as soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q da Milipore[®] (sistema de água ultrapura).

2.1.2 – Eletrodos

Os eletrodos utilizados para realizar as medidas na célula eletroquímica foram os seguintes: Como eletrodo de referência foi utilizado um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte, para contra-eletrodo foi utilizado uma folha de platina platinizada com 2 cm^2 e para os eletrodos de trabalho foram compostos pelos catalisadores dispersos em carbono na forma de camada ultra-fina ($1\text{-}2 \mu\text{m}$) sobreposta num disco de carbono vítreo (diâmetro = $10,3 \text{ mm}$) embutido em teflon e polido com alumina até granulação $0,05 \mu\text{m}$.

2.1.3 – Célula eletroquímica

A semi-célula eletroquímica, a qual foi utilizada para as medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, contém dois compartimentos: um para o contra-eletrodo e eletrodo de trabalho e outro para o eletrodo de referência interligado por um capilar de Luggin.

2.1.4 – Célula espectroeletroquímica

O experimento espectroscópico de FTIR (Fourier Transform Infrared Reflectance) *in situ* foi realizado numa célula com um compartimento com quatro entradas: uma para o contra-eletrodo, uma para o eletrodo de referência, uma para o eletrodo de trabalho e uma para entrada de gases. A base da célula continha uma janela prismática de CaF_2 sobre a qual o

eletrodo de trabalho ficava apoiado. A célula utilizada para as medidas de FTIRS *in situ* tem sua fotografia real mostrada na Figura 2.

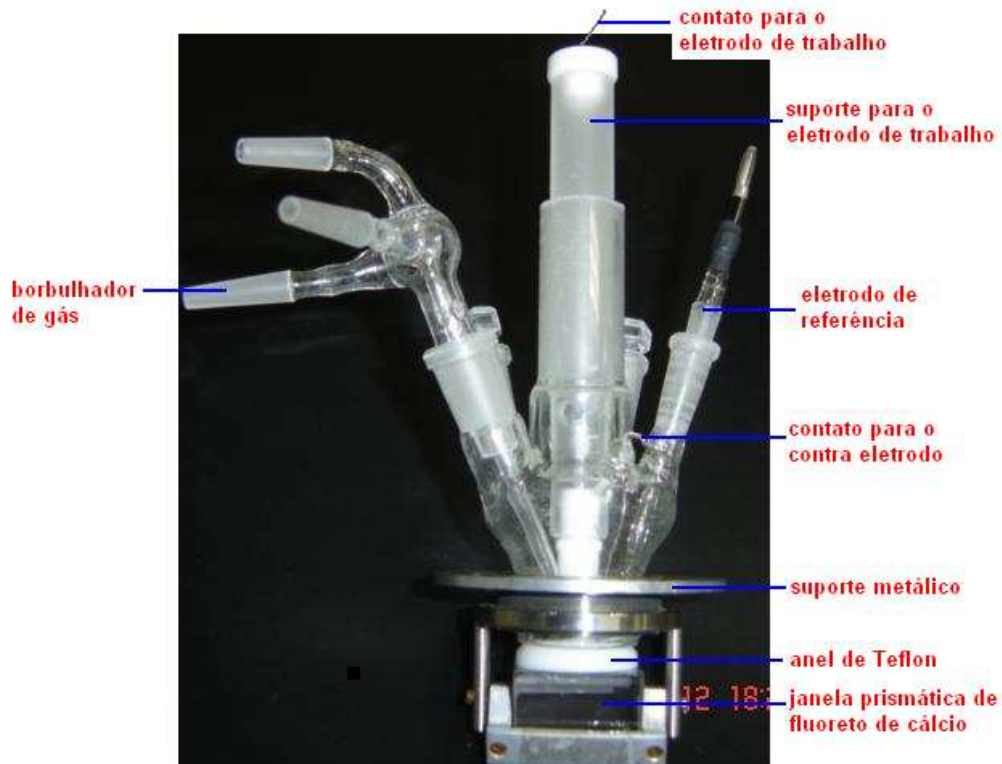


Figura 2 – Fotografia real da célula utilizada para as medidas de FTIRS *in situ*³⁹.

2.1.5 – Célula unitária

A célula unitária, onde foram realizados os testes de DEFC, é constituída de um conjunto: eletrodo do ânodo, membrana de Nafion[®] 117 e eletrodo do cátodo. Este conjunto é denominado MEA (Membrane Electrode Assembled), juntamente com os espaçadores, o conjunto fica localizado entre duas placas de grafite que distribui o combustível (etanol) no ânodo e oxigênio no cátodo. Todo esse conjunto está localizado entre duas placas de alumínio que servem como coletores de corrente na célula. A membrana de Nafion[®] funciona como eletrólito na célula a combustível. A Figura 3 apresenta um desenho esquemático da célula unitária em conjunto com seus constituintes.

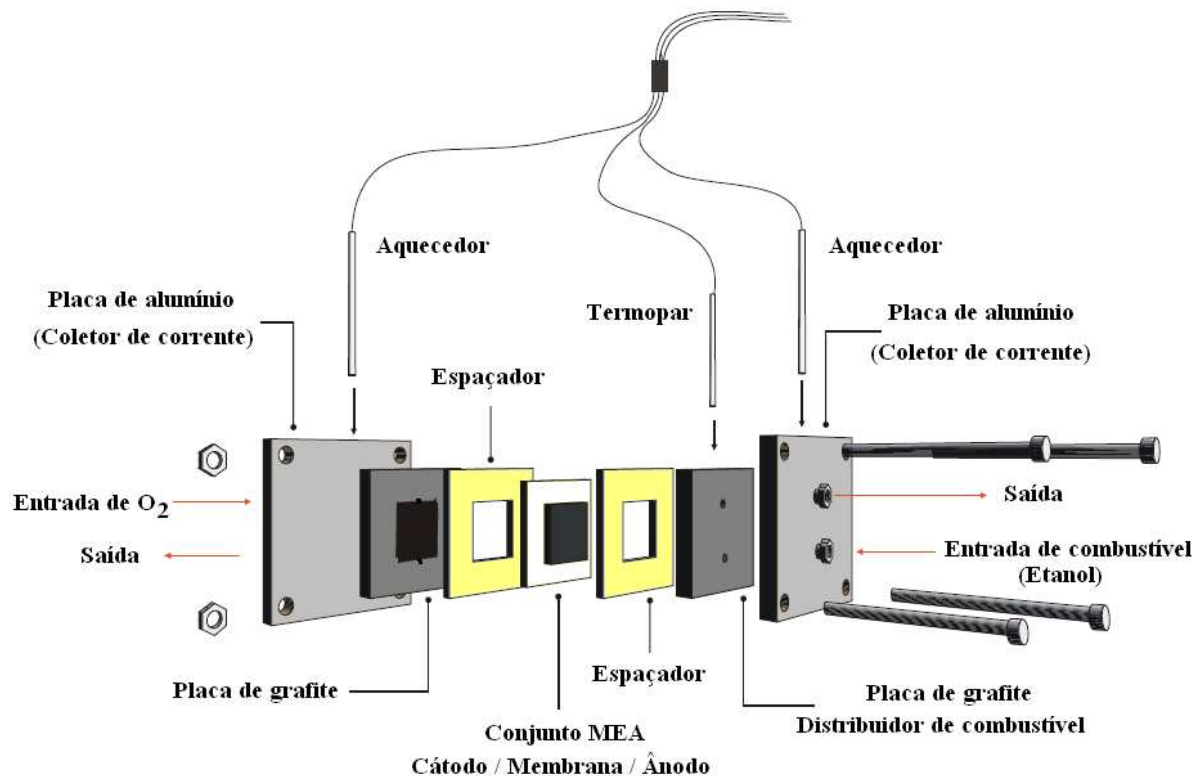


Figura 3 – Desenho esquemático dos componentes da célula unitária utilizada para as medidas de DEFC⁴⁰.

2.2 – Métodos

2.2.1 – Preparação dos catalisadores

Os processos nos quais envolvem a preparação dos catalisadores nanoparticulados requererem alguns cuidados no que diz respeito ao suporte de carbono. Adicionalmente, no método de redução por álcool utilizado para preparar os eletrocatalisadores nanoparticulados foi utilizado o etanol e não metanol, tendo em vista que na literatura o mais utilizado é o metanol e a troca do mesmo por etanol é de grande importância já que este é menos tóxico quando comparado ao metanol, é mais barato que os poliálcoois, como por exemplo, o etileno glicol e por considerarmos ser o mais adequado e econômico método de síntese para ser empregado em grande escala.

2.2.1.1 – Tratamento do suporte de carbono

O carbono (Vulcan[®] XC-72R) a ser utilizado na preparação dos catalisadores possui da ordem de $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial⁴¹. Este servirá como suporte para as nanopartículas metálicas, contudo, o mesmo possui várias impurezas que são grupos alifáticos como CH, CH₂, CH₃, que influenciam de forma negativa no processo de eletrocatalise⁴². Ao ser efetuado um tratamento térmico no suporte de carbono remove-se essas impurezas e conseqüentemente o catalisador apresenta um melhor desempenho eletrocatalítico.

Sendo assim, o tratamento foi realizado utilizando-se um forno tubular MAITEC com rampa de aquecimento programável através de controladores FLYEVER modelo FE30. O carbono foi colocado em cadinho de porcelana e introduzido em um tubo de quartzo sendo que este ficou sob um fluxo constante de argônio e a temperatura foi elevada até 850 °C permanecendo por um tempo de 5 horas. Após o tempo de tratamento, bem como o tempo de espera para resfriamento, o carbono foi então retirado do sistema e acondicionado para posteriormente ser utilizado na síntese dos catalisadores.

2.2.1.2 – Método de redução por álcool

Para a produção das nanopartículas metálicas de Pt-Sn, Pt-Re e Pt-Sn-Re, onde estas são ligas metálicas binárias ou ternárias ancoradas (suportadas) em carbono, foi utilizado o método de redução por álcool em refluxo³⁶. Neste método, foi preparada uma suspensão de carbono (Vulcan[®] XC-72R) em uma solução de etanol-água (1:3) e a esta se adicionou uma gota de uma solução do surfactante SB-12[®] a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ assim como as quantidades dos íons precursores de Platina, de Estanho e de Rênio, levando-se em conta a estequiometria para a síntese do catalisador binário ou ternário e a carga (em massa) desejada de metais em carbono para o catalisador.

Parte experimental

A suspensão, assim formada, foi então refluxada por duas horas em banho-maria a uma temperatura de 94 °C, sendo que a mesma ficou sob constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. Findado o processo de refluxo, após o resfriamento da suspensão, realizou-se o processo de filtragem da mesma a vácuo e na oportunidade efetuou-se o processo de lavagem com uma solução de acetona-água (1:3) e posteriormente somente com água, sendo que nesse processo de lavagem com a solução acetona-água há a remoção do surfactante SB-12[®]. O material foi levado para uma estufa a uma temperatura de 85 °C por duas horas para ser seco e após esse tempo o mesmo foi macerado e alocado em um recipiente para posterior utilização.

