



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

Síntese e caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C pelo método de redução via borohidreto de sódio para oxidação direta de etanol e glicerol em meio alcalino.

CONRADO DE VASCONCELOS PEREIRA

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

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto.

São Paulo

2022

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Síntese e caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C pelo método de redução via borohidreto de sódio para oxidação direta de etanol e glicerol em meio alcalino.

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CONRADO DE VASCONCELOS PEREIRA

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

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto.

São Paulo

2022

Fonte de Financiamento: Capes

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

Como citar:

DE VASCONCELOS PEREIRA, C. . ***Síntese e caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C pelo método de redução via borohidreto de sódio para oxidação direta de etanol e glicerol em meio alcalino.*** 2022. 107 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

de Vasconcelos Pereira, Conrado

Síntese e caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C pelo método de redução via borohidreto de sódio para oxidação direta de etanol e glicerol em meio alcalino / Conrado de Vasconcelos Pereira; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2022.

107 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Células a combustível. 2. Glicerol. 3. Etanol. 4. Meio alcalino. I. Oliveira Neto, Almir, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Almir Oliveira Neto pela amizade, confiança e apoio ao longo de todo este trabalho.

Aos meus pais Fábio Pereira e Eulina de Vasconcelos Pereira e a minha esposa Cloris Macedo pelo apoio em mim depositados.

Aos amigos e profissionais do centro de células a combustível a hidrogênio (CCCH) por contribuírem com a análise e tratamento dos dados desta tese.

Síntese e caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C pelo método de redução via borohidreto de sódio para oxidação direta de etanol e glicerol em meio alcalino.

Conrado de Vasconcelos Pereira

RESUMO

Foram preparados eletrocatalisadores de PtSb/C em diferentes proporções pelo método de redução via borohidreto de sódio com uma carga metálica de 20% em massa suportados em carbono Vulcan XC 72. Os eletrocatalisadores foram submetidos às análises de caracterização por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia Raman (RS). Ensaios eletroquímicos pelas técnicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria também foram realizados. Para as técnicas eletroquímicas foi utilizado o eletrodo de camada fina porosa, no qual os eletrocatalisadores foram testados em meio alcalino para os combustíveis etanol e glicerol. As análises eletroquímicas e de caracterização físico-química permitiram comparar o desempenho e a estabilidade dos eletrocatalisadores estudados e também demonstraram a eficácia da adição do antimônio e sua proporção ótima. Ensaios em célula unitária foram realizados simulando condições reais de operação. Composições nas razões de PtSb/C 90:10, 80:20 e 70:30 se destacaram para a oxidação do etanol. Para o glicerol, composições nas razões de PtSb/C 80:20 e 70:30 foram melhores. Na oxidação do glicerol destacou-se o o produto dihidroxiacetona (DHT) que possui alto valor agregado.

Palavras-chave: Etanol, glicerol, platina (Pt) antimônio (Sb), meio alcalino.

Synthesis and characterization of PtSb/C electrocatalysts by sodium borohydride reduction method for direct ethanol and glycerol oxidation in alkaline medium.

Conrado de Vasconcelos Pereira

ABSTRACT

PtSb/C electrocatalysts were prepared in different proportions by the sodium borohydride reduction method with a metallic charge of 20% by mass supported on Vulcan XC 72 carbon. The electrocatalysts were subjected to X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy (RS), characterization analyses. Electrochemical assays using cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques were also performed. For the electrochemical techniques, a porous thin layer electrode was used, on which the electrocatalysts were tested both in alkaline medium for ethanol and glycerol fuels. The electrochemical and physico-chemical characterization analyses made it possible to compare the performance and stabilities of the studied electrocatalysts and also demonstrated the effectiveness of the antimony addition and its optimal proportion. Unit cell tests were performed simulating real operating conditions. PtSb/C Compositions at ratios 90:10, 80:20 and 70:30 stood out for ethanol oxidation. For glycerol, PtSb/C compositions at 80:20 and 70:30 ratios were better. In the oxidation of glycerol, the product dihydroxyacetone (DHT) was highlighted, which has a high added value.

Keywords: Ethanol, glycerol, platinum (Pt) antimony (Sb), alkaline medium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 Breve histórico de células a combustível.....	16
3.1.1 Tipos de Célula a Combustível.....	18
3.2 Células a combustível de etanol direto (DEFC).....	20
3.2.1 Reação de eletrooxidação do etanol	21
3.3 Células a combustível de glicerol direto (DGFC).....	23
3.3.1 Reação de eletrooxidação do glicerol	24
3.4 Eletrocatalisadores.....	26
3.4.1 Eletrocatalisador de Pt.....	26
3.4.2 Cocatalisador de antimônio (Sb)	29
3.4.3 Mecanismo bifuncional e mecanismo eletrônico	29
3.5 Suporte de carbono Vulcan XC 72	30
3.6 Métodos de preparação de eletrocatalisadores.....	30
3.6.1 O uso do método de redução por borohidreto de sódio.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Preparação e caracterização dos eletrocatalisadores	32
4.1.1 Preparação do eletrodo de trabalho pela técnica de camada fina porosa.....	33
4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores	34
4.3 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores	34
4.3.1 Técnica de difração de raios X (DRX)	35
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR).....	36
4.3.3 Técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET)	38
4.3.4 Técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX).....	38
4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	39
4.3.6 Espectroscopia Raman.....	40
4.4 Produção do conjunto membrana-eletrodos (MEA)	41
4.4.1 Ensaio em célula unitária.....	41
4.4.2 Curvas de polarização.....	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Voltamograma cíclico em meio alcalino	44
5.2 Voltamograma linear de oxidação para etanol em meio alcalino	45
5.3 Cronoamperograma para etanol em meio alcalino.....	48
5.4 Voltamograma linear de oxidação para glicerol em meio alcalino.....	50
5.5 Cronoamperograma para glicerol em meio alcalino	52
5.6 Difração de Raios X	54
5.7 Microscopia eletrônica de transmissão e histogramas	57
5.8 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX).....	61
5.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	65
5.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR).....	70
5.11 Espectroscopia Raman (RS)	75
5.12 Ensaio em célula unitária em meio alcalino.....	78
CONCLUSÕES	84
TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos principais de célula a combustível	19
Tabela 2 - Principais métodos de redução para células do tipo PEMFC	31
Tabela 3 - Potenciais de início da oxidação do etanol em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	47
Tabela 4 - Valores de corrente de oxidação do etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 após 1800 segundos de operação pela técnica de cronoamperometria.....	49
Tabela 5 - Potenciais de início da oxidação do glicerol em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	51
Tabela 6 - Valores de corrente de oxidação do glicerol após 1800 segundos de operação pela técnica de cronoamperometria em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	53
Tabela 7 - Estimativa dos tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	56
Tabela 8 - Tamanhos mínimo, médio e máximo das partículas obtidos pelos dados dos histogramas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	60
Tabela 9 - Composição atômica nominal e experimental, obtidas pela técnica de EDX, para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	61
Tabela 10 - Porcentagem em massa para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05	66
Tabela 11 - Potencial de circuito aberto em mV e densidade de corrente em mW cm^{-2} obtidos pelos ensaios em célula unitária em meio alcalino com etanol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	80

Tabela 12 - Potencial de circuito aberto em mV e densidade de corrente em mW cm^{-2} obtidos pelos testes em célula unitária em meio alcalino com glicerol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05..... 82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama e estrutura de uma célula PEMFC	12
Figura 2 - Vias de oxidação do etanol em meio ácido	21
Figura 3 - Mecanismo de oxidação do etanol sobre Pt em meio alcalino	23
Figura 4 - Mecanismo do processo de eletrooxidação proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper	24
Figura 5 - Curva de Vulcano para reação de hidrogênio em meio ácido.....	27
Figura 6 - Curva de Vulcano para reação de hidrogênio em meio alcalino	28
Figura 7 – Painel de testes para célula unitária Eletrocell – Laboratório do Centro de Células a Combustível (CCCH) IPEN – USP.....	42
Figura 8 – Célula Unitária Eletrocell.....	42
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol. L ⁻¹ à temperatura ambiente.	44
Figura 10 - Voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de 10 mV. s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol. L ⁻¹ e etanol 1 mol. L ⁻¹ à temperatura ambiente.	46
Figura 11 - Cronoamperogramas para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L ⁻¹ e etanol 1 mol. L ⁻¹ à temperatura ambiente	48
Figura 12 - Voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de 10 mV. s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol. L ⁻¹ e glicerol 1 mol. L ⁻¹ à temperatura ambiente.	50
Figura 13 - Cronoamperogramas para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L ⁻¹ e glicerol 1 mol. L ⁻¹ à temperatura ambiente.	52
Figura 14 - Figura 14 – (A) Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05. (B) fases deconvoluídas pelo refinamento de Pauly.	54
Figura 15 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de Pt/C.....	57

Figura 16 - Micrografia obtida por MET do eletrocatalisador de PtSb/C 50:50....	57
Figura 17 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 70:30.....	58
Figura 18 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 80:20.....	58
Figura 19 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 90:10.....	59
Figura 20 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 95:05.....	59
Figura 21 - Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 50:50.....	62
Figura 22 - Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 70:30.....	62
Figura 23 - Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 80:20.....	63
Figura 24 - Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 90:10.....	63
Figura 25 - Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 95:05.....	64
Figura 26 - Varreduras de XPS dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 em espectro completo com a proporção de metais de superfície.....	65
Figura 27 - Espectros de alta resolução detalhando Pt 4f _{7/2} e Pt 4f _{5/2} para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	67
Figura 28 - Espectros de alta resolução detalhando o Sb 3d _{5/2} e Sb 3d _{3/2} para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.....	68
Figura 29 – In Situ ATR-FTIR. Espectros de absorbância na região do infravermelho dos eletrocatalisadores Pt/C (A), PtSb/C 95:05 (B), PtSb/C 90:10 (C), PtSb/C 80:20 (D), PtSb/C 70:30 (E) e PtSb/C 50:50 (F) para reação de oxidação do glicerol com NaOH 1 mol. L ⁻¹ + glicerol 1 mol. L ⁻¹ . Os potenciais aplicados foram de - 0,75V a 0,05V com incrementos de 100 mV. O espectro Background foi coletado a - 0,85 V.....	70

Figura 30 - Vias da reação de oxidação do glicerol em meio alcalino.....	72
Figura 31 - Bandas de intensidades integradas em função da tensão de polarização aplicada. Dados extraídos da Figure 29.....	73
Figura 32 – In Situ Raman. Espectros de medições eletroquímicas da reação de oxidação do glicerol em NaOH 1 mol. L ⁻¹ + glicerol 1 mol. L ⁻¹ para os eletrocatalisadores Pt/C (A), PtSb/C 95:05 (B), PtSb/C 90:10 (C), PtSb/C 80:20 (D), PtSb/C 70:30 (E) e PtSb/C 50:50 (F) Os potenciais aplicados foram de - 0,75V a 0,05V com incrementos de 100 mV. O espectro Background foi coletado a - 0,85 V.....	75
Figura 33 - Curvas de Polarização para Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, fluxo = 1 mL. min ⁻¹ de uma solução 2 mol. L ⁻¹ de NaOH na presença de 2 mol. L ⁻¹ de etanol. O cátodo foi mantido sob fluxo de oxigênio de 150 mL min ⁻¹ . Temperatura de operação da célula = 100°C. Temperatura garrafa umidificadora = 85°C. Eixo Y _{1(esquerda)} potencial mV. Eixo Y _{1(esquerda)} potencial mV. Eixo Y _{2(direita)} densidade de potência em mW. cm ⁻² . Eixo X densidade de corrente mA. cm ⁻²	78
Figura 34 - Curvas de Polarização para Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, fluxo = 1 mL. min ⁻¹ de uma solução 2 mol. L ⁻¹ de NaOH na presença de 2 mol. L ⁻¹ de glicerol. O cátodo foi mantido sob fluxo de oxigênio de 150 mL min ⁻¹ . Temperatura de operação da célula = 100°C. Temperatura garrafa umidificadora = 85°C. Eixo Y _{1(esquerda)} potencial mV. Eixo Y _{2(direita)} densidade de potência em mW. cm ⁻² . Eixo X densidade de corrente mA. cm ⁻²	81

1. INTRODUÇÃO

Certamente um dos maiores consumidores de recursos naturais é a geração de energia. Praticamente todos os tipos de geração de energia, trazem impactos ao meio ambiente quando não diretamente, por poluição emitida ou agressão à fauna e flora, indiretamente pela produção da tecnologia utilizada. Mesmo assim a energia precisa continuar sendo gerada, de modo que é essencial buscar tecnologias de conversão de energia altamente eficientes e ecologicamente corretas [1-4].

Com o crescimento da população no planeta, a demanda de energia também cresce, fazendo com que a humanidade venha buscar meios mais eficientes e ao mesmo tempo menos poluentes para se alcançar um desenvolvimento sustentável e não agredir de forma degenerativa o planeta. [5,6]. As células a combustível de álcool direto “DAFC” (Direct Alcohol Fuel Cell) vêm sendo estudadas amplamente por serem dispositivos que convertem diretamente a energia química do álcool em energia elétrica e ainda possuem elevada eficiência, baixo nível de ruído, pouca emissão de poluentes e podem ser utilizadas em aplicações estacionárias, veículos e aparelhos portáteis [7-12]. Recentemente, os hidrocarbonetos oxigenados derivados de biomassa, como o etanol [13-17] e o glicerol [18,19], demonstraram ser combustíveis alternativos atraentes para fins energéticos porque tais moléculas podem ser obtidas por biomassa formando um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima durante sua vida, absorve o CO₂ e o libera novamente assim que utilizado em queima [20].

O glicerol é um líquido incolor e inodoro, fonte para síntese de produtos químicos valiosos. Tais como a dihidroxiacetona (DHA), gliceraldeído (GAD), ácido glicérico (GLA), ácido hidroxipirúvico (HPA), ácido tartrônico (TTA), ácido glicólico (GCA) e ácido oxálico (OXA), em especial a dihidroxiacetona (DHA), é um produto químico potencialmente importante na indústria cosmética usada na produção de polímeros degradáveis [19,21,22]. Estando disponível como um subproduto inevitável no processo de fabricação do biodiesel, o glicerol se torna uma matéria-prima em excesso e de baixo custo, tornando desta forma uma vantagem o seu estudo [19,21].

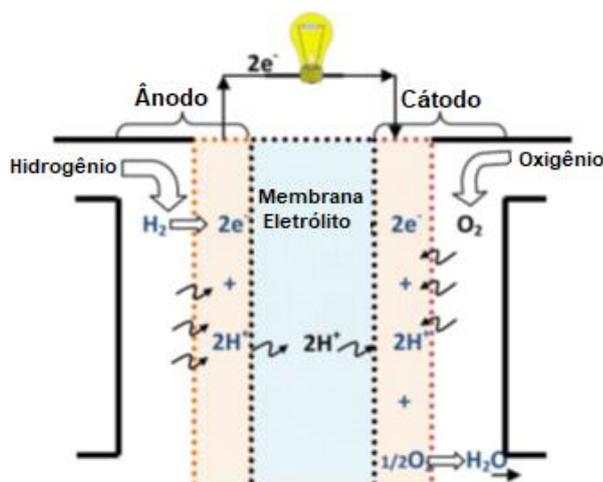
O desenvolvimento de eletrocatalisadores para oxidação do etanol é muito estudado no intuito de melhorar a eficiência das células a combustível de etanol direto (DEFC) [23]. No Brasil as células a combustível alimentadas por etanol são atraentes devido à vasta estrutura disponível, o que possibilita o transporte, o armazenamento e, conseqüentemente, o acesso facilitado a este combustível [23].

Outro combustível amplamente estudado é o metanol por apresentar uma densidade de energia elevada, ser um álcool com cadeia molecular composta por um carbono e, desta forma, apresentar oxidação mais simples quando comparado a outros álcoois de cadeias moleculares maiores. Entretanto, o metanol é um composto tóxico e poluente criando riscos ambientais como a contaminação de águas subterrâneas devido à sua miscibilidade em água [24-30].

As células de álcool direto são uma subdivisão das células de membrana polimérica condutora de prótons “PEMFC” (Próton Exchange Membrane Fuel Cell), as quais apresentam ânodo e cátodo compostos geralmente por nanopartículas de platina ancoradas em carbono, camada difusora de tecido de carbono parcialmente teflonada e a membrana polimérica condutora Nafion como eletrólito [30-32].

Na Figura 1 é demonstrado um diagrama simplificado de uma célula do tipo PEMFC.

Figura 1 - Diagrama e estrutura de uma célula PEMFC.



Fonte: Extraído e adaptado do artigo Heat and mass transfer influence on potential variation in a PEMFC membrane [27].

As reações anódica e catódica ocorrem em fase heterogênea sendo o principal catalisador empregado a platina, por apresentar densidade de corrente de troca e entalpia de adsorção relativamente altas [33-35].

Atualmente, a eficiência obtida com as células que utilizam a oxidação direta de álcoois (DAFC) que utilizam a platina como catalisador, ainda são baixas, uma vez que este sofre um processo de desativação devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos. Neste contexto, o grande desafio é desenvolver cocatalisadores, isto é, metais que associados à platina, facilitem a quebra da ligação C-C e favoreçam a completa oxidação do álcool usado a CO₂.

Metais como Sn, Rh, Ru, Sb, Ce, Pd, Au, Bi, Ni e muitos outros têm sido propostos como cocatalisadores à platina com o intuito de aumentar a atividade catalítica e/ou reduzir o envenenamento causado por intermediários formados [36-48].

Os metais Sb e Sn constituem fases intermetálicas estáveis com a platina, uma vez que geram espécies oxigenadas na superfície eletródica em soluções ácidas a potenciais menos positivos em relação à platina pura e apresentam um bom desempenho para a oxidação de álcoois em meio ácido quando depositados sobre a superfície da platina [49,50].

Para a reação de oxidação do etanol, o sistema mais estudado e que apresenta os melhores resultados é o eletrocatalisador PtSn/C [51,52]. Entretanto, os óxidos de Sb possuem melhor condutividade eletrônica quando comparados aos óxidos de Sn e ainda, a adição de Sb ao catalisador facilita a ativação da água em baixo potencial, o que favorece cineticamente a oxidação dos álcoois, pois as espécies oxigenadas geradas neste processo reagem muito fortemente com as espécies adsorvidas na platina, transferindo elétrons muito rapidamente [53].

Innocente e Ângelo [54,55], por exemplo, mostraram que composições metálicas de eletrocatalisadores de PtSb/C contribuíram para maiores valores de corrente com relação à eletrocatalisadores de Pt/C para a oxidação de hidrogênio.

Zhang e Xia [56], por sua vez, evidenciaram que composições de PtSb/C são mais ativas para a oxidação do metanol em relação à Pt/C. Já Xingwen e Peter [57] demonstraram que os eletrocatalisadores de PtSb/C tiveram uma atividade eletródica mais significativa do que eletrocatalisadores de Pt/C para

oxidação do ácido fórmico. Estudos de eletrocatalisadores de PtSb/C para oxidação eletroquímica usando os combustíveis glicerol e etanol preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio em meio alcalino não foram realizados até o momento. Portanto, a relevância desta tese está no estudo aprofundado com testes eletroquímicos, caracterização físico-química e ensaios em célula unitária destes eletrocatalisadores.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consiste na preparação e na caracterização de eletrocatalisadores de PtSb/C para oxidação do etanol e do glicerol em meio alcalino pelo método de redução via borohidreto de sódio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Breve histórico de células a combustível

A célula a combustível é uma das principais tecnologias para a futura economia do hidrogênio, no qual o uso do hidrogênio é tido como uma das principais fontes de energia [58, 59]. As aplicações de células a combustível estão ganhando cada vez mais espaço à medida que vão evoluindo no segmento de energia e transportes, como a substituição dos motores de funcionamento à combustão, que emitem maiores quantidades de poluição orgânica e sonora [58,59].

Apesar de muitos acreditarem que é uma tecnologia recente, a história das células a combustível está presente há quase dois séculos.

O processo de eletrólise da água decompondo a molécula em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) gasosos foi descoberto antes da tecnologia de células a combustível. Em 1800 os cientistas britânicos Anthony Carlisle e William Nicholson conectaram uma extremidade de um par de fios condutores aos eletrodos da bateria (bateria de Volta), enquanto a outra extremidade foi imersa em uma solução salina. A água atuou como um condutor e, como resultado, os gases hidrogênio e oxigênio se acumularam nas extremidades dos eletrodos [59].

Não existe um consenso na comunidade científica a respeito de quem descobriu o princípio das células a combustível. O Departamento de Energia dos Estados Unidos cita o químico alemão Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) que em 1838 realizou a primeira pesquisa científica sobre a célula a combustível, cujo trabalho foi publicado na *Philosophical Magazine* na edição de janeiro de 1839 [59]. Outras publicações afirmam que foi o físico britânico William Robert Grove (1811-1896) quem introduziu o conceito de célula a combustível de hidrogênio. Grove descobriu que ao mergulhar um eletrodo de platina em meio ácido (ácido sulfúrico) e outro isolado em um compartimento com oxigênio e hidrogênio uma corrente constante fluía entre os eletrodos [59,60].

Com o decorrer dos anos criou-se uma rivalidade científica entre Grove e Schönbein. Segundo o artigo “History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable” [59], um conjunto de cartas foram escritas por Schönbein a Faraday entre 1836 e 1862. Estas cartas refletiam o progresso científico alcançado durante o tempo que Schönbein teria passado em Bale (município da Croácia), e nessas cartas havia relatos não acreditando nos feitos científicos em relação aos experimentos que Grove estava realizando. Ainda segundo o artigo, havia relatos comentando explicitamente que eles (Schönbein e Faraday) não podiam conceber como Grove era capaz de gerar energia por meio da oxidação de um eletrodo positivo, referindo-se à sua bateria a gás [59]. Em resumo, isso sugeria que a célula a combustível devido às datas destas cartas e aos estudos na época entre estes cientistas, vinha de Grove e não de Schönbein.

A bateria a gás de Grove consistia em 50 monocélulas com eletrodos bidimensionais de platina de 31,75 mm de largura, Grove havia especulado que a ação em sua bateria a gás ocorria na área de contato entre eletrodo, eletrólito e gás, mas ainda havia muito a ser entendido. A observação mais importante feita por Grove foi a necessidade de uma área de ação significativa entre gás, eletrólito e eletrodo. Em 1880 dois químicos ingleses Ludwing Mond e Carl Langer refinaram a célula de Grove, desenvolvendo um dispositivo mais simples e de maior durabilidade empregando eletrodos porosos de formato tridimensional para sustentar o eletrólito. Acreditava-se que o hidrogênio poderia se tornar um combustível comum como o carvão e que o século XX seria o início da chamada era da combustão eletroquímica, onde o ciclo de Rankine para motores termodinâmicos seria substituído por células a combustível já com o conceito de ter maior eficiência energética e gerar menor poluição [59,60].

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), por meio de seu trabalho pioneiro relacionado às reações físicas e químicas nas células a combustível, resolveu o quebra-cabeça da bateria a gás de Grove e em 1893, determinou experimentalmente a interconexão de vários componentes de uma célula a combustível: eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores, ânions e cátions [59,61].

Em 1896, William W. Jacques (1855–1932) desenvolveu a primeira célula a combustível com aplicações práticas. Em 1900, Walther H. Nernst (1864-1941) usou pela primeira vez a zircônia como eletrólito. [59, 60]

3.1.1 Tipos de Célula a Combustível

As células a combustível são uma tecnologia de importante contribuição contra os problemas advindos dos combustíveis fósseis e, conseqüentemente, a degradação do meio ambiente. Elas são classificadas pelo tipo de eletrólito e por sua temperatura de operação [6].

Na Tabela 1, seguem descritos, de maneira sucinta, os principais tipos de células a combustível e suas diferenças, sendo as células AFC (célula a combustível alcalina, do inglês *Alkaline Fuel Cell*), PEMFC (célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e PAFC (célula combustível de ácido fosfórico, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*) classificadas como células a combustível de baixa temperatura de operação, e as células a combustível MCFC (célula combustível de carbonato fundido, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*) e SOFC (célula combustível de óxido sólido, do inglês *Solide Oxide Fuel Cell*) classificadas como células a combustível de alta temperatura de operação [6].

Tabela 1 - Tipos principais de célula a combustível.

