



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESEMPENHO DE ELETROCATALISADORES PtSnRh SUPOSTADOS EM
CARBONO-Sb₂O₅.SnO₂ PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL,
PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR ÁLCOOL**

JOSÉ CARLOS DE CASTRO

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

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2013**

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

**DESEMPENHO DE ELETROCATALISADORES PtSnRh SUPORTADOS EM
CARBONO-Sb₂O₅.SnO₂ PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL,
PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR ÁLCOOL**

JOSÉ CARLOS DE CASTRO

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

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

DEDICATÓRIA

A minha mãe, Leonina da Costa Amaral de Castro (in memoriam), que sempre se orgulhou das minhas conquistas e de meu desempenho, e foi o maior exemplo de vontade de viver que conheci.

Ao meu pai, José de Castro (in memoriam), que foi o meu maior exemplo de força e retidão, além de ser o grande responsável pelo desenvolvimento do meu raciocínio lógico.

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.”

Bertrand Russell

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram com a minha formação e a realização deste trabalho de forma direta e indireta, em especial:

Aos meus amados e saudosos pais, pelo amor incondicional, carinho, conselhos, repreensão e pelos incentivos necessários durante minha vida, para que eu buscasse o caminho dos estudos, no qual eles não tiveram a oportunidade.

A minha amada mulher, Elen Carvalho de Brito, pelo amor, carinho, paciência e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, professor Dr. Almir Oliveira Neto, pelas sugestões e ensinamentos desde a pré-elaboração até a conclusão deste trabalho, por sua amizade e seu exemplo de conduta profissional e pessoal, além de seu apoio que transcendeu suas orientações para a conclusão desta dissertação. “O verdadeiro mestre, sente-se feliz quando percebe que o caminho que ele abriu tem sido trilhado por muitos. O mestre tem a sua realização no aprendizado do pupilo” Muito obrigado professor!

À Elisângela Cardoso que me sugeriu e apresentou o meu orientador, Dr. Almir.

À Sirlane da Silva e Meggie Chikasawa pela ajuda e ensinamentos nos experimentos eletroquímicos.

Ao MSc. Ricardo Dias pela ajuda e ensinamentos na síntese de nanopartículas.

Ao MSc. Ricardo Piasentin pela ajuda e ensinamentos nos experimentos de difração de raios-X e na síntese de nanopartículas.

Ao Rodolfo Antoniassi e MSc. Julio Nandenha pela ajuda e ensinamentos nas confecções dos MEAs e experimentos em células a combustível.

Ao MSc. Jamil Ayoub pelos ensinamentos relacionados às microscopias, para a determinação do tamanho médio das partículas.

Ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza e Dra. Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção pela colaboração na redação do artigo do método do Borohidreto.

Ao técnico Cebola, do Laboratório de Microscopia do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM), por realizar as medidas de microscopia eletrônica.

Ao prof. Dr. Marcelo Linardi pelas aulas que despertaram o meu interesse pela área de células a combustível.

Ao prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé pela ajuda no laboratório em várias ocasiões.

Aos professores Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan, disciplina de corrosão e oxidação de materiais nucleares e sua prevenção, Dr. Vanderlei Sérgio Bergamaschi, disciplina de tecnologia do hidrogênio para aplicação em células a combustível, Dr. Almir Oliveira Neto, disciplina de tópicos em eletrocatalise aplicados a células a combustível de baixa temperatura de operação, Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, disciplina de ciências dos materiais e Dr. Marcelo Linardi, disciplina de introdução à tecnologia de células a combustível, pela ajuda nas questões burocráticas.

A todos os amigos do CCCH que me transmitiram conhecimento durante a utilização dos laboratórios ou proporcionaram momentos de descontração: Michele Brandalise, Vilmaria Ribeiro, Rudy Crisafulli, Rafinha, Ligia, Mauro, Marcelo e Roberta.

A todos os funcionários do IPEN que nos ajudam com as questões administrativas ou de pesquisa.

Aos grandes mestres, Augusto e Beth, da escola Marechal Juarez Távora; Ari, da escola Dom Miguel de Cervantes, grande responsável pela minha paixão por física; Cipoli, Plaza, Valquíria, Horigutti, Beatriz, Rebeca, Astrogildo e Porto, do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo; e a todos os professores que contribuíram com minha formação. “Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção”. Paulo Freire

Aos meus grandes amigos Andréa de Andrade e Sérgio Ferreira pelo companheirismo, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis, e à Margareth pelo carinho e preocupação.

Aos amigos Carlos, Claudete e Vitor pelo incentivo e ajuda no âmbito profissional, e ao prof. Abreu pela compreensão.

A todos os meus familiares, irmãos, tios, sobrinhos, primos e filhos de coração. Em especial:

A minha prima Maria Salvadora pela ajuda e apoio em um momento singular.

A minha sobrinha que sempre me traz orgulho, Thais de Castro, pelo apoio e incentivo.

A minha irmã Isabel Cristina de Castro pela ajuda durante toda minha vida e principalmente pelo apoio e incentivo após a perda de nossa mãe. "Ter um irmão é ter, pra sempre, uma infância lembrada com segurança em outro coração." Tati Bernardi

À Julie, Nick e Nicolý pela companhia incondicional e alegria que sempre me proporcionaram.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o mistério passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

DESEMPENHO DE ELETROCATALISADORES PtSnRh SUPORTADOS EM CARBONO-Sb₂O₅.SnO₂ PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL, PREPARADOS PELO MÉTODO DE REDUÇÃO POR ÁLCOOL

José Carlos de Castro

RESUMO

Os eletrocatalisadores PtSnRh suportados em carbono-Sb₂O₅.SnO₂, com 20% de massa de metal, foram preparados pelo método de redução por álcool, utilizando H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich), RhCl₃.xH₂O (Aldrich) e SnCl₂.2H₂O (Aldrich), como fontes de metais; Sb₂O₅.SnO₂ (ATO) e carbono Vulcan XC72, como suporte; e etileno glicol como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados fisicamente por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por meio dos difratogramas observou-se que os eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO possuem estrutura CFC para a Pt e ligas de Pt, além de vários picos associados ao SnO₂ e ATO. Os tamanhos médios dos cristalitos ficaram entre 2 e 4 nm. Por meio das micrografias verificou-se uma boa distribuição das nanopartículas sobre o suporte. Os tamanhos médios das partículas ficaram entre 2 e 3 nm, com boa concordância para os tamanhos médios dos cristalitos. Os desempenhos dos eletrocatalisadores foram analisados por meio de técnicas eletroquímicas e em condições reais de operação utilizando uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol. Na cronoamperometria, a temperatura de 50°C, os eletrocatalisadores com proporção de 85%C+15%ATO para o suporte, apresentaram a melhor atividade, e as proporções atômicas que obtiveram os melhores resultados foram PtSnRh(70:25:05) e (90:05:05). Nos experimentos em célula, o eletrocatalisador PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO apresentou o melhor desempenho.

**PERFORMANCE PtSnRh ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON
CARBON-Sb₂O₅·SbO₂ FOR THE ELECTRO-OXIDATION OF ETHANOL,
PREPARED BY AN ALCOHOL-REDUCTION PROCESS**

José Carlos de Castro

ABSTRACT

PtSnRh electrocatalysts supported on carbon-Sb₂O₅·SnO₂, with metal loading of 20 wt%, were prepared by an alcohol-reduction process, using H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich), RhCl₃·xH₂O (Aldrich) and SnCl₂·2H₂O (Aldrich), as source of metals; Sb₂O₅·SnO₂ (ATO) and carbon Vulcan XC72, as support; and ethylene glycol as reducing agent. The electrocatalysts obtained were characterized physically by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The diffractograms showed which PtSnRh/C-ATO electrocatalysts had FCC structure of Pt and Pt alloys, besides several peaks associated with SnO₂ and ATO. The average sizes of crystallites were between 2 and 4 nm. TEM micrographs showed a good distribution of the nanoparticles on the support. The average sizes of particles were between 2 and 3 nm, with good agreement for the average size of the crystallites. The performances of the electrocatalysts were analyzed by electrochemical techniques and in real conditions of operation using single direct ethanol fuel cell. In the chronoamperometry at 50°C, the electrocatalysts with carbon (85 wt%) and ATO (15 wt%) support, showed the best activity, and the atomic proportions which achieved the best results were PtSnRh(70:25:05) e (90:05:05). PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO electrocatalysts showed the best performance in a direct ethanol fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1. Estrutura química do Nafion [®]	21
Figura 3.2. Conjunto eletrodos membrana (MEA)	21
Figura 3.3. Diagrama do princípio básico de operação de uma célula PEM	22
Figura 3.4. Princípio de funcionamento de uma célula DEFC	23
Figura 3.5. Intermediários propostos da oxidação eletroquímica de etanol sobre platina em meio ácido	26
Figura 3.6. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE	29
Figura 3.7. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE	30
Figura 3.8. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE	30
Figura 3.9. Cronoamperogramas em potencial anódico de 0,5 V durante 30 minutos para ROE.....	38
Figura 3.10. Cronoamperogramas em potencial anódico de 0,5 V durante 30 minutos em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	39
Figura 4.1. Fluxograma do processo de preparação dos eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO e PtSnRh/C, pelo método de redução por álcool.....	42
Figura 4.2. Diagrama do eletrodo rotativo de camada fina porosa.....	44
Figura 4.3. Desenho esquemático que mostra os componentes de uma DEFC ..	47
Figura 5.1. Difractogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO	49
Figura 5.2. Difractogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	50
Figura 5.3. Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C e PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO.....	51

Figura 5.4. Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas dos eletrocatalisadores PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO52

Figura 5.5. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente54

Figura 5.6. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C54

Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente55

Figura 5.8. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C 56

Figura 5.9. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente57

Figura 5.10. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente57

Figura 5.11. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente58

Figura 5.12. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C 59

Figura 5.13. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C **59**

Figura 5.14. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C **60**

Figura 5.15. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e 50°C , dos eletrocatalisadores: a) PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO; b) PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO **61**

Figura 5.16. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e 50°C , dos eletrocatalisadores: a) PtSnRh(50:45:05)/C; b) PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO; c) PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO. **62**

Figura 5.17. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e 50°C , dos eletrocatalisadores: a) PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO; b) PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO. **63**

Figura 5.18. Cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente. **65**

Figura 5.19. Cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C **67**

Figura 5.20. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária a 100°C , com fluxo de 500 mL min^{-1} de O_2 a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min^{-1} de solução de etanol 2 mol L^{-1} **69**

Figura 5.21. Gráficos de densidade de potência dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária a 100°C , com fluxo de 500 mL min^{-1} de O_2 a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min^{-1} de solução de etanol 2 mol L^{-1} **70**

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 5.1. Tamanhos médios dos cristalitos determinados para os planos (200) da platina de fase (CFC) usando a equação de Scherrer.....	50
Tabela 5.2. Número de partículas, tamanho médio das partículas e desvio padrão dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO analisados por MET.....	53
Tabela 5.3. Valores de potencial para o ponto no qual os valores de corrente para os voltamogramas obtidos a temperatura de 50°C tornam-se maiores que os valores de corrente obtidos a temperatura ambiente, na varredura anódica.....	64
Tabela 5.4. Valores de correntes obtidos por cronoamperometria aos 30 minutos, em potencial anódico de 500 mV, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a temperatura ambiente.....	66
Tabela 5.5. Valores de correntes obtidos por cronoamperometria aos 30 minutos, em potencial anódico de 500 mV, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em solução de etanol 1,0 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a temperatura de 50°C; e variação percentual de corrente das cronoamperometrias a temperatura ambiente em relação às cronoamperometrias a temperatura de 50°C.....	68
Tabela 5.6. Valores máximos de densidade de potência em função da densidade de corrente e do potencial, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em uma célula unitária a 100°C, com fluxo de 500 mL min ⁻¹ de O ₂ a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min ⁻¹ de solução de etanol 2 mol L ⁻¹	70
Tabela 5.7. Valores máximos de densidade de potência em função da densidade de corrente e do potencial, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em uma célula unitária a 100°C, O ₂ a pressão de 2 bar e solução de etanol 2 mol L ⁻¹	71
Tabela 5.8. Variações percentuais de densidade de potência máxima entre eletrocatalisadores com composições diferentes.....	72