Foram preparadas nanopartículas metálicas de diferentes composições: binárias e ternárias, com diferentes proporções em massa dos metais, mantendo-se uma relação de 20 % de carga metálica em relação ao carbono. As composições com as diferentes proporções em massa dos metais foram as seguintes:

Catalisadores binários:

✓ Pt₉₀Sn₁₀/C, Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₇₀Sn₃₀/C

✓ Pt₉₀Re₁₀/C, Pt₈₀Re₂₀/C e Pt₇₀Re₃₀/C

Catalisadores ternários:

✓ Pt₉₀Sn₅Re₅/C, Pt₈₀Sn₁₀Re₂₀/C, Pt₇₀Sn₁₀Re₂₀/C, Pt₇₀Sn₁₅Re₁₅/C e Pt₇₀Sn₂₀Re₁₀/C

2.2.2 – Caracterização física dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Difração de Raios X (DRX) com o intuito de obter informações a respeito da composição dos mesmos, grau de formação de liga, tamanho médio de cristalito e parâmetros de rede.

2.2.2.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectrometria de energia dispersiva de Raios-X é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais⁴³. As análises por EDX forneceram informações sobre a composição química e distribuição elementar nos materiais nanoparticulados.

O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de Raios-X dos diferentes constituintes da amostra de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa rápida dos principais constituintes da amostra e permite também, a análise semiquantitativa ao se utilizar um padrão de referência para corrigir os sinais de Raios-X provenientes da amostra. Os elétrons de um determinado átomo possuem energias específicas e distintas para cada tipo específico de elemento. No ponto de incidência do feixe de elétrons primário sobre a amostra há a emissão de elétrons secundários característicos de cada elemento químico que está presente naquele local e através destes é possível identificar a composição do material que está sendo observado. O espectro de emissão característico do material estudado depende da natureza dos elementos presentes e dos níveis eletrônicos associado a estes.

O uso em conjunto do EDX com o MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é de grande importância na caracterização do material estudado, pois enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite imediata identificação da composição do material que está sendo observado. O equipamento permite o mapeamento da distribuição de elementos pela amostra, gerando mapas composicionais de elementos desejados⁴³.

Com essa técnica associada às técnicas de microscopia eletrônica, identificou-se a proporção dos diferentes metais constituintes e sua composição relativa para os catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono.

Os espectros de EDX foram obtidos através da análise realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, modelo QX 2000, Oxford, acoplado a um Microscópio

Eletrônico (LEO-440), utilizando-se um feixe de elétrons de 20 keV e uma distância da ordem de 25 mm do canhão até a amostra.

2.2.2.2 – Difração de Raios X (DRX)

O uso da difração de Raios-X é fundamental para o estudo de estruturas cristalinas⁴⁴. Esta técnica consiste em incidir um feixe de Raios-X sobre a amostra a ser analisada que interage com os elétrons dos átomos do conjunto de planos cristalinos. A difração é constituída pelo processo de interferência construtiva dos feixes refletidos pelos planos cristalinos subseqüentes, causado pela incidência do feixe de Raios-X em direção ao material com estrutura atômica periodicamente arranjada. A interferência construtiva ocorre apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg⁴⁵.

Para que a lei de Bragg seja satisfeita, a diferença de caminho ótico entre dois feixes distintos deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estarão em fase, ou dito de outra forma, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra e assim o feixe de Raios-X será observado.

A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, bem como das propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria⁴⁶.

Os dados fornecidos pela técnica de difração de Raios-X foram utilizados para a identificação das fases constituintes dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono, para o cálculo do tamanho médio aparente do cristalito e também para o cálculo do parâmetro de rede com um posterior refinamento da célula unitária pelo programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados⁴⁷ que é mais preciso uma vez que neste utiliza-se as posições de todos os picos do difratograma.

Parte experimental

O parâmetro de rede do cristalito foi calculado usando-se a equação – 4 que compreende a parâmetros da lei de Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (4)$$

Onde λ é o comprimento de onda do feixe de Raios-X, d_{hkl} é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada e θ é a posição angular do feixe difratado.

O tamanho de cristalito foi calculado usando-se a equação de Debye-Scherrer⁴⁸, equação – 5:

$$D = \frac{K \left(\lambda \times \frac{180^\circ}{\pi} \right)}{(\sqrt{\beta^2 - S^2}) \cos \theta_\beta} \quad (5)$$

Onde D é o tamanho médio aparente do cristalito, K é o fator forma (0,9 para cristalito esférico), λ é o comprimento de onda da radiação (1.5406 Å), S é o valor da linha instrumental (0.001°), β é a largura do pico de reflexão máxima a meia altura, e θ_β é o ângulo da posição de seu máximo de intensidade.

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos por um difratômetro XRD – RIGAKU modelo RU200B operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) gerado a 50 kV e 100 mA, tendo em vista que as medidas foram conduzidas em um intervalo de 2θ de 10° até 80° com uma velocidade de varredura de 2°/min.

2.2.3 – Experimentos eletroquímicos

O comportamento eletroquímico dos catalisadores frente à eletrooxidação do etanol e o efeito catalítico em virtude da influência dos diferentes metais modificadores da platina nanoestruturada foram investigados por voltametria cíclica e cronoamperometria.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 30 interfaciado a um computador. Antes de cada experimento eletroquímico a solução e a atmosfera da célula foram purgadas por 20 minutos com N₂ sendo que durante o experimento a atmosfera da célula foi mantida inerte pela passagem de N₂ acima da solução. Para as medidas eletroquímicas dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono, os eletrodos foram preparados seguindo-se a seguinte metodologia.

Num recipiente preparou-se uma suspensão composta de 1 mg de catalisador e 1 mL de isopropanol. A suspensão foi colocada sob agitação em ultra-som por 10 minutos. Adicionou-se uma alíquota da suspensão sobre a superfície do disco de carbono vítreo afim de que a mesma correspondesse a uma carga por área do eletrodo de 14 µg de Pt por cm². Após a evaporação do álcool contido na alíquota da suspensão, colocou-se 20 µL de Nafion[®] sobre a camada de catalisador formada na superfície do disco de carbono. Depois de seco o eletrodo já preparado contendo o catalisador juntamente com o Nafion[®] foi assim utilizado nas medidas eletroquímicas.

2.2.3.1 – Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-solução. É uma técnica dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial (E). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma onde o mesmo fornece picos que estão associados a processos na interface eletrodo-solução.

Parte experimental

A técnica possibilita a identificação dos processos de oxidação/redução e de adsorção/dessorção sendo que a mesma ainda determina se eles acontecem em uma ou várias etapas, ou se correspondem a um processo reversível ou irreversível.

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho foi investigada pela voltametria cíclica adicionando-se ao eletrólito suporte uma quantidade de etanol adequada para atingir a concentração de 1 mol L^{-1} .

Neste trabalho os voltamogramas cíclicos foram obtidos em 20 e 100 mV/s e registrados num potencial entre 50 e 800 mV vs. ERH. O eletrólito suporte utilizado para as medidas nos diferentes eletrodos foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e área eletroquimicamente ativa foi calculada pela integração da região de dessorção de hidrogênio assumindo-se uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a Pt obtida nessas condições⁴⁹.

2.2.3.2 – Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que permiti estabelecer, comparativamente, a atividade eletrocatalítica de diferentes composições de eletrodos a um determinado potencial constante. Na técnica fixa-se um valor de potencial e observa-se o comportamento da corrente em função do tempo.

As medidas foram realizadas logo após a voltametria cíclica, tendo em vista que já havia adicionado-se ao eletrólito suporte a quantidade de etanol adequada para atingir a concentração de 1 mol L^{-1} .

Neste trabalho foram estudados os comportamentos dos eletrodos de trabalho aplicando-se um potencial correspondente a 500 mV vs. ERH, sendo que os valores da corrente em função do tempo foram obtidos num tempo de 1800 s.

2.2.4. – Medidas espectroeletróquímicas

A técnica espectroscópica de FTIR *in situ* foi utilizada para detecção de produtos de reação e na determinação de espécies intermediárias adsorvidas à superfície do eletrodo.

Nos experimentos espectroscópicos *in situ* com os catalisadores nanoparticulados suportados em carbono, os eletrodos foram preparados pelo depósito de 14 µL de uma solução contendo 1 mg de catalisador e 1 mL de isopropanol (1/1 p/v), sobre um disco de ouro.

Essas medidas de FTIR sob catalisadores nanoparticulados foram realizadas em um equipamento Nicolet Nexus 670 com detector MCT. Na base da célula eletroquímica (Vide Figura 2) foi colocada uma janela prismática de CaF₂ com ângulo de 60°. As reflectividades foram registradas após aplicar passos de potenciais de 50 mV, iniciando-se em 50 mV até 800 mV *vs.* ERH, em solução C₂H₅OH 0,5 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Cada espectro foi resultado da somatória de 128 interferogramas. Os espectros foram calculados em $\Delta A = \Delta R/R = (R_{E2} - R_{E1})/R_{E1}$, onde o espectro de referência R_{E1} foi registrado a 50 mV *vs.* ERH.

2.2.5 – Medidas na célula unitária

Os diferentes catalisadores sintetizados foram testados na célula unitária onde nesta os experimentos foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema o potencial da célula não é referente a um eletrodo de referência como no caso dos experimentos eletroquímicos, mas sim em relação ao cátodo da célula. Sendo assim, o potencial da célula (E) resultante é a diferença entre os potenciais do ânodo (U_a) e cátodo (U_c), equação 6.

$$E = U_a - U_c \quad (6)$$

2.2.5.1 – Preparação dos eletrodos para a célula

Os eletrodos utilizados para as medidas na célula unitária do tipo DEFC são compostos por duas camadas: camada difusora e camada catalisadora. A camada difusora dos eletrodos é composta de carbono Vulcan[®] XC-72R e politetrafluoretileno (PTFE), sendo que esta foi preparada pelo método de filtração/rolagem sobre um tecido de carbono⁵⁰. A camada catalisadora é constituída de eletrocatalisadores e Nafion[®]. A preparação desta seguiu a seguinte metodologia. Em um tubo de ensaio foi preparada uma suspensão contendo eletrocatalisadores, Nafion[®] e isopropanol, onde esta ficou sob agitação em ultra-som por 10 minutos. Posteriormente, o tubo foi mantido na capela até a evaporação completa do solvente (isopropanol), tendo em vista que a suspensão foi mexida periodicamente com o bastão de vidro. Após a evaporação do solvente, houve uma redissolução do catalisador mais Nafion[®] com álcool e a mistura foi então pintada sobre a camada difusora. Em seguida a camada, já contendo os eletrocatalisadores em sua superfície, foi secada em estufa a uma temperatura de 80 °C por 60 minutos. A área geométrica de cada eletrodo foi de 4,62 cm².

2.2.5.2 – Montagem e operação da célula

O conjunto MEA foi preparado prensando-se a quente e aplicando-se uma força da ordem de 50 kPa a 125 °C por 2 minutos. A membrana pré-tratada de Nafion[®] 117 foi sanduichada entre o cátodo contendo o catalisador Pt/C E-TEK com carga metálica de 20 % com 1 mg de platina/cm² e o ânodo contendo o catalisador nanoparticulado com carga metálica de 20 % com 1 mg de platina/cm².

A nível de comparação, os eletrodos do cátodo foram todos confeccionados com o mesmo material catalítico – Pt/C E-TEK. Uma vez prensado, o conjunto MEA foi montado na célula a combustível como ilustrado na Figura 3.