Tipo	Eletrólito Espécie transportada e espessura	Faixa de Temperatura (°C)	Principais Vantagens	Principais Desvantagens	Aplicações
Alcalina AFC	KOH (OH ⁻) 2 mm	60-90	Alta eficiência	Sensível a CO ₂ , Remoção de água, Gases ultrapuros.	Espaçonaves. Aplicações especiais.
Membrana PEMFC	Polímero Nafion (H ₃ O ⁺) Aprox. 1mm	80-90	Altas densidades de potência e eficiências. Operação flexível. Robustas.	Custo da membrana e catalisador. Contaminação da Pt por CO. (tolerância máxima até 100 ppm)	Veículos. Espaçonaves. Unidades estacionárias
Ácido Fosfórico PAFC	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺) Matriz SiC; 0,1 mm	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico.	Controle da porosidade do eletrodo. Sensibilidade a CO. (tolerância máxima até 1%) Eficiência limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias. Cogeração eletricidade/calor.
Carbonatos Fundidos MCFC	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻) Matriz LiAlO ₂ 0,5-1,0 mm	650-700	Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos a base de Ni. Reforma interna na célula.	Problemas de Materiais. Necessidade de reciclagem de CO ₂ . Interface trifásica de difícil controle. Corrosão	Unidades estacionárias. Cogeração eletricidade/Calor.
Cerâmicas SOFC	ZrO ₂ (O ²⁻) 50-100 µm	800 - 1000	Alta eficiência. Cinética favorável. Reforma interna.	Problemas de materiais. Problemas de expansão térmica. Necessidade de pré-reforma.	Unidades estacionárias. Cogeração eletricidade/Calor.

Fonte: Extraído e adaptado do livro Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível [6].

3.2 Células a combustível de etanol direto (DEFC)

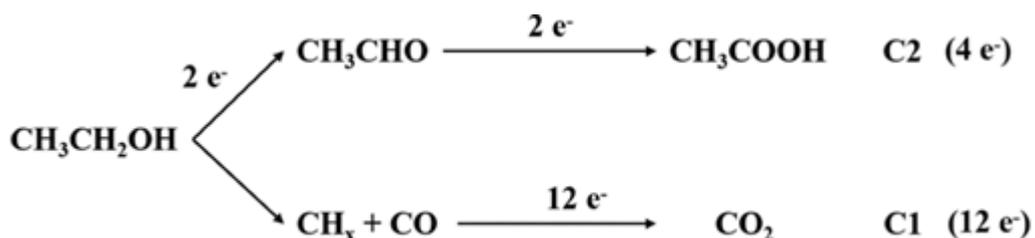
Com a diminuição das reservas de petróleo, o etanol é uma alternativa segura para o uso de veículos de transporte. Quando gerado a partir de fontes de biomassa, torna-se um combustível renovável com capacidade de proporcionar uma tecnologia de geração de energia neutra em CO₂ [62]. O etanol, além de ser pouco poluente, é usado como combustível para transporte em muitos países, sendo o Brasil conhecido como um dos seus maiores produtores. Portanto, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental isso levou a um interesse significativo no desenvolvimento de sistemas de células a combustível operando com etanol [62,63].

Apesar da significativa atração dessa tecnologia, a utilização direta de etanol em células a combustível ainda é pouco eficiente. As densidades de potência são da ordem de 100 mW cm⁻² e o tempo de vida obtidos com células a combustível de etanol estão significativamente abaixo do que é necessário para a comercialização desta tecnologia. Isso está parcialmente relacionado à cinética lenta do eletrodo, exigindo 12 elétrons por molécula de etanol para sua oxidação eletroquímica e a quebra da ligação C-C [6,62,63]. Para efeitos de comparação as células a combustível movidas a metanol produzem densidades de potência da ordem de 350 mW cm⁻² [6], o que demonstra mais eficiência para a oxidação do metanol.

3.2.1 Reação de eletrooxidação do etanol

Na Figura 2 é esquematizado o mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido que pode ocorrer por maneiras diferentes.

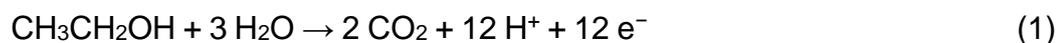
Figura 2 - Vias de oxidação do etanol em meio ácido.



Fonte: Extraído e adaptado do artigo “Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials” [64].

Na via C1 o etanol é completamente oxidado a CO_2 fornecendo 12 elétrons enquanto na via C2 o etanol é parcialmente oxidado a ácido acético, fornecendo 4 elétrons, ou a acetaldeído, fornecendo 2 elétrons. Nas equações (1) a (5), são demonstrados os processos que podem ocorrer [64].

Mecanismo 12 e⁻



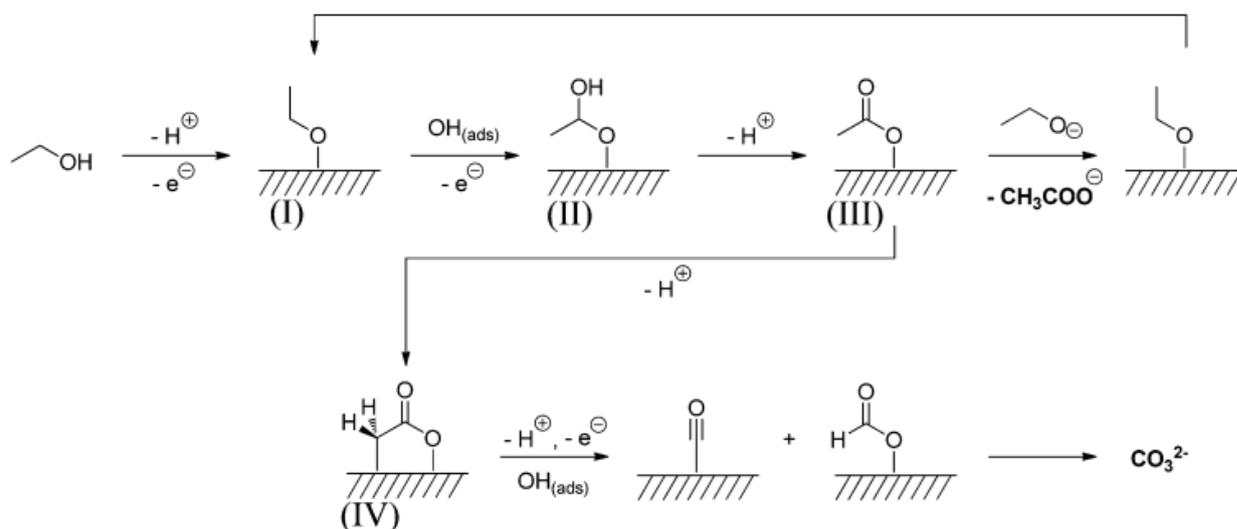
Mecanismo 4e⁻ e 2e⁻



Com o avanço no desenvolvimento de materiais de membrana de troca aniônica, tem havido um interesse crescente na tecnologia alcalina de células a combustível de etanol direto [65,66]. Sabe-se que as células a combustível alcalinas de álcool direto (ADAFC - *Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell*) apresentam inúmeras vantagens sobre as células a combustível ácidas de álcool direto (DAFC) devido à uma cinética melhorada tanto da reação de oxidação no ânodo quanto da reação de redução de oxigênio no cátodo e a ligação mais fraca entre o eletrocatalisador e intermediários que o envenenam [67,68]. Além disso, maiores densidades de potência podem ser obtidas devido ao reduzido cruzamento de álcool do compartimento anódico para o compartimento catódico (crossover), uma vez que o deslocamento dos íons hidroxila ocorre em direção oposta ao deslocamento do álcool em membranas de troca aniônica. Este mecanismo de funcionamento facilita o gerenciamento de água na célula, evitando tanto o ressecamento do ânodo quanto a inundação do cátodo, uma vez que a água é formada nas reações anódica e catódica, a água formada no cátodo seria arrastada para o ânodo acompanhando os íons hidroxila [67,68].

Na Figura 3 é ilustrado o mecanismo de oxidação do etanol sobre Pt em meio alcalino.

Figura 3 - Mecanismo de oxidação do etanol sobre Pt em meio alcalino.



Fonte: Extraído e adaptado do artigo "In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution" [69].

3.3 Células a combustível de glicerol direto (DGFC)

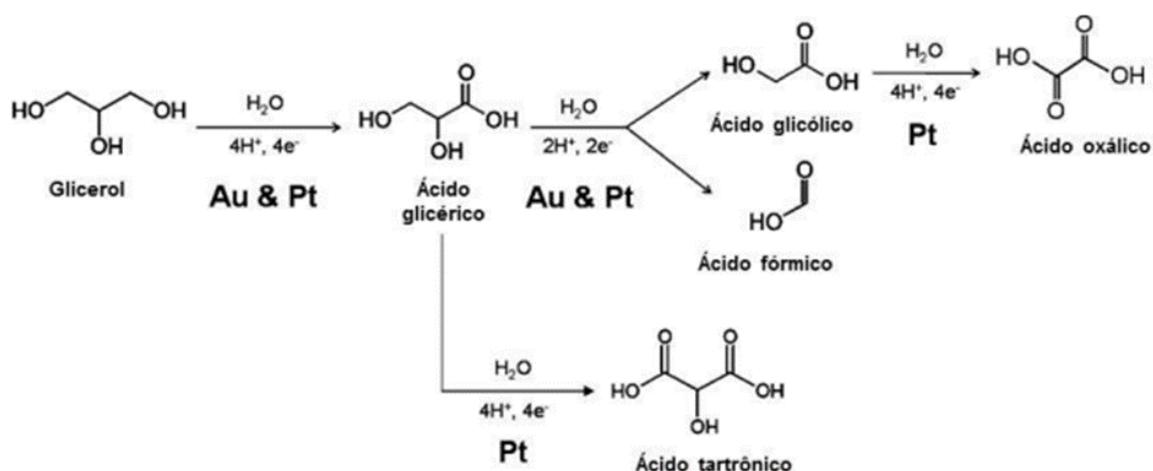
Células a combustível de glicerol direto (DGFC - *Direct Glycerol Fuel Cell*) têm atraído grandes interesses da comunidade científica por utilizarem um álcool biorrenovável não tóxico, não volátil, não inflamável que possui elevada temperatura de ebulição (290°C), densidade de energia relativamente alta (6.260 kWh L^{-1}) quando comparado a outros combustíveis como o etanol (5.442 kWh L^{-1}) e o metanol (4.047 kWh L^{-1}) [70,71]. Diferentemente do biometanol e do bioetanol, que são obtidos a partir do processo de fermentação da biomassa por microrganismos, o glicerol derivado da biomassa é obtido principalmente como subproduto residual da produção de biodiesel por meio de uma reação de transesterificação [70,71]. Além de todos estes benefícios, uma outra característica que credencia a aplicação do glicerol em células a combustível é o tamanho de sua molécula (um polialcool) o que diminui o índice de crossover quando comparado com o etanol ou ao metanol [72].

Com elevada densidade energética, o glicerol possui três grupos hidroxila, um em cada carbono. Isto possibilita a oxidação parcial de cada um deles podendo-se obter 10 dos 14 elétrons disponíveis na molécula [71].

3.3.1 Reação de eletrooxidação do glicerol

Na Figura 4 é apresentado o mecanismo do processo de eletrooxidação da molécula de glicerol proposto em uma oxidação de até 10 elétrons.

Figura 4 - Mecanismo do processo de eletrooxidação proposto pelo grupo de pesquisa do Prof. Koper.



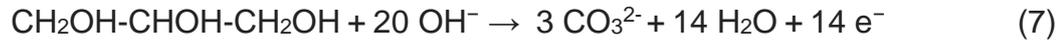
Fonte: Extraído e adaptado da dissertação de mestrado “Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino” [71].

A reação de oxidação do glicerol descrita acima ocorre por vias paralelas de reação, o que pode gerar diversos produtos intermediários. Pesquisadoras do Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise, do Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) da Universidade de São Paulo, conseguiram gerar energia oxidando o glicerol com o uso da tecnologia de células a combustível e obtiveram um subproduto de alto valor agregado a dihidroxiacetona, que é utilizada na indústria de cosméticos e vendida no mercado industrial [73]. Portanto, células a combustível de glicerol direto podem ser estudadas tanto para o meio energético quanto para a síntese de moléculas com valor agregado.

Pensando na oxidação direta do glicerol a CO_2 , a equação abaixo nos mostra um total de 14 elétrons por molécula [73].



A oxidação completa do glicerol em meio alcalino [74] é descrita pela seguinte equação:



No cátodo, o oxigênio é reduzido com a formação de OH^- , de acordo com a equação (8):



A equação geral é descrita abaixo:



Em função dos íons OH^- células alcalinas de álcool direto apresentam um desempenho melhor do que as células a combustível ácidas correspondentes, independentemente do tipo de combustível [74]. A presença de íons OH^- no combustível, no entanto, pode levar a alguns problemas, como corrosão, destruição mecânica do eletrodo por cristais de carbonato e decomposição do eletrocatalisador [74]. Assim, é necessário equilibrar o teor de íons OH^- no combustível para permitir uma boa relação entre o efeito positivo no desempenho da célula e o efeito negativo na durabilidade da mesma [74].

Sabe-se que a oxidação completa de moléculas como etanol e glicerol em células que utilizam a oxidação direta de álcoois não são atingidas, pelo envenenamento do eletrocatalisador nem pela oxidação complexa que envolve a quebra de ligações atômicas por demanda de energia, como descrito nas seções acima. Neste contexto, o que se procura é desenvolver eletrocatalisadores utilizando outros metais, que associados à platina ou ao eletrocatalisador primário em uso favoreçam, da melhor forma possível, a oxidação destes combustíveis.

3.4 Eletrocatalisadores

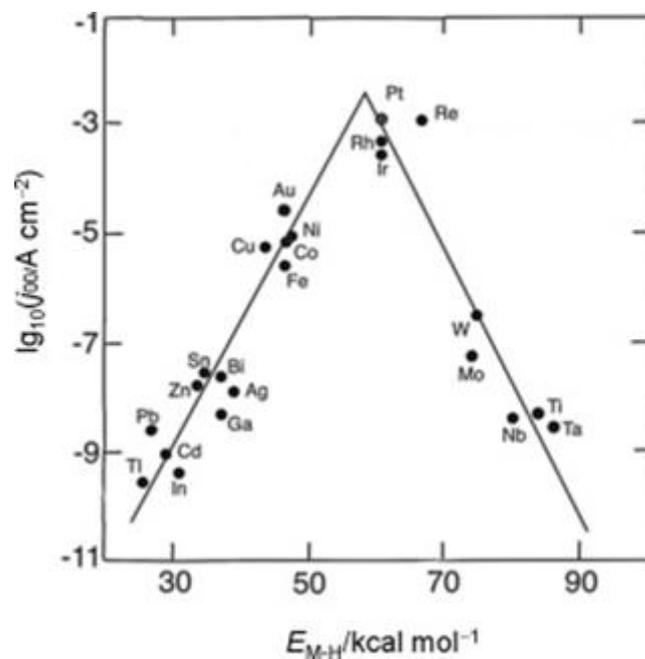
O eletrocatalisador desempenha um papel crucial nessas reações eletroquímicas como parte de vários dispositivos de energia. O desenvolvimento de eletrocatalisadores e seus desempenhos eletroquímicos continuam sendo um desafio na tecnologia de células a combustível. A seguir serão apresentadas breves considerações sobre os metais platina (Pt) e antimônio (Sb) como eletrocatalisadores utilizados em células do tipo DAFC.

3.4.1 Eletrocatalisador de Pt

O princípio de Vulcano pode ser usado como sugestão de escolha do eletrocatalisador mais eficiente para o processo de oxidação de hidrogênio e demais reações em uma célula a combustível. Esse princípio leva em conta a densidade de corrente de troca e a entalpia de adsorção, que quanto mais altas, indicam uma melhor eficiência do eletrocatalisador [6]. Para células a combustível do tipo PEMFC, ânodos contendo eletrocatalisadores de Pt podem fornecer eficiências energéticas relativamente altas [75].

Na Figura 5 é mostrada a relação entre energia de adsorção de hidrogênio e corrente de troca para diferentes metais em meio ácido.

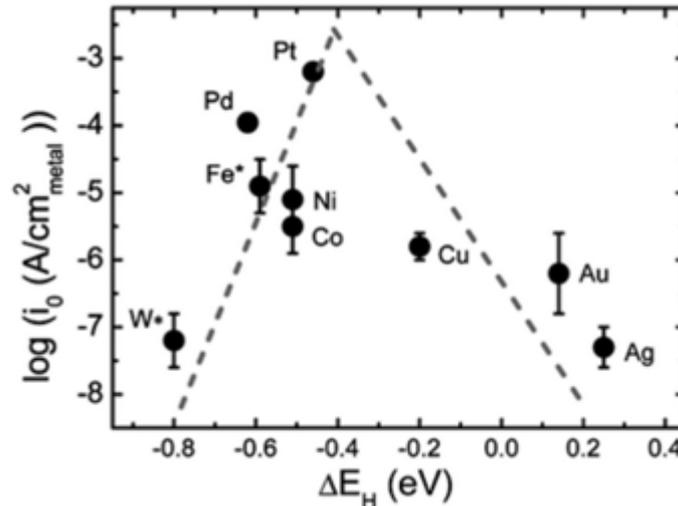
Figura 5 - Curva de Vulcano para reação de hidrogênio em meio ácido.



Fonte: Extraído e adaptado do artigo "Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis" [76].

Na Figura 6 é mostrada a relação entre energia de adsorção de hidrogênio e corrente de troca para diferentes metais em meio alcalino.

Figura 6 - Curva de Vulcano para reação de hidrogênio em meio alcalino.



Fonte: Extraído e adaptado do artigo “Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces” [77].

Nas células DAFC, a presença dos intermediários, frutos da oxidação incompleta do combustível utilizado, envenena a superfície da platina. Por se tratarem de células a combustível de baixa temperatura de operação, mais energia é necessária para quebrar as ligações químicas e, desta forma levar à oxidação completa da molécula combustível, resultando em elevados valores de potenciais [6,78]. Segundo a literatura [6,33,78], a formação de espécies oxigenadas que atuam como fontes de oxigênio para a oxidação completa a CO₂ ocorre em potenciais iguais ou superiores a 0,7 V vs ERH em meio ácido. Outra informação importante a se considerar é a tolerância de 10 ppm de CO para manutenção dos sítios ativos do eletrocatalisador de platina em pleno funcionamento. Já para o meio alcalino, encontra-se na literatura [67,79,80] potenciais iguais ou superiores a -0,5 V vs Ag/AgCl para formação de espécies oxigenadas.

A platina tem sido empregada como o principal eletrocatalisador para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido. Estudos para oxidação do glicerol com Pt na literatura são feitos tanto em meio ácido quanto alcalino [81,83,84]. Eletrocatalisadores de metal de Pd são tidos como os melhores eletrocatalisadores para oxidação do etanol em meio alcalino [83-85]. Entretanto estudos com composições binárias de Pt melhoram sua atividade catalítica tornando assim uma opção que pode ser mais eficiente do ponto de vista energético em relação à Pd/C [86-88].

3.4.2 Cocatalisador de antimônio (Sb)

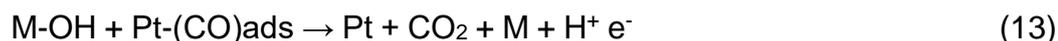
O metal de antimônio (Sb) vem sendo usado como cocatalisador em células a combustível como metal secundário e também como um aditivo no suporte em uma composição utilizada com o nome químico de óxido de estanho dopado com antimônio (ATO - *antimony-doped tin oxide*) [47,48,56,89].

A introdução do elemento Sb em uma composição binária com Pt tem a intenção de gerar espécies oxigenadas em potenciais menores quando relacionado com um eletrocatalisador de Pt/C, facilitando assim a dessorção dos intermediários que envenenam a superfície do eletrocatalisador. Além deste benefício, metais de Sb aumentam a condutividade eletrônica e a estabilidade mecânica do ânodo e, conseqüentemente melhoram a atividade eletródica na célula a combustível [89].

3.4.3 Mecanismo bifuncional e mecanismo eletrônico

Segundo a literatura, composições binárias de platina se mostram mais eficientes do ponto de vista energético comparado com Pt/C. Esta melhoria tem sido atribuída a mecanismos bifuncionais e/ou eletrônicos [36-40]. O mecanismo bifuncional é atribuído principalmente ao metal secundário, que fornece espécies oxigenadas e, assim, facilita a oxidação de intermediários em potenciais menores, deixando os sítios da platina mais livres para uma nova adsorção de combustível [90].

Nas equações (10) a (13) é mostrado o processo de oxidação de CO a CO₂ pelo mecanismo bifuncional em um eletrocatalisador de Pt [89].



O mecanismo eletrônico, em contrapartida, tem o metal secundário modificando as propriedades eletrônicas dos átomos de Pt por meio de efeitos de deformação ou de liga [90,91]. A interpretação mais usada é que o mecanismo eletrônico leva à diminuição na força de ligação entre a molécula do intermediário adsorvido e a superfície do eletrocatalisador [90]. Outra justificativa é o parâmetro de rede da platina sofrer alteração nos orbitais “d” com a entrada do metal secundário, tonando menor a força de interação dos intermediários em sua superfície [91].

3.5 Suporte de carbono Vulcan XC 72

O carbono Vulcan XC 72 é usado como suporte nos eletrodos ânodo e cátodo de células a combustível do tipo PEMFC, DMFC, AFC, PAFC, entre outras células a combustível de baixa temperatura de operação [90,91].

A escolha deste material leva em conta sua excelente condutividade em níveis de carga de Pt relativamente baixos, possuir alta área superficial o que contribui para uma boa dispersão dos eletrocatalisadores e ser quimicamente inerte [92,93].

3.6 Métodos de preparação de eletrocatalisadores

O tamanho das partículas dos metais ancorados no suporte, está diretamente relacionado à maneira que se prepara o eletrocatalisador, o que influencia a eficiência da eletroxidação do combustível sobre o eletrocatalisador [94].

Na Tabela 2 são apresentados alguns dos principais métodos de redução de eletrocatalisadores para células do tipo PEMFC.

Tabela 2 - Principais métodos de redução para células do tipo PEMFC.

MÉTODO DE REDUÇÃO	METODOLOGIA RESUMIDA
Por álcool	Refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, o que fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas.
Precursores poliméricos	Dissolução de um metal em um béquer contendo água deionizada em agitação constante, sob temperaturas que variam de 60°C a 70°C. Em seguida, adicionam-se um ácido e um poliálcool nas proporções molares corretas. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85°C e 110°C. Após este procedimento a solução resultante é seca em estufa e depois calcinada para total remoção da água e de materiais orgânicos. Na produção de nanopartículas, a espuma resultante da calcinação, conhecida como "puff", é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas. O puff ocorre devido ao aprisionamento dos gases CO e CO ₂ durante o processo de calcinação.
Bönnemann	Preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais desidratados. A principal característica é a dissolução dos sais metálicos em uma solução de tetraidrofurano (THF) onde também se prepara o agente redutor. A fase final consiste em adicionar a dispersão coloidal vagarosamente à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF.
Ácido fórmico	Inicialmente o carbono Vulcan XC 72 é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida à 80 °C. Posteriormente uma solução contendo os sais de platina e os sais do cocatalisador são adicionados em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução apresentando uma coloração vermelha. Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado.
Impregnação-redução	Consiste em ativar o hipoclorito de sódio no suporte de carbono formando grupos de ácido carboxílico superficiais que posteriormente são transformados em sais de amônio após o tratamento com amônia. O sal metálico quando em contato com os grupos amônio substituem sua posição na molécula (sofrem troca) e em seguida o precursor do catalisador é reduzido formando partículas metálicas.
Borohidreto de sódio	Os metais, em forma de solução ou pó são misturados ao suporte de carbono em água e álcool isopropílico (proporção 50:50). Em seguida, essa mistura fica em agitação magnética e posteriormente é levada ao ultrassom por 10 minutos. Uma solução de borohidreto de sódio em meio levemente alcalino é adicionada para redução dos metais. Após todo este procedimento a solução permanece em agitação por alguns minutos e então é filtrada e lavada para a limpeza de impurezas. O procedimento final é feito com secagem em estufa.

Fonte: Autoria própria. As informações sobre os métodos de redução contidos na tabela acima foram extraídas e adaptadas das referências [79, 95, 96,].

3.6.1 O uso do método de redução por borohidreto de sódio

O método de redução via borohidreto de sódio é similar ao método de impregnação-redução. Entretanto, possui uma execução mais simples. Além de ser inodoro, o agente redutor pode ser inserido de maneira direta após ser preparado em uma solução levemente alcalina. Dentre seus benefícios destacam-se o controle satisfatório do tamanho, da dispersão e da composição das nanopartículas e ainda, pode-se obter elevadas cargas metálicas de Pt em suportes com carbono [79,96].