LISTA DE ABREVIACÕES

ATO – *Antimony tin oxide*

DAFC – *Direct alcohol fuel cell*

DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*

DRX – Difracção de raios-X

ED – Etano-1, 1-diol

GDL – *Gas Diffusion Layer*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatograph*

MEA – *Membrane Electrodes Assembly*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PEMFC – *Proton exchange membrane fuel cell*

RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado líquido

ROE – Reacção de oxidação do etanol

ROH – Reacção de oxidação do hidrogênio

RRO – Reacção de redução do oxigênio

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Células a combustível.....	20
3.2. Célula a combustível do tipo PEM.....	20
3.3. Célula a combustível de etanol direto.....	23
3.4. Oxidação eletroquímica do etanol.....	24
3.4. Eletrocatalisadores.....	31
3.4.1. Nanopartículas suportadas.....	34
3.4.2. Eletrocatalisadores e suportes.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Preparação de eletrocatalisadores pelo método de redução por álcool.....	41
4.2. Métodos de caracterização dos eletrocatalisadores.....	43
4.3. Método de preparação do eletrodo de camada fina porosa.....	44
4.4. Técnicas eletroquímicas.....	45
4.5. Confeção do conjunto membrana-eletrodo (MEA).....	46
4.6. Montagem e testes em célula a combustível.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Análise de difração de raios-X.....	49
5.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	51
5.3. Medidas eletroquímicas.....	53
5.4. Medidas em célula a combustível unitária.....	69
6. CONCLUSÕES.....	74
7. TRABALHOS PUBLICADOS.....	76
7.1. Artigos em periódicos internacionais.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo nos anos 70 despertou a atenção dos pesquisadores e das indústrias para alternativas que reduzissem as dependências dos recursos energéticos fósseis. A partir da década de 90 intensificou-se o debate com relação às emissões de poluentes, provenientes dos transportes e das indústrias, e suas consequências ao meio ambiente [1]. Assim, uma possível escassez dos recursos energéticos fósseis, associada à preocupação com o meio ambiente fez com que a humanidade intensificasse a sua busca por fontes de energia renováveis e limpas [2, 3].

Diante desse contexto, as células a combustível, que permaneceram por muito tempo como curiosidade de laboratório [4] e que tiveram sua primeira aplicação prática nos anos 60 no projeto Gemini [5], passaram a ter suas pesquisas cada vez mais estabelecidas nos últimos 20 anos [1]. O interesse nessas pesquisas intensificou-se com o desenvolvimento de novos materiais para a preparação de novos eletrodos de difusão gasosa. Esses sistemas eletroquímicos geralmente utilizam como combustível o hidrogênio no anodo e o oxigênio no catodo, com a finalidade de converter energia química diretamente em calor e energia elétrica [4].

Dentre as várias tecnologias de células a combustível que estão em desenvolvimento até o momento, pode-se destacar as células do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC), pois essas oxidam o hidrogênio a temperaturas menores que 90°C, são compactas e fornecem alta densidade de potência em relação a outras tecnologias. Essas características tornam esse tipo de célula ideal como fonte de energia para aplicações portáteis, móveis e estacionárias [6].

As células do tipo PEM utilizam principalmente a platina como agente catalisador e uma membrana polimérica trocadora de prótons como eletrólito. A célula também possui dois eletrodos: o anodo onde ocorre a oxidação de hidrogênio e o catodo onde ocorre a redução do oxigênio [7]

A platina é o metal mais utilizado por apresentar o melhor desempenho para a reação de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio em células a combustível do tipo PEM [4, 6, 8]. No entanto, trata-se de um metal nobre e escasso na natureza, o que torna o seu custo elevado, além de necessitar de hidrogênio de alta pureza como fonte de combustível, pois na temperatura de operação dessa célula a platina perde sua atividade ao entrar em contato com o CO [4]. O CO geralmente é resultante da reforma de combustíveis orgânicos.

A utilização de hidrogênio como combustível nas células do tipo PEM também traz algumas desvantagens para a utilização dessa tecnologia, podendo-se citar: a dificuldade no seu armazenamento e distribuição; o hidrogênio é extremamente inflamável e explosivo; e a sua produção atualmente é considerada de alto custo [9].

Diante desses problemas, a tecnologia DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*), que utiliza álcool diretamente como combustível, desperta bastante interesse, pois, por ser um combustível líquido, apresenta vantagens quanto a sua estocagem e distribuição [10, 11].

O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois a sua oxidação é mais eficiente devido à baixa complexidade de sua estrutura molecular [12]. Assim, o metanol é o combustível mais estudado [13-15] e o que apresenta os melhores resultados [14-16]. Os eletrocatalisadores Pt-Ru [17-19] e Pt-Sn [20, 21] são os que apresentam a maior atividade para oxidação eletroquímica do metanol. No entanto, esse é um combustível bastante tóxico e mais de 90% do metanol produzido atualmente provém de fontes fósseis [4].

No Brasil, o combustível de grande interesse para o uso direto em células a combustível é o etanol, pois esse é produzido em larga escala, possui uma rede de distribuição e comercialização já estabelecida, não é tóxico como o metanol e se origina de uma fonte renovável [4]. O etanol ainda possui a vantagem de ter uma maior densidade de energia por massa em relação ao metanol [9, 10, 16], 8,00 kWh/kg e 6,09 kWh/kg, respectivamente [22].

Entretanto, o etanol também possui alguns inconvenientes operacionais, pois a oxidação do etanol é incompleta, ou seja, acetaldeído e ácido acético são formados como produtos principais e CO₂ em menor quantidade. Esses resultados têm indicado que a quebra da ligação C-C não ocorre de forma efetiva para essa reação [4, 23] e os intermediários formados também contribuem

para a desativação parcial dos sítios ativos da platina [24]. Portanto, a oxidação eletroquímica do etanol mostra uma maior complexidade quando comparada com a do metanol.

A oxidação eletroquímica do etanol sobre eletrodos de Pt, Rh, e PtRh foi estudada por Nart e colaboradores [25]. Verificou-se que os produtos obtidos, nesse caso, foram ácido acético, acetaldeído e CO_2 . O ródio não contribuiu com a melhora na atividade dos eletrocatalisadores. No entanto, percebeu-se um aumento na quantidade de CO_2 produzido com a inserção de ródio nos eletrocatalisadores. Diante desses resultados, acredita-se que o ródio seja importante para a quebra da ligação C-C do etanol. Assim, esses resultados indicaram que a presença de ródio seria importante em sistemas de eletrocatalisadores ternários, como PtRuRh [25].

Entretanto, Lamy e colaboradores [23] mostraram que os eletrocatalisadores PtSn/C foram mais eficientes para a oxidação eletroquímica do etanol em relação aos eletrocatalisadores PtRu/C. Porém, a oxidação eletroquímica do etanol nesses sistemas continuou incompleta, e os principais produtos formados foram o ácido acético e o acetaldeído.

Kowal e colaboradores [26] mostraram que os eletrocatalisadores PtRhSnO₂/C foram mais ativos que Pt/C, PtRh/C e PtSnO₂/C para a oxidação eletroquímica do etanol. Pôde-se destacar que os três metais atuaram de forma diferente durante o processo de oxidação eletroquímica do etanol, a platina (Pt) adsorve a molécula de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), o ródio (Rh) facilita a quebra da ligação C-C e o dióxido de estanho (SnO₂) auxilia na oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos [26].

Em testes preliminares, a 100°C em uma célula unitária, foi verificado que os eletrocatalisadores PtSnRh/C foram mais efetivos que os eletrocatalisadores PtSn/C [27]. Em outro estudo, por meio da técnica de cronoamperometria, foi observado um melhor desempenho do eletrocatalisador PtSnSb/C em relação ao PtSn/C [9].

Oliveira Neto e colaboradores [28] também mostraram que os eletrocatalisadores Pt/ATO-C foram mais ativos que os eletrocatalisadores Pt/SnO₂-C, Pt/C e Pt/ATO para a oxidação eletroquímica do etanol. Neste caso, o suporte Sb₂O₅.SnO₂ (*Antimony Tin Oxide* - ATO) - fornece espécies oxigenadas

por meio do óxido de estanho, enquanto que o antimônio pode melhorar a condutividade eletrônica desse catalisador.

Diante desses resultados, a proposta deste trabalho foi complementar os estudos de Oliveira Neto [28] utilizando as informações obtidas por Spinacé [27], Kowal [26] e Nart [25] e assim propor a utilização do eletrocatalisador ternário PtSnRh/C-ATO para a oxidação do etanol, onde o estanho poderia melhorar a atividade desse material em relação aos intermediários adsorvidos e o ródio facilitar a quebra da ligação C-C.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de eletrocatalisadores de PtSnRh suportados em carbono-Sb₂O₅.SnO₂ (C-ATO) para a oxidação eletroquímica do etanol, preparados pelo método da redução por álcool (desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor. Esses dispositivos possuem operação contínua, devido à alimentação externa e constante do combustível utilizado [4, 29].

Células a combustível são comumente classificadas pelo tipo de eletrólito empregado [29, 30], que, de modo geral, dita o intervalo de temperatura de operação das células [4, 29]. Assim, com base nessa classificação, há os seguintes tipos:

1. Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell – AFC*);
2. Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC*);
3. Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC);
4. Células a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC*);
5. Células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*).

Além dos tipos de células citadas, destacam-se: célula a combustível de carbono direto (*Direct Carbon Fuel Cell – DCFC*); e célula a combustível de álcool direto (DAFC), que são classificadas pelo tipo de combustível usado, o qual é aplicado diretamente no anodo sem o processo de reforma [29, 31].

3.2. Célula a combustível do tipo PEM

A PEMFC é baseada no uso de uma membrana polimérica Nafion[®] ou semelhante [4].

Nafion[®] é um ionômero perfluorosulfonado, que é composto por uma estrutura de politetrafluoretileno (PTFE) e cadeias laterais de perfluorados

terminadas por um ácido sulfônico [32-34]. O politetrafluoretileno possui propriedade hidrofóbica e o grupo sulfônico possui propriedade hidrofílica. A condutividade protônica da membrana ocorre na região hidrofílica devido aos grupos sulfônicos, que ficam orientados em canais ou bolhas quando a membrana é hidratada [4]. Na FIG. 3.1 é mostrada a estrutura química do Nafion[®].

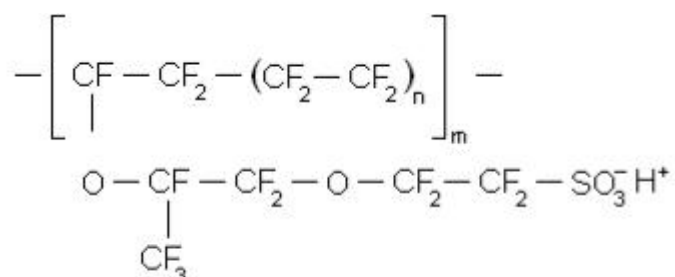


Figura 3.1. Estrutura química do Nafion[®] [32].

Os componentes básicos de uma célula unitária do tipo PEM, mostrados na FIG. 3.2, são o anodo, catodo e o eletrólito, esses componentes formam o conjunto eletrodos membrana (*Membrane Electrodes Assembly – MEA*) [35].