Parte experimental

Durante a operação da célula unitária, a mesma foi alimentada com solução de etanol a 1 mol L^{-1} num fluxo de 2 mL min^{-1} no ânodo e no cátodo foi mantido uma pressão de 3 atm de oxigênio. As curvas de potência foram obtidas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO III

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Caracterização física dos catalisadores

3.1.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os resultados das análises por EDX da composição atômica de alguns dos catalisadores nanoparticulados preparados pelo método de redução por álcool estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição atômica dos catalisadores nanoparticulados.

Catalisadores	Composição atômica	
	Nominal (%)	Experimental (%)
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	70:30	49,2 : 50,8
Pt ₇₀ Re ₃₀ /C	70:30	100,0 : 0,0
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Re ₂₀ /C	70:10:20	71,5 : 26,9 : 1,6
Pt ₇₀ Sn ₁₅ Re ₁₅ /C	70:15:15	63,8 : 36,0 : 0,2
Pt ₇₀ Sn ₂₀ Re ₁₀ /C	70:20:10	56,6 : 42,6 : 0,8

A Tabela 3 apresenta apenas os resultados de EDX dos catalisadores que apresentaram os melhores resultados de atividade catalítica frente à oxidação de etanol, obtida dos experimentos eletroquímicos que serão apresentados na seção 3.2.

A composição atômica dos catalisadores foi determinada pela análise de pontos distintos na região da superfície das amostras de cada catalisador sendo que o resultado final é uma média dos valores desses pontos. Observou-se que esses valores não diferem de um ponto ao outro, indicando que as amostras podem vir a possuir uma distribuição homogênea dos elementos.

Os valores médios das composições atômicas determinados experimentalmente por EDX mostraram-se distantes dos valores das composições nominais como pode ser verificado na Tabela 3. Isto se deve a diversos problemas: (a) pode ser um indicativo de que o método de síntese não foi efetivo e deve sofrer aprimoramentos a fim de que os resultados das composições possam vir a ser mais significativos, ou seja, mais próximo das composições nominais e (b) o EDX é uma técnica semi-quantitativa e o erro se intensifica quando se emprega amostras na forma de pó. Contudo, vale ressaltar o fato de que as análises de EDX avaliam a composição do *bulk* da amostra e que esta não é necessariamente a mesma da superfície onde ocorrem as reações a serem estudadas.

Sistematicamente, as amostras contendo rênio apresentaram valores deste elemento muito abaixo da composição nominal, dentro da faixa de erro experimental do equipamento. Isto indica que o equipamento não foi capaz de quantificar este elemento e desencadeou valores errôneos para os outros elementos. De qualquer forma, as composições determinadas por esta técnica estão muito dispares dos valores nominais e estudos detalhados necessitam ser realizados para esclarecer a razão do problema.

Somado à discussão anterior, para o caso específico do catalisador Pt₇₀Re₃₀/C, apesar da quantidade de rênio aparecer com valor nulo na Tabela 3, há claros indícios nos experimentos eletroquímicos utilizados para estudar o efeito da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de trabalho, os quais serão apresentados na seção 3.2, que a inserção de Re para modificar a platina no catalisador apresenta desempenho superior quando comparado ao

eletrodo de trabalho composto pelo catalisador contendo apenas platina pura suportada em carbono (Pt Síntese/C) que foi preparada pelo mesmo método. Isto é uma amostra de que o rênio está presente na composição do catalisador e este exerce um papel significativo no desempenho do mesmo.

3.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)

O resultado da análise de DRX dos catalisadores nanoparticulados preparados pelo método de redução por álcool está apresentado na Figura 4.

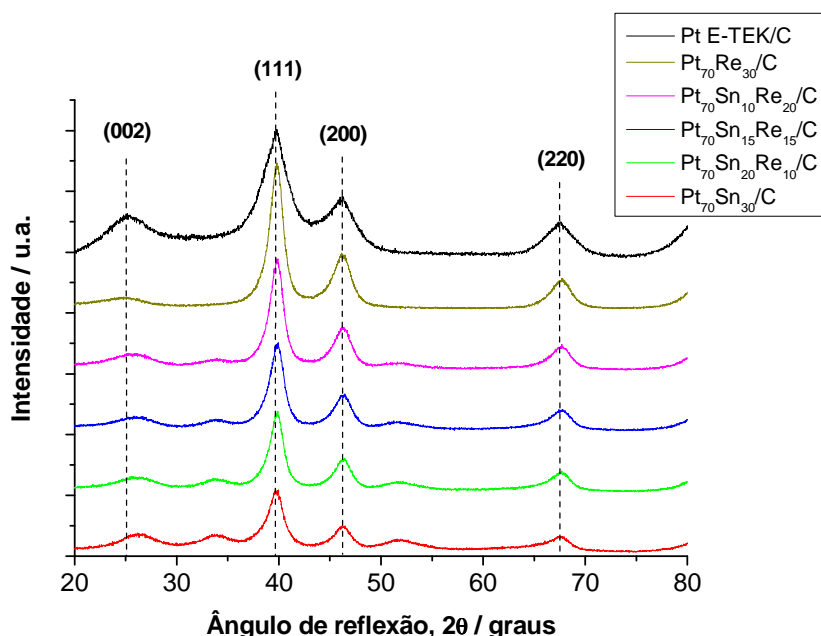


Figura 4 – Difratogramas de Raios-X obtidos dos catalisadores nanoparticulados preparados pelo método de redução por álcool em um intervalo 2θ de 10° até 80° com uma velocidade de varredura de 2 °/min.

O pico de difração observado na Figura 4 em aproximadamente 25° em todos os difratogramas, embora menos intenso para algum dos catalisadores, corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono⁵¹⁻⁵³. Os picos de difração em aproximadamente 39°,

46° e 68° são atribuídos aos planos (111), (200) e (220) da platina, os quais representam o perfil típico da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc)⁵¹⁻⁵³. São observados pequenos deslocamentos nos planos (111), (200), e (220) da Pt, que pode ser produto da substituição de átomos de Pt na estrutura cristalina por Sn e/ou Re ou pela formação de novas fases ou mesmo pela presença de átomos no interstícios dos planos cristalinos. A Figura 4 apresenta ainda, para os catalisadores de Pt₇₀Sn₃₀/C e PtSnRe/C nas diferentes composições, picos de difração observados a aproximadamente 34° e a 52° atribuídos aos planos (101) e (211) que fazem referências à presença de fases de óxidos de estanho (SnO₂)^{52, 53}. Uma possível fase de SnO₂ presente nestes eletrocatalisadores pode ser identificada como sendo uma fase cassiterita tendo em vista que a mesma apresenta picos característicos de difração em $2\theta = 26,63^\circ; 33,92^\circ; 37,98^\circ; 51,82^\circ; 54,80^\circ; 61,93^\circ; 64,77^\circ$ e $65,99^\circ$, os quais correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente⁵⁴. No caso específico para o catalisador Pt₇₀Re₃₀/C, a Figura 3 não apresenta picos característicos que façam referências à presença de algum tipo de fases de óxidos de rênio presente neste eletrocatalisador.

O tamanho médio das partículas dos catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono foi determinado por DRX empregando a equação de Debye-Scherrer⁴⁸ assumindo-se que as partículas são de forma esféricas. Neste caso, o pico (220) da estrutura fcc da platina foi escolhido para os cálculos e fez-se um ajuste Lorentzian para eliminação dos sinais correspondentes a ruídos apresentados pelos difratogramas. A partir dos picos de difração foram calculados também os parâmetros de rede pelo refinamento da célula unitária pelo programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados⁴⁷. Os valores do tamanho médio das partículas e do parâmetro de rede estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados referentes ao parâmetro de rede bem como ao tamanho médio de cristalito dos catalisadores nanoparticulados.

Catalisadores	Parâmetro de rede / nm	Tamanho médio de cristalito / nm
Pt E-TEK	0,392050	3,0805
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	0,392889	4,5594
Pt ₇₀ Re ₃₀ /C	0,391041	4,2001
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Re ₂₀ /C	0,391170	4,4489
Pt ₇₀ Sn ₁₅ Re ₁₅ /C	0,390631	4,2074
Pt ₇₀ Sn ₂₀ Re ₁₀ /C	0,391032	4,4925

Comparando-se os valores calculados do parâmetro de rede dos catalisadores nanoparticulados observa-se que estes são muito próximos uns com os outros. Já a comparação feita para os valores referentes ao tamanho médio das partículas, verifica-se que o tamanho médio de cristalito dos catalisadores é maior, na ordem de 1,1196 a 1,4789 unidades nanométricas em relação ao catalisador comercial Pt E-TEK.

Durante a produção das nanopartículas metálicas de Pt-Sn, Pt-Re e Pt-Sn-Re, na suspensão assim formada há uma região interfásica: sólido-líquido, onde o sólido é o carbono e o líquido é a solução de etanol-água com os íons precursores da Platina, Estanho e/ou Rênio no meio reacional. A presença do tensoativo, agente estabilizante ou surfactante (SB12) provoca uma diminuição do trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície no carbono facilitando assim a impregnação dos metais no mesmo⁵⁵. O mecanismo de estabilização do surfactante SB12 está possivelmente relacionado ao efeito eletrostático com a extremidade hidrofóbica do surfactante orientada para a superfície da partícula e a parte carregada hidrofílica que aponta para a solução⁵⁶.

Sendo assim, poder-se-ia aumentar a quantidade do agente estabilizante afim de que o mesmo pudesse vir a formar partículas com tamanhos menores podendo acarretar conseqüentemente num material com maiores áreas eletroquimicamente ativas e os mesmos apresentassem um comportamento ainda melhor frente à eletrooxidação de etanol. Contudo,

fixou-se uma quantidade de apenas uma gota da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante SB-12[®] para os fins de síntese com o intuito de se estudar a eficiência do método e se constatado tal é de grande valia testes futuros, variando-se, por exemplo, esse parâmetro – quantidade de surfactante – para se tentar conseguir sintetizar não apenas esses tipos de ligas mas também outras composições com áreas maiores.

3.2 – Experimentos eletroquímicos

3.2.1 – Comportamento voltamétrico dos catalisadores em eletrólito suporte

A voltametria cíclica foi utilizada para estudar o efeito da atividade electrocatalítica dos eletrodos de trabalho compostos pelos catalisadores frente à electrooxidação de etanol, para elucidar as propriedades superficiais dos materiais constituintes dos eletrodos assim como para determinar a área electroquimicamente ativa.

As intensidades de corrente de todas as medidas electroquímicas foram normalizadas pela área electroquimicamente ativa que foi calculada pela integração da região de desorção de hidrogênio e o perfil voltamétrico dos diferentes eletrodos foi analisado em eletrólito suporte, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e comparados aos eletrodos com catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Síntese/C) que foi preparada pelo mesmo método de síntese.

A Figura 5 mostra os perfis voltamétricos dos eletrodos compostos pelos catalisadores PtRe/C, PtSn/C e PtSnRe/C, com suas respectivas composições atômicas, que apresentaram melhores resultados frente à electrooxidação de etanol a qual será exposto na próxima seção.