A escolha deste método é baseada na eficácia que já foi comprovada, em várias publicações científicas, dissertações e teses do grupo de pesquisas do Centro de Células a Combustível de Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares da Universidade de São Paulo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação e caracterização dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtSb/C foram preparados com uma carga metálica de 20% em massa a partir de sais de platina (ácido hexacloroplatínico $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), de antimônio (acetato de antimônio, $\text{Sb}(\text{OOCCH}_3)_3$, Aldrich) e 80% de suporte de carbono (Vulcan XC 72, Cabot). Os eletrocatalisadores foram preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio em diferentes composições atômicas binárias de Pt:Sb, a saber 50:50, 70:30, 80:20, 90:10 e 95:05. Da mesma forma foi preparado o eletrocatalisador de Pt/C (20% massa de platina e 80% suporte de carbono) para fins de comparação.

Para o início da preparação dos eletrocatalisadores, o suporte de carbono Vulcan XC 72 foi adicionado a uma solução de 25 mL de água deionizada e 25 mL de 2-propanol. Junto a estes, foram adicionados os sais metálicos a serem reduzidos. Em seguida, toda esta mistura ficou em agitação magnética por um período de 10 minutos para a total homogeneização. Para se obter melhor dispersão das partículas metálicas no suporte, a solução foi levada ao ultrassom de ponta por mais 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se uma solução aquosa de borohidreto de sódio (NaBH_4 , Aldrich) previamente preparada à concentração de 0,01 M de hidróxido de sódio (NaOH , Merck). A solução de borohidreto de sódio foi preparada em meio alcalino para que sua decomposição e, conseqüentemente, perda do efeito redutor não ocorressem [97].

A mistura final foi constantemente agitada por 30 minutos em temperatura ambiente e ao final do processo a suspensão foi filtrada em um filtro quantitativo de 8 μm (Quanti) e o produto resultante lavado com 4 litros de água para remoção de impurezas. O material foi seco a 70°C em uma estufa por um período de 2 horas. Após ser retirado da estufa, o procedimento final consiste em retirar o eletrocatalisador do filtro e macetar o material com almofariz e pistilo antes do envase.

4.1.1 Preparação do eletrodo de trabalho pela técnica de camada fina porosa

Para a técnica de camada fina porosa 20 mg do eletrocatalisador foram pesados e adicionados a um béquer com 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma dispersão 6% de Teflon em volume. Em seguida a mistura foi levada a um sistema de ultrassom de ponta por 10 minutos. Após este processo efetuou-se a filtração por um sistema à vácuo.

Como último passo, o filtro, contendo eletrocatalisador, foi alocado em uma placa de Petri na qual a amostra foi retirada com o auxílio de uma espátula e fixada sobre a cavidade do eletrodo de grafite para o início dos testes eletroquímicos.

4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

Os estudos eletroquímicos em voltametria cíclica e cronoamperometria para o meio alcalino foram realizados em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Com a técnica da voltametria cíclica, foi possível obter o perfil voltamétrico das diferentes formulações preparadas. Por intermédio da técnica de cronoamperometria, observou-se o decaimento da corrente em função do tempo de operação. Nestes ensaios considerou-se um potencial fixo. Durante todos os testes eletroquímicos, a solução foi saturada com N_2 (g) com o intuito de eliminar e/ou diminuir interferências da oxirredução do oxigênio.

As soluções em meio alcalino foram preparadas com concentrações de 1 mol. L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH) na presença de 1 mol. L^{-1} do combustível estudado, etanol (C_2H_5OH) e glicerol ($C_3H_8O_3$). Para obtenção dos resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria foram utilizadas células eletroquímicas convencionais de compartimento único, onde o eletrodo de trabalho utilizado foi o de camada fina porosa, como contra eletrodo uma placa de platina e como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl (3.0 mol. L^{-1} cloreto de potássio "KCl"). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potencial de varredura de -0,85 a 0,2 V. Em análises de voltametria, busca-se uma velocidade de varredura rápida que não comprometa a qualidade do sinal obtido, que gere pouco ruído e a maior corrente possível em menor tempo. Assim, a velocidade aplicada foi de 10 $mV s^{-1}$ neste estudo. Para os estudos com a técnica de cronoamperometria, fixou-se o potencial em -0,4 V por 1800 s.

4.3 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtSb/C e Pt/C preparados, foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), energia dispersiva de fluorescência de raios X (EDX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia Raman (RS).

4.3.1 Técnica de difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) para amostras de pó é bem estabelecida e amplamente utilizada para se identificar estruturas cristalinas. A metodologia consiste em incidir raios-X monocromáticos sobre o pó, no qual os cristalitos acabam por adquirir orientação aleatória em relação ao plano do feixe. Na técnica de DRX, somente as orientações cristalográficas perpendiculares ao plano do feixe incidente contribuem para a análise. Contudo, como a amostra está em forma de pó, todas as orientações cristalinas se tornam disponíveis para a análise de difração [96].

A partir da caracterização estrutural pela análise dos dados de DRX pode se estimar os tamanhos de cristalitos pela equação de Scherrer abaixo:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (14)$$

Onde d é o tamanho médio do cristalito dado em angstroms, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), θ é o ângulo de Bragg, β é a largura do pico de reflexão máxima à meia altura e k é o fator de forma (o valor utilizado foi 0,9, que é característico de cristalitos esféricos). A utilização do valor 0,9 para k em suportes contendo platina para trabalhos envolvendo células a combustível é comum [79,98,99]. Para efetuar os cálculos, foi utilizado o pico de reflexão (220) que corresponde ao plano da estrutura cúbica de face centrada da platina. Segundo a literatura, a utilização desse pico se faz devido à sua posição isolada e bem definida, não apresentando contribuições significativas em relação aos demais picos do difratograma, principalmente ao pico referente ao suporte de carbono [100,101].

O parâmetro de rede é a grandeza utilizada para descrever a célula unitária de uma rede cristalina. Esta informação também pode ser obtida por meio da técnica de DRX. Para o cálculo do parâmetro de rede utilizaram-se os dados da posição θ_{\max} no pico de reflexão (220) conforme a equação 15.

$$d = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{Sen}(\theta)} \quad (15)$$

A técnica de DRX é geralmente utilizada para identificação de redes cristalinas ou para análise de arranjos atômicos, não indicada para diferenciar ou identificar líquidos, sólidos amorfos, analisar vidros ou polímeros. As limitações desta técnica estão no tamanho dos cristalitos que podem ser analisados. Valores acima de 50 nm dificultam a avaliação, pois apresentam picos de difração muito estreitos, valores menores que 3 nm também dificultam a análise tornando os picos do difratograma muito achatados [102].

As medições de difração de raios x foram realizadas pelo equipamento Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com intervalo de medida em 2θ de 20° a 90° , incrementos de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Para estes experimentos, uma pequena quantidade do eletrocatalisador foi compactada em um suporte de vidro.

4.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem níveis vibracionais específicos [103]. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para obtenção do espectro infravermelho mais rapidamente e é caracterizada pela variação no momento de dipolo elétrico da molécula durante a vibração. A seleção nesta técnica abrange as vibrações fora de fase, de moléculas pertencentes a grupos polares [103]. A reflectância total atenuada (ATR) permite que a radiação IR seja refletida por meio de um elemento de reflexão interna onde a radiação que encontra o detector se torna atenuada [103].

Com o uso desta técnica foi possível investigar os produtos intermediários que são formados por meio da oxidação eletroquímica do glicerol e assim

estudar os mecanismos de oxidação deste combustível e também a seletividade das moléculas produzidas.

As medidas espectroeletróquímicas ATR-FTIR foram realizadas in situ com o espectrômetro Nicolet 6700 e em duplicata. O espectrômetro foi equipado com um detector MCT e resfriado com N₂ líquido. A célula eletroquímica foi feita à base de teflon [104-106] e o acessório ATR MIRacle com cristal de Diamante/ZnSe (Pike). Os mesmos eletrodos de trabalho dos experimentos eletroquímicos foram usados na presença de 1 mol. L⁻¹ de glicerol + 1 mol. L⁻¹ de NaOH. O espectro de fundo (background) foi coletado em - 0,85 V. A partir deste ponto, os espectros foram coletados de 100 em 100 mV até 0,05 V.

4.3.3 Técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia de transmissão eletrônica foi utilizada para complementar a análise de DRX, na qual não é possível identificar a existência de fases amorfas. Nessa técnica, um feixe de elétrons incide como fonte de “iluminação” sobre a amostra a ser observada, ao invés de luz visível. Com isto é possível a obtenção de imagens com resoluções espaciais da ordem de centenas a milhares de vezes. Esta incidência de elétrons produz diversas interações passíveis de serem coletadas [107].

Para esta tese, as imagens obtidas por MET possibilitaram avaliar se a rota proposta de preparação dos eletrocatalisadores foi efetiva. Com auxílio do software image J 1.50i, foram medidas 300 partículas por meio de oito micrografias para cada amostra de eletrocatalisador e com estas informações, foram plotados os histogramas que representam uma estimativa da distribuição dos tamanhos das nanopartículas sobre o suporte de carbono.

As micrografias foram obtidas pelo microscópio de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise no equipamento foi preparada uma suspensão de cada eletrocatalisador em 2-propanol (Merck) homogeneizada por sistema de ultrassom. Em seguida, foi depositada uma alíquota desta suspensão em uma peça de 0,3 cm de diâmetro de cobre previamente preparada com um filme de carbono.

4.3.4 Técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX)

A análise de energia dispersiva de raios x (EDX) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra de maneira semi-quantitativa assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra [108]. Com esta técnica foi possível obter informações sobre a composição química dos elementos presentes nos eletrocatalisadores preparados permitindo concluir se o procedimento experimental proposto é satisfatório em termos da redução dos sais de metais.

Para os estudos com a técnica de EDX utilizou-se do microscópio eletrônico de varredura Philips (modelo XL30) com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX (modelo DX-4). Uma pequena quantidade dos eletrocatalisadores foi colocada em um porta amostra de alumínio com o auxílio de uma fita dupla face.

4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é baseada em processos físicos vinculados ao efeito fotoelétrico, em que são detectados elétrons emitidos por uma amostra após esta ter sido exposta a uma radiação eletromagnética. Os elétrons dentro de uma amostra absorvem fótons de uma determinada energia e, então, emergem do sólido e, desta maneira, são obtidas informações provenientes das camadas mais superficiais (normalmente a uma profundidade de até 10 nm) da amostra como a composição elementar da superfície do material e também os estados de ligação dos elementos [109,110].

As medições de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas por um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha+ monocromático com fonte de radiação de raios-X Cu K α ($h\nu = 1486,6$ eV) e um diâmetro de ponto de 400 μm na pressão de base abaixo de 5×10^{-7} Pa. As energias de ligação foram referenciadas contra a linha principal C(1s) de impurezas de carbono adventícias em 284,6 eV. As energias de pico foram dadas com uma precisão de 0,1 eV e as áreas de pico foram normalizadas usando fatores de sensibilidade atômica apropriados. Os espectros foram deconvoluídos e otimizados usando um algoritmo de Levenberg-Marquardt com U2 Tougaard e fundo tipo Shirley no software CasaXPS.

4.3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (RS) ao lado da espectroscopia de infravermelho, é uma das principais técnicas utilizadas no estudo das propriedades vibracionais moleculares. Nesta técnica o material a ser estudado, é irradiado com uma luz monocromática estável numa frequência bem definida. Esta por sua vez, interage com o material sofrendo espalhamento e emitindo de volta uma luz policromática [103]. A diferença maior para a espectroscopia no infravermelho é o processo de espalhamento não ressonante e a facilidade com que a distribuição de cargas numa molécula é distorcida por um campo elétrico externo [103]. Esta técnica é mais indicada para a investigação de moléculas que vibram simetricamente em grupos não polares [103].

A espectroscopia Raman (RS) foi utilizada para complementar as análises da espectroscopia de infravermelho e se fizeram importantes ao que diz respeito aos óxidos formados no estudo dos eletrocatalisadores com o combustível glicerol, permitindo, portanto, a análise destas estruturas e ajudou a compreender a atividade catalítica dos eletrocatalisadores preparados.

Para a análise de Espectroscopia Raman foi utilizado um Espectrômetro da Horiba Scientific. O comprimento da onda eletromagnética utilizado foi de 785 nm. Para todos os materiais, utilizou-se uma potência de 7% do valor máximo do laser. Utilizou-se também 40 segundos para o tempo de aquisição e 5 espectros de acumulação. Já os experimentos espectro-eletoquímicos Raman foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos adaptada dentro do equipamento nas mesmas condições dos experimentos ATR-FTIR.

4.4 Produção do conjunto membrana-eletrodos (MEA)

Para a preparação dos eletrodos que foram empregados nos estudos em células a combustível utilizou-se a membrana Náfion 117 (DuPont) como eletrólito, enquanto que a camada difusora foi o tecido de carbono teflonado EC-TP1-060T (10%v teflon) importado pela empresa ElectroChem. A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C (E-TEK 20% de Pt em massa) com 1 mg de Pt.cm⁻² e 30%v de Náfion, já para a preparação da camada catalítica do ânodo, foi utilizado 1 mg Pt.cm⁻² dos electrocatalisadores e 30%v de Náfion (dispersão 5%v DE520 da DuPontTM). As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o papel de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Para a formação do MEA, os dois eletrodos obtidos foram prensados junto à membrana de Náfion, a 125 °C por 1,5 minutos a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf.cm⁻²) [111].

4.4.1 Ensaio em célula unitária

Os ensaios em célula unitária foram conduzidos em um painel de testes projetados pela empresa Electrocell (Figura 7). As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária (ElectroCell) com placas de grafite com uma área geométrica interna ativa de 5 cm² (Figura 8). As placas tipo serpentina acomodaram o MEA e, com isto, houve distribuição homogênea do combustível por todo o eletrodo. Após a montagem da célula com suas devidas conexões, manteve-se o gás oxigênio umidificado com auxílio de uma garrafa umidificadora a uma temperatura de 85 °C e a temperatura de operação da célula unitária foi fixada em 90 °C.

Figura 7 - Painel de testes para célula unitária Electrocell Laboratório do Centro de Células a Combustível (CCCH) IPEN – USP



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Célula Unitária Electrocell



Fonte: Autoria própria.

Para os ensaios em meio alcalino a membrana polimérica Náfion foi imersa à uma solução de NaOH 6 mol. L⁻¹ durante 24 horas antes de se confeccionar o MEA. O ânodo foi alimentado por um fluxo de 1 mL. min⁻¹ de uma solução 2 mol. L⁻¹ de NaOH na presença de 2 mol. L⁻¹ do combustível em estudo (etanol/glicerol). O cátodo foi mantido sob fluxo de oxigênio de 150 mL. min⁻¹.

4.4.2 Curvas de polarização

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização onde obtém-se a densidade de potência pela relação do potencial da célula com sua respectiva densidade de corrente [112].

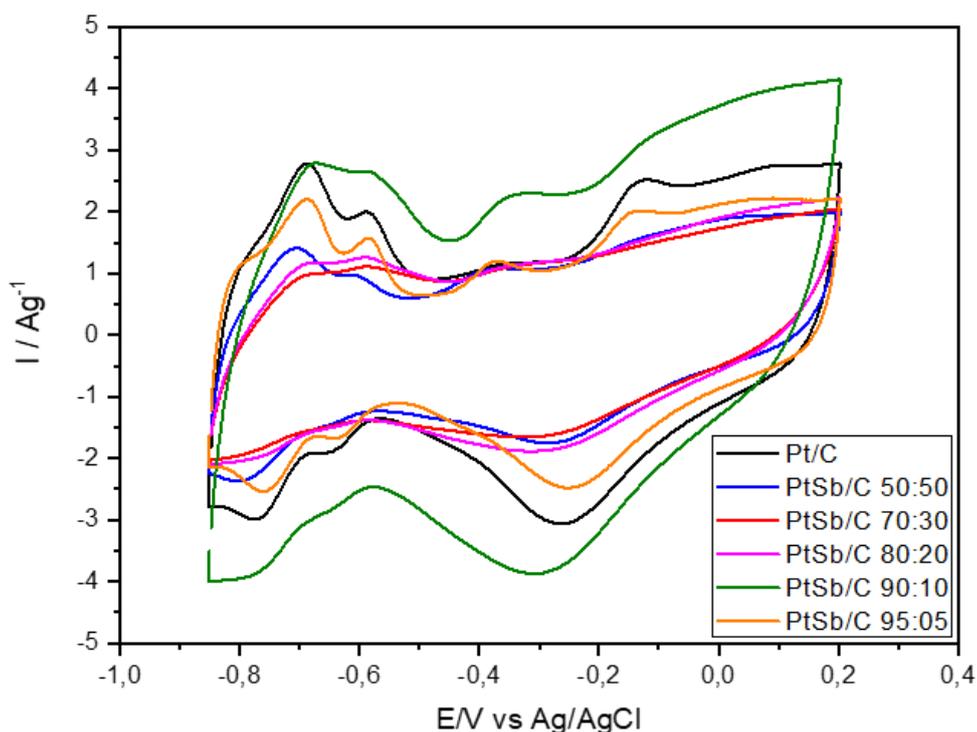
As curvas de polarização foram obtidas com o auxílio do equipamento potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 diretamente acoplado à célula unitária (Figura 8) do painel de testes projetado pela empresa Electrocell (Figura 7).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Voltamograma cíclico em meio alcalino

Na Figura 9 são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 com uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à temperatura ambiente.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

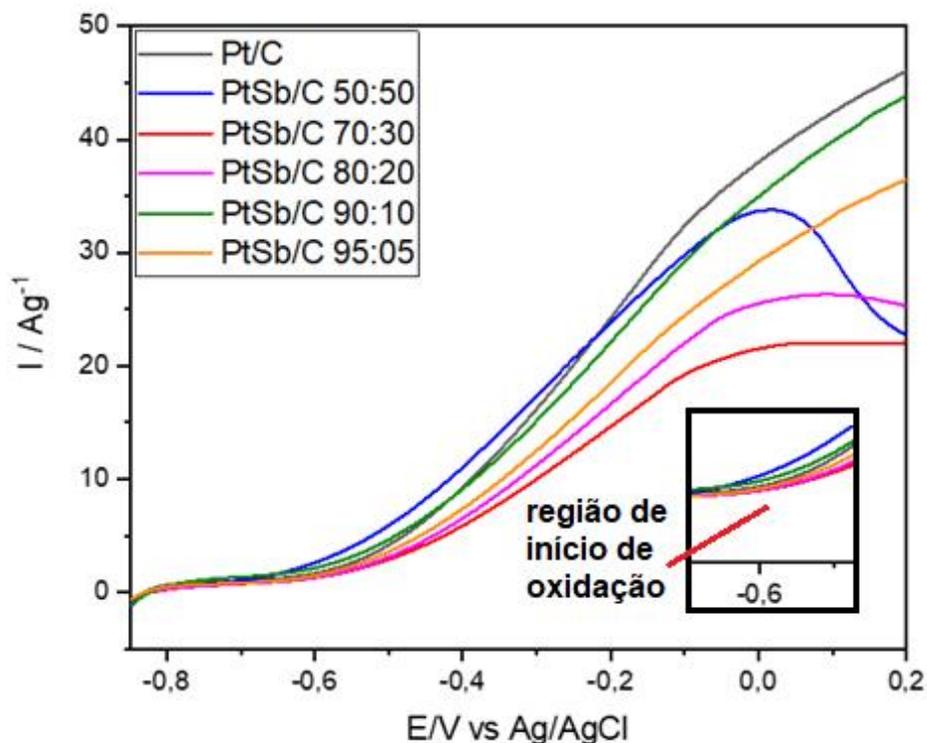
Os eletrocatalisadores PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20 apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (de -0,85 a 0,45 V) com corrente menor relação ao eletrocatalisador de Pt/C. Provavelmente isso se deve ao fato de haver um recobrimento de sítios de platina (Pt) por antimônio (Sb) para adsorção de hidrogênio. Esta região é menos definida à medida que as cargas de Sb aumentam, indicando uma possível maior formação de óxidos de antimônio sobre os sítios de Pt [113]. O eletrocatalisador PtSb/C 95:05 apresenta regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio bem definidas, comparando-se com o eletrocatalisador de Pt/C. O eletrocatalisador de PtSb/C 90:10 apresenta um aumento de corrente em relação ao eletrocatalisador de Pt/C na região referente a dupla camada elétrica (de -0,45 a 0,2 V) que pode ser atribuída a formação de óxidos de Sb. Entretanto as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio são ligeiramente menos definidas.

Na literatura, eletrocatalisadores de PtSb preparados pelo método de redução por álcool em meio ácido [114], pelo método de redução por poliol em meio ácido e alcalino [115] e pelo método de redução por ácido fórmico em meio ácido [116] apresentaram regiões menos definidas para adsorção de hidrogênio, o que demonstra concordância com os dados das voltametrias cíclicas (Figura 9).

5.2 Voltamograma linear de oxidação para etanol em meio alcalino

Na Figura 10 são mostrados os voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a velocidade de varredura de 10 mV. s⁻¹ em solução de NaOH 1 mol. L⁻¹ e etanol 1 mol. L⁻¹ à temperatura ambiente.

Figura 10 - Voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e etanol $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Para auxiliar a interpretação da Figura 10, construiu-se a Tabela 3 onde foram apresentados os valores do potencial de início da oxidação do etanol referentes aos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 em meio alcalino NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na presença de etanol $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os valores de início de oxidação são retirados das tabelas com os dados utilizados pelo software Origin para construção dos gráficos.

Tabela 3 - Potenciais de início da oxidação do etanol em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Potencial de início da oxidação (V)
Pt/C	- 0,60
PtSb/C 50:50	- 0,58
PtSb/C 70:30	- 0,60
PtSb/C 80:20	- 0,60
PtSb/C 90:10	- 0,60
PtSb/C 95:05	- 0,60

Fonte: Autoria própria.

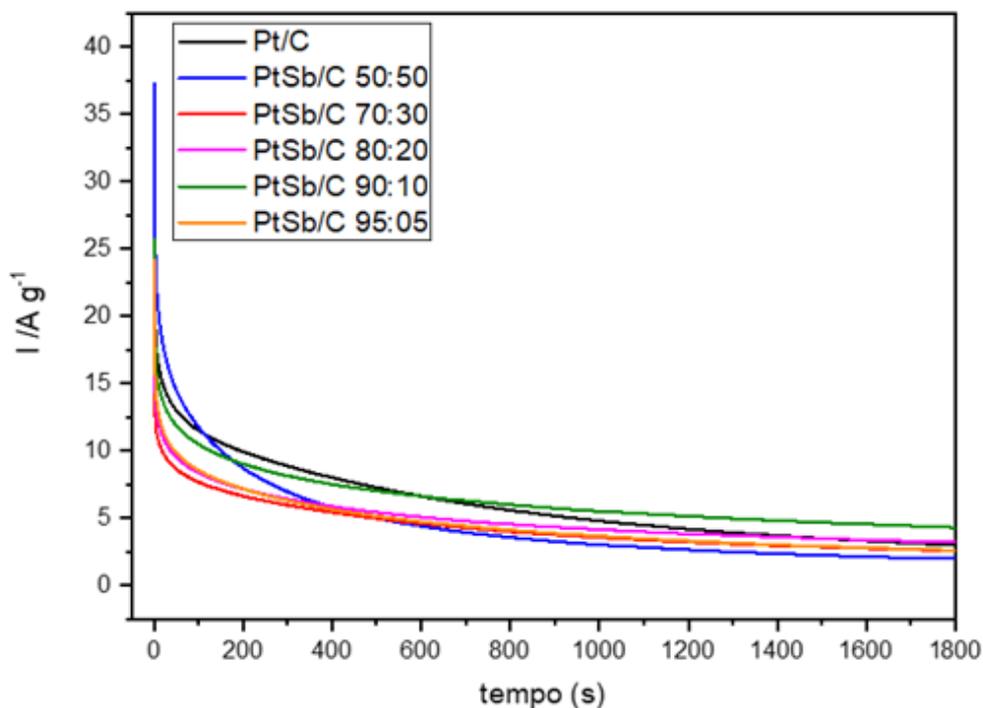
A eletrooxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 iniciou-se em, aproximadamente, - 0,60 V, enquanto sobre o eletrocatalisador de PtSb/C 50:50 iniciou-se em - 0,58 V, porém, neste eletrocatalisador a quantidade de antimônio prejudicou o desempenho em valores mais altos de potencial indicando que os sítios ativos da platina ficaram recobertos, tornando-se menos disponíveis. Outra justificativa seria uma possível desidrogenação do etanol em potenciais mais altos (de 0 a 0,2 V) para este eletrocatalisador. Observou-se que a adição de antimônio nos eletrocatalisadores para a oxidação de etanol em meio alcalino não promove o início da reação em valores de potencial menores, visto que a oxidação sobre o eletrocatalisador de Pt/C se inicia em uma região muito próxima dos demais eletrocatalisadores. Observou-se também que a corrente gerada pelo eletrocatalisador de Pt/C ao longo da varredura linear de potencial é maior em relação aos eletrocatalisadores preparados com antimônio.