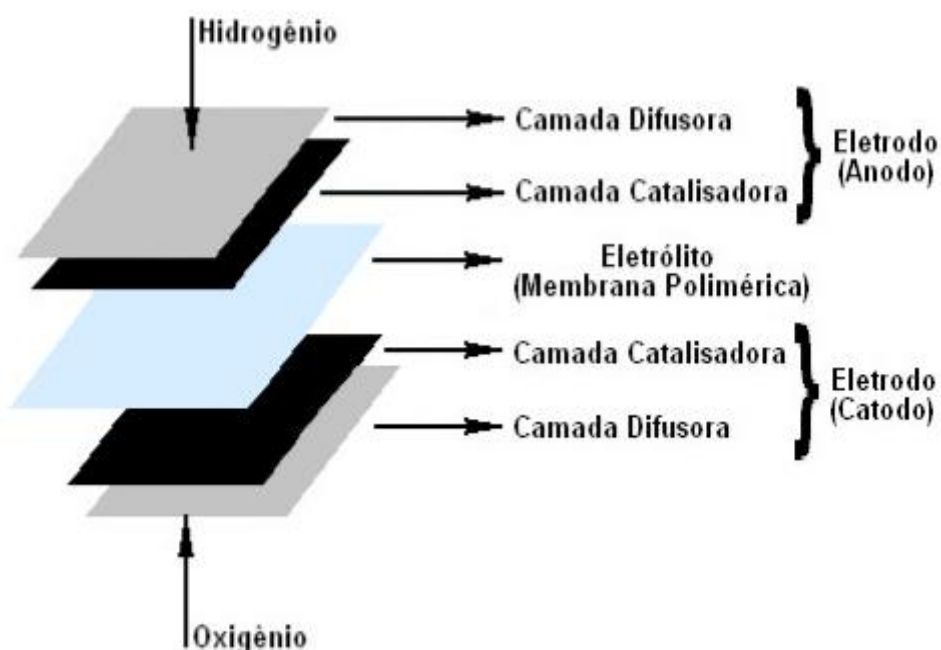


Figura 3.2. Conjunto eletrodos membrana (MEA).

A camada difusora de gases (*Gas Diffusion Layer – GDL*) e a camada catalisadora formam o eletrodo de difusão gasosa (EDG) - catodo e anodo [4, 35].

A camada difusora possui características hidrofóbicas e está próxima dos canais de distribuição dos gases. A GDL tem como função: distribuir os gases reagentes de forma uniforme na camada catalítica, através de sua estrutura permeável; remover os produtos; conectar eletricamente a camada catalítica ao circuito externo; e atuar como suporte mecânico do eletrodo [4, 7, 35].

A camada catalisadora fica em contato com o eletrólito e promove as reações de oxidação e redução. A área eletroquimicamente ativa que essa camada possui é um dos fatores que influenciam no desempenho da célula [35].

O eletrólito tem como principal finalidade, em uma célula do tipo PEM, o transporte dos prótons do anodo para o catodo, além de separar os gases dos eletrodos [6, 35]. O eletrólito também previne a condução eletrônica [4].

Na FIG. 3.3 é mostrado o diagrama do princípio básico de operação de uma célula PEM.

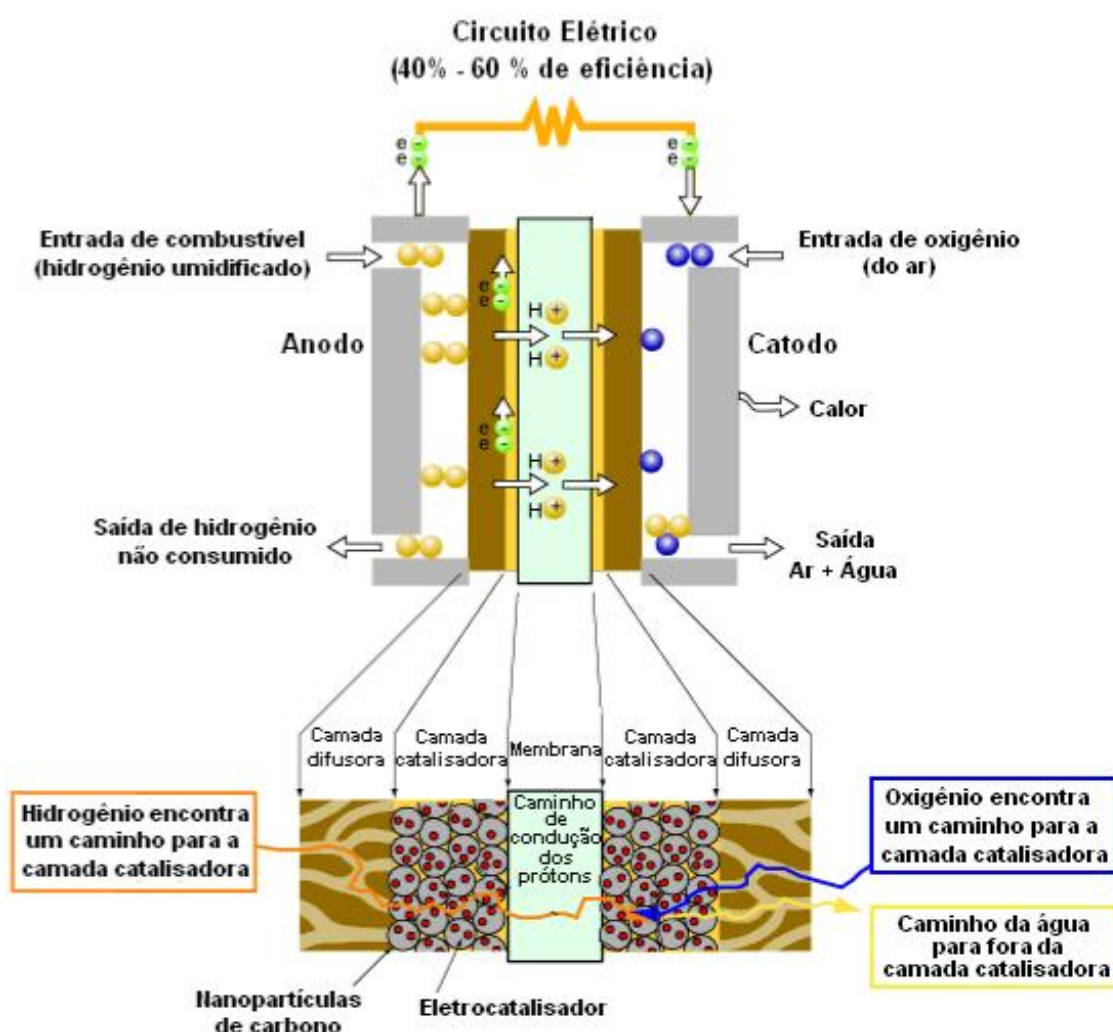


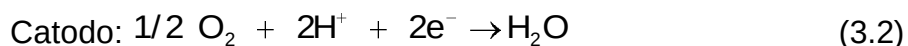
Figura 3.3. Diagrama do princípio básico de operação de uma célula PEM [36].

O anodo é o eletrodo do combustível, onde ocorre a oxidação do hidrogênio. O hidrogênio que entra pelas placas bipolares atravessa a camada difusora e na camada catalítica se oxida a prótons e elétrons. Os elétrons são transportados para o catodo através do circuito externo, realizando trabalho elétrico; e os prótons são transportados para o catodo através da membrana polimérica [4].

No catodo, eletrodo do oxidante, ocorre a redução do oxigênio com o envolvimento dos elétrons e prótons, produzindo calor e água [4, 35].

A reação de oxidação do hidrogênio (ROH) e a reação de redução do oxigênio (RRO) ocorrem na interface eletrodo/eletrólito [37, 38]. Essa interface é maximizada pela adição de Nafion[®] na composição da camada catalítica [35].

Nas equações 3.1 e 3.2 são apresentadas as reações eletroquímicas nos processos de ROH e RRO [5, 11, 39]



3.3. Célula a combustível de etanol direto

As células a combustível de etanol direto (*Direct Ethanol Fuel Cell – DEFC*) – tem seu anodo alimentado diretamente pelo etanol, o que traz o benefício de um projeto simples para aplicações móveis em relação à conversão do etanol em hidrogênio em uma etapa de reforma [40]. Na FIG. 3.4 é mostrado o princípio de funcionamento de uma célula DEFC.

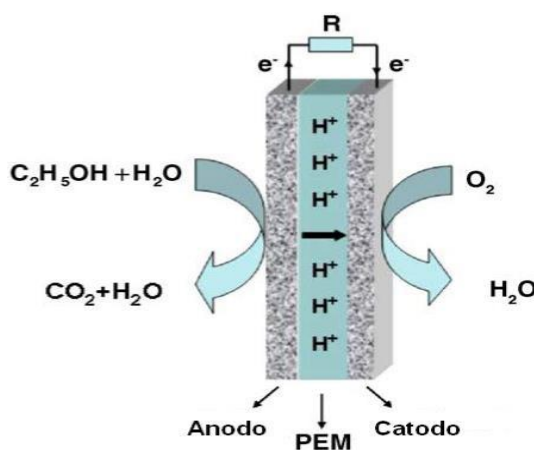
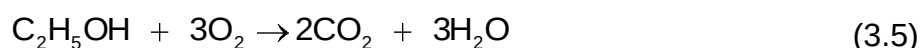
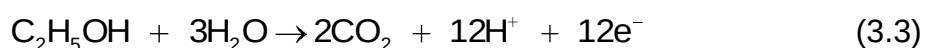


Figura 3.4. Princípio de funcionamento de uma célula DEFC [42].

Na DEFC o etanol aplicado ao anodo é oxidado a CO_2 , os prótons são transportados através da membrana PEM, e os elétrons pelo circuito externo realizando trabalho elétrico. No catodo, os prótons se ligam ao oxigênio e aos elétrons, gerando água e calor. A reação de oxidação completa do etanol a CO_2 libera 12 elétrons por molécula de etanol [40, 41]. Nas equações 3.3, 3.4 e 3.5 são apresentadas as reações anódica, catódica e total, respectivamente [42].



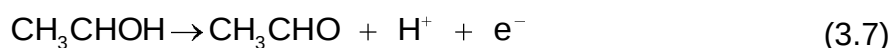
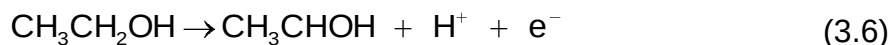
Entretanto, a oxidação completa do etanol a CO_2 não ocorre com os eletrocatalisadores utilizados até o momento e a quebra da ligação C-C é o maior desafio atualmente, para se alcançar a oxidação total desse combustível [40]. Assim, os mecanismos que envolvem a reação de oxidação do etanol (ROE) e as espécies obtidas no processo têm sido extensivamente estudados, com o objetivo de desenvolver eletrocatalisadores mais eficientes e seletivos [15, 41, 43-45].

3.4. Oxidação eletroquímica do etanol

Os primeiros estudos publicados com relação à ação da eletricidade em álcoois datam meados de 1830 e tratam essencialmente sobre as observações feitas a respeito da ação da eletricidade na decomposição de álcoois, éter e soluções alcoólicas [46]. SUMODJO [46] apresenta um amplo histórico a cerca da oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido: desde os estudos sobre a eletrólise do etanol em meio básico e ácido, empregando anodos de Ni, Au e Pt em 1928; aos mecanismos propostos para a eletrocatalise do etanol em meio ácido, utilizando eletrodos de platina, até meados da década de 80. No qual pode-se destacar os seguintes apontamentos:

- Durante a oxidação eletroquímica do etanol há a formação de acetaldeído, e em menor quantidade ácido acético e CO_2 [47];
- O ácido acético é provavelmente formado como resultado da oxidação do acetaldeído [48];

- A desidrogenação parcial do álcool constitui uma das etapas de adsorção, equação 3.6 [41, 43, 49];
- O acetaldeído pode ser formado a partir de reações que envolvem espécies com dois átomos de carbono fracamente adsorvidas, pois não há ruptura da ligação C-C, equação 3.7.