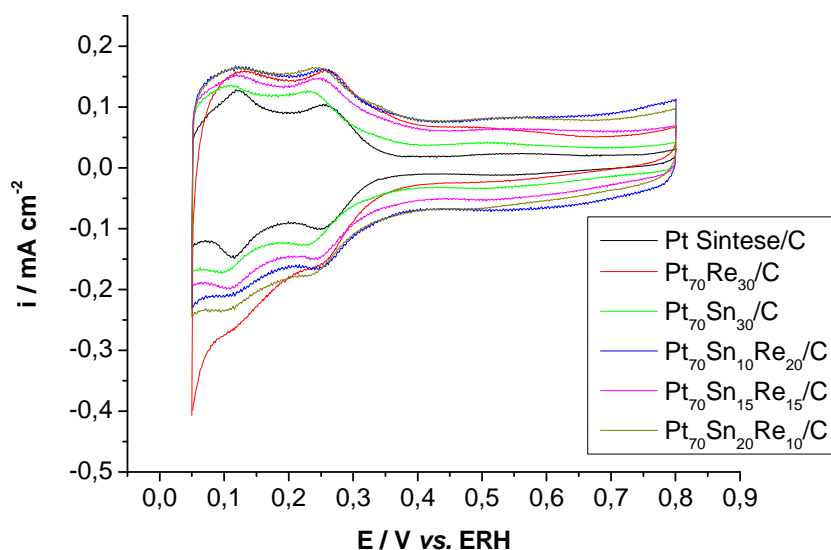


Figura 5 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos compostos pelos catalisadores PtRe/C, PtSn/C e PtSnRe/C. Velocidade de varredura = 100 mV/s registrados numa faixa de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH.

Observa-se na Figura 5 que os voltamogramas dos eletrodos compostos pelos catalisadores binários e ternários apresentam picos na região de adsorção/dessorção de H, embora não tão bem definidos quando comparados ao da Pt pura suportada, e que as correntes da dupla camada elétrica estão alargadas tendo em vista que este é um comportamento característico para catalisadores suportados em carbono. Entretanto, é sabido que Sn e Re formam óxidos nesta região.

Através dos voltamogramas dos eletrodos foi possível determinar a área eletroquimicamente ativa, sendo que esta foi calculada pela integração da região de dessorção de hidrogênio assumindo-se uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a Pt obtida nessas condições⁴⁸. Os valores das áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos compostos pelos diferentes catalisadores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores das áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos compostos pelos diferentes catalisadores.

Catalisadores	Área efetiva / cm²
Pt Sintese/C	7,7
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	4,9
Pt ₈₀ Sn ₂₀ /C	4,4
Pt ₉₀ Sn ₁₀ /C	4,1
Pt ₇₀ Re ₃₀ /C	3,1
Pt ₈₀ Re ₂₀ /C	5,9
Pt ₉₀ Re ₁₀ /C	7,7
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Re ₂₀ /C	6,2
Pt ₇₀ Sn ₁₅ Re ₁₅ /C	4,3
Pt ₇₀ Sn ₂₀ Re ₁₀ /C	5,8
Pt ₈₀ Sn ₁₀ Re ₁₀ /C	3,7
Pt ₉₀ Sn ₅ Re ₅ /C	3,8

Observa-se que os valores referentes às áreas eletroquimicamente ativas são bastante divergentes quando comparados uns com os outros. O eletrodo composto apenas pelo catalisador platina pura suportada em carbono (Pt Sintese/C) foi o que apresentou maior área ativa, já o eletrodo composto por Pt₇₀Re₃₀/C foi o que apresentou menor área ativa em relação aos demais eletrodos.

3.2.2 – Comportamento dos catalisadores frente à eletrooxidação de etanol

A atividade eletrocatalítica com relação ao comportamento dos eletrodos de trabalho, contendo diferentes composições atômicas dos catalisadores tanto binárias quanto ternárias, frente à eletrooxidação de etanol foi analisada por voltametria adicionando-se ao eletrólito suporte uma quantidade de etanol adequada para atingir a concentração de 1 mol L⁻¹.

A Figura 6 apresenta a varredura anódica na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C de diferentes composições atômicas.

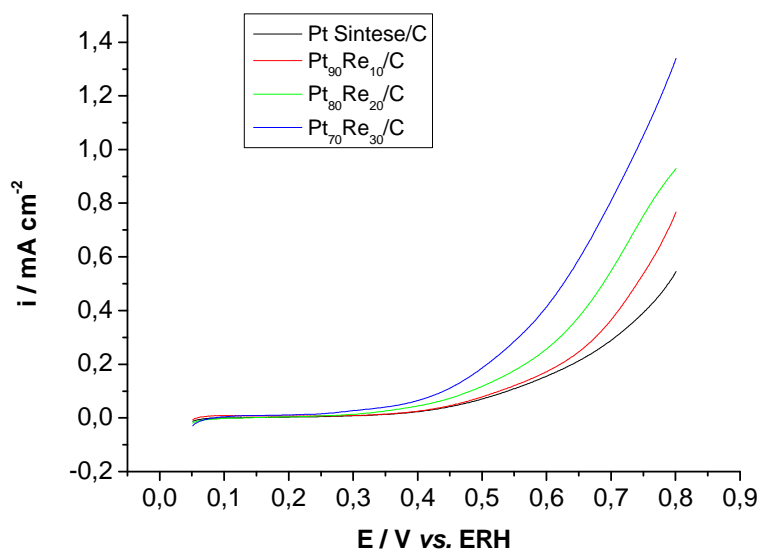


Figura 6 – Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num intervalo de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH .

Observa-se na Figura 6, que em todas as composições de eletrodos compostas pelos diferentes catalisadores, que as densidades de correntes mostraram-se equivalentes até por volta de 250 mV vs. ERH . Acima deste potencial a platina pura suportada demonstra densidades de corrente menos intensas em relação às diferentes composições de PtRe/C.

Com relação ao metal modificador da platina, no caso o rênio, a influência deste metal modificador sobre a platina se dá de forma a melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 6. Com o aumento da proporção em massa de rênio em relação à platina nas composições binárias PtRe/C dos catalisadores, observa-se que o potencial de oxidação do etanol desloca-se para valores menores assim como há um aumento nas densidades de correntes, ambos ocasionados pela presença desse modificador da platina, acarretando assim um melhor desempenho dos

catalisadores em relação ao catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Síntese/C) que foi preparada pelo mesmo método.

Fazendo-se referência ao resultado observado na Figura 4, especificamente para o catalisador Pt₇₀Re₃₀/C que não apresentou picos característicos da presença de algum tipo de fases de óxidos de rênio, é importante ressaltar que a inserção gradativa de rênio no catalisador pode ter formado liga metálica com a platina acarretando assim uma possível modificação em sua estrutura eletrônica o que melhora conseqüentemente o desempenho do catalisador.

Os dados expostos pela Figura 6 entram em confronto com o dado apresentado pela Tabela 3 onde nesta observa-se o resultado de EDX para diferentes composições atômicas dos catalisadores nanoparticulados. Para o caso específico do catalisador Pt₇₀Re₃₀/C, apesar do dado apresentado na Tabela 3 se mostrar bastante divergente, quando o valor médio da composição atômica determinado experimentalmente é comparado com o da composição nominal, entrando assim em contradição com os dados apresentados pela Figura 6.

O resultado observado na Figura 5 ratifica o que foi exposto no quinto parágrafo do item 3.1.1, onde neste fez referência ao fato de que as análises de EDX avaliam a composição do *bulk* da amostra e que esta não é necessariamente a mesma da superfície onde ocorrem as reações a serem estudadas.

A Figura 7 apresenta a varredura anódica na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C de diferentes composições atômicas.

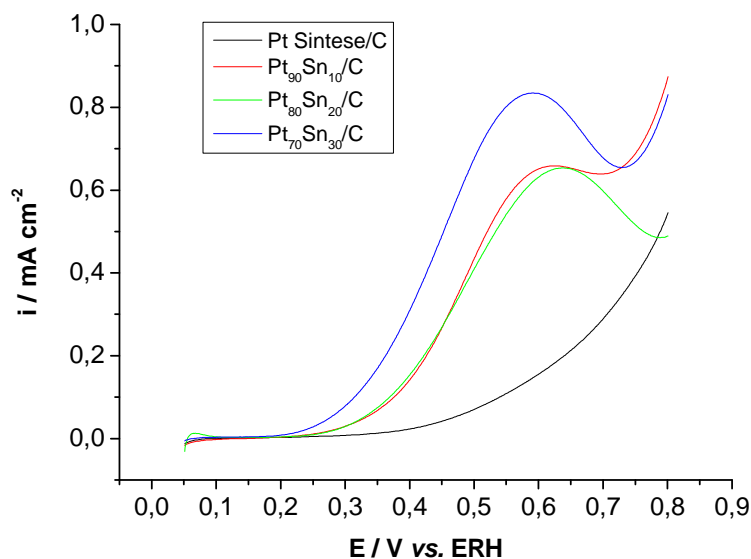


Figura 7 – Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C, contendo diferentes composições atômicas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} . Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num potencial entre 50 e 800 mV vs. ERH .

Observa-se na Figura 7, que em todas as composições de eletrodos compostas pelos diferentes catalisadores, que as densidades de correntes mostraram-se equivalentes até por volta de 200 mV vs. ERH . Acima deste potencial a platina pura suportada demonstra densidades de corrente menos intensas em relação às diferentes composições de PtSn/C.

Com relação ao metal modificador da platina, no caso o estanho, a influência deste metal modificador sobre a platina se dá de forma a melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 7. Com o aumento da proporção em massa de estanho em relação à platina nas composições binárias PtSn/C dos catalisadores, observa-se que o potencial de oxidação do etanol desloca-se para valores menores – embora não proporcional como observado para os catalisadores PtRe/C – assim como há aumento nas densidades de correntes, ambos ocasionados pela presença desse modificador da platina, acarretando assim um melhor desempenho dos catalisadores em

relação ao catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Sintese/C) que foi preparada pelo mesmo método. Para o caso dos catalisadores Pt₈₀Sn₂₀/C e Pt₉₀Sn₁₀/C, observa-se que os mesmos apresentam um perfil similar durante a medida diferindo apenas em alguns pontos durante a varredura anódica.

A Figura 8 apresenta a varredura anódica na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C de diferentes composições atômicas.

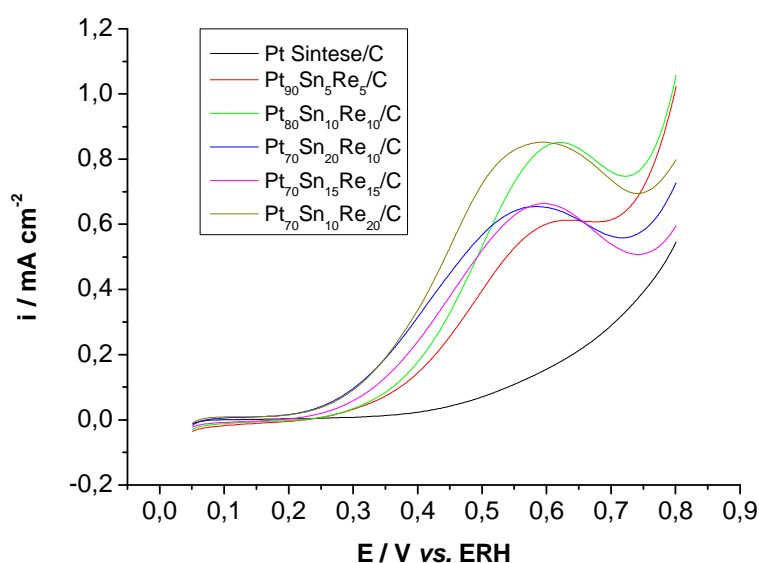


Figura 8 – Varredura anódica para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + C₂H₅OH 1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura = 20 mV/s registrados num intervalo de potenciais entre 50 e 800 mV vs. ERH.