Na literatura referente ao meio alcalino, encontra-se o potencial de início da eletrooxidação do etanol sobre Pt/C em valores muito próximos a - 0,6 V (EV vs Ag/AgCl) [117,118]. Piasentin preparou o eletrocatalisador de Pt/C com 15% m de ATO no suporte de carbono Vulcan XC 72 pelo método de redução de borohidreto de sódio e também encontrou um potencial de início de eletrooxidação do etanol em meio alcalino em torno de - 0,6V (EV vs Ag/AgCl) [119].

5.3 Cronoamperograma para etanol em meio alcalino

Na Figura 11 são mostrados os cronoamperogramas para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L⁻¹ e etanol 1 mol. L⁻¹ à temperatura ambiente.

Figura 11 - Cronoamperogramas para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L⁻¹ e etanol 1 mol. L⁻¹ à temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de corrente para oxidação do etanol em meio alcalino sobre os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a um potencial fixo de -0,4V após 1800 segundos.

Tabela 4 - Valores de corrente de oxidação do etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 após 1800 segundos de operação pela técnica de cronoamperometria.

Eletrocatalisador	Corrente (A.g⁻¹)
Pt/C	2,98
PtSb/C 50:50	1,96
PtSb/C 70:30	2,56
PtSb/C 80:20	3,19
PtSb/C 90:10	4,28
PtSb/C 95:05	2,60

Fonte: Autoria própria.

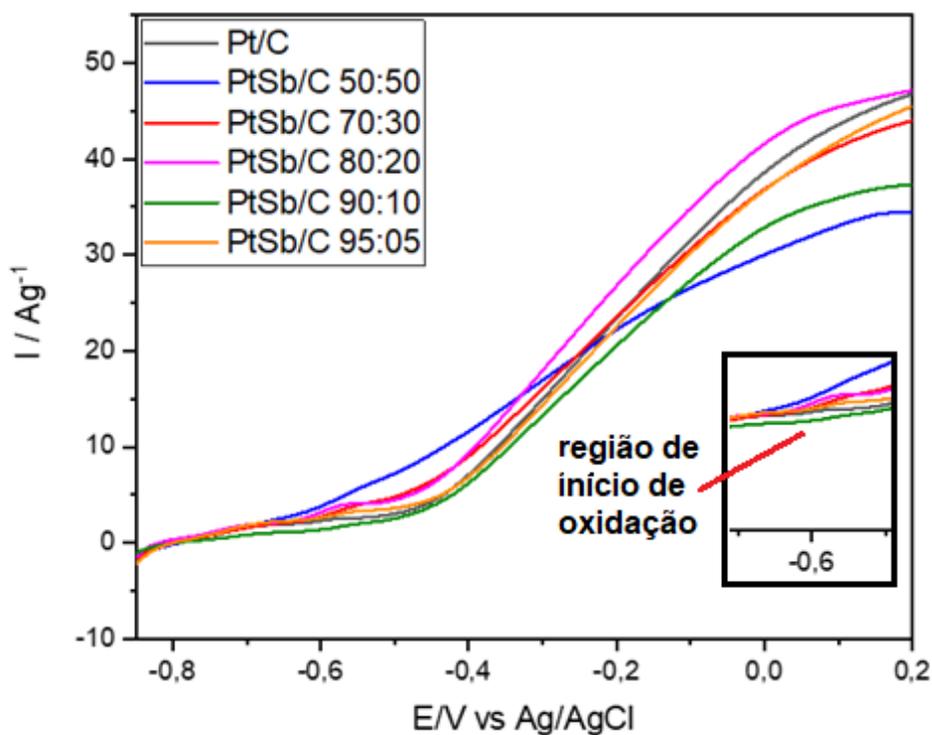
Com a técnica de cronoamperometria, observou-se uma queda acentuada de corrente para todos os eletrocatalisadores. O eletrocatalisador PtSb/C 90:10 apresentou o melhor desempenho ao final dos 1800 s (4,28 A.g⁻¹) indicando ser o mais estável com relação aos demais, já que sua corrente decai menos ao longo do tempo de análise realizada.

Sabe-se pela literatura que a queda acentuada de corrente está relacionada aos intermediários adsorvidos sobre os eletrocatalisadores [120]. Com o decorrer do tempo, a oxidação destes intermediários ocorre e a corrente tende a estabilizar. O eletrocatalisador de PtSb/C 50:50 apresentou o menor valor de corrente ao final da análise, sugerindo que esta composição com 50% de antimônio tenha os sítios ativos da platina mais recobertos, o que prejudica a dessorção dos intermediários e, conseqüentemente do eletrocatalisador.

5.4 Voltamograma linear de oxidação para glicerol em meio alcalino

Na Figura 12 são mostrados os voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e glicerol $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à temperatura ambiente.

Figura 12 - Voltamogramas lineares de oxidação para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e glicerol $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Para auxiliar a interpretação da Figura 12, construiu-se a Tabela 5 onde foram apresentados os valores do potencial de início da oxidação do glicerol referentes aos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 em meio alcalino NaOH 1 mol. L⁻¹ na presença de glicerol 1 mol. L⁻¹. Os valores de início de oxidação foram retirados das tabelas com os dados utilizados pelo software Origin para construção dos gráficos.

Tabela 5 - Potenciais de início da oxidação do glicerol em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Potencial de início da oxidação (V)
Pt/C	-0,57
PtSb/C 50:50	-0,65
PtSb/C 70:30	-0,57
PtSb/C 80:20	-0,57
PtSb/C 90:10	-0,57
PtSb/C 95:05	-0,57

Fonte: Autoria própria.

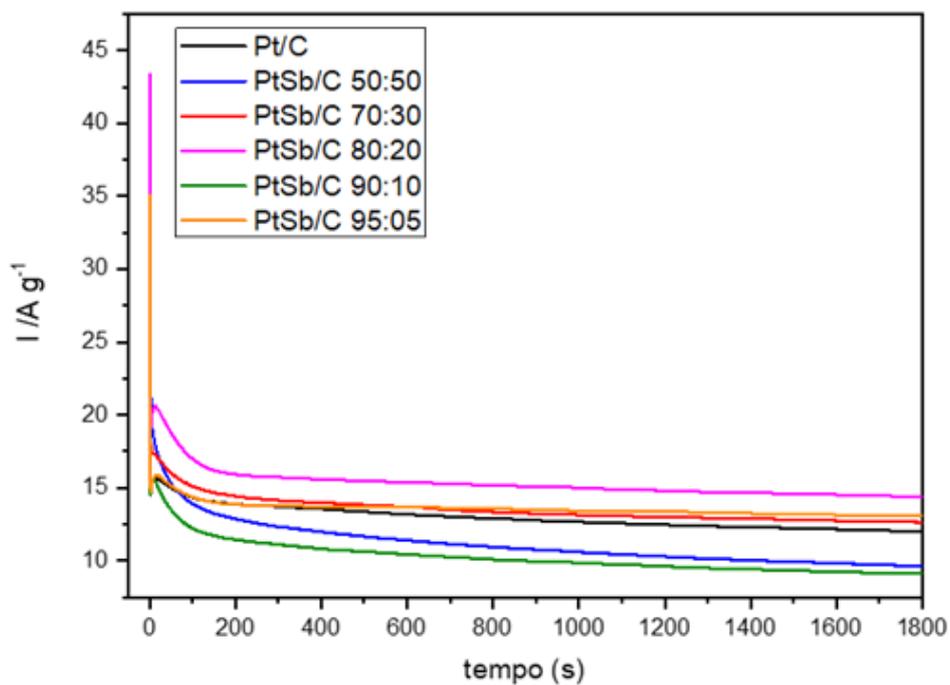
A eletrooxidação de glicerol sobre os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 iniciou-se em, aproximadamente, - 0,57 V, enquanto sobre o eletrocatalisador PtSb/C 50:50 iniciou-se em um potencial de, aproximadamente, - 0,65 V. Sobre este, entretanto, a corrente obtida ao final da varredura linear de potencial foi a menor entre todos os eletrocatalisadores.

Os resultados tanto para o combustível etanol como para o glicerol demonstraram que a adição de Sb para o início da eletrooxidação desloca o início de reação para menores valores de potencial na proporção 50:50. Contudo, esta quantidade de antimônio parece recobrir os sítios ativos da platina prejudicando a atividade catalítica à medida que o potencial da varredura aumenta, principalmente para o combustível glicerol.

5.5 Cronoamperograma para glicerol em meio alcalino

Na Figura 13 são mostrados os cronoamperogramas para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L⁻¹ e glicerol 1 mol. L⁻¹ à temperatura ambiente.

Figura 13 - Cronoamperogramas para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 obtidos na presença de NaOH 1 mol. L⁻¹ e glicerol 1 mol. L⁻¹ à temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de corrente para oxidação do glicerol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 a um potencial fixo de - 0,4 V após 1800 segundos de operação.

Tabela 6 - Valores de corrente de oxidação do glicerol após 1800 segundos de operação pela técnica de cronoamperometria em meio alcalino para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Corrente (A.g⁻¹)
Pt/C	12,01
PtSb/C 50:50	9,63
PtSb/C 70:30	12,65
PtSb/C 80:20	14,35
PtSb/C 90:10	9,11
PtSb/C 95:05	13,05

Fonte: A autoria própria.

Os valores de correntes ao final da análise da técnica de cronoamperometria foram muito próximos de entre os eletrocatalisadores Pt/C (12,01 A.g⁻¹), PtSb/C 95: 05 (13,05 A.g⁻¹) e PtSb/C 70:30 (12,65 A.g⁻¹). Sobre os eletrocatalisadores PtSb/C 50:50 e PtSb/C 90:10, os menores valores de corrente foram obtidos. Sobre o eletrocatalisador PtSb/C 80:20, obteve-se o maior valor de corrente ao final da análise (14,35 A.g⁻¹), indicando uma maior estabilidade e atividade para a oxidação dos intermediários adsorvidos ao longo do tempo.

As curvas cronoamperométricas, em meio alcalino foram geradas com um menor decaimento de corrente devido à maior disponibilidade das espécies OH⁻ em solução. Estas espécies adsorvem na superfície do eletrocatalisador e aceleram a oxidação do álcool em uso [120, 121].

As curvas de cronoamperometria de glicerol e etanol mostraram resultados mais satisfatórios para o combustível glicerol, o que pode ser

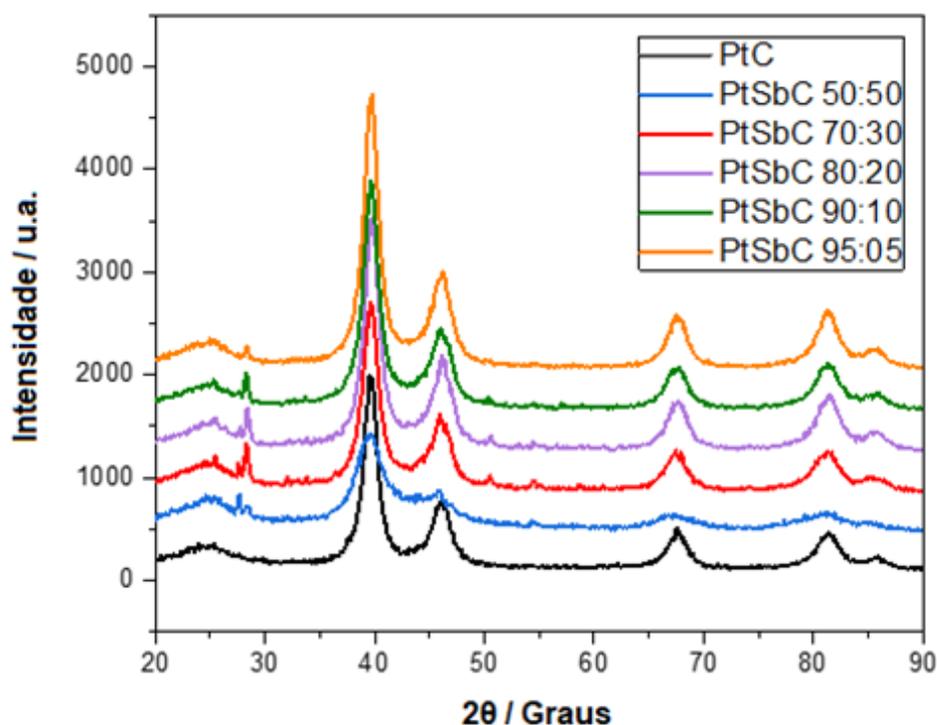
explicado pela maior quantidade de grupos OH^- (gerando 10 até elétrons) disponíveis na oxidação/redução da molécula de glicerol, ver seção 3.3.1 Reação de eletrooxidação do glicerol.

5.6 Difração de Raios X

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

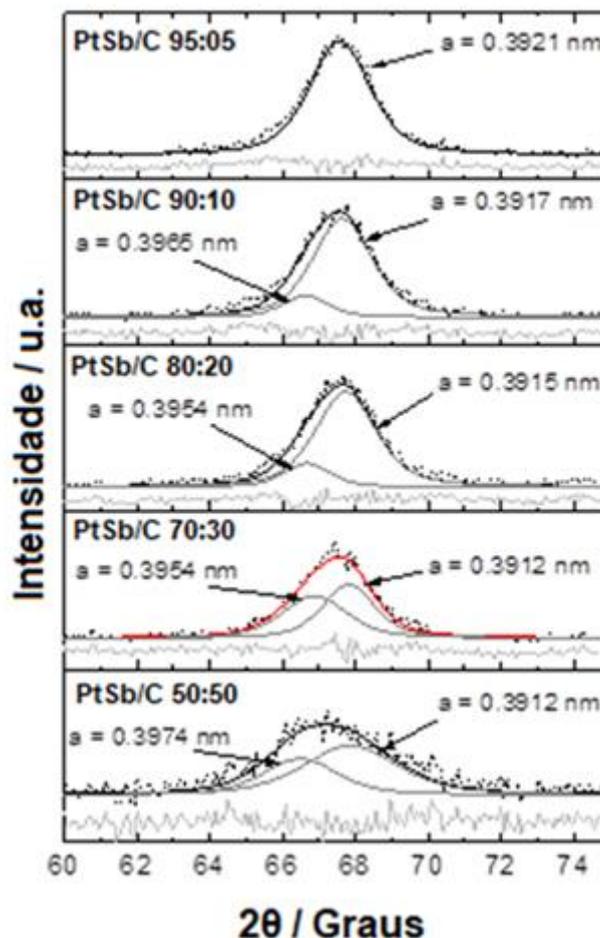
Figura 14 – (A) Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05. (B) fases deconvoluídas pelo refinamento de Pauly.

(A)



Fonte: Autoria própria.

(B)



Fonte: Autoria própria.

Conforme a Figura 14 - (A), todos os eletrocatalisadores apresentaram um pico de difração próximo a $2\theta = 25^\circ$ referente ao suporte de carbono Vulcan XC 72. Outros picos que surgem em valores aproximados de $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 80^\circ$ e 87° estão associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Estes são característicos da platina com estrutura cúbica de face centrada. Os picos de difração em, aproximadamente, $27^\circ, 31^\circ, 45^\circ$ e 55° estão associados ao Sb_2O_3 (óxido de antimônio III), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS # 5-534. Nas proximidades de $2\theta = 67^\circ$, foi observado decréscimo na intensidade do pico da Pt com o aumento da carga de Sb.

Na Figura 14 - (B) é mostrado o achatamento do pico em aproximadamente $2\theta = 67^\circ$ à medida que se aumentam as quantidades de Sb, sendo possível observar a segregação de uma fase Pt (em aproximadamente

0,391 nm) e uma fase com Sb incorporando à célula da Pt, o que indica a expansão do seu parâmetro de rede. Pela equação de Scherrer, obteve-se o parâmetro de rede para Pt/C com o valor de 0,392 nm.

Na Tabela 7 é mostrada a estimativa para os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer.

Tabela 7 - Estimativa dos tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	DRX
	Estimativa de tamanho de cristalito (nm)
Pt/C	4
PtSb/C 50:50	n.d
PtSb/C 70:30	4
PtSb/C 80:20	4
PtSb/C 90:10	4
PtSb/C 95:05	4

Fonte: Autoria própria.

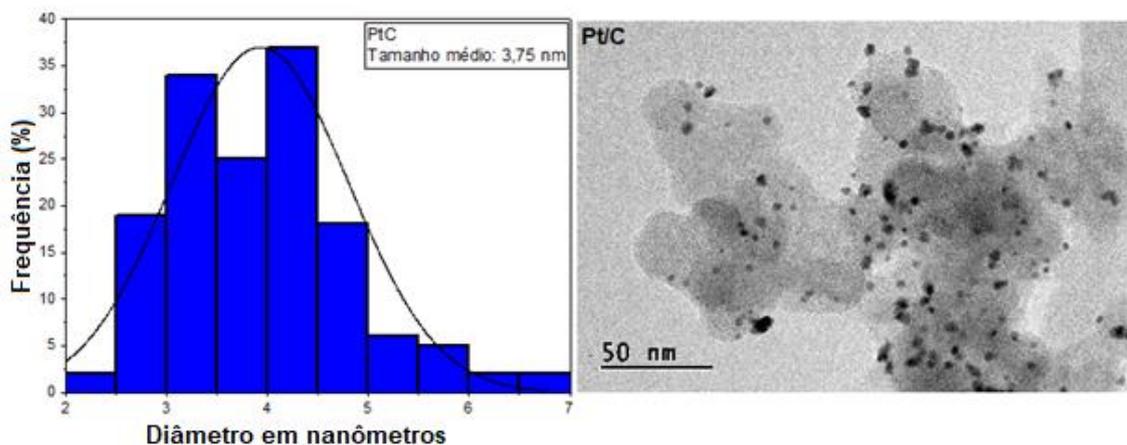
Ayoub e colaboradores [114] prepararam os eletrocatalisadores de Pt/C e PtSb/C 50:50 pelo método de redução por álcool e nas proximidades de $2\theta = 67^\circ$ observaram deslocamento para um menor ângulo comparado a PtSb/C 5050, o que sugere a expansão da rede da Pt. O tamanho de cristalito não foi calculado.

Scachetti e Angelo prepararam o eletrocatalisador PtSb/C 50:50 pelo método de redução por poliol. Ao eletrocatalisador foi designado o sistema cristalino hexagonal, no qual átomos de Sb foram incorporados sugerindo também o aumento do parâmetro de rede. Para o tamanho médio de cristalito calculado a partir da equação de Scherrer, os pesquisadores relataram um valor de 9 nm [115].

5.7 Microscopia eletrônica de transmissão e histogramas

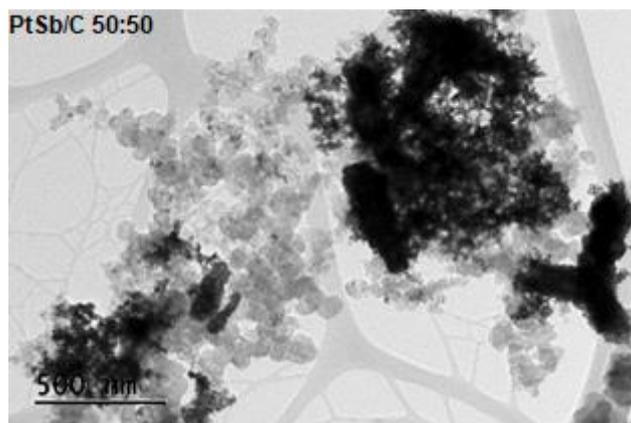
Nas figuras 15 a 20, são mostrados os histogramas de distribuição de nanopartículas e as micrografias obtidas por MET dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, respectivamente.

Figura 15 – Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de Pt/C.



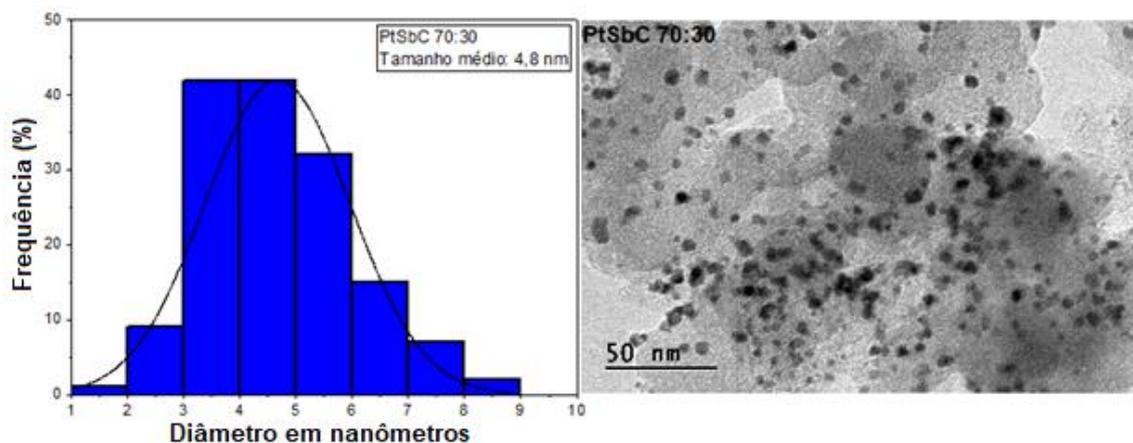
Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Micrografia obtida por MET do eletrocatalisador de PtSb/C 50:50.



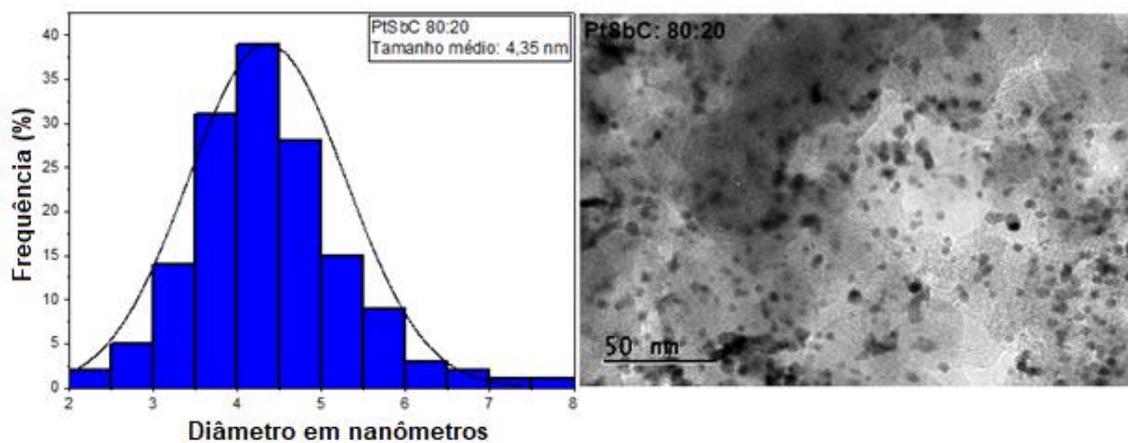
Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 70:30.



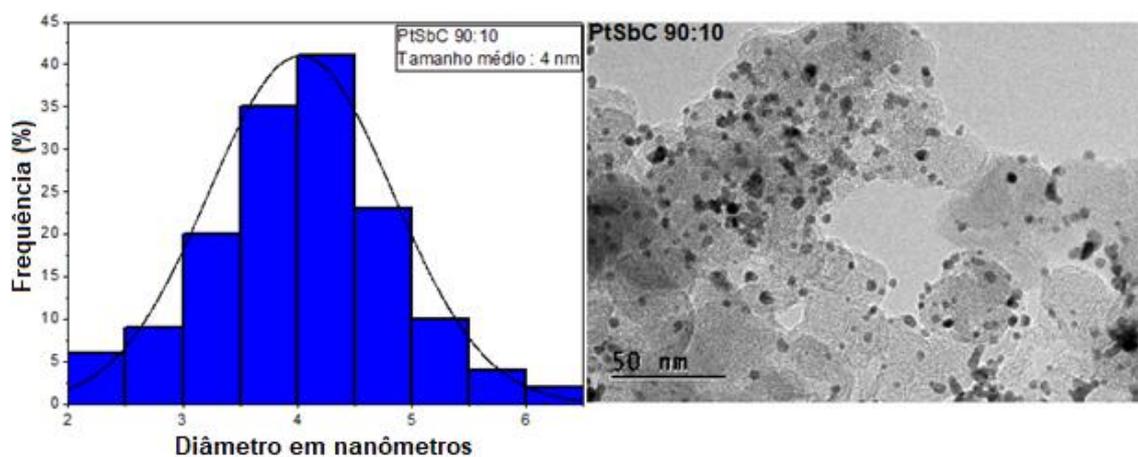
Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Histograma (A) de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET (B) do eletrocatalisador de PtSb/C 80:20.