No início da década de 90, por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com alteração única de potencial (*Single-Potential Alteration Infrared Spectroscopy* – SPAIRS) - Si-Chung e colaboradores [50], utilizando superfícies de Pt(111), Pt(100) e Pt(110), indicaram que o etanol sofre predominantemente oxidação parcial para formar acetaldeído e ácido acético.

Nas décadas que se seguiram os estudos mecanísticos se intensificaram [51], com a ROE sendo estudada em outros eletrocatalisadores e novas espécies envolvidas na reação sendo encontradas [41, 43, 45].

Na FIG. 3.5 são apresentados os intermediários da oxidação eletroquímica do etanol sobre a Pt propostos por GOMES [41], em um estudo no qual foi utilizada a espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência (*Sum Frequency Generation* –SFG).

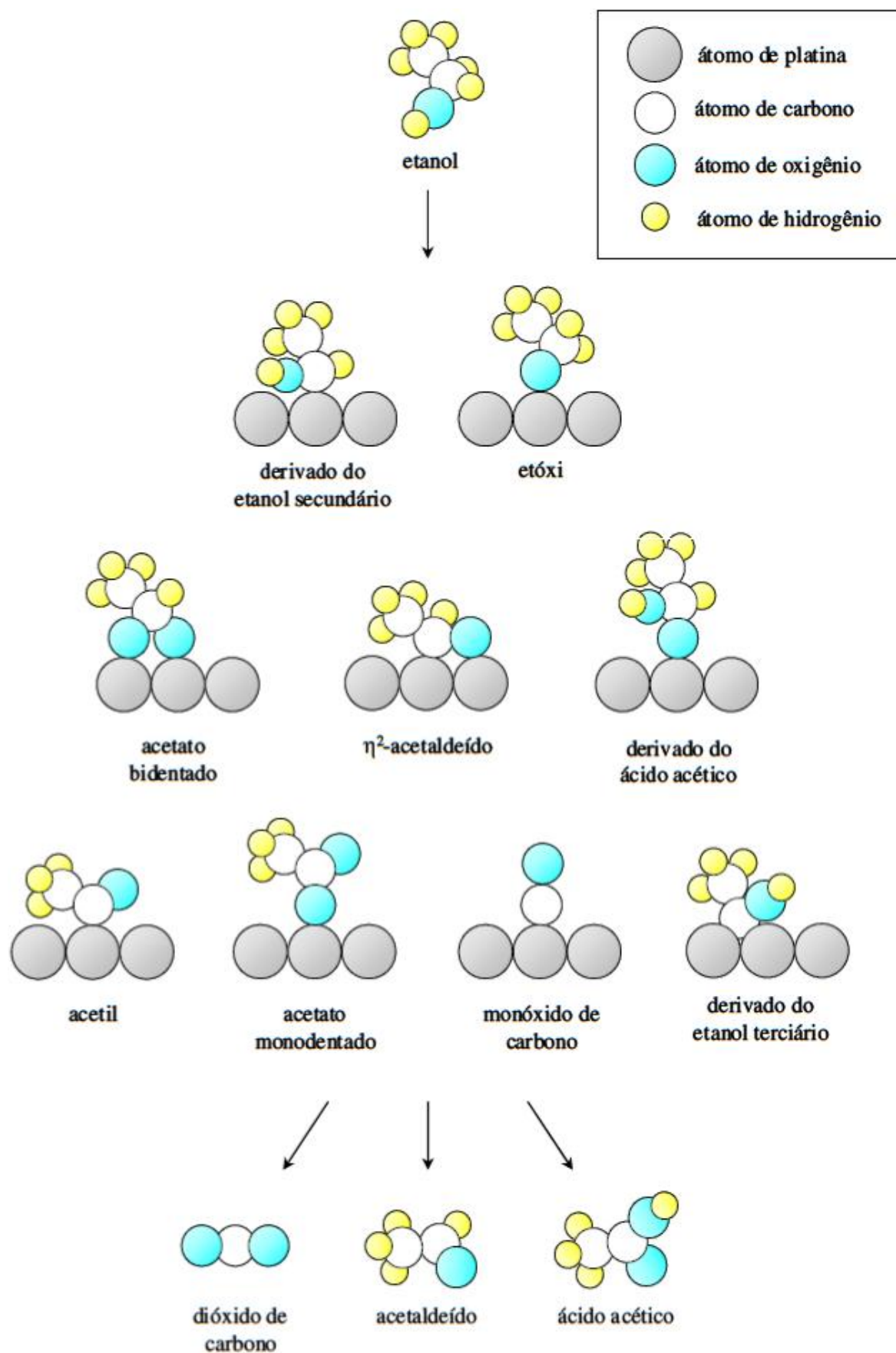


Figura 3.5. Intermediários propostos da oxidação eletroquímica de etanol sobre platina em meio ácido [41].

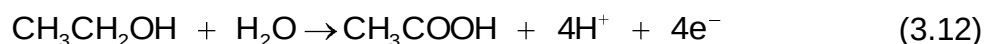
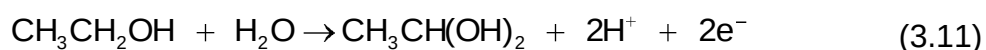
As espécies etóxi e derivados de etanol secundário, equações 3.8 e 3.9, respectivamente, são a etapa inicial do mecanismo de adsorção do etanol [41, 43, 49].



Os demais intermediários adsorvidos provavelmente são produzidos por meio da reação das espécies formadas em 3.8 e 3.9 [43, 49].

O ácido acético e o acetaldeído também foram detectados como produtos predominantes da oxidação parcial do etanol, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatograph* - HPLC) [47]. Recentemente, de acordo com autores KIM [43] e HAN [45], além do ácido acético e acetaldeído, o etano-1, 1-diol (ED) também foi detectado como produto parcial predominante, empregando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado líquido (RMN). No entanto, de forma geral, apenas o ácido acético e o acetaldeído são apontados na literatura como produtos predominantes da oxidação parcial do etanol [23, 25, 26, 47, 50-52].

A oxidação parcial do etanol a acetaldeído e ED libera dois elétrons, enquanto a formação do ácido acético libera quatro elétrons, conforme as equações 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente [40, 43].

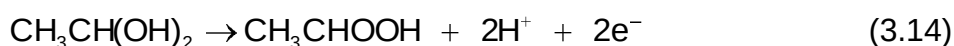


Assim, em termos de eficiência de energia, a produção de ácido acético é preferível à produção de espécies que liberam apenas dois elétrons [44].

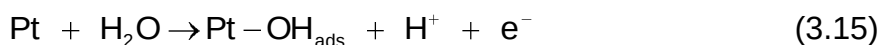
No entanto, o ácido acético é inativo para a oxidação adicional a CO_2 [15], sob as condições de temperatura e potenciais utilizados em DEFC atualmente [53]. Portanto, o ácido acético e o CO_2 , resultantes da oxidação

parcial e completa da molécula de etanol, respectivamente, são produtos finais na DEFC [43, 54].

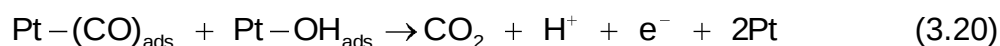
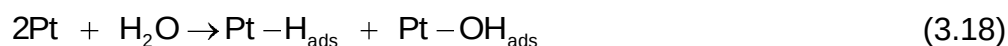
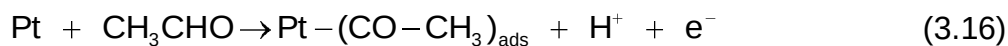
A formação do ácido acético ocorre provavelmente por meio da conversão do acetaldeído e ED [16, 43, 55]. Na equação 3.13 é apresentada a reação na qual o acetaldeído reage diretamente com espécies oxigenadas, formadas na superfície do eletrodo, resultando em ácido acético [16, 22, 55]. Na equação 3.14 é mostrada a reação para o ácido acético resultante da desidrogenação do ED [55]. Até o momento, não foi determinado qual é o caminho dominante [55].



As espécies oxigenadas são formadas por meio da adsorção dissociativa da água, equação 3.15 [16, 22, 56].



A formação do CO_2 também necessita de espécies oxigenadas, para oxidar o monóxido de carbono adsorvido na platina, conforme mecanismo proposto nas equações 3.16 a 3.20 [16, 22], no qual a molécula de acetaldeído é desidrogenada a acetil, e a molécula de acetil tem sua ligação C-C quebrada, originando CO_{ads} .



No entanto, de forma geral, existem divergências com relação aos caminhos que formam as espécies durante a oxidação do etanol, demonstrando que não há consenso para o mecanismo, como por exemplo:

- O acetaldeído pode ser formado por meio da desidrogenação do etóxi ou álcool secundário adsorvido [43, 47];
- O ED pode ser obtido por meio da reação do álcool secundário com espécies oxigenadas [43]; ou com a hidratação do acetaldeído [55].
- Além dos caminhos descritos, o ácido acético pode ser formado por meio da reação do acetil com espécies oxigenadas [43]; ou pela reação do acetato com H_{ads} [57];
- O acetato pode ser obtido pela oxidação do acetaldeído [57]; ou pela desidrogenação do ácido acético [43].

Nas FIG. 3.6 a 3.8 são mostrados caminhos propostos para a ROE sobre superfícies de platina em eletrólitos ácidos.

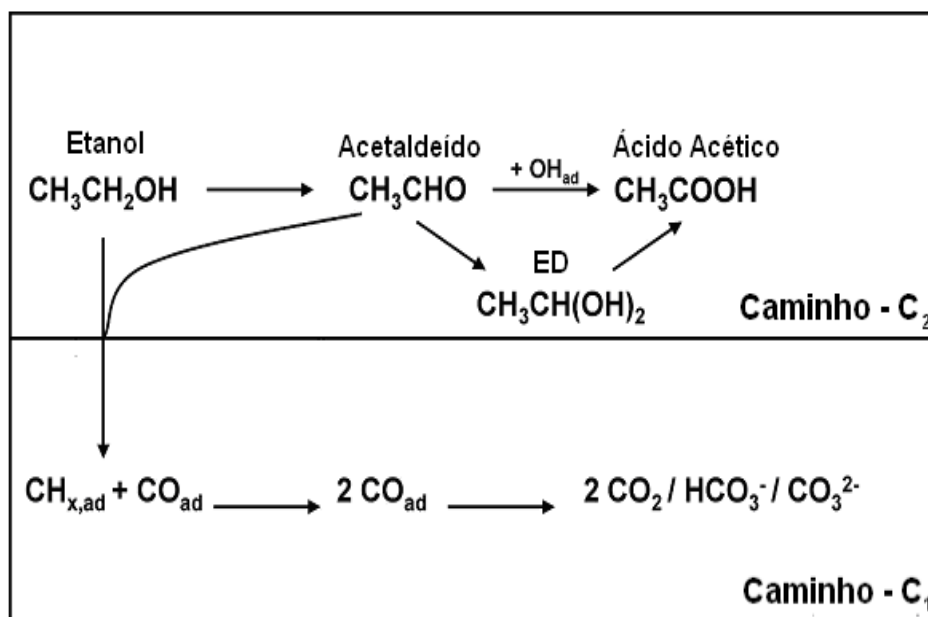


Figura 3.6. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE [55].

No caminho C1 a molécula de etanol tem sua ligação C-C quebrada, obtendo-se CO_2 . No caminho C2 o ácido acético é o produto final da ROE, sendo obtido pela reação direta do acetaldeído com espécies oxigenadas ou pela desidrogenação do ED.