Observa-se na Figura 8, que em todas as composições de eletrodos compostas pelos diferentes catalisadores, que as densidades de correntes mostraram-se um tanto quanto equivalentes até por volta de 200 mV vs. ERH. Acima deste potencial a platina pura suportada demonstra densidades de corrente menos intensas em relação às diferentes composições de PtSnRe/C.

Com relação aos metais modificadores da platina, a influência do estanho e rênio, sobre a platina se dá de forma conjunta para melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 8. Uma análise dos resultados apresentados na Figura 8 mostra que até um potencial de 500 mV *vs.* ERH o catalisador Pt₇₀Sn₁₀Re₂₀/C apresenta as maiores correntes e os menores potenciais de oxidação de etanol, na seqüência aparece o catalisador Pt₇₀Sn₂₀Re₁₀/C com correntes pouco inferiores, seguido do catalisador Pt₇₀Sn₁₅Re₁₅/C. Quando o teor de platina aumenta e conseqüentemente o teor combinado de Sn e Re diminuem, a atividade dos catalisadores diminui. Assim, os catalisadores ternários com teor de platina de 70 % apresentaram os melhores resultados em baixos sobrepotenciais, enquanto que, aumentando a carga de platina para 80 % e 90 % a eficiência dos catalisadores diminui. De qualquer forma, todos os catalisadores ternários apresentaram um desempenho melhor, frente à oxidação de etanol, em relação à platina pura suportada em carbono (Pt Síntese/C) que foi preparada pelo mesmo método.

3.2.3 – Comportamento cronoamperométrico dos catalisadores

A cronoamperometria foi utilizada para estudar o efeito da atividade eletrocatalítica com relação ao comportamento dos eletrodos de trabalho, contendo diferentes composições atômicas de metais, tanto binárias quanto ternárias, frente à eletrooxidação de etanol a um determinado potencial constante.

As medidas foram realizadas logo após a voltametria cíclica, tendo em vista que já havia se adicionado ao eletrólito suporte a quantidade de etanol adequada para atingir a concentração de 1 mol L⁻¹, aplicando-se um potencial correspondente a 500 mV *vs.* ERH, sendo que os valores da corrente em função do tempo foram obtidos até 1800 s.

A Figura 9 apresenta as análises cronoamperométricas na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C de diferentes composições atômicas.

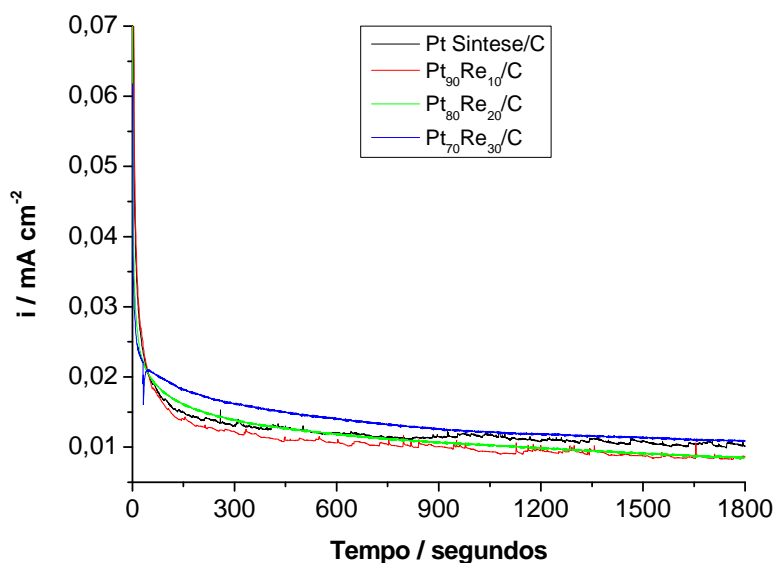


Figura 9 – Cronoamperometria a 500 mV vs ERH para os catalisadores nanoparticulados PtRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 mol L^{-1} .

Observa-se na Figura 9 que as correntes de oxidação de etanol, em todos os catalisadores testados, caem rapidamente e apresentam certa similaridade até os 100 s iniciais. Durante toda a faixa de tempo de execução da medida observam-se até mesmo inversões de respostas de correntes, mas depois de decorridos 600 segundos as respostas mostram-se relativamente estáveis com certa definição de quais os catalisadores que se mostram mais ativos ao longo o tempo. O catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Sintese/C) se sobressai em relação a algumas composições que são elas: $\text{Pt}_{90}\text{Re}_{10}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{80}\text{Re}_{20}/\text{C}$, sendo que apenas a composição do catalisador $\text{Pt}_{70}\text{Re}_{30}/\text{C}$ apresentou melhor desempenho em relação à platina pura suportada.

Com relação ao metal modificador da platina, a influência do rênio sobre a platina se dá de forma a melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 6. Contudo, a Figura 9 mostra que com o aumento da

proporção em massa de rênio em relação à platina nas composições binárias PtRe/C dos catalisadores, o desempenho destes não foram tão significativos ao longo do tempo como observado nos experimentos voltamétricos. No caso específico do catalisador Pt₇₀Re₃₀/C, ao final da medida, este apresentou correntes de oxidação de etanol ligeiramente superior aos demais.

A Figura 10 apresenta as respostas cronoamperométricas na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C de diferentes composições atômicas.

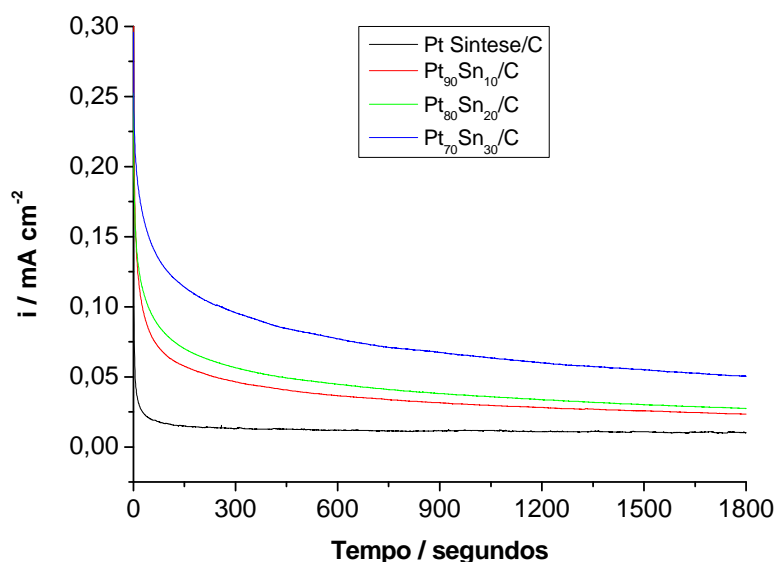


Figura 10 – Cronoamperometria em 500 mV vs ERH para os catalisadores nanoparticulados PtSn/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + C₂H₅OH 1 mol L⁻¹.

Observa-se na Figura 10 que as correntes de oxidação de etanol, em todos os catalisadores testados, caem ao longo do tempo, mas não com tanta intensidade como observado especificamente para o catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Sintese/C). Durante toda a faixa de tempo de execução da medida observam-se respostas de correntes cada vez mais elevadas na medida em que há um aumento da proporção

em massa de estanho em relação à platina nas composições binárias PtSn/C dos catalisadores. Observa-se ainda que as composições binárias mostrando-se mais ativas ao longo do tempo em relação ao catalisador composto apenas por platina pura suportada.

Com relação ao metal modificador da platina, no caso o estanho, a influência deste metal modificador sobre a platina se dá de forma a melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 7. Assim, na Figura 10 pode ser observado que, com o aumento da proporção em massa de estanho em relação à platina nas composições binárias PtSn/C dos catalisadores, o desempenho deste foram melhorando cada vez mais. No caso específico do catalisador Pt₇₀Sn₃₀/C, ao final da medida, este apresentou correntes de oxidação de etanol superior comparado aos demais.

A Figura 11 apresenta as curvas cronoamperométricas na presença de etanol para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C de diferentes composições atômicas.

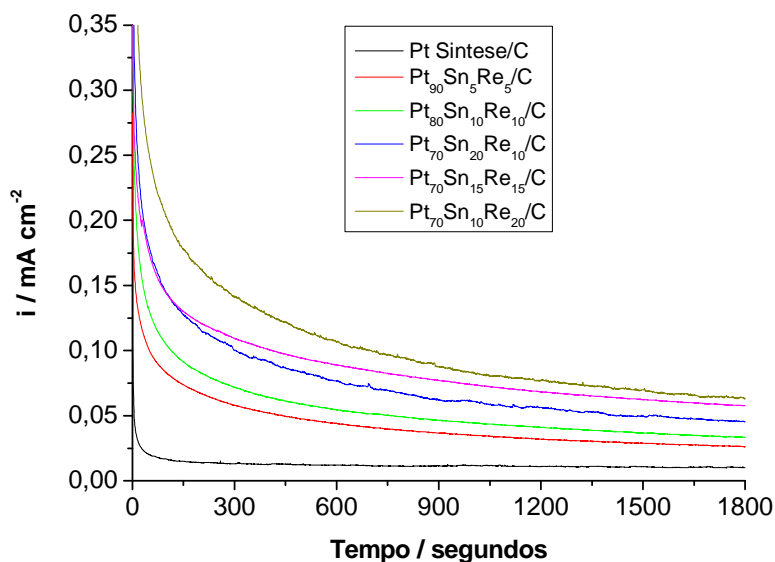


Figura 11 – Cronoamperometria em 500 mV vs ERH para os catalisadores nanoparticulados PtSnRe/C, contendo diferentes composições atômicas, em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + C₂H₅OH 1 mol L⁻¹.

Observa-se na Figura 11, assim como na Figura 10 para os catalisadores PtSn/C, que as correntes de oxidação de etanol, em todos os catalisadores testados, caem ao longo do tempo, mas não com tanta intensidade assim como observado especificamente para o catalisador composto apenas por platina pura suportada em carbono (Pt Sintese/C). Durante toda a faixa de tempo de execução da medida observam-se respostas de correntes cada vez mais elevadas na medida em que há um aumento da proporção em massa de estanho e rênio em relação à platina nas composições ternárias PtSnRe/C dos catalisadores. Observa-se ainda que as composições ternárias mostrando-se mais ativas ao longo do tempo em relação ao catalisador composto apenas por platina pura suportada.

Com relação aos metais modificadores da platina, no caso do estanho e rênio, a influência destes metais sobre a platina se dá de forma conjunta para melhorar o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol assim como pode ser observado na Figura 8. Assim, na Figura 11 pode ser observado que, com o aumento da proporção em massa de estanho e rênio em relação à platina nas composições ternárias PtSnRe/C dos catalisadores, o desempenho destes melhorou cada vez mais. No caso específico do catalisador PtSnRe/C – nas permutações referentes às composições contendo 70% e platina – estes foram os que apresentaram os maiores valores de correntes de oxidação de etanol comparado-os aos demais.