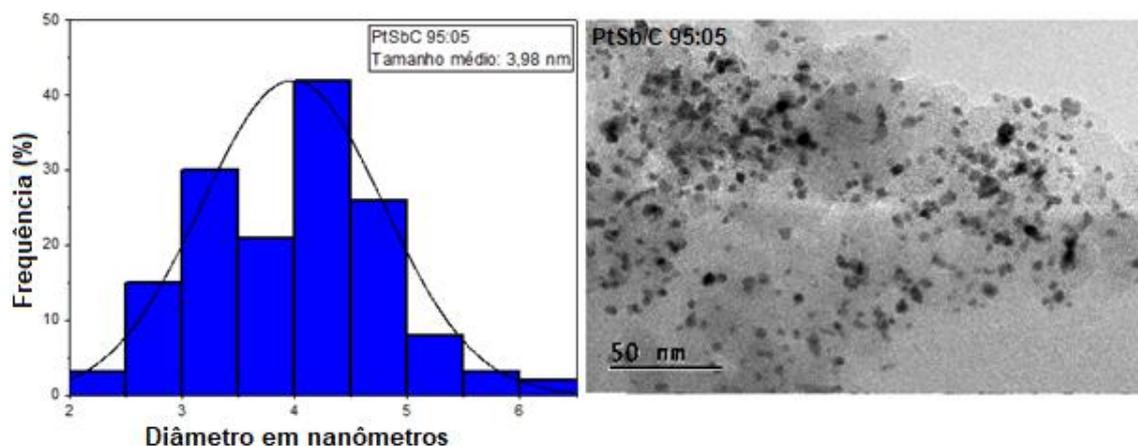
Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Histograma **(A)** de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET **(B)** do eletrocatalisador de PtSb/C 90:10.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Histograma **(A)** de distribuição dos tamanhos de partículas e micrografia obtida por MET **(B)** do eletrocatalisador de PtSb/C 95:05.



Fonte: Autoria própria.

Nas micrografias apresentadas os pontos escuros são os metais de Pt e Sb e a região clara é o suporte de carbono. Foi notado que as nanopartículas metálicas apresentaram boa dispersão à exceção do eletrocatalisador de PtSb/C 50:50 dificultando a construção de seu histograma.

Scachetti e Angelo [115], que prepararam o eletrocatalisador de PtSb/C 50:50 pelo método de redução por poliol, encontraram muitos aglomerados de partículas para esta composição. Contudo, os autores conseguiram contabilizar um tamanho médio de partícula próximo à 2 nm. Ayoub e colaboradores [114], prepararam o eletrocatalisador de PtSb/C 50:50 pelo método de redução por

álcool e contabilizaram um tamanho médio de partícula de 2,5 nm. Apesar disso, a micrografia, para este eletrocatalisador, indicou a presença de muitos aglomerados. Uma das possíveis causas para a formação dos aglomerados é o efeito de amadurecimento “*ripening effect*” [122], onde partículas menores com maior energia superficial favorecem a dissolução em partículas maiores.

Na Tabela 8 são apresentados os tamanhos mínimo, médio e máximo das partículas obtidas pelos dados dos histogramas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Tabela 8 – Tamanhos mínimo, médio e máximo das partículas obtidos pelos dados dos histogramas dos eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	MET		
	Tamanho mínimo (nm)	Tamanho médio (nm)	Tamanho máximo (nm)
Pt/C	2,32	3,75	7,26
PtSb/C 50:50	nd**	nd**	nd**
PtSb/C 70:30	1,96	4,80	8,93
PtSb/C 80:20	2,06	4,35	7,69
PtSb/C 90:10	2,34	4	6,42
PtSb/C 95:05	2,33	3,98	6,29

Fonte: Autoria própria. **nd = não determinado.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 15 a 20, foi observado que as partículas intermetálicas apresentaram formato esferóide.

Segundo as consultas realizadas na literatura, até o presente momento não foram encontradas micrografias de eletrocatalisadores de PtSb/C preparados pelo método de borohidreto de sódio para comparação.

5.8 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDX)

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da composição atômica nominal e experimental, obtidas pela técnica de EDX, para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Tabela 9 - Composição atômica nominal e experimental, obtidas pela técnica de EDX, para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

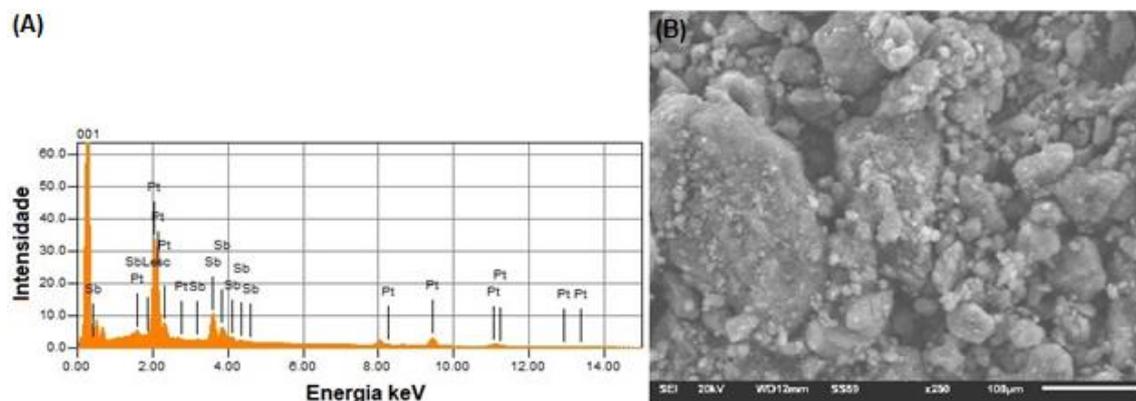
Eletrocatalisador	Composição experimental de Pt	Composição experimental de Sb	Composição nominal de Pt	Composição nominal de Sb
Pt/C	100	0	100	0
PtSb/C 50:50	55,28	43,72	50	50
PtSb/C 70:30	73,76	26,24	70	30
PtSb/C 80:20	82,22	17,78	80	20
PtSb/C 90:10	89,15	10,85	90	10
PtSb/C 95:05	95,21	4,79	95	05

Fonte: Autoria própria.

As análises por EDX mostraram que as razões atômicas experimentais são similares às composições nominais de partida, indicando que o método de preparação proposto foi eficiente.

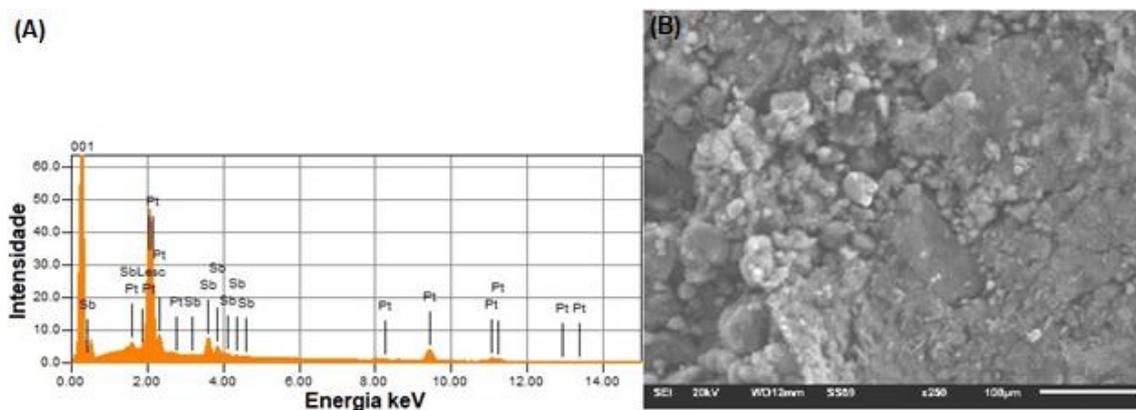
Nas Figuras 21 a 25, são mostrados o espectro e a fotomicrografia obtida pela técnica de EDX dos eletrocatalisadores PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, respectivamente

Figura 21 – Espectro **(A)** e fotomicrografia **(B)** obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 50:50.



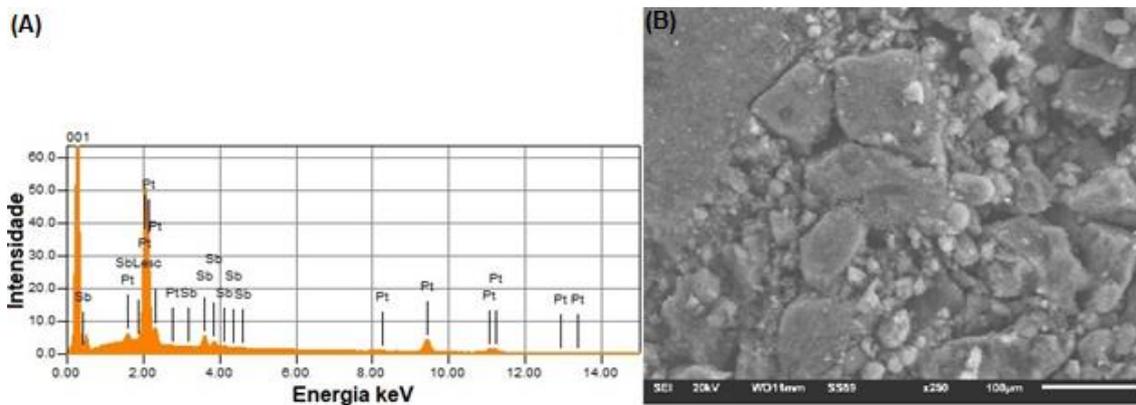
Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Espectro **(A)** e fotomicrografia **(B)** obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 70:30.



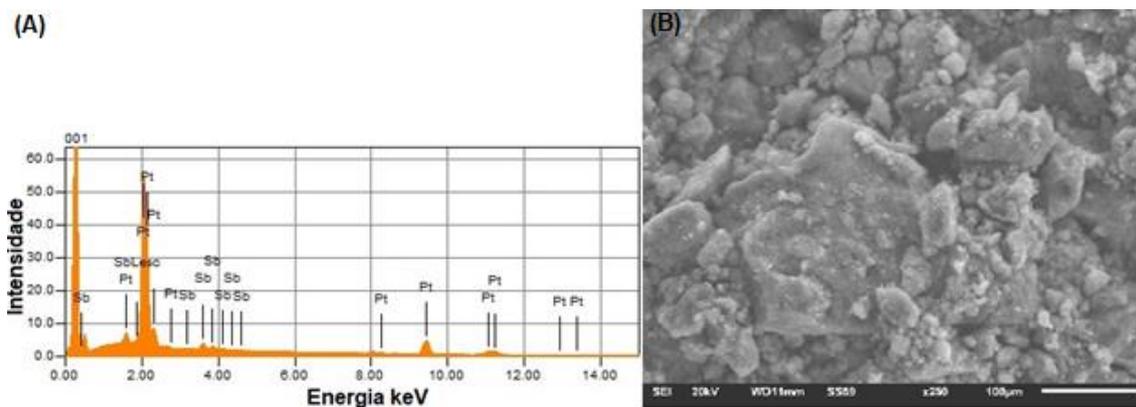
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 80:20.



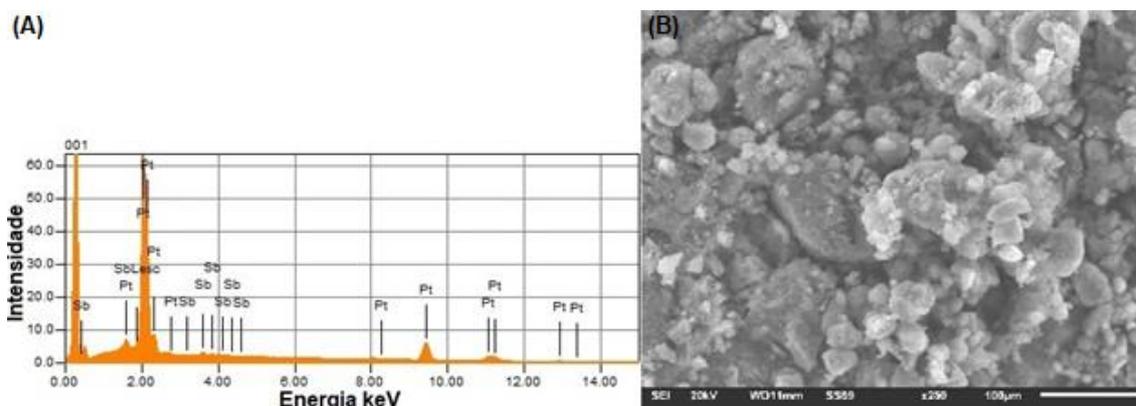
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 90:10.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Espectro (A) e fotomicrografia (B) obtidos pela técnica de EDX do eletrocatalisador PtSb/C 95:05.



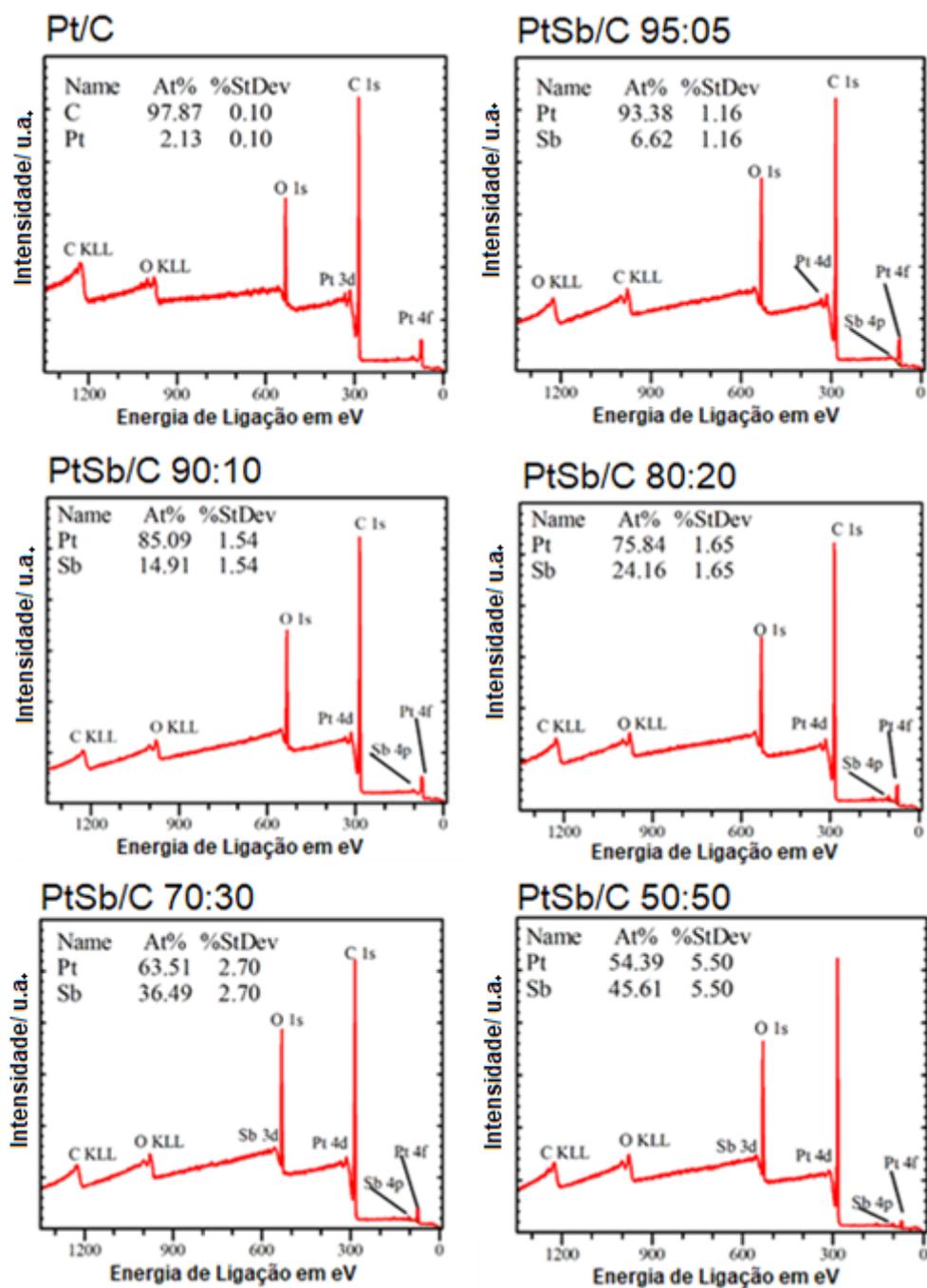
Fonte: Autoria própria.

Segundo Chinaglia e colaboradores [108], as Imagens de SEI (elétrons secundários) fornecem informações sobre a topografia da amostra. Para os eletrocatalisadores estudados, foi possível verificar partículas de diversos tamanhos a partir das imagens. A técnica de imagens por BSE (elétrons retroespalhados) é mais sensível ao número atômico [108], portanto, traria um contraste maior em relação às partículas de platina e antimônio sobre o suporte de carbono. Por outro lado, perderia definição e dificultaria a visualização de partículas distribuídas sobre o suporte de carbono.

O espectro e fotomicrografia do eletrocatalisador de Pt/C não foram adquiridos devido à técnica considerar 100% do metal de Pt.

5.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Figura 26 - Varreduras de XPS dos electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 em espectro completo com a proporção de elementos de superfície.



Fonte: Autoria própria.

A análise elementar dos metais por XPS indicou que a proporção de Pt e Sb está próxima aos valores esperados, exceto PtSb/C 50:50, conforme apresentado na Tabela 10.

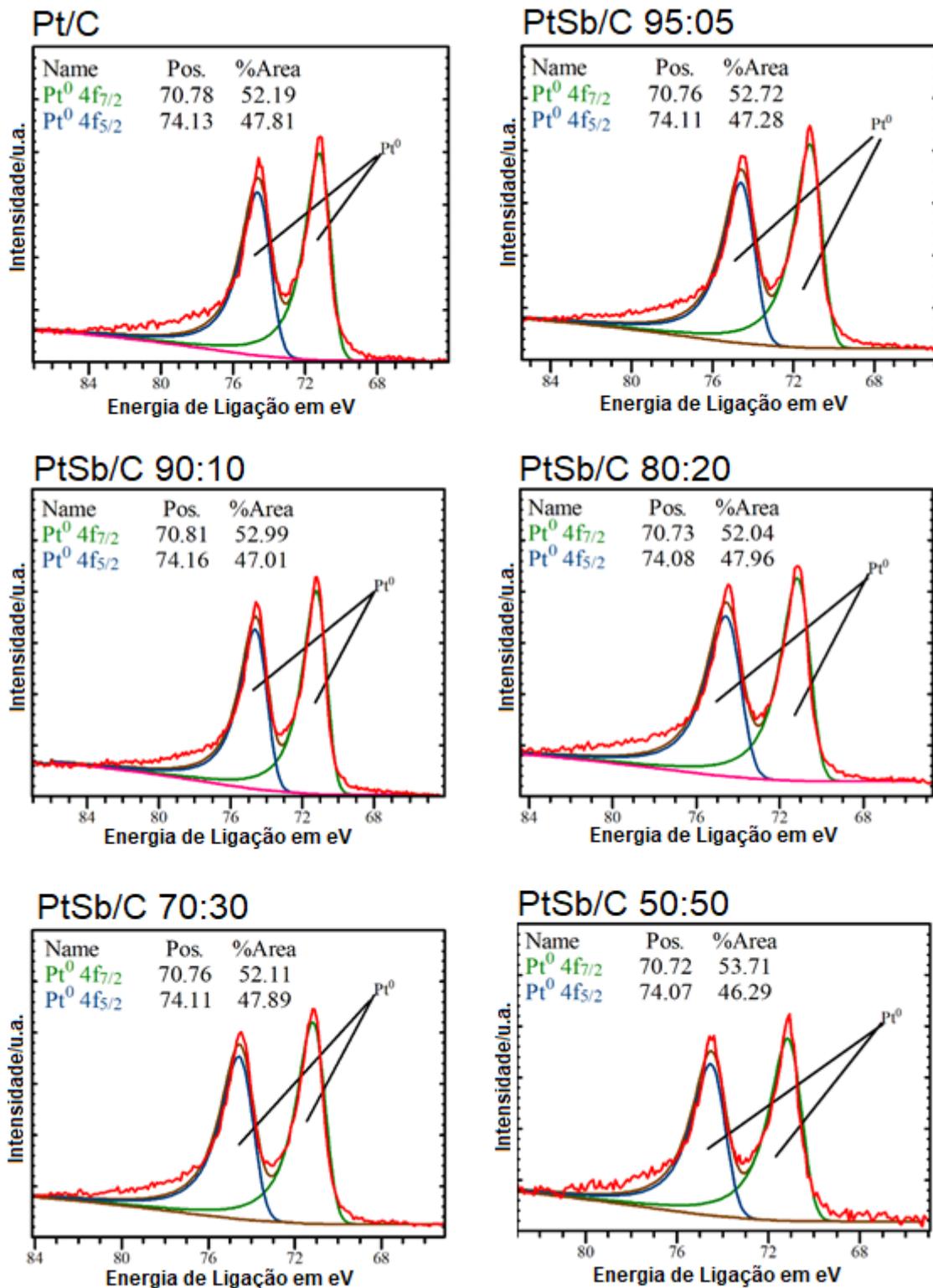
Tabela 10 - Porcentagem em massa para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Pt (% massa)	Sb (% massa)
Pt/C	24,9 ± 0.1*	n.d**
PtSb/C 50:50	65,8 ± 5,5	34,2 ± 5,5
PtSb/C 70:30	73,7 ± 2,7	26,3 ± 2,7
PtSb/C 80:20	83,5 ± 1,6	16,5 ± 1,6
PtSb/C 90:10	90,1 ± 1,5	9,9 ± 1,5
PtSb/C 95:05	95,5 ± 1,2	4.5 ± 1,2

Fonte: Autoria própria. *Comparado com carbono; **n.d = não determinado.

Na Figura 27 são mostrados os espectros de alta resolução detalhando Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Figura 27 - Espectros de alta resolução detalhando Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} para os electrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

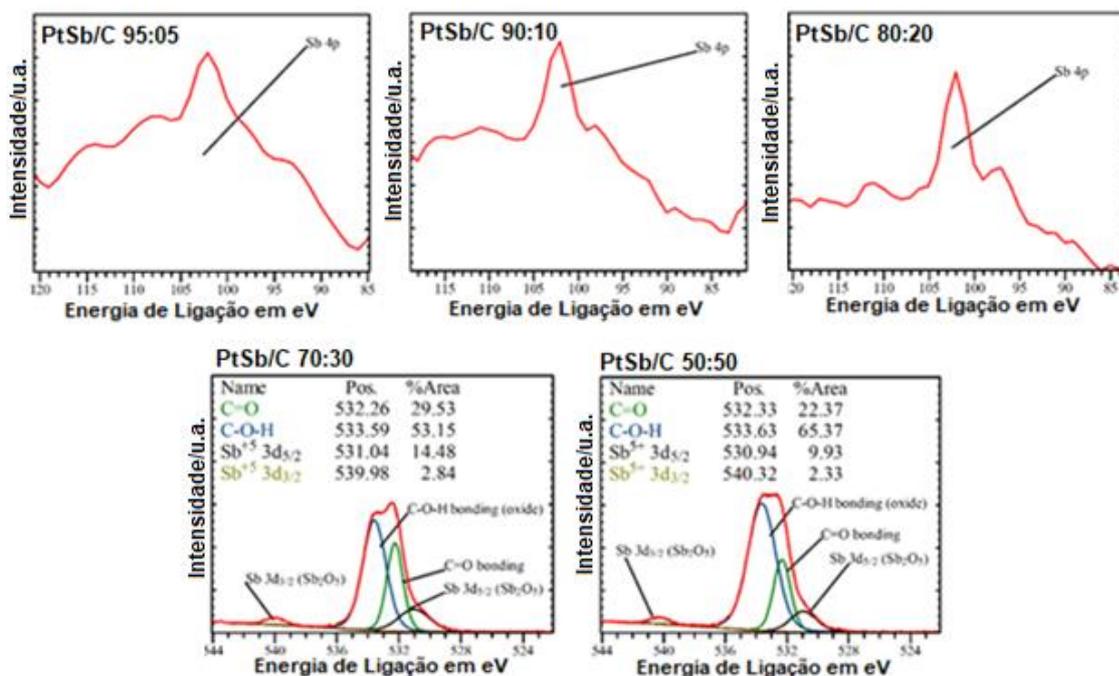


Fonte: Autoria própria.

O espectro de alta resolução de Pt 4f exibiu um duplete característico de Pt⁰ (71,0 eV) e Pt⁰ (74,3 eV) [116] em todos os eletrocatalisadores sintetizados, conforme mostrado na Figura 27. Os picos Pt 4f apresentaram forma assimétrica e foram ajustados usando a distância de divisão de 3,35 eV. Nenhum outro estado de oxidação e formação de liga metálica foi detectado para Pt.