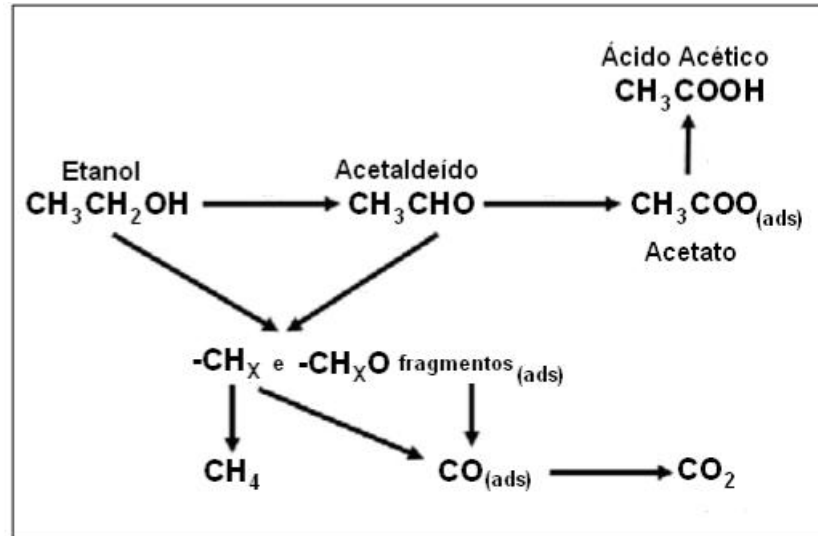


Figura 3.7. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE [57].

Na proposta para o mecanismo de ROE que aparece na FIG. 3.7 não existe menção ao ED, e o ácido acético é formado por meio do acetato.

Na FIG. 3.8 é apresentada uma simplificação dos caminhos propostos por KIM [43] para a ROE.

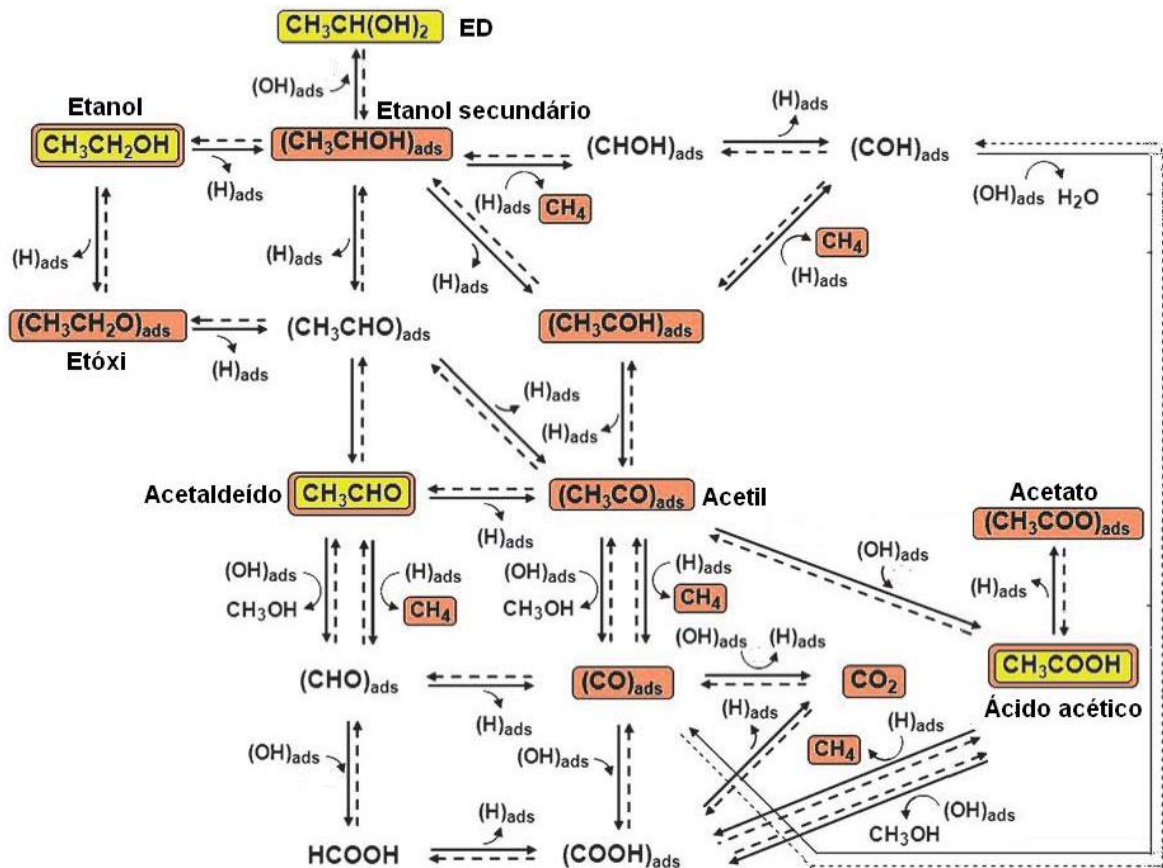


Figura 3.8. Caminhos propostos para o mecanismo de ROE [43].

Os quadros em amarelo são referentes às observações feitas pelo autor em seu estudo utilizando RMN, os quadros escuros foram previstos em outros trabalhos, utilizados pelo autor, por outras técnicas analíticas.

Nesse modelo de mecanismo, podem-se destacar os caminhos secundários apresentados para a formação do CO_2 , além da formação do acetato por meio do ácido acético, contrariando as propostas que apontam o ácido acético como produto final.

3.4. Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores são substratos metálicos que possuem a capacidade de adsorver um reagente aumentando a probabilidade de se obter uma situação energética favorável à transferência de cargas [3].

O efeito da natureza desses substratos metálicos sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica é chamado de eletrocatalise [58]. As reações eletroquímicas são definidas como reações em que ocorre a transferência de elétrons entre as espécies reagentes [4].

A platina é o eletrocatalisador utilizado por excelência para os processos de oxidação e redução para H_2 e O_2 , respectivamente, em uma célula a combustível. Entretanto, os reagentes devem possuir um alto nível de pureza, pois o monóxido de carbono atua como veneno catalítico da platina em baixas temperaturas [59].

Na DEFC a platina perde sua eficiência ao ser envenenada por espécies fortemente adsorvidas, geradas pela adsorção dissociativa da molécula de etanol [23]. Com isso, utiliza-se o estanho para fornecer espécies oxigenadas OH a baixos potenciais, provenientes da dissociação da água, e para oxidar espécies adsorvidas, como CO_{ads} a CO_2 e $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$ a ácido acético, em potenciais inferiores a Pt [60]. O CO, por exemplo, permanece adsorvido sobre a platina, de forma significativa, até potenciais de 0,6 V. Entretanto, para os eletrocatalisadores Pt-Sn, o envenenamento por CO se torna insignificante em potenciais acima de 0,2 V [23, 61].

Rousseau e colaboradores [47], utilizando HPLC, mostraram que eletrocatalisadores PtSn(9:1)/C, preparados pelo método coloidal, aumentaram o desempenho elétrico de uma DEFC, em relação aos eletrocatalisadores Pt/C,

devido a alteração da distribuição dos produtos finais obtidos. Para os eletrocatalisadores PtSn/C a formação de CO_2 e acetaldeído foi reduzida enquanto a formação de ácido acético foi aumentada. Os autores concluíram que: o ácido acético foi formado em maior quantidade porque as espécies OH, formadas em potenciais menores pelo estanho, completaram a oxidação do etanol via acetaldeído adsorvido para ácido acético, de acordo com o mecanismo bifuncional; e a formação de CO_2 foi reduzida porque para adsorver dissociativamente a molécula de etanol e quebrar a ligação C-C há a necessidade de vários sítios de platina adjacentes, e a introdução de átomos de estanho entre os átomos de platina desfavorece esta última reação.

O mecanismo bifuncional refere-se aos eletrocatalisadores compostos, nos quais a platina atua na quebra das ligações H-H, O-H, C-C e grupos C-H, e o segundo metal fornece espécies oxigenadas, em potenciais mais baixos que a platina [62, 63], oxidando espécies com um átomo de carbono a CO_2 , ou espécies com dois átomos de carbono a ácido acético [64].

O ródio foi estudado por Nart e colaboradores [25], a princípio com o objetivo de verificar a influência da composição de PtRh na atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol. Entretanto, nesse trabalho, foi destacado que a adição de ródio aumentou a seletividade para a oxidação eletroquímica completa do etanol para CO_2 , e a composição PtRh(73:27) apresentou o melhor resultado entre os potenciais 0,4 V e 0,8 V. No entanto, verificou-se, por meio de estudos voltamétricos, que os eletrocatalisadores Pt e PtRh(90:10) foram superiores eletrocataliticamente em relação aos eletrocatalisadores PtRh(73:27) e PtRh(55:45), em potenciais acima de 0,53 V.

Oliveira Neto e colaboradores utilizaram a voltametria cíclica para comparar a atividade de eletrocatalisadores PtSn/C(90:10), PtSn/C(50:50), PtRh/C(90:10) e PtSnRh/C(50:40:10), preparados pelo método de redução por álcool, e PtRu/C(50:50) E-TEK. Verificou-se nesse estudo que PtSnRh/C(50:40:10) apresentou um desempenho superior ao eletrocatalisador PtRu/C(50:50) E-TEK, e um pouco inferior ao PtSn/C(50:50), o qual obteve o melhor desempenho nesse trabalho [38]. Colmati e colaboradores [65] também utilizaram testes voltamétricos em seus estudos, nos quais verificaram que eletrocatalisadores PtSn/C(1:1), preparados pelo método do ácido fórmico, foram

mais eficientes que eletrocatalisadores PtSnRh/C(1:1:0,3), em potenciais abaixo de 0,45 V.

No entanto, em estudos posteriores, utilizando testes voltamétricos, eletrocatalisadores ternários PtSnRh foram mais eficientes que eletrocatalisadores binários PtSn ou PtRh [26, 44].

Spinacé e colaboradores [27], além dos testes eletroquímicos, utilizaram uma célula unitária para comparar o desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C(50:50), PtRh/C(50:50), PtRh/C(90:10) e PtSnRh/C(50:40:10). Nos estudos eletroquímicos, voltametria e cronoamperometria, os eletrocatalisadores PtSn/C(50:50) e PtSnRh/C(50:40:10), que apresentaram um desempenho semelhante, foram os mais ativos; e as células unitárias que utilizaram os eletrocatalisadores PtSnRh/C(50:40:10) e PtSn/C(50:50) obtiveram as maiores densidades de potência máxima, 42 mW cm⁻² e 35 mW cm⁻², respectivamente.

Ayoub e colaboradores [66] prepararam eletrocatalisadores PtSn/C(50:50), PtSb/C(50:50), PtSnSb/C(50:45:05), PtSnSb/C(50:40:10) e PtSnSb/C(50:10:40), pelo método de redução por álcool. Na cronoamperometria os eletrocatalisadores PtSb/C(50:50) e PtSnSb/C(50:10:40) obtiveram um desempenho muito baixo para oxidação do etanol à temperatura ambiente. O eletrocatalisador PtSnSb/C(50:45:05) apresentou melhor desempenho em relação à PtSnSb/C(50:40:10) e PtSn/C(50:50), os quais alcançaram valores finais de corrente próximos. As densidades de potência máxima, obtidas nos testes em célula, para os eletrocatalisadores PtSnSb/C(50:45:05), PtSn/C(50:50) e PtSb/C(50:50), foram 40 mW cm⁻², 37 mW cm⁻² e 12 mW cm⁻², respectivamente. Os autores associaram o melhor desempenho do eletrocatalisador PtSnSb/C(50:45:05) ao efeito dos óxidos de antimônio e estanho, adjacentes aos sítios de platina, que favorecem a oxidação de intermediários adsorvidos de acordo com o mecanismo bifuncional; e o provável aumento da condutividade elétrica devido a presença de Sb₂O₅ na fase SnO₂, que também pode melhorar o desempenho do eletrocatalisador.

3.4.1. Nanopartículas suportadas

Nos eletrodos utilizados em células a combustível a eletrocatalise é heterogênea [3], pois os reagentes e produtos estão em fase diferente do eletrocatalisador [67]. Os princípios seguidos pela eletrocatalise heterogênea são análogos aos empregados na catálise heterogênea [3]. A eletrocatalise heterogênea é um fenômeno superficial, visto que, as reações eletroquímicas ocorrem na superfície do eletrocatalisador. Assim, o fenômeno é altamente dependente da área superficial disponível [67].