3.3 – Medidas espectroeletróquímicas

Os intermediários e produtos da reação de oxidação de etanol, que se formam em função do potencial sobre as superfícies eletródicas nas diferentes composições de eletrodos, foram monitorados por FTIR. Na Tabela 6 estão organizadas as bandas dos espectros de FTIR atribuídas às espécies intermediárias e produtos da reação.

Tabela 6 – Atribuição das bandas das espécies intermediárias e produtos da reação de eletrooxidação de etanol detectadas por FTIR^{17, 20, 24, 25}.

Número de Onda / cm^{-1}	Banda IV	Atribuição
1050	ν (C-O)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
1110	ν (SO_4^{2-})	SO_4^{2-} (ads)
1200-1500	δ (C-H)	CH_3COOH ; CH_3CHO
1380-1420	δ (C-H)	CH_3 ; C_2H_5
1720	ν (C=O)	CH_3COOH ; CH_3CHO
2050	ν (C-O)	CO_L
2345	ν (O-C-O)	CO_2
2600	ν (C-H)	CH_3COOH
2850	ν (C-H)	CH_2
2950	ν (C-H)	CH_3

ν = deformação axial; δ = deformação angular

No decorrer das medidas de FTIR os produtos e intermediários provenientes da reação ficam retidos na camada fina de solução formada entre o eletrodo e a janela ocorrendo uma difusão insignificante destes para a solução das vizinhanças, podendo assim ser identificados.

A Figura 12 mostra as séries de espectros FTIR *in situ* de 100 a 800 mV vs ERH obtidos para as diferentes composições de eletrodos tendo em vista que a refletividade (espectro) de referência usada para o cálculo de $\Delta R/R$ foi obtida para o espectro coletado a 50 mV vs ERH.

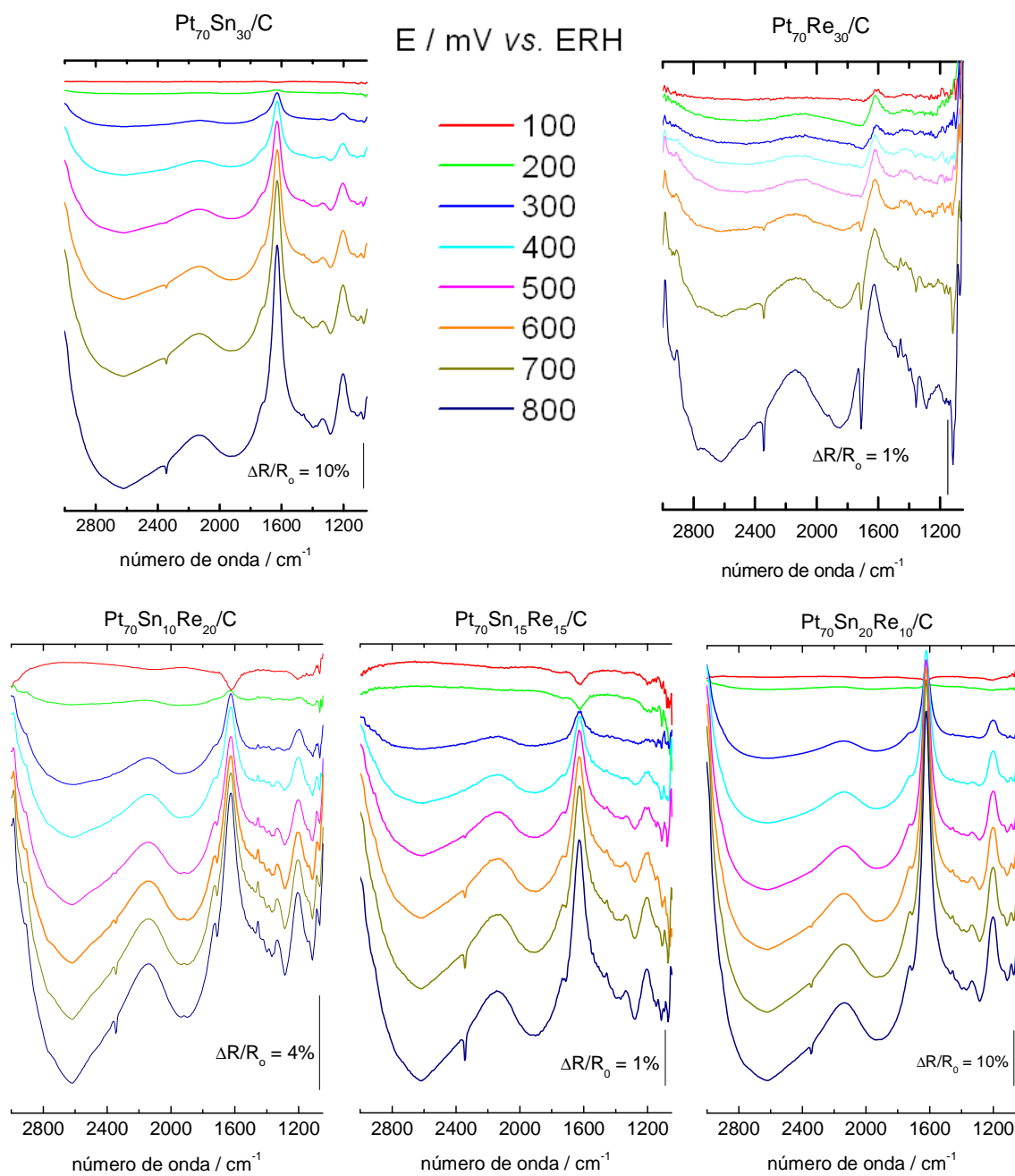


Figura 12 – Espectros FTIR *in situ* obtidos entre 100 e 800 mV vs ERH das espécies resultantes da oxidação de C₂H₅OH 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sobre os diferentes catalisadores.

As principais bandas espectrais observadas na Figura 12, para as diferentes composições de eletrodos, são atribuídas à presença de CO₂ (2345 cm⁻¹), ácido acético (1285 cm⁻¹) e a banda em 1720 cm⁻¹ é atribuída ao grupo carbonila (ν (C=O)) presente tanto no ácido acético como no acetaldeído^{17, 20, 24, 25}.

A presença destas bandas no espectro evidencia que a oxidação do etanol ocorre em diversas etapas consecutivas e paralelas como tem sido relatado na literatura^{17, 20, 24, 25}.

A banda que aparece em 1720 cm⁻¹ é característica da deformação axial de C=O ν (CO) proveniente do -COOH ou -CHO^{17, 20, 24, 25}. Essa banda pode ser atribuída ao ácido acético ou acetaldeído, que de acordo com os espectros da Figura 11 pode iniciar-se em 300 mV vs ERH dependendo da composição do eletrodo. Na região do espectro próximo de 1636 cm⁻¹ aparecem as bandas que correspondem à vibração δ (HOH) da água interfacial¹⁷, esta banda deforma pronunciadamente a banda da carbonila em 1720 cm⁻¹. O ácido acético em meio aquoso pode ser distinguido do acetaldeído pela banda em 1280 cm⁻¹ que corresponde a deformação axial C - O e O - H do -COOH, sendo que quando esta aparece em conjunto com uma banda larga em torno de 2600 cm⁻¹, as mesmas são atribuídas apenas para o caso específico do ácido¹⁷.

Uma banda localizada entre 1385 e 1410 cm⁻¹ inicia-se em 300 mV vs ERH e aumenta com o potencial, é atribuída a deformação axial de O-C-O ν (OCO) de íons acetato adsorvidos¹⁷.

Na Figura 13 encontram-se a intensidade das bandas como uma função do potencial para o ácido acético (1280 cm⁻¹) e CO₂ (2345 cm⁻¹). Dados calculados a partir dos espectros FTIR *in situ* da Figura 12.

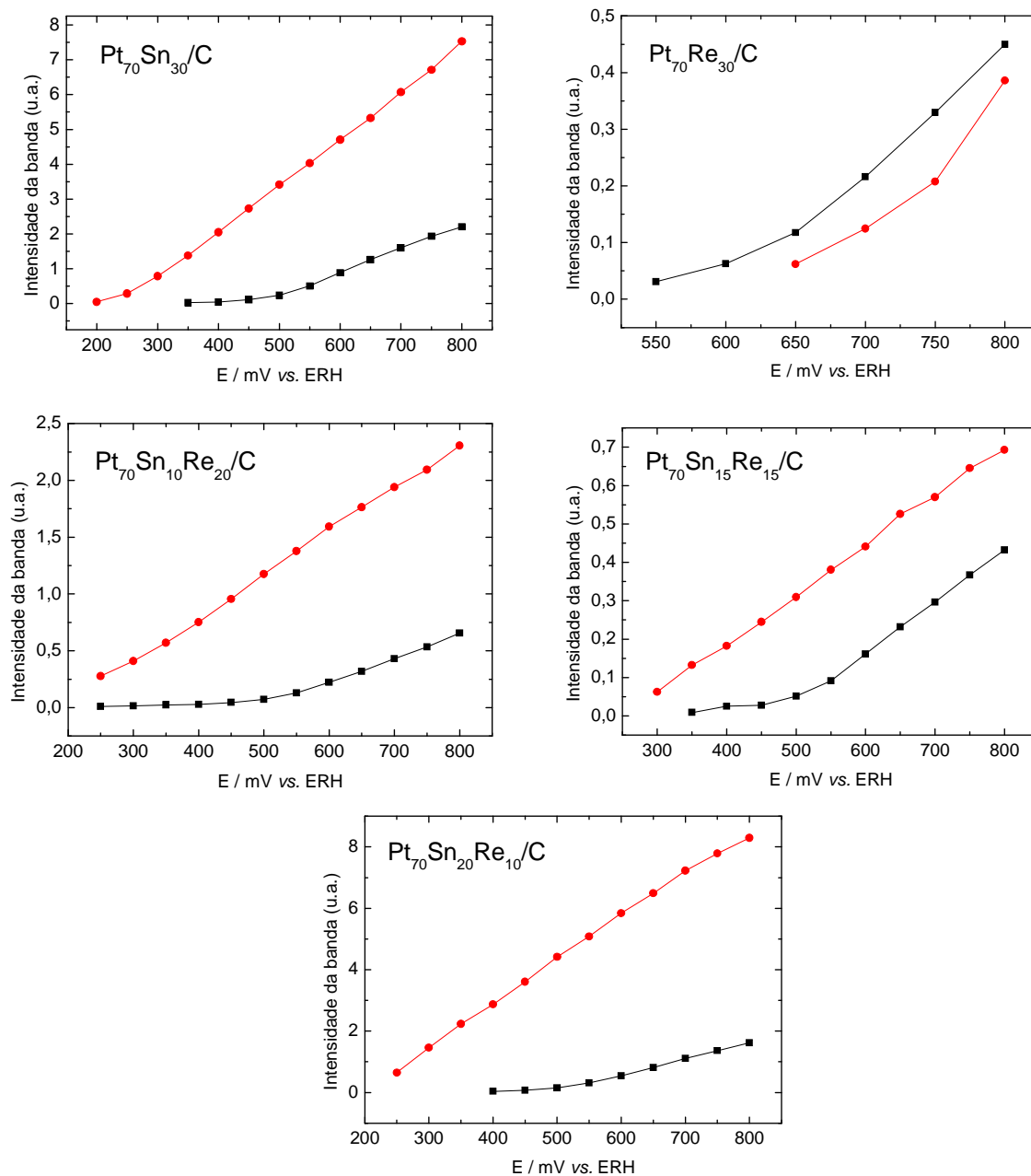


Figura 13 – Intensidade das bandas de ácido acético (—) e CO₂ (—) em função do potencial. Dados calculados a partir dos espectros FTIR *in situ* da Figura 12.