Na Figura 28 são mostrados os espectros de alta resolução detalhando o Sb 3d_{5/2} e Sb 3d_{3/2} para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Figura 28 - Espectros de alta resolução detalhando o Sb 3d_{5/2} e Sb 3d_{3/2} para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de alta resolução de Sb 3d_{5/2}, apresentaram valores entre 528 e 531,5 eV. Estes são sobrepostos aos de O 1s (531-534 eV) [123]. Devido à baixa concentração de Sb no eletrocatalisador PtSb/C 95:05, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 80:20, não foi possível identificar a presença de óxido de Sb nem o Sb metálico na região de energia de ligação da banda Sb 3d. Portanto, para estes três eletrocatalisadores foram utilizados os picos de banda Sb 4p presentes no

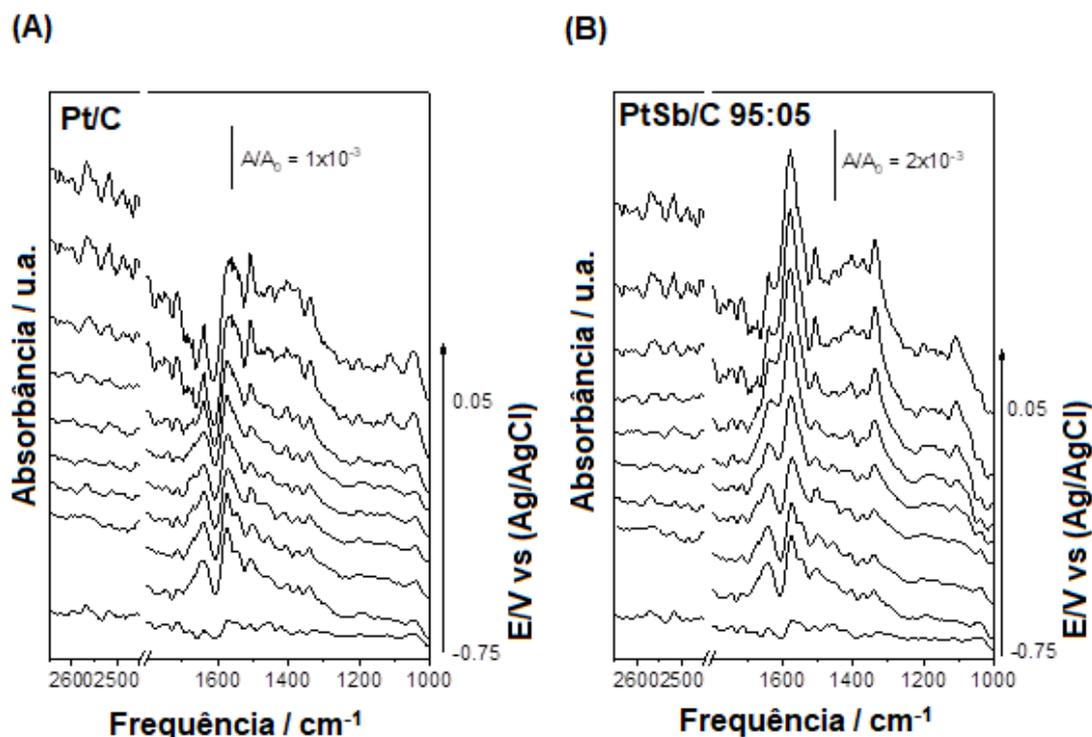
espectro próximos ao valor de 102 eV para confirmar este elemento, conforme mostrado na Figura 28 [124].

Para os eletrocatalisadores PtSb/C 70:30 e PtSb/C 50:50, foi possível detectar a presença de Sb 3d (Figura 28). Os espectros de alta resolução para esses eletrocatalisadores mostram um dublete $Sb^{+5} 3d_{5/2}$ e $Sb^{+5} 3d_{3/2}$ com uma separação de energia de 9,35 eV [125]. Foram usados, como guia, os picos referentes à Sb $3d_{3/2}$. O componente no espectro em 533 eV está associado à ligação carbono-oxigênio em espécies orgânicas que estão presentes no suporte de negro de fumo [126], enquanto o componente em 532 eV está relacionado ao $O_{(oxigênio)}$ ligado à óxidos metálicos, corroborando a presença de Sb_2O_5 [127,128].

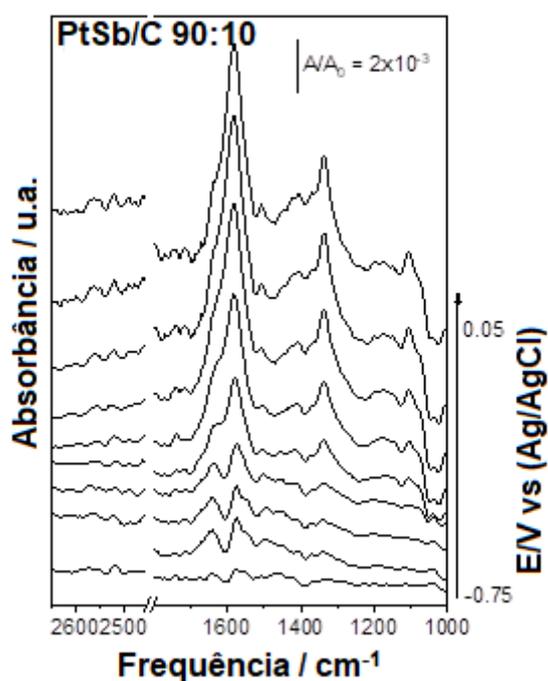
5.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR)

Visto que os estudos de etanol são muitos na literatura e que os produtos da oxidação em células a combustível que usam etanol já são conhecidos (acetaldeído e ácido acético no meio ácido e acetato no meio alcalino ver Figuras 2 e 3), nesta seção são apresentados somente os espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR) para o combustível glicerol nos eletrocatalisadores de Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 com o intuito de buscar o entendimento do processo de reação de oxidação do glicerol sobre os eletrocatalisadores estudados (Figura 29).

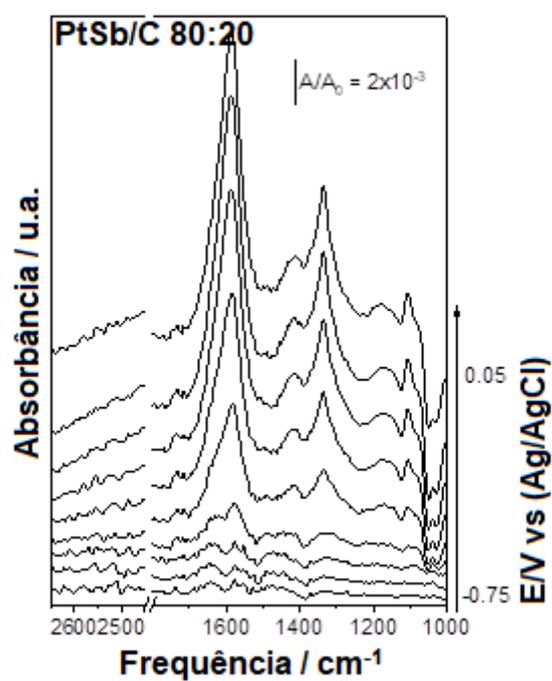
Figura 29 - In Situ ATR-FTIR. Espectros de absorbância na região do infravermelho dos eletrocatalisadores Pt/C **(A)**, PtSb/C 95:05 **(B)**, PtSb/C 90:10 **(C)**, PtSb/C 80:20 **(D)**, PtSb/C 70:30 **(E)** e PtSb/C 50:50 **(F)** para reação de oxidação do glicerol com NaOH 1 mol. L⁻¹ + glicerol 1 mol. L⁻¹. Os potenciais aplicados foram de - 0,75 V a 0,05 V com incrementos de 100 mV. O espectro Background foi coletado a - 0,85 V.



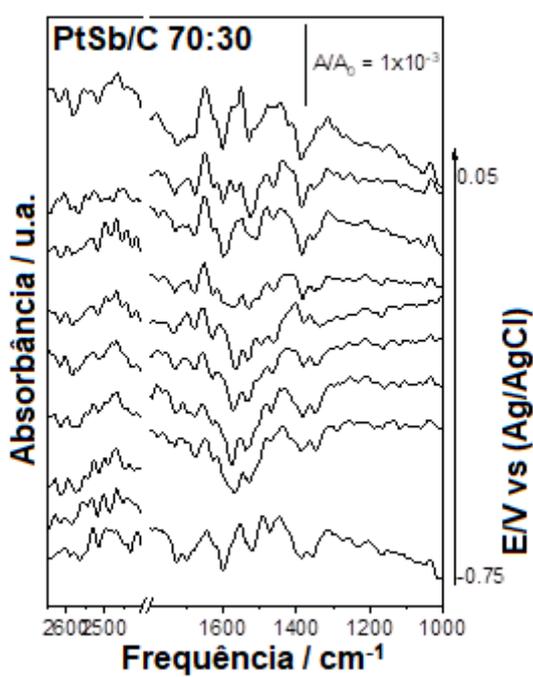
(C)



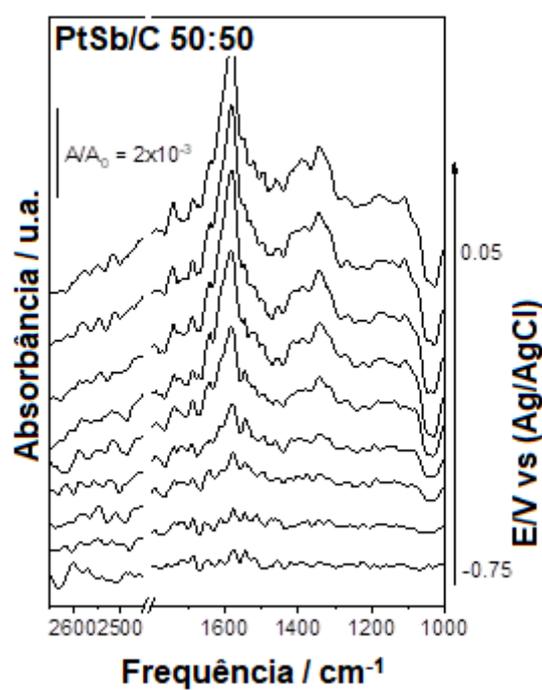
(D)



(E)



(F)

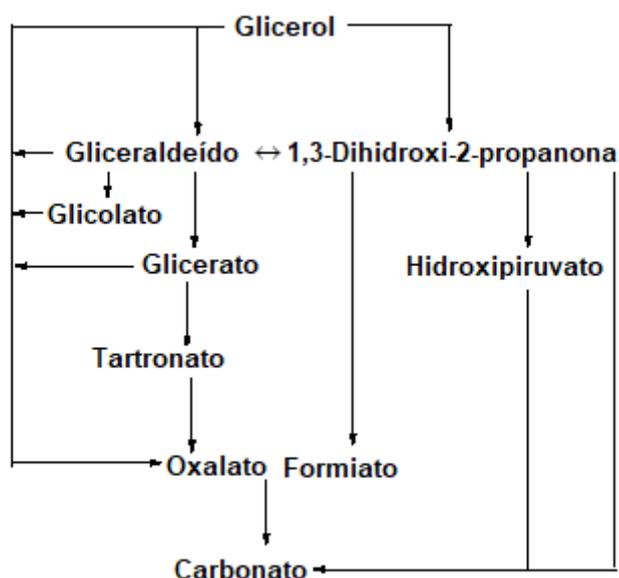


Fonte: Autoria própria.

Para todos os materiais, observa-se o consumo de glicerol em 1004, 1041 e 1094 cm^{-1} [129, 130]. Para os eletrocatalisadores PtSb/C 50:50, PtSb/C 80:20 e PtSb/C: 90:10, estas bandas apresentam valores negativos de absorção mais intensos. Também foram observadas bandas referentes ao gliceraldeído em 1077 cm^{-1} [131], formiato em 1228 cm^{-1} [132], 1,3-dihidroxi-2-propanona em 1333 cm^{-1} [133], tartronato em 1348 cm^{-1} [134], hidroxipiruvato em 1359 cm^{-1} [129, 130], glicolato em 1375 cm^{-1} [133, 135, 136], carbonato em aproximadamente 1405 cm^{-1} [129], trechos de carbonila e carboxila em aproximadamente 1665 cm^{-1} [129, 135], oxalato em 1620 cm^{-1} [137] e glicolato em 2550 cm^{-1} [138].

A literatura [74, 133, 136, 137, 139, 140] aponta que a oxidação deste álcool em meio alcalino pode ocorrer por muitas possibilidades de vias paralelas, como mostrado na Figura 30. Ademais, é possível traçar o caminho reacional preferencial sobre cada eletrocatalisador pelo aparecimento das espécies observadas a partir dos espectros de FTIR.

Figura 30 - Vias da reação de oxidação do glicerol em meio alcalino.



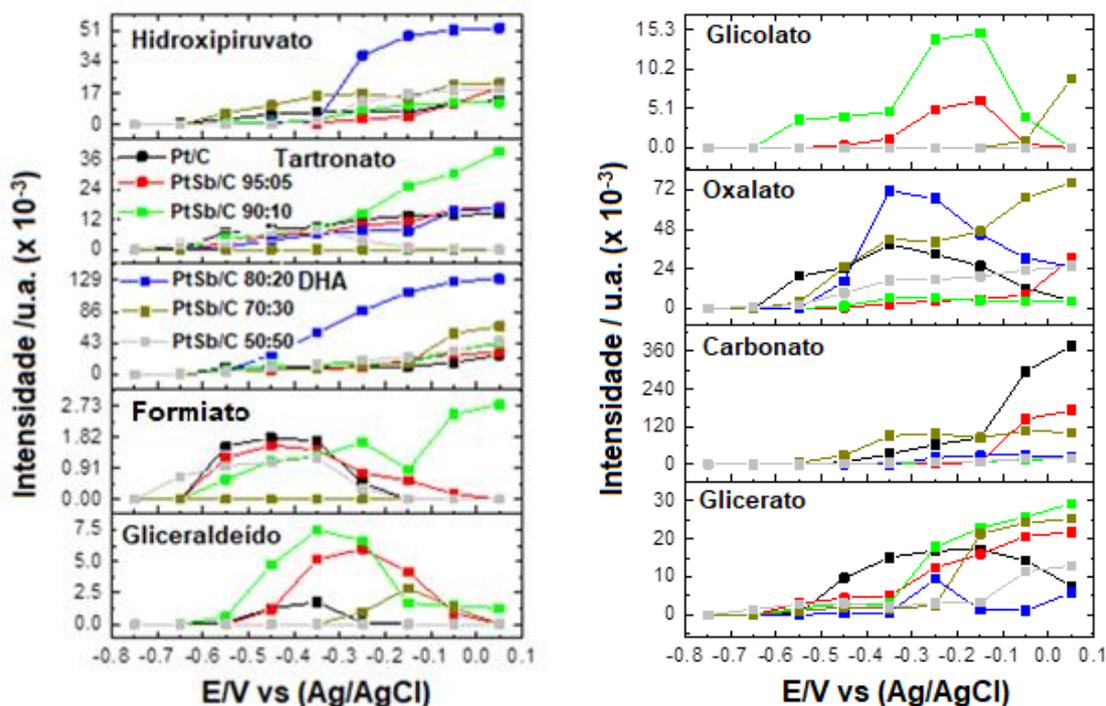
Fonte: Autoria própria

Para melhor observar as vias de reação, as bandas apontadas foram deconvoluídas em funções Lorentzianas (Figura 31). A primeira etapa da reação

mantendo 3 carbonos inicia-se preferencialmente com 1,3-dihidroxi-2-propanona, surgindo tão próximo do potencial de início observado na voltametria linear de oxidação (Figura 12), com perfil cada vez maior para todos os materiais. No entanto, o gliceraldeído também apontado como um possível primeiro passo surge próximo ao início para materiais contendo maiores proporções de Pt, como Pt/C, PtSb/C 95:05 e PtSb/C 90:10. Para os eletrocatalisadores PtSb/C 80:20 e PtSb/C 50:50 esta banda não é observada. Notavelmente para PtSb/C 70:30 ele aparece em um potencial maior, próximo a - 0,35 V, provavelmente devido ao acúmulo de espécies que alteram o equilíbrio com 1,3-dihidroxi-2-propanona, o que vai de acordo com Fontes et. al [137].

Essa tendência à via do gliceraldeído só é confirmada pelos dados da integração das bandas de glicerato e glicolato, que seria o próximo passo da reação.

Figura 31 - Bandas de intensidades integradas em função da tensão de polarização aplicada. Dados extraídos da Figure 29.



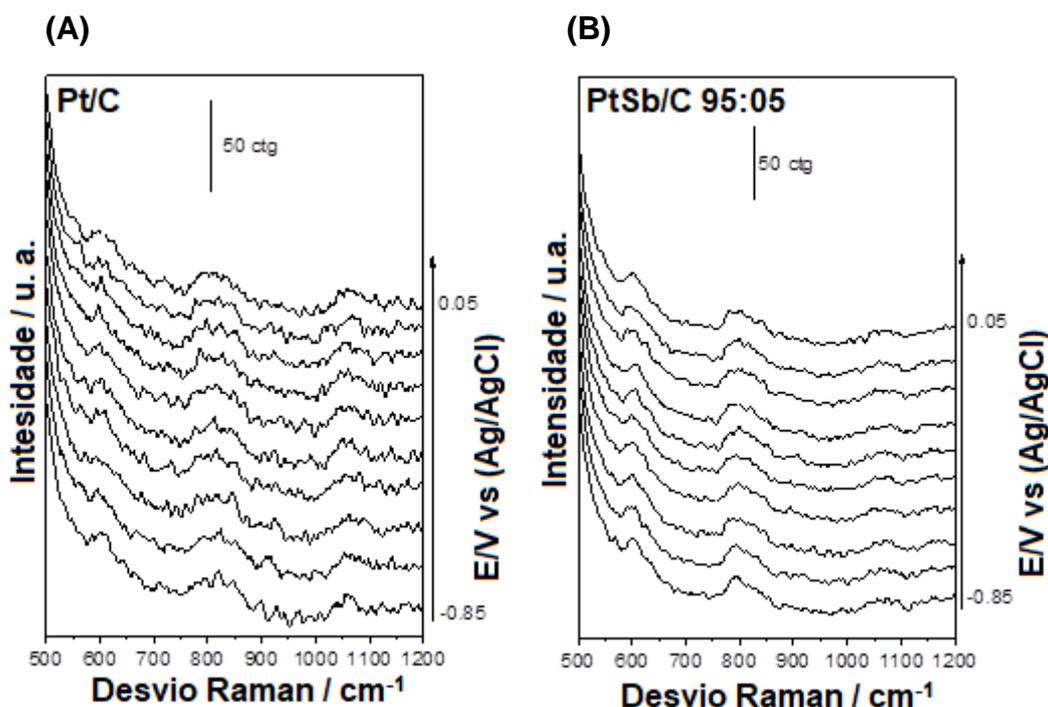
Fonte: Autoria própria.

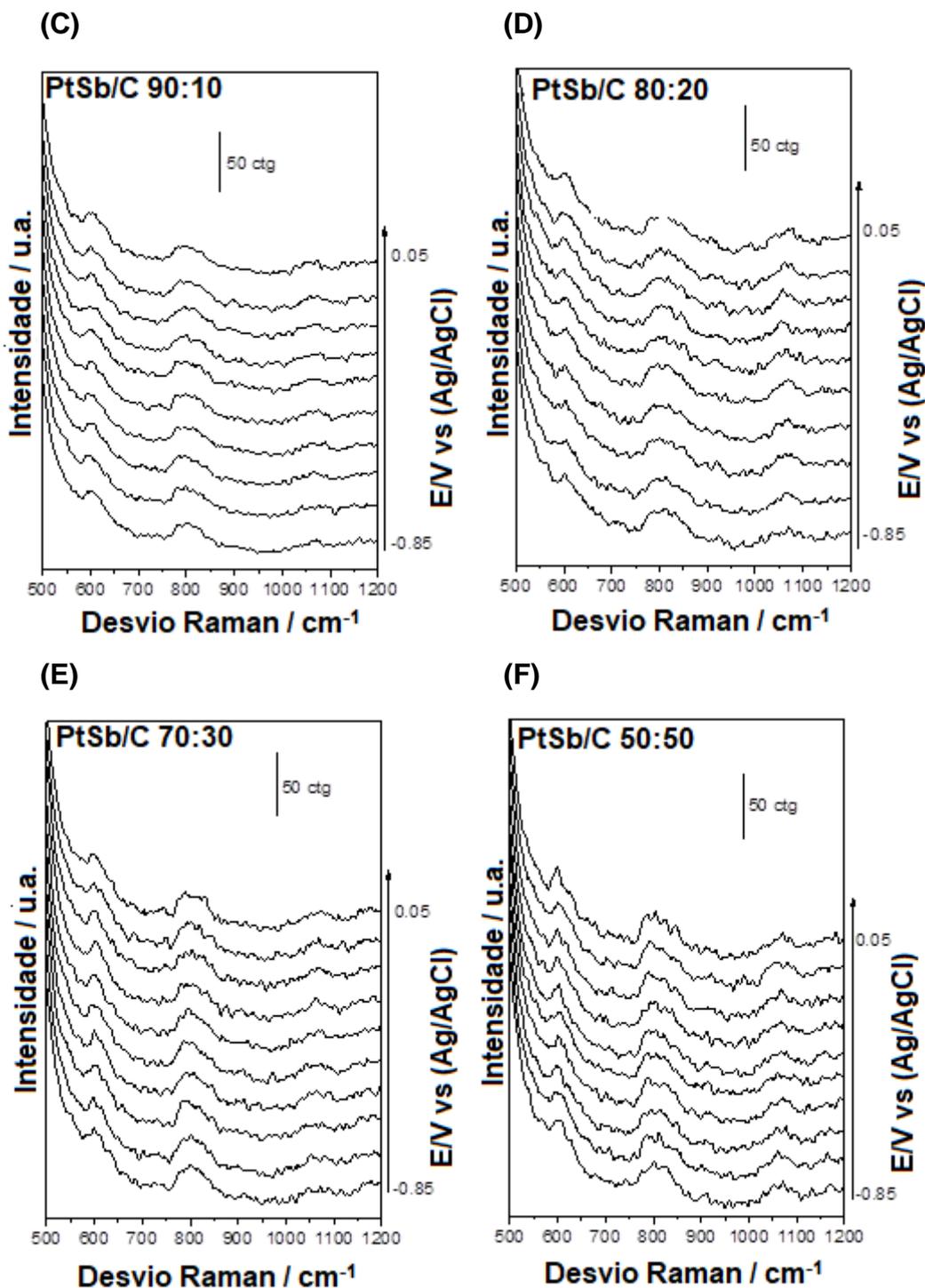
Hidroxipiruvato é observado para todos os eletrocatalisadores, exceto para a composição PtSb/C 70:30, indicando que este material pode estar favorecendo a quebra da cadeia de 3 carbonos antes dos demais. Para este material, a produção de oxalato e do carbonato é notável em potenciais mais negativos do que para os outros eletrocatalisadores.

5.11 Espectroscopia Raman (RS)

Para entender melhor a relação entre a superfície catalítica e os produtos formados, experimentos eletroquímicos assistidos por espectroscopia RAMAN in situ foram realizados para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 na presença de glicerol (Figura 32). As bandas em 794, 974 e 1166 cm^{-1} correspondentes a $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ e $\nu(\text{CF}_2)$ de Náfion [141] foram fortemente notadas.

Figura 32 – In Situ Raman. Espectros de medições eletroquímicas da reação de oxidação do glicerol em $\text{NaOH } 1 \text{ mol. L}^{-1} + \text{ glicerol } 1 \text{ mol. L}^{-1}$ para os eletrocatalisadores Pt/C **(A)**, PtSb/C 95:05 **(B)**, PtSb/C 90:10 **(C)**, PtSb/C 80:20 **(D)**, PtSb/C 70:30 **(E)** e PtSb/C 50:50 **(F)** Os potenciais aplicados foram de -0,75 V a 0,05 V com incrementos de 100 mV.