Portanto, a diminuição do tamanho da partícula aumenta a proporção dos átomos situados na superfície, levando a um aumento da área específica do material [3, 67].

No entanto, a utilização de simples aglomerados de partículas reduz a área específica do eletrocatalisador e consequentemente sua eficiência [3, 68]. Para que esse problema seja reduzido, as nanopartículas do eletrocatalisador devem ser dispersas em um material que possua alta área superficial. Além de ter uma boa condutividade elétrica [6, 68, 69].

Métodos apropriados permitem a obtenção de eletrocatalisadores com partículas de platina de 2 a 6 nm de diâmetro [3].

3.4.2. Eletrocatalisadores e suportes

O carbono é uma escolha comum para suportar partículas nanométricas de eletrocatalisadores, pois possui grande área superficial e elevada condutividade elétrica. No entanto, o carbono nem sempre apresenta uma resistência adequada à corrosão provocada por oxidação eletroquímica na célula a combustível [68, 70]. Além disso, de acordo com Antolini [68] e Lee [70], o carbono não contribui com a atividade eletrocatalítica, sendo utilizado apenas como suporte mecânico.

A princípio o SnO_2 foi proposto como um bom candidato para suporte por causa de suas propriedades químicas, pois o SnO_2 adsorve espécies OH a baixos potenciais ou induz o efeito eletrônico com eletrocatalisadores de platina [68, 70]. O efeito eletrônico pode ser induzido tanto pela interação da platina com

outros metais quanto pela interação das partículas nanométricas de platina com o material no qual estão dispersas ou suportadas [71].

No primeiro caso, o efeito eletrônico consiste na modificação das propriedades eletrônicas da platina ocasionada por um segundo metal [63, 72]. Nesse caso, a interação com segundo metal pode modificar a ocupação nos níveis eletrônicos da banda 5d da platina [63, 71, 72], ocasionando a diminuição da energia de quimissorção do etanol e dos seus intermediários oxidados [73].

No segundo caso, o efeito eletrônico ocorre porque o material de suporte pode modificar o caráter eletrônico das partículas de platina [69]. De acordo com Antolini [69], o efeito eletrônico pode ocorrer não somente devido à variação do parâmetro de rede, mas também acontece por causa da transferência de cargas nos locais de ancoragem de Pt.

A transferência de cargas ocorre quando dois sólidos que possuem diferentes níveis de Fermi são colocados em contato. O contato entre um metal e um semicondutor leva a um equilíbrio termodinâmico na interface dos materiais, pois os níveis de Fermi se equilibram por meio do fluxo de cargas [74-76].

As cargas elétricas fluem do material que possui a maior energia de Fermi para o material com a menor energia [77]. O sentido dos elétrons também pode ser determinado considerando os valores da função trabalho do metal Φ_M e da eletroafinidade X do semicondutor [74]. Define-se a função trabalho Φ como a energia necessária para se retirar o elétron do nível de Fermi do sólido e colocá-lo em repouso no vácuo; a eletroafinidade é definida como a energia que seria liberada caso um elétron seja adicionado na amostra, inicialmente neutra [77].

Considerando a platina que possui função trabalho $\Phi_{Pt} = 5,65$ eV e o SnO_2 que apresenta eletroafinidade $X_{SnO_2} = 4,9$ eV [78], o fluxo de elétrons se estabelece do semicondutor para o metal [74]. Assim, o semicondutor fica carregado positivamente e o metal negativamente, próximo da interface. Nessa região observa-se uma barreira de potencial denominada barreira Schottky [75]. A diferença entre a função trabalho e a eletroafinidade é igual à barreira Schottky, conforme equação 3.21 [78].

$$\Phi_B = \Phi_{Pt} - X_{SnO_2} = 5,65 - 4,9 = 0,75 \text{ eV} \quad (3.21)$$

Okanishi e colaboradores [79] estudaram a utilização de SnO_2 como suporte em eletrocatalisadores de Pt, para a oxidação eletroquímica de hidrogênio puro e hidrogênio com 100 ppm de CO, em uma célula a combustível unitária. Os eletrocatalisadores Pt/C foram mais ativos que os eletrocatalisadores Pt/ SnO_2 para a oxidação do hidrogênio puro, devido a maior área superficial e melhor dispersão de Pt sobre o carbono. Entretanto, os eletrocatalisadores Pt/ SnO_2 obtiveram um melhor desempenho para a oxidação do hidrogênio com CO. Os autores sugeriram que a adsorção de CO foi enfraquecida sobre Pt/ SnO_2 , evitando o envenenamento por CO durante a ROH.

Eletrocatalisadores Pt/ SnO_x /C, com proporções atômicas nominais para Pt:Sn de 5:5, 6:4, 7:3 e 8:2, foram empregados no anodo de células a combustível, para verificar a influência da proporção de SnO_x no desempenho da DEFC [80]. Os autores destacaram que quantidades elevadas de óxidos de estanho resultam em quatro consequências:

- Partículas metálicas com tamanhos menores e consequentemente maior área superficial ativa;
- Aumento da quantidade de espécies OH para remover resíduos de etanol;
- Bloqueio parcial dos sítios ativos de Pt;
- Maior resistência elétrica dos materiais catalíticos devido aos óxidos de estanho.

As duas últimas consequências contribuem de forma negativa no desempenho do eletrocatalisador e as duas primeiras de forma positiva. No entanto, o eletrocatalisador com a maior área superficial ativa, e a maior proporção de estanho (5:5), não apresentou o melhor desempenho na DEFC. O eletrocatalisador com proporção (7:3), que apresentou a menor superfície de área ativa, obteve a maior densidade de potência na célula a combustível. Esse resultado foi atribuído ao bom equilíbrio entre a quantidade de Pt e óxido de estanho.

Diante dessas observações, a queda no desempenho do eletrocatalisador Pt/ SnO_2 , verificado por Okanishi [79], pode também ser relacionada à maior resistência elétrica do material semiconductor empregado no suporte. Portanto, para a utilização do SnO_2 como suporte foi necessário melhorar a condutividade elétrica desse material por meio de dopagem com Sb [68].

O dióxido de estanho não dopado é um semiconductor com resistividade elétrica variando entre 10 e $10^6 \Omega\text{cm}$, dependendo da estequiometria e temperatura do óxido. No entanto, por meio de dopagem com Sb^{5+} a resistividade do material (ATO) diminuiu drasticamente para valores entre 10^{-2} e $10^{-3} \Omega\text{cm}$ [68, 81].

Lee e colaboradores [70] fizeram um estudo comparativo entre eletrocatalisadores de platina suportados em carbono, TO (*tin oxide* – óxido de estanho) e ATO, para a oxidação eletroquímica do etanol e metanol. O suporte ATO foi empregado, porque SnO_2 (TO) não é um bom condutor elétrico. A resistividade descrita do material dopado, $9,1 \Omega\text{cm}$, foi significativamente abaixo da resistividade de SnO_2 , $3,6 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$. Entretanto, a resistividade do ATO é superior a resistividade do carbono (Vulcan XC-72), $0,22 \Omega\text{cm}$ [82]. Por meio do método de multipontos BET (*Brunauer, Emmett and Teller*) foram determinadas as áreas superficiais específicas para os suportes ATO e Vulcan XC-72, $99,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $239,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Na FIG. 3.9 são apresentados os cronoamperogramas obtidos por Lee [70] para a ROE durante 30 minutos em um potencial de $0,5 \text{ V}$. Os autores atribuíram a maior atividade de Pt/ATO à melhor dispersão das partículas de Pt sobre o suporte ATO, além do mecanismo bifuncional devido ao óxido SnO_2 adjacente a platina. Nesse trabalho também foi destacado que o efeito negativo da resistividade de SnO_2 , três ordens de grandeza maior que a resistividade do carbono, não foi significativo em relação ao efeito benéfico que o suporte óxido promoveu, pois o eletrocatalisador P/TO foi mais eficiente que Pt/C para as reações de oxidação do metanol e etanol.

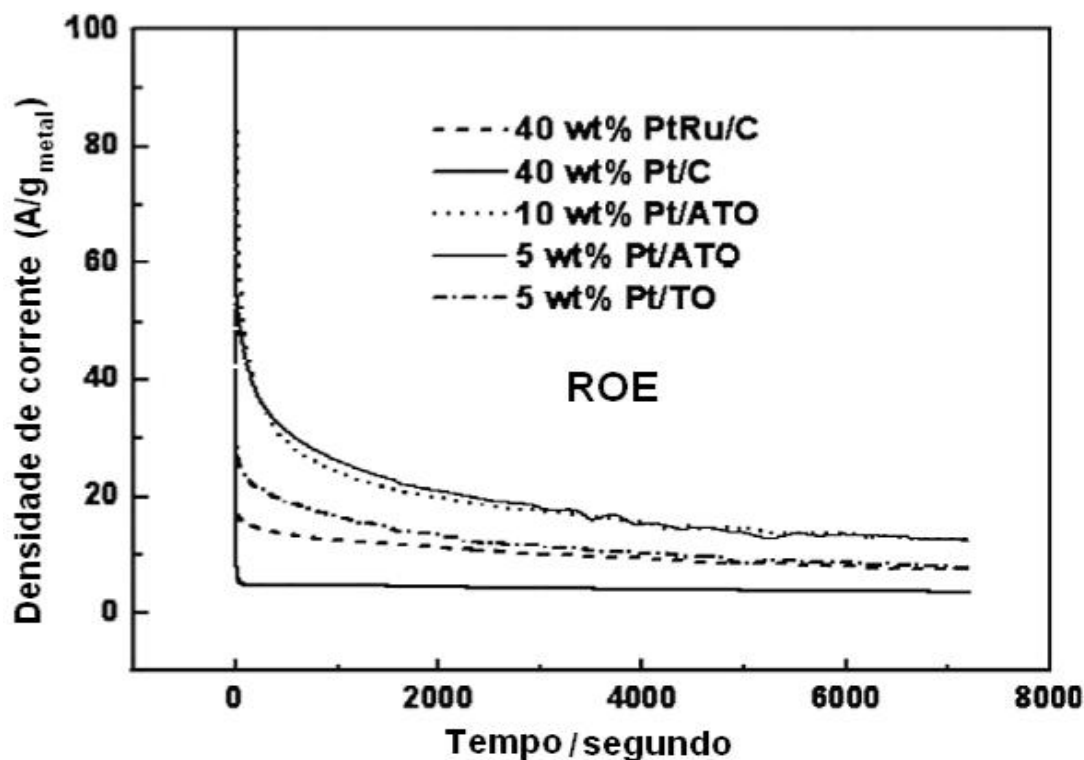


Figura 3.9. Cronoamperogramas em potencial anódico de 0,5 V durante 30 minutos para ROE [70].

No entanto, o autor [70] não enfatizou a provável contribuição da menor resistividade do ATO em relação ao SnO_2 para o melhor desempenho do eletrocatalisador Pt/ATO; e não relacionou a maior área superficial do carbono com a melhor dispersão das partículas de platina, para os eletrocatalisadores com 40% de massa de metal, já que, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), verificou-se que as partículas de platina cobriram a maior parte da superfície do ATO e ficaram aglomeradas. Entretanto, as partículas de platina foram bem distribuídas sobre o suporte de carbono.

Oliveira Neto e colaboradores [28] estudaram a atividade de várias configurações de eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol. As nanopartículas obtidas pelo método de redução por álcool foram analisadas por cronoamperometria nas seguintes configurações: Pt suportadas somente em carbono (Pt/C) ou ATO (Pt/ATO); e Pt suportadas na mistura física de ATO e carbono (Pt/ATO-C) ou SnO_2 e carbono (Pt/ SnO_2 -C). Além das misturas físicas: Pt suportada em carbono mais ATO (Pt/C+ATO); Pt suportada em ATO mais carbono (Pt/ATO+C); e Pt suportada em carbono mais Pt suportada em ATO (Pt/C+Pt/ATO). Os resultados e as configurações testadas estão na FIG. 3.10.