Verifica-se dentre as espécies mostradas no gráfico, para as diferentes composições de eletrodos, que a banda de ácido acético é a primeira a ser detectada podendo ser verificada a partir de potenciais entre 200 até 300 mV vs ERH com exceção do eletrodo composto por

Pt₇₀Re₃₀/C no qual observa-se a presença desta somente a partir de um potencial mais elevado da ordem de 550 mV vs ERH.

A produção de CO₂ tanto quanto a de ácido acético necessita da presença de espécies oxigenadas para oxidarem seus correspondentes intermediários sendo que, para o caso específico do ácido acético, o acetaldeído pode ser um dos intermediários que levam à sua formação. A formação de CO₂, está relacionada principalmente com a oxidação de intermediários de um átomo de carbono, como CO_{ads}. No entanto a frequência de absorção deste intermediário foi dificilmente observada devido sua pequena intensidade. A intensidade reduzida foi observada não apenas para a banda de CO, mas também para outras bandas, como consequência principalmente da utilização de H₂SO₄ como eletrólito suporte para realização destes experimentos, tendo em vista, que as espécies HSO₄⁻ e SO₂²⁻ (presentes entre 1100 a 1200 cm⁻¹) se adsorvem sobre os sítios ativos da Pt e competem com a adsorção de etanol⁵⁷.

3.4 – Medidas na célula unitária

O desempenho dos eletrodos sintetizados com diferentes composições metálicas foi testado na DEFC tendo em vista o efeito da composição do catalisador do ânodo na condição de operação da célula unitária.

Os resultados dos testes de desempenho em célula a combustível unitária direta de etanol para os eletrodos binários e ternários PtRe/C, PtSn/C e PtSnRe/C, que apresentaram os melhores resultados voltamétricos e cronoamperométricos frente à eletrooxidação de etanol apresentados na seção 3.2, estão ilustrados nas Figuras 14 e 15.

A Figura 14 mostra as curvas potencial vs densidade de corrente obtidas na célula a combustível para os diversos tipos de catalisadores.

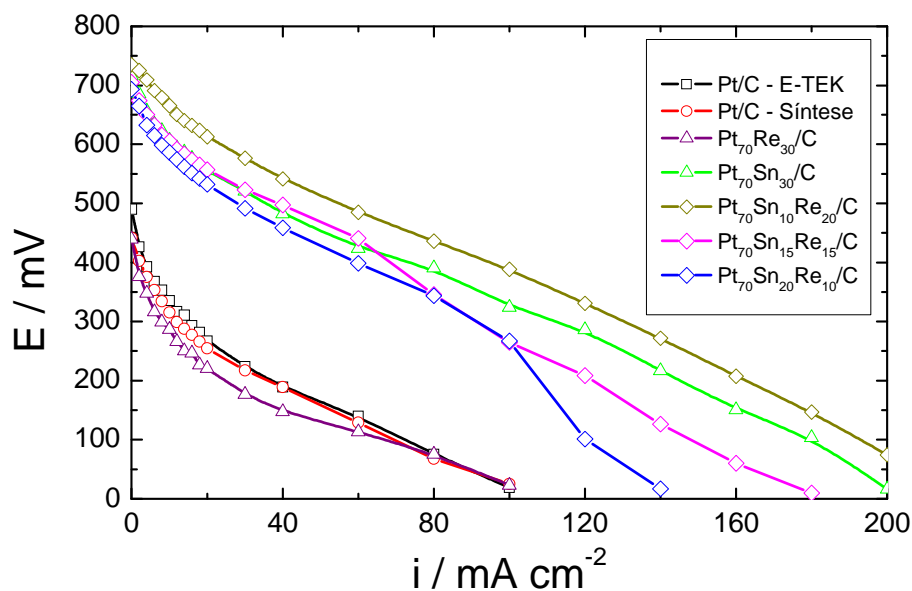


Figura 14 – Curvas de tensão vs densidade de corrente da célula unitária operada com os diversos catalisadores no ânodo e no cátodo contendo o catalisador comercial Pt/C E-TEK, ambos com carga metálica de 20 % com 1 mg de platina/cm². Solução de etanol 1 mol L⁻¹ num fluxo de 2 mL min⁻¹ no ânodo e no cátodo pressão de 3 atm de oxigênio. Temperatura de operação 90 °C.

Como se pode observar a partir de Figura 14, quando a platina suportada, seja ela obtida a partir da síntese, ou seja, ela comercial E-TEK, foi utilizada como catalisador anódico a célula unitária apresenta um baixo desempenho durante sua operação. Já com relação ao catalisador Pt₇₀Re₃₀/C, apresentou densidade de corrente semelhantes a Pt suportada em carbono, tanto com relação ao sintetizado assim como ao comercial E-TEK. Uma densidade de corrente de 60 mA cm⁻², para essas três composições de eletrodos (Pt/C E-TEK, Pt/C Síntese e Pt₇₀Re₃₀/C), foi obtida quando a célula operava com tensões de 141, 129 e 115 mV, respectivamente e numa temperatura de 90 °C.

Observa-se também na Figura 14 que as maiores densidades de correntes foram alcançadas quando utilizados os catalisadores ternários e o binário $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$. Os catalisadores $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{10}\text{Re}_{20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$, apresentaram os melhores resultados com destaque ao de composição ternária. A densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} para os eletrodos $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{10}\text{Re}_{20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Re}_{15}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{20}\text{Re}_{10}/\text{C}$ foi obtida quando a célula operava com voltagens de 426, 487, 440, e 400 mV, respectivamente e numa temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 15 mostra as curvas de densidade de potência obtidas na célula a combustível com os eletrodos contendo os diversos tipos de catalisadores.

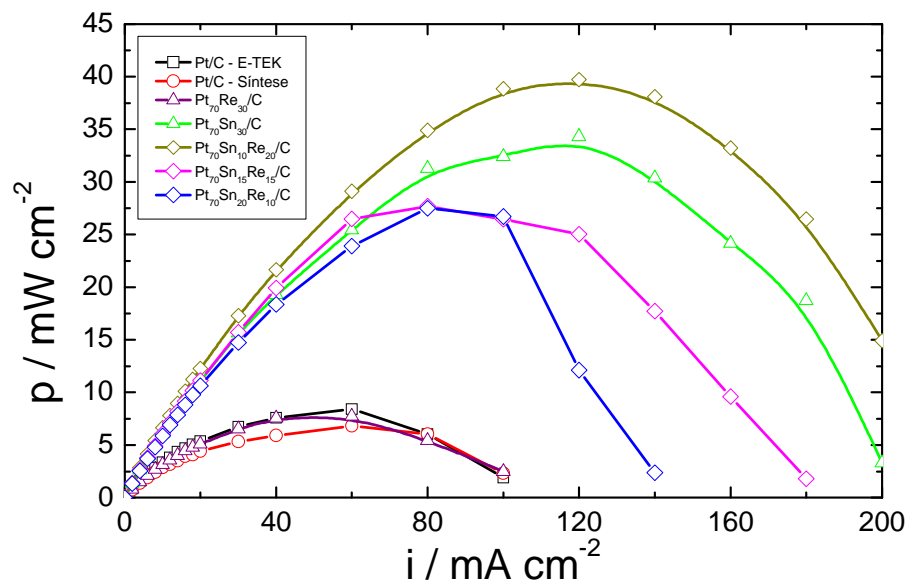


Figura 15 – Curvas de densidade de potência da célula vs densidade de corrente obtidas para os diferentes catalisadores no ânodo e tendo no cátodo o catalisador comercial Pt/C E-TEK, ambos com carga metálica de 20 % com $1 \text{ mg de platina/cm}^2$. Solução de etanol a 1 mol L^{-1} num fluxo de 2 mL min^{-1} no ânodo e no cátodo pressão de 3 atm de oxigênio. Curvas de potência obtidas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados da Figura 15 mostraram que os maiores valores das densidades de potências foram alcançados quando utilizados os catalisadores ternários e o binário $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$. Já com relação ao catalisador $\text{Pt}_{70}\text{Re}_{30}/\text{C}$, este apresentou densidade de potência semelhantes aos catalisadores contendo apenas Pt suportada em carbono, tanto com relação ao sintetizado assim como ao comercial E-TEK.

O pico de densidade de potência obtido na célula a combustível aparece em aproximadamente 40 mW cm^{-2} referente ao resultado do eletrodo contendo o catalisador $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{10}\text{Re}_{20}/\text{C}$.

O importante a ser observado tanto na Figura 14 assim como na Figura 15 é o fato de que em todos os casos a adição de estanho e/ou rênio a platina aumenta o desempenho do catalisador frente à eletrooxidação de etanol. No entanto, este comportamento, não observado para o catalisador binário $\text{Pt}_{70}\text{Re}_{30}/\text{C}$ diverge dos resultados eletroquímicos obtidos em semi-célula. Uma das razões que explica o melhor desempenho do catalisador binário PtSn/C e dos catalisadores ternários PtSnRe/C , é o fato de que um dos elementos modificadores da platina, no caso o estanho (Sn) fornece à superfície do catalisador espécies oxigenadas para oxidação de intermediários de reação adsorvidos aos sítios da Pt.

Os catalisadores $\text{Pt}_{70}\text{Sn}_{30}/\text{C}$ e os ternários PtSnRe/C apresentaram melhores resultados do que o binário $\text{Pt}_{70}\text{Re}_{30}/\text{C}$ e os contendo apenas Pt/C, sejam estes sintetizado ou comercial E-TEK. Estes últimos catalisadores exibiram um comportamento semelhante, ou seja, o que não confirma a proposta de explicação para o papel do rênio. No entanto, a melhor atividade electrocatalítica obtida para os catalisadores ternários poderia ser explicada por um benéfico efeito sinérgico entre estanho e rênio. Talvez a mudança na estrutura cristalina promovido pela introdução de Re pode explicar essa melhoria. De uma maneira geral, o estanho atuaria no mecanismo bifuncional tendo a finalidade de formar espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a platina favorecendo a oxidação dos contaminantes superficiais, enquanto

que o rênio atuaria com o efeito eletrônico, tendo o intuito de mudar a estrutura eletrônica da platina, enfraquecendo a ligação Pt-CO_{ads}, fazendo com que o contaminante se oxide mais facilmente. Possivelmente, ambos os mecanismos ocorrem, mas provavelmente um poderá predominar sobre o outro de acordo com as características específicas dos átomos metálicos e da composição do catalisador.

A célula a combustível do tipo DEFC é um sistema que está em seus primeiros estágios de desenvolvimento, sendo que os testes realizados nesta envolvem outros aspectos operacionais, como por exemplo temperatura de operação da célula (90 °C) podendo acarretar ou não, conseqüentemente, com algumas divergências de resultados quando comparados aos da célula eletroquímica (voltametrias e cronoamperometrias) sendo que estes foram obtidos a célula operando na temperatura ambiente. Entretanto, os resultados apresentados estão de acordo com os esperados para os catalisadores que apresentaram os melhores resultados nos testes de célula eletroquímica.