Fonte: Autoria própria

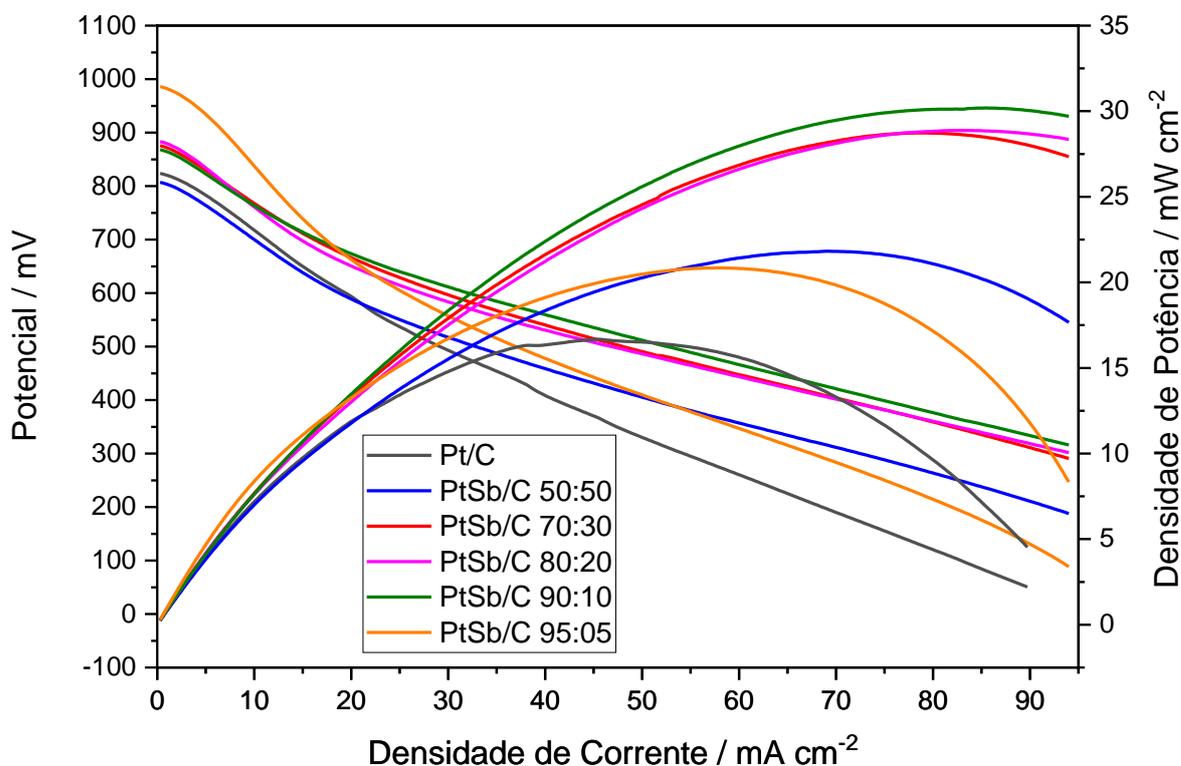
Em todos os espectros Raman é observada a banda referente aos óxidos de platina (PtO_x) em aproximadamente 599 cm^{-1} [142] e sua evolução com potencial crescente. No espectro de Pt/C é observada a banda em 706 cm^{-1} , correspondente à observada por Graham [143] para a fase de óxido de platina

IV (Pt_3O_4). A presença de Sb, porém, parece inibir a oxidação da platina para esta fase, pois não é vista em nenhum dos eletrocatalisadores que contém Sb, mesmo em pequenas proporções. Nos eletrocatalisadores contendo Sb, são observadas as bandas correspondentes ao óxido de platina VI (Pt_5O_6) localizadas em aproximadamente 635 e 670 cm^{-1} [143], indicando que a platina é menos oxidada na presença de antimônio, que é mais oxofílico. A banda em aproximadamente, 831 cm^{-1} corresponde ao óxido de antimônio III (Sb_2O_3) [144]. A intensidade desta banda aumenta com o potencial crescente, o que se deve ao enriquecimento de oxigênio pela maior quantidade de óxidos formados em potenciais maiores e ajuda a explicar a inibição da fase Pt_3O_4 somente vista no eletrocatalisador de Pt/C.

5.12 Ensaio em célula unitária em meio alcalino

Na Figura 33 são mostrados os desempenhos eletroquímicos em meio alcalino dos ensaios em célula unitária para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 empregados no ânodo e alimentados por etanol.

Figura 33 - Curvas de Polarização para Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, fluxo = 1 mL. min⁻¹ de uma solução 2 mol. L⁻¹ de NaOH na presença de 2 mol. L⁻¹ de etanol. O cátodo foi mantido sob fluxo de oxigênio de 150 mL min⁻¹. Temperatura de operação da célula = 100°C. Temperatura garrafa umidificadora = 85°C. Eixo Y₁(esquerda) potencial mV. Eixo Y₂(direita) densidade de potência em mW. cm⁻². Eixo X densidade de corrente mA. cm⁻².



Fonte: Autoria própria.

Os eletrocatalisadores PtSb/C 95:05, PtSb/C 80:20, PtSb/C 70:30 e PtSb/C 90:10 apresentaram maior potencial de circuito aberto com valores de 986, 883, 876 e 868 mV, respectivamente. O eletrocatalisador Pt/C apresentou potencial de circuito aberto de 824 mV, sendo maior que a composição PtSb/C 50:50 com 807 mV.

Os ensaios em célula unitária para oxidação do etanol revelaram que a combinação PtSb/C, com diferentes razões atômicas, pode promover uma melhor atividade eletrocatalítica à Pt/C. Todas as composições estudadas de PtSb/C (50:50, 70:30, 80:20, 90:10 e 95:05) indicaram maior densidade de potência em relação a Pt/C para a oxidação do etanol como observado na Figura 33. A composição PtSb/C 50:50 (807 mV) apresentou potencial de circuito aberto 2,1% menor em relação ao eletrocatalisador à Pt/C (824 mV), mas apresentou densidade de potência consideravelmente maior (cerca de 23,4% maior).

Subentende-se que, para a oxidação do etanol as espécies oxigenadas formadas pelas composições com antimônio são benéficas e aumentaram consideravelmente a atividade eletrocatalítica em relação ao eletrocatalisador de Pt/C.

Para facilitar a visualização dos valores da Figura 33, elaborou-se a Tabela 11 que mostra os valores de potencial de circuito aberto em mV e densidade de potência em $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ obtidos pelos ensaios em células unitária em meio alcalino com etanol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Tabela 11 - Potencial de circuito aberto em mV e densidade de corrente em mW cm⁻² obtidos pelos ensaios em célula unitária em meio alcalino com etanol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de Potência (mW.cm⁻²)
Pt/C	824	16,7
PtSb/C 50:50	807	21,8
PtSb/C 70:30	876	28,7
PtSb/C 80:20	883	28,9
PtSb/C 90:10	868	30,2
PtSb/C 95:05	986	20,8

Fonte: Autoria própria.

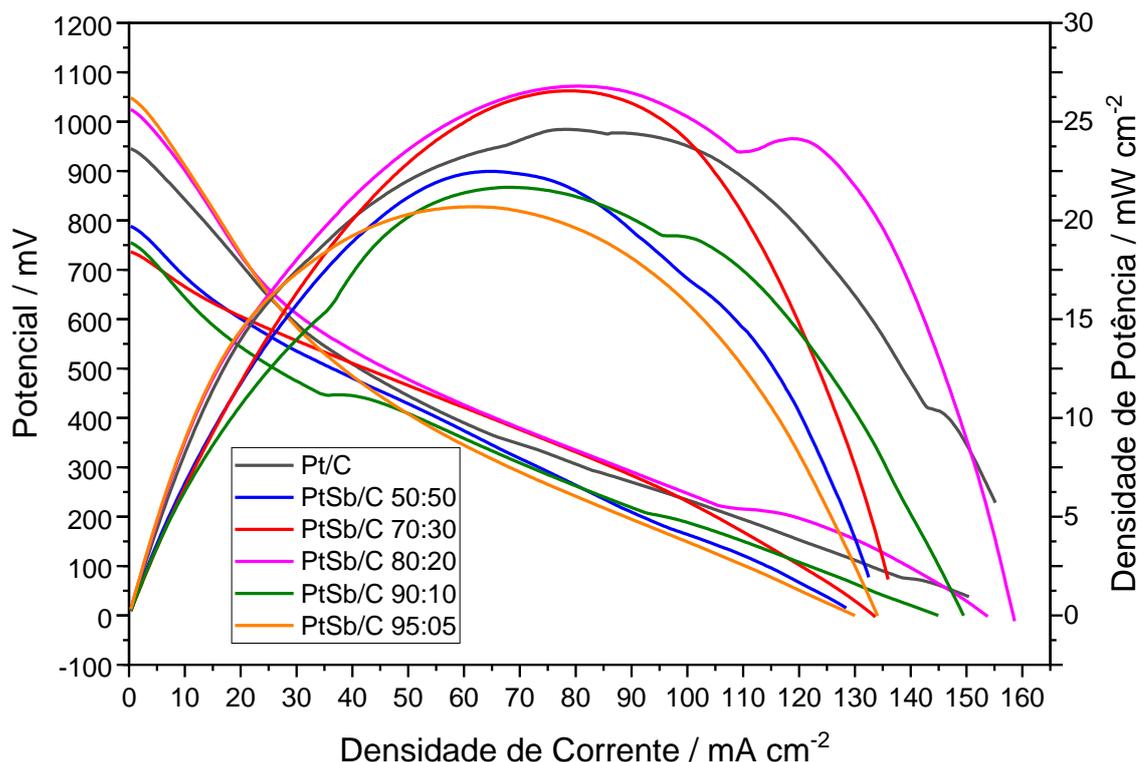
Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios em célula unitária com as voltametrias lineares de oxidação do etanol (Figura 10), foi possível verificar que o desempenho para os ensaios em célula unitária com as composições que possuem Sb foram significantemente melhores em relação ao eletrocatalisador de Pt/C. Isto provavelmente se deve ao fato de que as voltametrias são realizadas em temperatura ambiente, enquanto os ensaios em célula unitária trabalham à uma temperatura de 100°C.

Comparando-se com os valores da cronoamperometria do etanol (Figura 14), o destaque foi para o eletrocatalisador PtSb/C 90:10, o que concorda com os ensaios em célula unitária.

Destacaram-se também os eletrocatalisadores PtSb/C 90:10, PtSb/C 80:20 e PtSb/C 70:30, demonstrando as composições entre 10 e 30% de Sb como ideais para a oxidação do etanol em meio alcalino.

Na Figura 34 são mostrados os desempenhos eletroquímicos em meio alcalino dos ensaios em célula unitária para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05 empregados no ânodo e alimentados por glicerol.

Figura 34 - Curvas de Polarização para Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05, fluxo = 1 mL. min⁻¹ de uma solução 2 mol. L⁻¹ de NaOH na presença de 2 mol. L⁻¹ de glicerol. O cátodo foi mantido sob fluxo de oxigênio de 150 mL. min⁻¹. Temperatura de operação da célula = 100°C. Temperatura garrafa umidificadora = 85°C. Eixo Y_{1(esquerda)} potencial mV. Eixo Y_{2(direita)} densidade de potência em mW. cm⁻². Eixo X densidade de corrente mA. cm⁻².



Fonte: Autoria própria.

Os eletrocatalisadores PtSb/C 95:05 e PtSb/C 80:20 apresentaram maior potencial de circuito aberto com valores de 1048 e 1024 mV, respectivamente. O eletrocatalisador Pt/C apresentou potencial de circuito aberto de 945 mV,

sendo maior que as demais composições PtSb/C 90:10, PtSb/C 70:30 e PtSb/C 50:50.

As densidades de potência dos eletrocatalisadores PtSb/C 70:30 e PtSb/C 80:20 são muito próximas, sendo 26,5 e 26,8 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

Nestes resultados a adição do Sb à Pt traz benefícios em composições entre 5 e 20% de Sb para o potencial de circuito aberto e composições entre 20 e 30% de Sb apresentaram melhor densidade de corrente em relação à Pt/C.

Ao avaliar o benefício da adição do Sb tanto para potencial de circuito aberto quanto para a densidade de corrente, o eletrocatalisador de PtSb/C 80:20 apresentou o melhor resultado entre todos.

Para facilitar a visualização dos valores da Figura 34, elaborou-se a Tabela 12 que mostra os valores de potencial de circuito aberto em mV e densidade de potência em mW obtidos pelos ensaios em células unitária em meio alcalino com glicerol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Tabela 12 - Potencial de circuito aberto em mV e densidade de corrente em $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtidos pelos testes em célula unitária em meio alcalino com glicerol para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSb/C 50:50, PtSb/C 70:30, PtSb/C 80:20, PtSb/C 90:10 e PtSb/C 95:05.

Eletrocatalisador	Potencial de circuito aberto (mV)	Densidade de Potência ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Pt/C	945	24,6
PtSb/C 50:50	788	22,4
PtSb/C 70:30	736	26,5
PtSb/C 80:20	1024	26,8
PtSb/C 90:10	754	21,6
PtSb/C 95:05	1048	20,6

Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios em célula unitária com as voltametrias lineares de oxidação do glicerol (Figura 12), foi possível verificar

maior concordância entre ambos os resultados. A composição com Sb que obteve destaque foi PtSb/C 80:20. As composições PtSb/C 70:30 e PtSb/C 95:05 apresentaram valores de corrente muito próximos ao longo da varredura linear de oxidação quando comparados à Pt/C. Pôde-se notar que a temperatura favoreceu as composições PtSb/C 80:20 e 70:30 para a densidade de potência obtidas. Já a composição de PtSb/C 95:05 obteve o pior desempenho entre todos os eletrocatalisadores. Provavelmente, a pequena quantidade de Sb nesta composição dispõe de menos espécies oxigenadas e diminuiu, assim, sua atividade eletrocatalítica. Nota-se que, para esta composição, a temperatura não aumenta o desempenho do eletrocatalisador.

Comparando-se com os valores da cronoamperometria (Figura 16), o destaque continua para o eletrocatalisador PtSb/C 80:20, o que concorda com os ensaios em célula unitária. Os eletrocatalisadores PtSb/C 70:30 e PtSb/C 95:05 apresentaram valores muito próximos de corrente ao final da cronoamperometria comparados à Pt/C.

Destacaram-se os eletrocatalisadores PtSb/C 80:20 e PtSb/C 70:30 e que demonstram composições entre 20 e 30% de Sb como ideais para a oxidação do glicerol em meio alcalino.

De modo geral, conforme discutido com os resultados de voltametria cíclica, cronoamperometria e ensaios em célula unitária para os combustíveis etanol e glicerol nos eletrocatalisadores estudados, as melhores respostas com os eletrocatalisadores preparados, foram observadas na oxidação do etanol para densidades de potência e para o glicerol em relação ao potencial de circuito aberto.

Uma observação a ser feita é a oxidação complexa do glicerol, um poliálcool. Como demonstrado pela espectroscopia de infravermelho houve geração de produtos diversos em sua oxidação, o que colaborou para uma maior quantidade de intermediários que envenenam a superfície do eletrocatalisador. O uso do glicerol em células a combustível pode ser muito interessante para geração de energia e pode ser usado também em conjunto para síntese de produtos com valor agregado, o que o torna uma opção viável quando comparado ao etanol.

CONCLUSÕES

Os eletrocatalisadores de Pt/C e PtSb/C foram sintetizados com sucesso pelo método de redução de borohidreto de sódio em diferentes razões atômicas. Os resultados de DRX e XPS para PtSb/C mostraram a presença de óxidos na composição dos eletrocatalisadores. Com os resultados de DRX, foi observada a expansão do parâmetro de rede da platina. Esses resultados são indicativos tanto da formação de liga em proporções pequenas o que pode sugerir a existência do mecanismo eletrônico, quanto da formação dos óxidos, que conduz à presença também do mecanismo bifuncional na atividade catalítica.

Com a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, notou-se que os eletrocatalisadores apresentaram um tamanho médio de partícula satisfatório à exceção para os eletrocatalisador de PtSb/C 50:50. As análises por EDX mostraram que as razões atômicas experimentais são similares às composições nominais de partida, indicando que o método de preparação proposto foi eficiente.

Os eletrocatalisadores de PtSb/C preparados para oxidação do etanol demonstraram eficiências diferentes na comparação dos resultados dos ensaios de voltametria/cronoamperometria aos ensaios em célula unitária. Esta diferença foi justificada por meio do uso da temperatura para a obtenção das curvas de polarização. Destacaram-se os eletrocatalisadores PtSb/C 90:10, PtSb/C 80:20 e PtSb/C 70:30, que demonstram composições entre 10 e 30% de Sb como ideais para a oxidação do etanol em meio alcalino.

Os testes eletroquímicos com os eletrocatalisadores de PtSb/C para a oxidação do glicerol demonstraram maior concordância dos resultados a voltametria e cronoamperometria aos ensaios em célula unitária.

Destacou-se o eletrocatalisador PtSb/C 80:20 com o melhor desempenho e o eletrocatalisador de PtSb/C 70:30 em segundo lugar, os quais demonstram, portanto, que composições entre 20 e 30% de Sb foram tidas como ideais para a oxidação do glicerol em meio alcalino.

Para o glicerol, foram feitas análises complementares na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR) e com a espectroscopia Raman (RS), em que a espectroscopia de infravermelho possibilitou o estudo da oxidação eletroquímica do glicerol e,

com isso, foi proposto um mecanismo de oxidação do glicerol. Além disso, foram encontradas moléculas que podem ser sintetizadas por meio da tecnologia de células a combustível de glicerol direto, como a dihidroxiacetona (DHA) que possui alto valor agregado. Com a espectroscopia Raman, foi possível reforçar a presença de óxidos de antimônio e a identificação dos óxidos de platina, os quais contribuíram para o entendimento do processo de oxidação do glicerol nos eletrocatalisadores preparados. Por fim, o presente trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento de futuras pesquisas que visem à eletrooxidação do etanol e, principalmente, do glicerol.

TRABALHOS FUTUROS

Os eletrocatalisadores de PtSb/C nas proporções 50:50, 70:30, 80:20, 90:10 e 95:05 expressaram a formação de diversos produtos durante a eletrooxidação do glicerol em meio alcalino, que foram confirmados pela técnica de FTIR-ATR.

Nesta continuidade pesquisas futuras poderiam ser realizadas como:

- Investigar a utilização do processo de oxidação com diferentes concentrações do combustível glicerol, como também variar as concentrações do meio reacional. Estes processos podem ser sugeridos em busca do melhor aproveitamento em termos de rendimento energético.
- Estudar a formação dos produtos em potenciais fixos nos ensaios em célula unitária após o processo de eletrooxidação do combustível por meio da coleta do resíduo (produto da oxidação do combustível em célula unitária) para a análise em cromatografia líquida.
- Propor um meio de separação dos resíduos da célula unitária para obtenção de pureza em síntese de produtos com valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOREIRA, H. M.; GIOMETTI, A. L. B. R. ***Protocolo de Quioto e as Possibilidades de Inserção do Brasil no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo por Meio de Projetos em Energia Limpa: contexto internacional. Instituto de Relações Internacionais.*** v. 30, n. 1, p. 9-47, 2008.
- [2] QI, J.; BENIPAL, N.; LIANG, C.; LI, W. ***PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol).*** Appl. Catal. B Environ. v.199, p.494–503, 2016.
- [3] XU, H.; SHANG, H.; WANG, C.; DU, Y. ***Ultrafine Pt-Based Nanowires for Advanced Catalysis.*** Adv. Funct. Mater. v.30, 2020.
- [4] TIAN, L.; ZHAO, L.; WANG, P.; ZHAI, X.; WANG, X.; TONGXIANG, L. ***Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis.*** Journal of Energy Chemistry. v. 55, p.279-294, 2021.
- [5] WILSON, M. ***A Energia.*** Rio de Janeiro.: Livraria José Olympio Editora, 1967.
- [6] LINARDI, M. ***Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível.*** 1.ed. São Paulo.: Artiber, 2010.
- [7] AKSHAY, N. V.; GANESH, D. S.; SHRIKRISHNA, D. S. ***Recent developments in nickel based electrocatalysts for ethanol electrooxidation.*** International Journal of Hydrogen Energy. v.45, p.5928-5947, 2020.

- [8] CHOKKIAH, B.; ESWARAN, M.; WABAIDUIR, S. M.; KHAN, M. R.; PONNUSAMY, V. K.; RAGUPATHY, D. ***A novel electrodeposited poly(melamine)-palladium nanohybrid catalyst on GCE: Prosperous multi-functional electrode towards methanol and ethanol oxidation.*** Fuel. v.300, 2021.
- [9] MILICA P.M. K.; ZORAN, V. S.; MIHAJLO, D. M.; DUBRAVKA, S. M.; BORIS, M. R.; RADULOVIC, A.M.; NIKOLIC, V.M. ***Comparison of Pt and Pd anode catalysts supported on nanocrystalline Ru–SnO₂ for ethanol oxidation in fuel cell applications.*** International Journal of Hydrogen Energy. v.46, p.38270-38280, 2021.
- [10] CHAROEN, K.; et. al. ***Application of response surface methodology to optimize direct alcohol fuel cell power density for greener energy production, In Journal of Cleaner Production,*** v. 142, part 3, p. 1309-1320, 2017.
- [11] MIAO, B-Q.; LIU, Y-C.; DING, Y.; JIN, P-J.; CHEN, P.; CHEN, Y. ***Rhodium nanodendrites catalyzed alkaline methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cells.*** Sustainable Materials and Technologies.v.31, 2022.
- [12] HASA, B.; MARTINO, E.; TSATSOS, S.; VAKROS, J.; KYRIAKOU, G.; KATSAOUNIS, A. ***Non-precious Sn as alternative substitute metal in graphene-based catalysts for methanol electrooxidation.*** Journal of Applied Electrochemistry, v.52, p.509-520, 2022.
- [13] DRESCH, M. A.; MATOS, B.R.; GODOI, D.R.M.; LINARDI, M.; FONSECA, F. C.; VILLULAS, H. M.; SANTIAGO, E. I. ***Advancing direct ethanol fuel cell operation at intermediate temperature by combining Nafion-hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst.*** International Journal of Hydrogen Energy. v.46, p.13252-13264, 2021.

- [14] PO-HSUAN, Y.; VENKATESAN, S.; CHEN, H-C.; LEE, Y-L. ***In-Situ Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study of Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Platinum/Gold Surface.*** Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy. v.271, 2022.
- [15] LAN, B.; WANG, Q-L.; MA, Z-X.; WU, Y-J.; JIANG, X-L.; JIA, W-S.; ZHOU, C-X.; YANG, Y-Y. ***Efficient electrochemical ethanol-to-CO₂ conversion at rhodium and bismuth hydroxide interfaces.*** Applied Catalysis B: Environmental. v.300, 2022.
- [16] PINHEIRO, V. S.; SOUZA, F. M.; GENTIL, T.C.; NASCIMENTO, A. N.; PARREIRA, L. S.; SAIRRE, M. I.; BATISTA, L.; SANTOS, MAURO C. ***Pd-Pt nanoparticles combined with ceria nanorods for application in oxygen reduction reactions in alkaline direct ethanol fuel cell cathodes.*** Journal of Alloys and Compounds. v. 899, 2022.
- [17] GÓMEZ, A. R.; SILVA, E. L. L. S.; SALAS, N. L.; DE LA OSA, A. R. ***PtRu nanoparticles supported on noble carbons for ethanol electrooxidation.*** Journal of Energy Chemistry. v.66, p.168-180, 2022.
- [18] REN, F.; ZHANG, Z.; LIANG, Z.; SHEN, Q.; LUAN, Y.; XING, R.; FEI, Z.; DU, Y. ***Synthesis of PtRu alloy nanofireworks as effective catalysts toward glycerol electro-oxidation in alkaline media.*** Journal of Colloid and Interface Science. v.608, p.800-808, 2022.
- [19] SEONHWA L.; HYUNG J.; EUN J L C.; YOUNGMIN, K.; YUSEONG, N.; GEORGE W. H.; WON B. K. ***Highly selective transformation of glycerol to dihydroxyacetone without using oxidants by a PtSb/C-catalyzed electrooxidation process.*** Green Chem, p. 2877-2887, 2016.

- [20] BOTERO, V.; JULIETH, M.; ALZATE, C. A. C. "**Evaluación ambiental para procesos que usan residuos de la industria de los biocombustibles como materias primas**" Revista EIA 19. p.103-10. Web, 2013.
- [21] OTHMAN, P.; KARIM, N.; KAMARUDIN, S. **Research and innovation in the electrocatalyst development toward glycerol oxidation reaction**. Int J Energy Res. v.45, p.12693–12727, 2021.
- [22] ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X and LU, G. Q. **Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals**. Chem.Soc. Rev. v.37, p.527–549, 2008.
- [23] OLIVEIRA N, A.; 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.31.1, p.81-88, 2006.
- [24] YUDA, A.; KUMAR, A. **A review of g-C₃N₄ based catalysts for direct methanol fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy. v.47, p.3371-3395, 2022.
- [25] FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. **Measurement of the Ru Surface Content of Electrodeposited PtRu Electrodes with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance: Implications for Methanol and CO Electrooxidation**. Langmuir. v.12, p.3702, 1996.
- [26] BEDEN, B.; LÉGER, J.-M.; LAMY C. **Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes** J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry. Plenum Press, New York, v. 22, p.97, 1992.