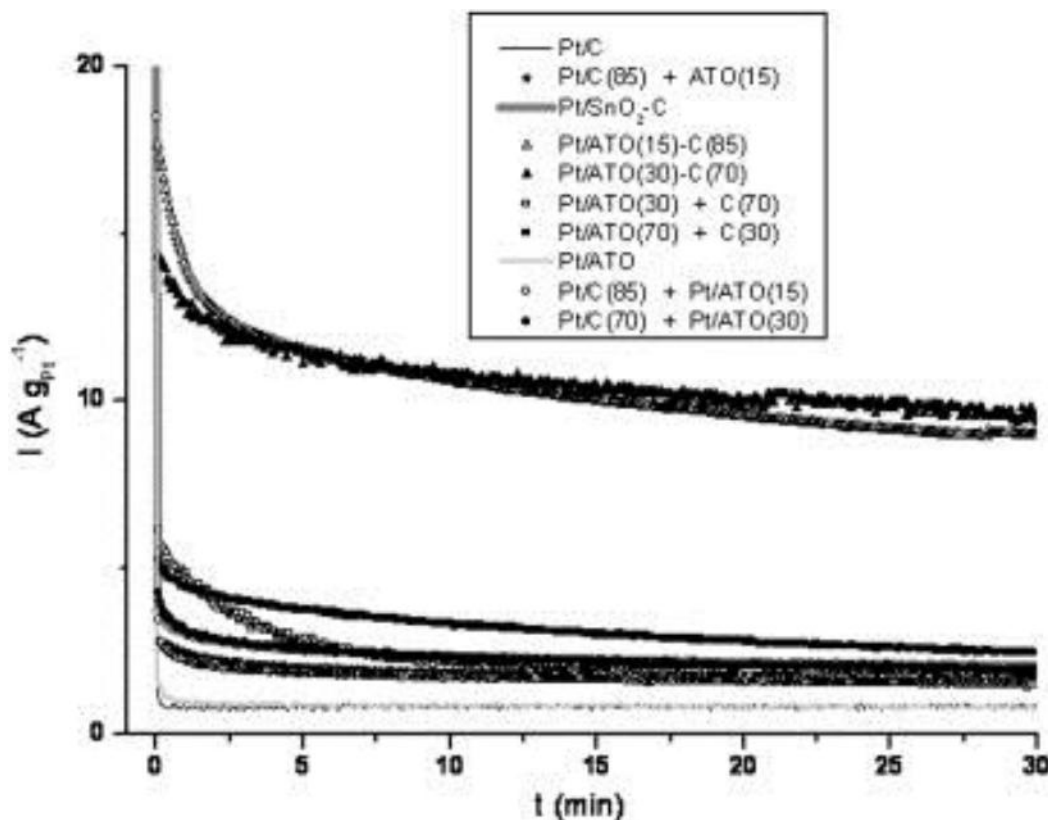


Figura 3.10. Cronoamperogramas em potencial anódico de 0,5 V durante 30 minutos em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ [28]¹.

Os eletrocatalisadores Pt/ATO e Pt/C, que apresentaram atividade semelhante, foram os menos ativos para oxidação do etanol, e os eletrocatalisadores Pt/ATO-C foram significativamente os mais eficientes. Os outros eletrocatalisadores, que obtiveram atividade um pouco maior que Pt/C, também apresentaram desempenho semelhante [28].

As densidades de potência máxima, 38 mW cm⁻², 25 mW cm⁻² e 12 mW cm⁻², foram obtidas, pelos eletrocatalisadores Pt/ATO(15)-C(85), Pt/SnO₂-C e Pt/C, respectivamente, nos testes em uma DEFC. Por meio dos resultados eletroquímicos e em célula, os autores concluíram que a presença de nanopartículas de Pt, suporte de carbono e ATO, próximos, parece ser essencial para uma boa atividade catalítica. Entretanto, a razão pela qual os eletrocatalisadores Pt/ATO-C apresentaram o melhor desempenho não foi esclarecida [28].

¹A figura encontra-se em International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 9179, 2010.

Recentemente, Ayoub e colaboradores [83] prepararam, pelo método de redução por álcool, eletrocatalisadores PtSn/C-ATO com diferentes proporções atômicas, (90:10), (70:30) e (50:50), e com proporção mássica de 15% para o suporte ATO e 85% para o carbono. Para a cronoamperometria a temperatura ambiente e a 50°C o eletrocatalisador PtSn/C(50:50) apresentou a menor atividade e o eletrocatalisador PtSn/C-ATO(70:30) obteve a maior atividade. A atividade do eletrocatalisador PtSn/C-ATO(90:10), ficou um pouco abaixo do desempenho do eletrocatalisador PtSn/C-ATO(50:50) a temperatura ambiente, no entanto, a temperatura de 50°C o eletrocatalisador PtSn/C-ATO(90:10) apresentou um desempenho consideravelmente maior em relação à PtSn/C-ATO (50:50), e próximo ao PtSn/C-ATO(70:30).

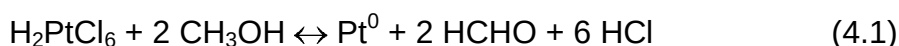
Na célula a combustível, operando a 100°C, o eletrocatalisador PtSn/C-ATO(90:10) apresentou o maior valor de densidade de potência máxima, 60 mW cm⁻², em comparação aos eletrocatalisadores PtSn/C-ATO(70:30), 44 mW cm⁻², PtSn/C-ATO(50:50), 40 mW cm⁻², e PtSn/C (50:50), 36 mW cm⁻² [83]. Nesse estudo, todos os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO obtiveram densidade de potência máxima maior que Pt/C-ATO, 38 mW cm⁻² [28].

Os autores utilizaram a espectroeletroquímica (ATR-FTIR "in situ") para investigar os produtos formados pelo eletrocatalisador, durante o processo de oxidação eletroquímica do etanol, e verificaram que para todos eletrocatalisadores PtSn/C-ATO o principal produto na faixa de potencial estudada, 0,2 V a 1,0 V, foi o ácido acético; e acetaldeído foi o principal produto para os eletrocatalisadores PtSn/C. Esses resultados explicaram os maiores valores de densidade de potência máxima para os eletrocatalisadores PtSn/C-ATO. Portanto, pôde-se concluir que a adição de ATO em PtSn/C aumentou o desempenho da DEFC [83].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação de eletrocatalisadores pelo método de redução por álcool

Os eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO, PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, com 20% de massa de metal, foram preparados pelo método de redução por álcool utilizando: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), como fontes de metais; carbono Vulcan XC72 ou a mistura física do óxido misto $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ (ATO) com o carbono Vulcan XC72, como suporte (agente estabilizante); e uma solução de etileno glicol/água (75/25, v/v), como agente redutor e solvente [9]. Durante o processo o álcool é oxidado a aldeídos e cetonas, conforme equação 4.1, na qual apresenta a reação geral que utiliza o metanol por ser um álcool de estrutura molecular mais simples [11].



O método de redução por álcool foi utilizado por apresentar diversas vantagens: o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como a escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos; e o procedimento é muito simples e reprodutível. Consequentemente, as nanopartículas obtidas são pequenas e se apresentam bem distribuídas [11].

As fontes de metais e o suporte foram inicialmente colocados em um béquer com a solução de etileno glicol. A mistura de todos os elementos foi colocada em um ultrassom para agitação por 5 minutos e posteriormente mantida sob refluxo por 3 horas. Após essa etapa a mistura foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água e seco em uma estufa a 70°C por 2 horas [28, 38]. Na FIG. 4.1 é mostrado o fluxograma do processo de preparação dos eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO e PtSnRh/C.

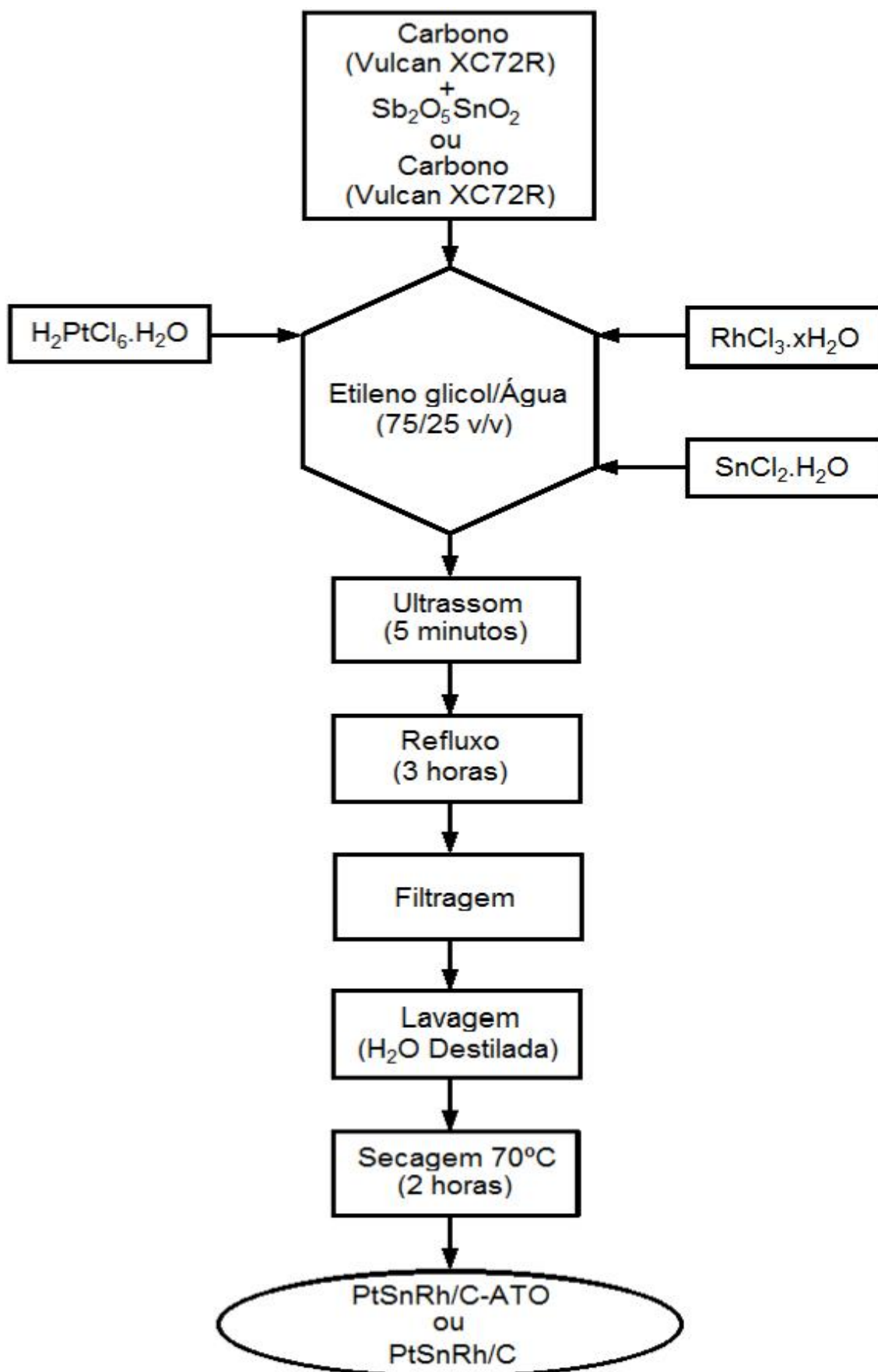


Figura 4.1. Fluxograma do processo de prepara\u00e7\u00e3o dos eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO e PtSnRh/C, pelo m\u00e9todo de redu\u00e7\u00e3o por \u00e1lcool.