A célula a combustível apresenta, durante a sua operação alguns problemas, como por exemplo o *crossover* do etanol, no qual gera um efeito negativo no desempenho do cátodo e na estrutura dos eletrodos. O *crossover* é um termo utilizado para descrever o processo de passagem do combustível do compartimento anódico para o catódico através da membrana polimérica⁵⁸. Sendo assim, poder-se-ia adquirir uma melhor eficiência da célula caso não houvessem tais problemas relacionados ao funcionamento da mesma, além do fato de que a reação de eletrooxidação do etanol não se dá completamente, parando em etapas intermediárias e produzindo principalmente acetaldeído e ácido acético, juntamente com uma quantidade muito pequena de CO₂ na célula.

CAPÍTULO IV

4 – CONCLUSÕES

Através do método da redução por álcool – utilizando-se etanol como agente redutor – foram preparadas nanopartículas metálicas de Pt-Sn, Pt-Re e Pt-Sn-Re de diferentes composições ancoradas (suportadas) em carbono. Nas partículas binárias e ternárias, apesar de terem sido preparadas com diferentes proporções em massa dos metais, sempre se manteve uma relação de 20 % de carga metálica em relação ao carbono a fim de se estudar a influência deste diferentes metais modificadores da platina nanoestruturada na eletrooxidação de etanol.

Realizou-se a caracterização dos catalisadores através de técnicas físicas e eletroquímicas assim como observou-se o comportamento destes frente à eletrooxidação de etanol em condições de célula eletroquímica. Na oportunidade definiu-se os melhores catalisadores dispersos desenvolvidos para serem testados em condições de operação de célula unitária. Os melhores resultados voltamétricos e cronoamperométricos para oxidação de etanol a temperatura ambiente foram observados para os eletrodos compostos pelos catalisadores $Pt_{70}Sn_{30}/C$, $Pt_{70}Re_{30}/C$, $Pt_{70}Sn_{10}Re_{20}/C$, $Pt_{70}Sn_{15}Re_{15}/C$ e $Pt_{70}Sn_{20}Re_{10}/C$.

A presença de Sn no catalisador binário e de Sn e Re nos catalisadores ternários aumentou significativamente o desempenho da célula quando comparada à Pt suportada em carbono, tanto com relação a sintetizada assim como a comercial E-TEK. Uma das razões que

Conclusões

explica o melhor desempenho do catalisador binário PtSn/C e dos catalisadores ternários PtSnRe/C, é o fato de que um dos elementos modificadores da platina, no caso o estanho (Sn) fornece à superfície do catalisador espécies oxigenadas para oxidação de intermediários de reação adsorvidos aos sítios da Pt enquanto que o rênio (Re) atua com o efeito eletrônico, no caso sendo esse segundo metal adicionado à platina tendo o intuito de mudar a estrutura eletrônica da platina, enfraquecendo a ligação Pt-CO_{ads}, fazendo com que o contaminante se oxide mais facilmente.

O melhor catalisador testado (Pt₇₀Sn₁₀Re₂₀/C) apresentou densidade de potência de aproximadamente 40 mW cm⁻², contudo as células a combustível apresentam, durante a sua operação, alguns problemas como por exemplo o *crossover* do etanol, o qual gera um efeito negativo no desempenho do cátodo e na estrutura dos eletrodos comprometendo assim o desempenho da célula, assim, poder-se-ia chegar a uma melhor eficiência da célula, caso não houvesse tais problemas relacionados ao funcionamento da mesma. Além do fato de que a reação de eletrooxidação do etanol não se dá completamente, parando em etapas intermediárias e produzindo principalmente acetaldeído e ácido acético, juntamente com uma quantidade muito pequena de CO₂ na célula.

Há muitos aspectos que devem ser esclarecidos tendo em vista que os mesmos surgiram durante o desenvolvimento do trabalho. Devem-se realizar estudos futuros mais apurados de caracterização física dos catalisadores, tais como análises completas através de medidas de XPS, para tentar apurar de fato se houve ou não a redução dos íons precursores de Platina, Estanho e Rênio utilizados na síntese dos catalisadores assim como determinar, por exemplo, se houve a formação de intermediários PtRe, PtSn e PtSnRe de forma isolada nos catalisadores de PtSnRe/C.

Através desses dados poderemos vir a diagnosticar se o etanol desempenhou efetivamente seu papel durante o processo de síntese dos catalisadores como agente redutor

Conclusões

dos íons precursores – sendo que este é considerado um redutor moderando quando comparado ao metanol (reductor forte) e ao etileno glicol (reductor fraco), pois há a possibilidade de formação de nanopartículas com propriedades diferentes sem que haja incorporação do Rênio no sistema, ou seja, o Rênio poderia criar defeitos estruturais na superfície do catalisador durante o processo de síntese – sendo que este poderia ter sido eliminado durante o processo de lavagem – já que o mesmo não foi detectado através de outras técnicas de caracterização (EDX e DRX).

CAPÍTULO V

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 10-14, 1998.

² SRINIVASAN, S.; MOSDALE, R.; STEVENS, P.; YANG, C. Fuel Cell: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 24, p. 281-328, 1999.

³ WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

⁴ GROVE, W. R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 14, p. 127, 1839.

⁵ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: Uma alternativa promissora para geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.

⁶ WANG, C.-Y. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. **Chemical Review** v. 104, n. 10, p. 4727-4766, 2004.

⁷ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 167 p.

- ⁸ GOSSELINK, J.W. Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen - a research objective for Shell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1125-1129, 2002.
- ⁹ TAKEICHA, N.; SENOHA, H.; YOKOTAB, T.; TSURUTAB, H.; HAMADAB, K.; TAKESHITAC, H. T.; TANAKAA, H.; KIYOBAYASHIA, T.; TAKANOD, T.; KURIYAMAA, N. "Hybrid hydrogen storage vessel", a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1121-1129, 2003.
- ¹⁰ STRÖBEL, R.; OSZCIPOK, M.; FASIL, M.; ROHLAND, B.; JÖRISSEN, L.; GARCHE, J. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 208-215, 2002.
- ¹¹ LEE, C.-G.; UMEDA, M.; UCHIDA, I. Cyclic voltammetric analysis of C1–C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt–Ru/C microporous electrodes. **Journal of Power Sources** v. 160, p. 78-89, 2006.
- ¹² LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
- ¹³ ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, 2006.
- ¹⁴ 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, p. 283-296, 2002.
- ¹⁵ ANDREADIS, G.; SONG, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cell anode simulation model. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 657-665, 2006.

- ¹⁶ VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 439–446, 2004.
- ¹⁷ LÉGER, J.-M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5118–5125, 2005.
- ¹⁸ ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; KONTOU, S. POULIANITIS, K.; TSIKARASA, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 797–803, 2004.
- ¹⁹ SANTOS, V. P.; COLLE, V. D.; BEZERRA, R. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Studies of the morphology, composition and reactivity of osmium nanodeposits on platinum single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1221–1231, 2004.
- ²⁰ SANTOS, V. P.; COLLE, V. D.; LIMA, R. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. FTIR Study of the Ethanol Electrooxidation on Pt(100) Modified by Osmium Nanodeposits. **Langmuir**, v. 20, n. 25, p. 11064-11072, 2004.
- ²¹ LEE, C. E.; BERGENS, S. H. Deposition of Ru Adatoms on Pt Using Organometallic Chemistry Electro-oxidation of Methanol, Ethanol, 1,2-Ethandiol, and D-Glucose over a Pt-Ru_{ads} Surface Optimized for Oxidation of Methanol. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 12, p. 4182-4185, 1998.
- ²² COLLE, V. D.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Spontaneous deposition of Ru on Pt (100): morphological and electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt(100)/Ru. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 601-609, 2003.
- ²³ WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19413-19424, 2004.

Referências bibliográficas

- ²⁴ IWASITA, T.; DALBECK, R.; PASTOR, E.; XIA, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11/12, p.1817-1823, 1994.
- ²⁵ SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; MORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, p. 17-20, 1997.
- ²⁶ SCHMIDT, V. M.; IANNIELLO, R. Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1 M HClO₄. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 17901-17908, 1996.
- ²⁷ IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V. M.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 167–179, 1999.
- ²⁸ RAISTRICK, I. D.; ZEE, J. W. V.; WHITE, R. E.; KINOSHITA, K.; BURNEY, H. S.; Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes. **The Electrochemical Society Proceedings Series**, v. 86-13, p. 172, 1986.
- ²⁹ WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, n. 1, p. 1-7, 1992.
- ³⁰ SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from $(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})$. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 426, 2003.
- ³¹ ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- ³² CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300–305, 2006.

- ³³ CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, p. 49–74, 2004.
- ³⁴ ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 207–219, 2004.
- ³⁵ CHEN, W. X.; LEE, J. Y.; LIU, Z. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2588-2589, 2002.
- ³⁶ TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- ³⁷ GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. BR n. INPI-SP 00321, 13 abr. 1999.
- ³⁸ SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
- ³⁹ BATISTA, E. A. **As reações de eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono: novos aspectos e novas interpretações**. 2005. 27 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- ⁴⁰ ANJOS, D. M. **Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC**. 2007. 17 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- ⁴¹ DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 128-141, 2006.

Referências bibliográficas

- ⁴² WANG, G.; SUN, G.; ZHOU, Z.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, S.; GUO, J.; YANG, S.; XIN, Q.; YI, B. Performance improvement in direct methanol fuel cell cathode using high mesoporous area catalyst support. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.8, n. 1, p. A12-A16, 2005.
- ⁴³ ESPECTROMETRIA de energia dispersiva de raios-x – EDS. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 16 mar. 2008.
- ⁴⁴ FÍSICA moderna. Difração de raio x. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html>. Acesso em: 17 mar. 2008.
- ⁴⁵ GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. **Fundamentals of crystallography**. Oxford: Oxford Science, 1992. v. 154.
- ⁴⁶ CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. California: Addison-Wesley, 1967. 99 p.
- ⁴⁷ MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. CD-ROM.
- ⁴⁸ WEST A. R.; WILEY, J. S. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Elsevier, 1984. 742 p.
- ⁴⁹ WATANABE, M.; MAKITA, K.; USAMI, H.; MOTOO, S. New preparation method of a high performance gas diffusion electrode working at 100% utilization of catalyst clusters na analysis of the reaction layer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 197, p. 195-208, 1986.
- ⁵⁰ PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.

Referências bibliográficas

- ⁵¹ SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.
- ⁵² 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.
- ⁵³ LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6622–6629, 2007.
- ⁵⁴ CARDOSO, W. S.; FRANCISCO, M. S. P.; LUCHO, A. M. S.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and acidic properties of the SiO₂/SnO₂ mixed oxides obtained by the sol–gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyanoferrate as an electrochemical probe. **Solid State Ionics**, v. 167, p. 165–173, 2004.
- ⁵⁵ MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
- ⁵⁶ WANG, X.; HSING, I-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2981-2987, 2002.
- ⁵⁷ NART, F. C.; IWASITA, T. On the adsorption of sulfate species on polycrystalline platinum: An FTIR study in fluoride base electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 308, p. 277-293, 1991.
- ⁵⁸ SONG, S.; ZHOU, W.; TIAN, J.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 266–271, 2005.