- [27] DADDA, B.; ABBOUDI, S.; ZARRIT, R.; GHEZAL, A. **Heat and mass transfer influence on potential variation in a PEMFC membrane.** International Journal of Hydrogen Energy. v.39, p.15238-15245, 2014.
- [28] LÉGER, J.M. **Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts.** J. Appl. Electrochem. v.31, p767, 2001.
- [29] LIMA, A.; COUTANCEU, C.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. **Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation.** J. Appl. Electrochem. v.31, p. 379-386, 2001.
- [30] CHEN, X.; FANG, Y.; LIU, Q.; HE, L.; ZHAO, Y.; HUANG, T.; WAN, Z.; WANG, X. **Temperature and voltage dynamic control of PEMFC Stack using MPC method.** Energy Reports. v.8, p.798-808, 2022.
- [31] JIAO K.; NI M. **Challenges and opportunities in modelling of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC).** Int J Energy Res. p. 1793–1797, 2017.
- [32] ALASWAD, A.; BAROUTAJI, A.; ACHOUR, H.; CARTON, J.; AHMED MAKKY AI.; OLABI. A.G. **Developments in fuel cell technologies in the transport sector, In International Journal of Hydrogen Energy.** v. 41, p. 16499-16508, 2016.
- [33] MELO, M. C.; MELO, C. A.; SILVA, S.N. **Produção de H₂ para células de combustível do tipo PEM via corrosão alcalina.** Revista Tecnologia e Sociedade. v.16, n.39, 2020.
- [34] GUO, P.; LIU, B.; DAI, Y-K.; GONG, X-F.; XIA, Y-F.; ZHANG, Y-L.; LIU, B.; ZHAO, L.; SUI, X-L.; WANG, Z-B. **Coupling fine Pt nanoparticles and Co-Nx moiety as a synergistic bi-active site catalyst for oxygen reduction reaction in acid media.** Journal of Colloid and Interface Science. v.613, p.276-284, 2022.

- [35] SEWERYN, J.; LEWERA, A. **High selectivity of ethanol electrooxidation to carbon dioxide on platinum nanoparticles in low temperature polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cell.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 144, p. 129–134, 2014.
- [36] FU, X. W.; WAN, C.; HUANG, Y.; DUAN, X. **Noble Metal Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation Reactions in Alkaline Media.** Adv. Funct. Mater. v.32, 2022.
- [37] ALTARAWNEH, M. R.; PICKUP, G P. **Pt and PtRu catalyst bilayers increase efficiencies for ethanol oxidation in proton exchange membrane electrolysis and fuel cells.** In Journal of Power Sources. v. 366, p. 27-32, 2017.
- [38] YANG, G.; FRENKEL, A. I.; SU D.; TENG, X. **Inside Cover: Enhanced Electrokinetics of C–C Bond Splitting during Ethanol Oxidation by using a Pt/Rh/Sn Catalyst with a Partially Oxidized Pt and Rh Core and a SnO₂ Shell.** ChemCatChem, p. 2559, 2016.
- [39] GENTIL, T. C.; PINHEIRO, V.S.; PAZ, E. C.; SOUZA, F. M.; PARREIRA, L. S.; SANTOS, M.C. **Addition of CeO₂ Nanorods in PtSn-Based Electrocatalysts for Ethanol Electrochemical Oxidation in Acid Medium.** Scielo journals. 2019.
- [40] YANG, G.; ZHANG, Q.; YU, H.; PENG, F. **Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol.** Particuology. v.58, p.169-186, 2021.
- [41] ZANATA, C. R. et al. **Estimating the Time-Dependent Performance of Nanocatalysts in Fuel Cells Based on a Cost-Normalization.** Approach. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 27, n. 11, p. 1980-1988, 2016.

- [42] ESPARZA, R. et al. **Study of PtPd Bimetallic Nanoparticles for Fuel Cell Applications**. Mat. Res. São Carlos. v. 20, n. 5, p. 1193-1200, 2017.
- [43] ZHU, M. Y.; SUN, G. Q.; YAN, S. Y.; LI, H. Q.; XIN, Q. **Preparation, Structural Characterization, and Activity for Ethanol Oxidation of Carbon-Supported PtSnIn Catalyst**. Energy & Fuels. p. 403-407, 2009.
- [44] DE SOUZA, R. F. B.; FLAUSINO, A. E. A.; RASCIO, D. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. **Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method**. Applied Catalysis B: Environmental. p. 516-523, 2009.
- [45] ZOLADEK, S.; RUTKOESKA, I. A.; KULESZA, P. J. **Enhancement of activity of platinum towards oxidation of ethanol by supporting on titanium dioxide containing phosphomolybdate-modified gold nanoparticles**. Applied Surface Science. p. 8205-8210, 2011.
- [46] NIE, R.; LIANG, D.; SHEN, L.; GAO, J.; CHEN, P.; HOU, Z. **Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles**. Applied Catalysis B: Environmental. v.127, p212-220, 2012.
- [47] SILVA, M. R.; DIAS A. A. C. **Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation**. Electrocatalysis. New York: Springer, v. 1, p.95-103, 2010.
- [48] LEE, J. K.; JEON, H.; UHM, S.; LEE, J. **Influence of underpotentially deposited Sb onto Pt anode surface on the performance of direct formic acid fuel cells**. Electrochimica Acta. v.53, p.6089-6092, 2008.
- [49] MOFFATT, W.G. **Binary Phase Diagrams Handbook**. New York: General Electric Co. 1976.

- [50] MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. The Materials Information Society. Ohio: ASM International: v. 03, 2 ed, 1990.
- [51] AMORIM, A.; et al. **Electrooxidation of Mixed Ethanol and Methanol Solutions on PtSn/C Electrocatalysts Prepared by the Polymeric Precursor Method**. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1091-1097, 2017.
- [52] ZHENG, Z.; JIANG, Q.; CHENG X.; HAN, X.; KUANG Q.; XIE, Z. **Platinum-Tin/Tin Oxide/CNT Catalysts for High-Performance Electrocatalytic Ethanol Oxidation**. Chemistry. V.28(4), 2022.
- [53] K.S. LEE, I.S. PARK, Y.H. CHO, D.S. JUNG, N. JUNG, H.Y. PARK, Y.E. SUNG. **Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells**. Journal of Catalysis. v.143, p.258, 2008.
- [54] INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D. **Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies**. In Journal of Power Sources. v.162, p.151-159, 2006.
- [55] INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO. A.C.D. **Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO**. In Journal of Power Sources. v. 175, Issue 2, p.779-783, 2008.
- [56] ZHANG, L.; XIA, D. **Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation**, In Applied Surface. Science, v. 252, p.2191-2195, 2006.
- [57] YU, X.; PICKUP, P.G. **Pb and Sb modified Pt/C catalysts for direct formic acid fuel cells**. Pickup Electrochim. Acta, v.55, p. 7354, 2010.

- [58] CASTIBLANCO, O.; CÁRDENAS, D. J. ***Producción de hidrógeno y su perspectiva en Colombia: una revisión.*** Gestión y Ambiente. v. 23(2), p.299–311, 2020.
- [59] JANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. ***Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries.*** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.13, p.2309-2322, 2009.
- [60] UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. Centro de Ciências Agrárias. ***Célula a Combustível.*** Departamento de Energia Agrícola. Minas Gerais, 1999.
- [61] BOUDGHENE S. A.; TRAVERSA, E. ***Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy.*** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.6 (5), p. 433-455, 2002.
- [62] BADWAL, S.P.S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. ***Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review.*** Applied Energy. v.145, p.80-103, 2015.
- [63] TSIKARAS, P.; DEMIN, A. ***Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol.*** J Power Sources. v.102, p.210-217, 2001.
- [64] WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. B. ***Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials.*** Catalysts. v.5, p.1507-1534, 2015.
- [65] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. ***Alkaline direct alcohol fuel cells.*** J. Power Sources. v.195, p.3431-3450, 2010.
- [66] BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. ***PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review J. Appl. Electrochem.*** v.43, p.119-136, 2013.

- [67] GERALDES, A.N.; FURTUNATO, S. D.; MARTINS, S. J.C.; SÁ, O. A.; SPINACÉ E.V.; OLIVEIRA, N. A.; DOS SANTOS, C.M. ***Palladium and palladium–tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell***. Journal of Power Sources. v.275, p. 189-199, 2015.
- [68] JUNSONG, G.; RONGRONG, C.; FU-CHUN, Z.; SHI-GANG, S.; HEBE M. V. ***New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells***, Applied Catalysis B: Environmental. v.224, p. 602-611, 2018.
- [69] CHRISTENSEN, P.A.; JONES, S.W.M.; HAMNETT, A. ***In situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution***. J. Phys. Chem. C. v.116, p.26109–26109, 2012.
- [70] WHITE, J.; ANIL, A.; MARTIN-YERGA, D.; ALVAREZ, G. S.; HENRIKSSON, G.; CORNELL, A. ***Electrodeposited PdNi on a Ni rotating disk electrode highly active for glycerol electrooxidation in alkaline conditions***. Electrochimica Acta. v.403, 2022.
- [71] FROTA, E. F. Jr. ***Desenvolvimento de uma célula a combustível de glicerol direto em meio alcalino***. 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília.
- [72] LIVSHITS, V.; PELED, E. ***Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC)***. Journal of Power Sources. v.161, p.1187-1191. 2006.
- [73] AGÊNCIA USP de NOTÍCIAS. ***Gerando energia limpa com alto valor agregado***. (2015). Disponível em: <<http://www.usp.br/agen/?p=225752>> Acesso em: 07 nov. 2017.

- [74] ANTOLINI, E. ***Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells***. Catalysts. v.9, p.980, 2019.
- [75] ALTARAWNEH, R M.; PICKUP, P.G. ***Product Distributions and Efficiencies for Ethanol Oxidation in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell***. J. Electrochem. Soc. v.164, 2017.
- [76] MAO, Y.; CHEN, J.; WANG, H.; HU, P. ***Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis***. Chinese Journal of Catalysis. v.36, p.1596-1605, 2015.
- [77] SHENG, W.; MYINT, M.; CHEN, J. G.; Yan, Y. ***Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces***. Energy Environ. Sci. v.6, 1509–1512, 2013.
- [78] DOS ANJOS, D.M. ***Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M e Pt/M/M1 (M, M1 = MO, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC***. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.
- [79] PEREIRA, C. V.; FONTES, E.H.; NANDENHA, J.; ASSUMPCAO, M.H.M.T.; OLIVEIRA N, A. ***Electrocatalytic Performance of PtSn/C-In₂O₃.SnO₂ Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction Process for Ethanol Oxidation in Acid and Alkaline Electrolytes***. International Journal of Electrochemical Science. v.13, p.10587-10600, 2018.

- [80] NANDENHA, J.; RAMOS, C. E. D.; DA SILVA, S. G.; DE SOUZA, R. F. B.; FONTES, E. H.; OTTONI, C. A.; OLIVEIRA, A. N. ***Borohydride Reduction Method for PdIn/C Electrocatalysts Synthesis towards Glycerol Electrooxidation under Alkaline Condition***. *Electroanalysis*. v.33, p.1115, 2021.
- [81] YAHYA, N.; KAMARUDIN, S. K.; KARIM, N.A. ***Chapter 5 - Direct glycerol fuel cells (DGFCs) Direct Liquid Fuel Cells***. Academic Press. p.115-136, 2021.
- [82] NASCIMENTO, A. P.; LINARES, J. J. ***Performance of a direct glycerol fuel cell using KOH doped polybenzimidazole as electrolyte***. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.v. 25, n. 3, p. 509-516, 2014.
- [83] ANTOLINI, E. ***Palladium in fuel cell catalysis***. *Energy & Environmental Science*. v.2, n.9, p915-931, 2009.
- [84] MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. ***Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media***. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.37, n. 15, p. 11185-11194. 2012.
- [85] BIANCHINI, C.; SHEN, P.K. ***Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in Half cells and in direct alcohol fuel cells***. *Chem. Ver.* v.109, p. 4183-4206, 2009.
- [86] JADALI, S.; KAMYABI, M. A.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E. ***Effect of Pd on the electrocatalytic activity of Pt towards oxidation of ethanol in alkaline solutions***. *Applied Sciences*. v. 11, n. 3, p. 1-15, 2021.
- [87] CHANG, Q.; KATTEL, S.; LI, X.; LIANG, Z.; TACKETT, B. M.; DENNY, S. R.; ZHANG, P.; SU, D.; CHEN, J. G.; CHEN, Z. ***Enhancing C-C bond scission for efficient ethanol oxidation using PtIr nanocube electrocatalysts***. *ACS Catalysis*. v. 9, n. 9, p. 7618-7625, 2019.

- [88] SARKAR, S.; JANA, R.; VADLAMANI, H.; RAMANI, S.; MUMBARADDI, D.; PETER, S. C. **Facile aqueous-phase synthesis of the PtAu/Bi₂O₃ hybrid catalyst for efficient electro-oxidation of ethanol**. ACS Applied Materials and Interfaces. v. 9, n. 18, p. 15373-15382, 2017.
- [89] AYOUB, M. S. J. **Preparação de eletrocatalisadores PtSb₂O₅.SnO₂ Suportados em carbono e ATO pelo método de redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol**. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [90] BAZ, A.; HOLEWINSKI, A. **Understanding the interplay of bifunctional and electronic effects: Microkinetic modeling of the CO electro-oxidation reaction**. Journal of Catalysis. v.384, p.1-13, 2020.
- [91] FREITAS, K.S. **Eletrocatalisadores de ligas de platina dispersos em substratos de óxidos para a reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO**. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- [92] LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H., WILKINSON, J. A. **Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell**. J. Power Sources, v. 155, p. 95-110, 2006.
- [93] LÁZARO, M.J.; et. al. **Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells**. Carbon Black: Production, Properties and uses. p.41-68, 2011.
- [94] MA, Y.; WANG, H.; JI, S.; LINKOV, V.; WANG, R. **PtSn/C catalysts for ethanol oxidation: the effect of stabilizers on the morphology and particle distribution**. J Power Sources. v.247, p. 142-150, 2014.

- [95] SPINACE, V. E; et al. **Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons**. Química Nova. São Paulo. v.27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- [96] LESSING, P. A. **Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors**. Am. Ceram. Soc. Bull. v. 68, p.1002-1007, 1989.
- [97] GOMES, W. S.; SILVA, U. L. V.; SOUZA, J. P. I. **Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido**. Química Nova. São Paulo. v. 36, n. 4, p. 507-512, 2013.
- [98] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Prentice Hall. v.678, 2001.
- [99] ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. **Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in Polymer electrolyte fuel cells**. Electrochim. v.48, p.263–270, 2002.
- [100] NAGARAJAN, M.; KALAIIGNAN, G. P.; PATHANJALI, G. A. **Novel Synthesis and characterization of nanocomposite Pt-WO₃-TiO₂/C electrocatalyst for PEMFC**. Ionics (Kiel). v.19, p.127–135, 2013.
- [101] Liu, C., Xue, X., Lu, T. & Xing, W. **The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method**. J. Power Sources. v.161, p.67–73, 2006.

- [102] PIASENTIN, M.R.; et al. ***Electro-oxidation of Ethanol on PtPdSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction.*** International Journal of Electrochemical Science. v.8, p. 435-445, 2013.
- [103] LARKIN, P. ***Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy. In: LARKIN, P. B. T. I.; SPECTROSCOPY, R.*** (Ed.). Oxford: Elsevier, chapter 1, p.1-5, 2011.
- [104] SILVA, J.C.M.; PARREIRA, L.S.; DE SOUZA, R.F.B.; CALEGARO, M.L.; SPINACÉ, V. E; NETO, O. A; SANTOS, C. M.; ***PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways,*** Appl. Catal. v.110, p141-147, 2011.
- [105] DE SOUZA, B.F.R.; SILVA, M.C.J.; SIMOES, C. F; CALEGARO, L.M; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. ***New Approaches for the Ethanol Oxidation Reaction of Pt/C on Carbon Cloth Using ATR-FTIR.*** Int. J. Electrochem. Sci. v.7, p.5356-5366, 2012.
- [106] HENRIQUE, R.S.; DE SOUZA, R.F.B.; SILVA, J.C.M.; AYOUB, J.M.S.; PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. SANTOS, M.C.; NETO, A.O. ***Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation.*** Int. J. Electrochem. Sci. v.7, p.2036-20146, 2012.
- [107] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. ***Microscopia Eletrônica de Transmissão, Técnicas Espectroscópicas, Nanoidentificação.*** Cap. 4. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21808/21808_5.PDF. Acesso em: 10 fev. 2022.
- [108] CHINAGLIA, C. R.; CORREA, C. A. ***Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia.*** Polímeros [online]. v.7, n. 3, p.19-23, 1997.

- [109] MATHER, R.R. **Surface modification of textiles by plasma treatments**, Woodhead Publishing, p.296-317, 2009.
- [110] ENGELHARD, M.H.; DROUBAY, T.C.; DU, Y. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications**. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). Academic Press. p.716-724, 2017.
- [111] BONIFACIO, R. N.; NETO, A.O.; LINARDI, M. **Influence of the relative volumes between catalyst and Nafion ionomer in the catalyst layer efficiency**. International Journal of hydrogen energy. v.39, p.14680, 2014.
- [112] WU, J.; YUAN, X.Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.J.; ZHANG, J. **Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 33, n. 6, p. 1735-1746, 2008.
- [113] XU, J.; AILI, D.; LI, Q.; PAN, C.; CHRISTENSEN, E.; JENSEN, J.O.; ZHANG, W.; LIU, G.; WANG, X.; BJERRUM, N.J. **Antimony doped tin oxide modified carbon nanotubes as catalyst supports for methanol oxidation and oxygen reduction reactions**. Journal of Materials Chemistry. v.A1(34), p.9737-9745, 2013.
- [114] AYOUB, S. M. J.; GERALDES, A.; TUSI, M.; SPINACÉ, E.; NETO, O. A. **Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC)**. Ionics. v.17, p. 559-564, 2011.
- [115] SCACHETTI, T.P., ANGELO, A.C.D. **Ordered Intermetallic Nanostructured PtSb/C for Production of Energy and Chemicals**. Electrocatalysis. v.6, p.472–480, 2015.
- [116] YU, X.; PICKUP, P. G. **Codeposited PtSb/C catalysts for direct formic acid fuel cells**. Journal of Power Sources. v.196, p7951-7956, 2011.

- [117] RAMOS, C. E.D.; OLIVEIRA, N. A. ***Eletro-oxidação do etanol em meio alcalino utilizando eletrocatalisadores PtCu/C***. In: PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA; SEMINARIO ANUAL PIBIC, 23.; SEMINARIO ANUAL PROBIC, 14.; SEMINARIO ANUAL PIBITI, 7., 06-07 de dezembro, 2017, São Paulo, SP. Resumo expandido... São Paulo, SP: IPEN, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/28377>. Acesso em: 22 abr. 2022.
- [118] PEREIRA, V.C. ***Oxidação do etanol por eletrocatalisador a base de platina e estanho (PtSn/C-ITO) preparados pelo método de redução por borohidreto de sódio***. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- [119] PIASENTIN, M.R. ***Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores PtPd/C+ATO e PtPdSn/C+ATO preparados via redução por borohidreto de sódio***. 2013. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- [120] CAI, J; HUANG, Y.; GUO, Y. ***Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for etanol oxidation in alkaline médium***. *Electrochimica Acta*. v.99, p.22-29, 2013.
- [121] HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. ***The Electrooxidation of Ethylene Glycol at Platinum in Potassium Hydroxide***. *Electrochimica Acta*. v. 23, p. 299-304. 1978.
- [122] SEGETS, D.; MARTINEZ, T. J. L.; GRADL, W. P. ***Real-Time Monitoring of the Nucleation and Growth of ZnO Nanoparticles Using an Optical Hyper-Rayleigh Scattering Method***. *The Journal of Physical Chemistry*. v.113, p.11995-12001, 2009.

- [123] CRIST, B.V. **Argon Implanted into Graphite, by XPS, Surf. Sci. Spectra.** v.1, p.376–380. 2002.
- [124] CAI, J.; HUANG, Y.; GUO Y. **Facile synthesis of PdSbx/C nanocatalyst with high performance for ethanol electro-oxidation in alkaline médium.** Int. J. Hydrogen Energy. v.39, p.18256–18263, 2014.
- [125] HAVERKAMP, R.G.; MARSHALL, A.T.; COWIE, B.C.C. **Energy resolved XPS depth profile of (IrO₂, RuO₂, Sb₂O₅, SnO₂) electrocatalyst powder to reveal core-shell nanoparticle structure, Surf. Interface Anal.** v. 43, p.847–855, 2011.
- [126] BIESINGER, M.C.; PAYNE, B.P.; GROSVENOR, A.P.; LAU, L.W.M.; GERSON, A.R. **Smart, resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Appl. Surf. Sci.** v.257, p.2717–2730. 2011.
- [127] CASTRO, J.C.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; DE SOUZA R.F.B.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA N. A. **Electro-Oxidation of Ethanol on PtSnRh/C-Sb₂O₅-SnO₂ Electrocatalysts Prepared by Borohydride Reduction,** Electrocatalysis. v.4, p.159–166, 2013.
- [128] GUO, L.; WU, Z.; LIU, T.; WANG, W.; ZHU, H. **Synthesis of novel Sb₂O₃ and Sb₂O₅ nanorods,** Chem. Phys. p.49–52, 2000.
- [129] FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; A. SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. **Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts.** Electrochimica Acta. v.66, p295-301, 2012.
- [130] JEFFERY, D.Z.; CAMARA, G.A. **The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences.** Electrochemistry Communications. v.12, p1129-1132, 2010.

- [131] KWON, Y.; LAI, S.C.S.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. ***Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis?*** Journal of the American Chemical Society. v.133, p.6914-6917, 2011.
- [132] OTTONI, C.A.; DA SILVA, S.G.; DE SOUZA, R.F.B.; NETO, O. A. ***PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study.*** Electrocatalysis. v.7, p.22-32, 2016.
- [133] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEU, C. ***Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration.*** Applied Catalysis B: Environmental. v.93, p354-362, 2010.
- [134] CAI, J.; MA, H.; ZHANG, J.; DU, Z.; HUANG, Y.; GAO, J.; XU, J. ***Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions.*** Chinese Journal of Catalysis. v.35, p.1653-1660, 2014.
- [135] SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; DENOT, D.; JUSYS, Z.; JURGEN, B.R. ***Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions.*** Journal of Electroanalytical Chemistry. v.661, p.250-264, 2011.
- [136] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. ***Enhancement of catalytic properties for glycerol electrooxidation on Pt and Pd nanoparticles induced by Bi surface modification.*** Applied Catalysis B: Environmental. v.110, p.40-49, 2011.
- [137] FONTES, H. E. RAMOS, E.D.C.; OTTONI, A, C.; DE SOUZA, B.F.R.; ANTOLINI, E.; NETO, O.A. ***Glycerol dehydrogenation steps on Au/C surface in alkaline medium: An in-situ ATR-FTIR approach.*** Renewable Energy. v.167, p.954-959, 2021.

- [138] COUNTANCEAU, C.; BARANTON, S.; KOUAMÉ, B.S.R. **Selective Electrooxidation of Glycerol Into Value-Added Chemicals: A Short Overview**. *Frontiers in Chemistry*. v.7, 2019.
- [139] LIU, B.; GREELEY, J. **Decomposition Pathways of Glycerol via C–H, O–H, and C–C Bond Scission on Pt (111): A Density Functional Theory Study**. *The Journal of Physical Chemistry C*. v.115, p.19702-19709, 2011.
- [140] WORZ, N.; BRANDNER, A.; CLAUS, P. **Platinum–Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation**. *The Journal of Physical Chemistry C*. v.114, p.1164-1172, 2010.
- [141] DE SOUZA, B.F.R.; NETO, T.E.; CALEGARO, L.M.; SANTOS, A.E.; MARTINHO, SH.; DOS SANTOS, C.M. **Ethanol Electro-oxidation on Pt/C Electrocatalysts: An “In Situ” Raman Spectroelectrochemical Study**. *Electrocatalysis*. v.2, p.28-34, 2011.
- [142] HUANG, Y.-F.; KOOYMAN, P.J.; KOPER, M.T.M. **Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy**. *Nature Communications*. v.7, 2016.
- [143] GRAHAM, G.W.; WEBER, W.H.; MCBRIDE, J.R.; PETERS, C.R. **Raman investigation of simple and complex oxides of platinum**. *Journal of Raman Spectroscopy*. v.22, p.1-9, 1991.
- [144] MESTL, G.; RUIZ, P.; DELMON, B.; KNOZINGER, H. **Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study**. *The Journal of Physical Chemistry*. v.98, p.11276-11282, 1994.

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

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