4.2. Métodos de caracterização dos eletrocatalisadores

A caracterização dos eletrocatalisadores é muito importante, pois por meio dessas análises pode-se relacionar o desempenho do material às informações verificadas, além de avaliar se o método de produção dos eletrocatalisadores é eficiente, diante dos materiais utilizados e das estruturas obtidas. Assim, foram utilizadas as técnicas abaixo para a caracterização dos eletrocatalisadores estudados.

4.2.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), no intervalo angular $2\theta = 20 - 90^\circ$, com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo em 2 s por ponto.

Por meio da DRX pôde-se determinar o tipo de estrutura cristalina [84] e o tamanho médio de cristalito empregando-se a equação de Scherrer [65], equação 4.2, além de obter informações sobre a presença de ligas em partículas nanométricas [11].

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

Nessa equação, d é o diâmetro médio das partículas em angstroms; k é uma constante que depende da forma dos cristalitos, neste caso, considerando os cristalitos esféricos, utilizou-se $k = 0,94$; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no difratômetro, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; β é a largura em radianos do pico de difração utilizado, a meia altura; e θ é a posição do pico de difração.

A DRX foi realizada utilizando uma pequena quantidade do eletrocatalisador, compactada em um suporte de vidro. O suporte foi colocado na câmara do difratômetro de raios-X para a obtenção dos resultados.

4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão Joel, modelo JEM - 2100 operado a 200 kV.

Por meio da MET pôde-se determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanho das nanopartículas, e ainda visualizar a distribuição das nanopartículas sobre o suporte [11, 65, 85].

4.3. Método de preparação do eletrodo de camada fina porosa

O eletrodo que foi empregado nas medidas eletroquímicas possui uma cavidade, com área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$ e 0,3 mm de profundidade, na qual foi colocada a pasta com o eletrocatalisador a ser estudado. Um esquema do eletrodo utilizado é apresentado na FIG. 4.2.

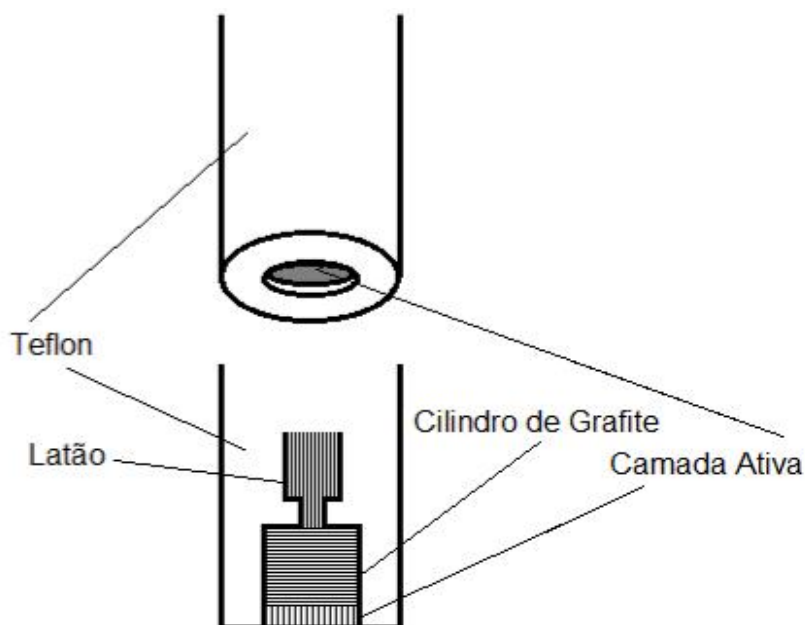


Figura 4.2. Diagrama do eletrodo rotativo de camada fina porosa.

A pasta foi preparada adicionando-se em 50 ml de água destilada, 20 mg do eletrocatalisador e 3 gotas de solução de Teflon. A mistura foi colocada em um ultrassom, para agitação, por 10 minutos e filtrada utilizando uma bomba a vácuo. A mistura que ficou sobre o filtro foi retirada ainda úmida com uma espátula, colocada na cavidade do eletrodo de trabalho e pressionada para deixar a superfície o mais homogênea possível [38].

4.4. Técnicas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Microquímica, modelo MQPG-01, acoplado a um computador. Nesses experimentos, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de um compartimento, composta pelo eletrodo de camada fina porosa (eletrodo de trabalho); eletrodo reversível de hidrogênio (referência); e um contra eletrodo de platina.

As medidas eletroquímicas foram realizadas para todos os electrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool, em temperatura ambiente e em 50°C. Para controlar a temperatura nos estudos eletroquímicos em 50°C foi usado um banho termostatzado Nova ética.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a voltametria cíclica e a cronoamperometria, cuja finalidade foi verificar, para todas as composições obtidas: a atividade do material em função do potencial aplicado; o efeito da variação da temperatura na atividade do electrocatalisador; e a estabilidade e atividade do electrocatalisador ao longo do tempo de operação num determinado potencial. Além de comparar a atividade dos materiais em função da variação das proporções atômicas dos metais e da proporção C-ATO no suporte. Esses estudos foram realizados por meio da análise dos gráficos de corrente elétrica em função da diferença de potencial, para a voltametria cíclica; e corrente elétrica em função do tempo, para a cronoamperometria.

Para a realização da voltametria cíclica e da cronoamperometria, foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . No eletrólito foram colocados o eletrodo de camada fina e porosa, o eletrodo de referência e o contra eletrodo. Os eletrodos foram ligados ao potenciostato para se fazer as medidas eletroquímicas, obtendo-se três coletas de dados. Durante todos os experimentos a solução foi saturada com N_2 .

A primeira coleta de dados foi obtida, por meio da voltametria cíclica, utilizando somente a solução de ácido sulfúrico; a segunda coleta de dados foi obtida, também por voltametria cíclica, utilizando a solução de ácido sulfúrico com 1,0 mol L^{-1} de etanol; e a terceira coleta de dados foi obtida, por meio da cronoamperometria, utilizando a solução da segunda medida.

Após as medidas, o eletrocatalisador foi retirado do eletrodo de trabalho, colocado em um recipiente e levado ao forno por 30 minutos para secagem. Ao retirá-lo do forno sua massa foi imediatamente medida, pois nesses experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em ampères e normalizados por grama de platina ($A\ g_{Pt}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada multiplicando o valor da massa medida pela porcentagem de platina utilizada no eletrocatalisador. Os valores de corrente foram normalizados por grama de platina porque se considera que a adsorção do etanol e a sua desidrogenação ocorrem somente nos sítios de platina a temperatura ambiente [20, 63].

4.5. Confeção do conjunto membrana-eletrodo (MEA)

Para a confecção de cada MEA foram utilizados: uma membrana Nafion[®] 117 da DuPontTM, nas dimensões 7 cm x 7 cm, aproximadamente; dois tecidos de carbono (EC-CC1-060T), com 5 cm² de área geométrica, tratados com politetrafluoretileno (PTFE) 35%, fornecido pela ElectroChem Inc; eletrocatalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621), empregado no catodo; e o eletrocatalisador preparado pelo método de redução por álcool, usado no anodo. Utilizou-se uma carga metálica de 1mg_{Pt} cm⁻² para o catodo e para o anodo.

Os eletrocatalisadores empregados nos anodos foram os que apresentaram os melhores resultados nos testes eletroquímicos, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, e o eletrocatalisador de referência sem a adição do ATO, PtSnRh(50:45:05)/C.

As membranas Nafion[®], usadas como eletrólitos, foram lavadas e a seguir foram tratadas com H₂O₂ (3%), para eliminar impurezas orgânicas que eventualmente estivessem contidas no polímero. Posteriormente, foram lavadas para eliminar os traços de H₂O₂ e colocadas em H₂SO₄ (1,0 mol L⁻¹) para eliminação das impurezas metálicas. Para eliminar os traços de H₂SO₄ as membranas foram lavadas por três vezes. Em todos os banhos realizados foi utilizada água ultrapura. Os tratamentos químicos foram realizados na temperatura de 80°C pelo período de 1 h [63, 85].

Os eletrodos das células a combustível, anodo e catodo, são compostos por duas camadas. A camada difusora, constituída pelo tecido de

carbono, e a camada catalítica composta pelo eletrocatalisador usado e Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPontTM). As camadas catalíticas para todos os catodos e anodos foram preparadas utilizando $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, dos eletrocatalisadores citados, e Nafion[®], na proporção correspondente a 35% em massa da mistura [86].

As camadas catalíticas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono, pela técnica de pintura por pincel, até a total transferência da carga catalítica. Os eletrodos pintados foram colocados em uma estufa a 70°C por 2 horas, para secagem [63].

O MEA foi preparado prensando os eletrodos com a membrana de Nafion[®], por 10 minutos, a temperatura de 125°C e pressão de 5 toneladas (225 kgf cm^{-2}).

4.6. Montagem e testes em célula a combustível

A célula a combustível foi composta: pelo MEA confeccionado; por dois espaçadores de Teflon[®], que são vazados na região onde ficam os eletrodos; por duas placas de grafite (Electrochem, EUA), que possuem aberturas para a colocação de aquecedores e um termopar, e ainda entre dois orifícios, canais em forma de serpentina; e duas placas metálicas.

Na FIG. 4.3 é apresentado um desenho esquemático dos componentes e da forma de montagem de uma célula a combustível unitária alimentada diretamente por etanol [87].

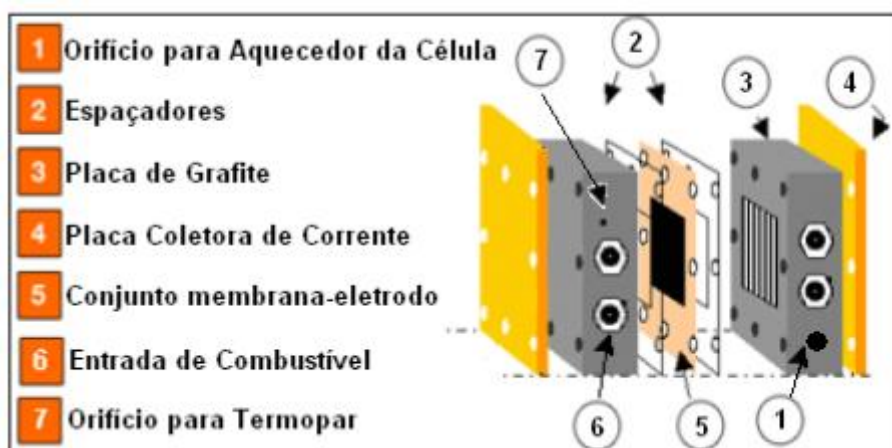


Figura 4.3. Desenho esquemático que mostra os componentes de uma DEFC [87].

A célula foi montada colocando-se o MEA entre os espaçadores, que possuem as funções de prevenir os vazamentos de combustíveis, evitar a compressão excessiva dos eletrodos [88] e isolar eletricamente as placas de grafite. O anodo e o catodo ficaram em contato elétrico com as placas de grafite na região onde estão os canais, que possuem a função de distribuir uniformemente o combustível pelos eletrodos. O conjunto foi colocado entre as placas metálicas e parafusado.

Os testes em célula foram realizados utilizando um painel Electrocell, uma carga dinâmica TDI modelo RBL488 e um multímetro digital.

A atividade do eletrocatalisador foi analisada por meio da curva de polarização e pela curva de densidade de potência.

Para a coleta de dados, a célula a combustível foi colocada em operação por 2 h, alimentada por H_2 e O_2 , umidificados a temperatura de $85^\circ C$. Após esse intervalo, o H_2 foi substituído por uma solução de etanol 2 mol L^{-1} com fluxo de 2 mL min^{-1} . O fluxo mássico de O_2 foi ajustado para 500 mL min^{-1} a pressão de 2 bar, com a célula a $100^\circ C$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise de difração de raios-X

Na FIG. 5.1 são apresentados os difratogramas dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO; e na FIG. 5.2 são mostrados os difratogramas dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO.

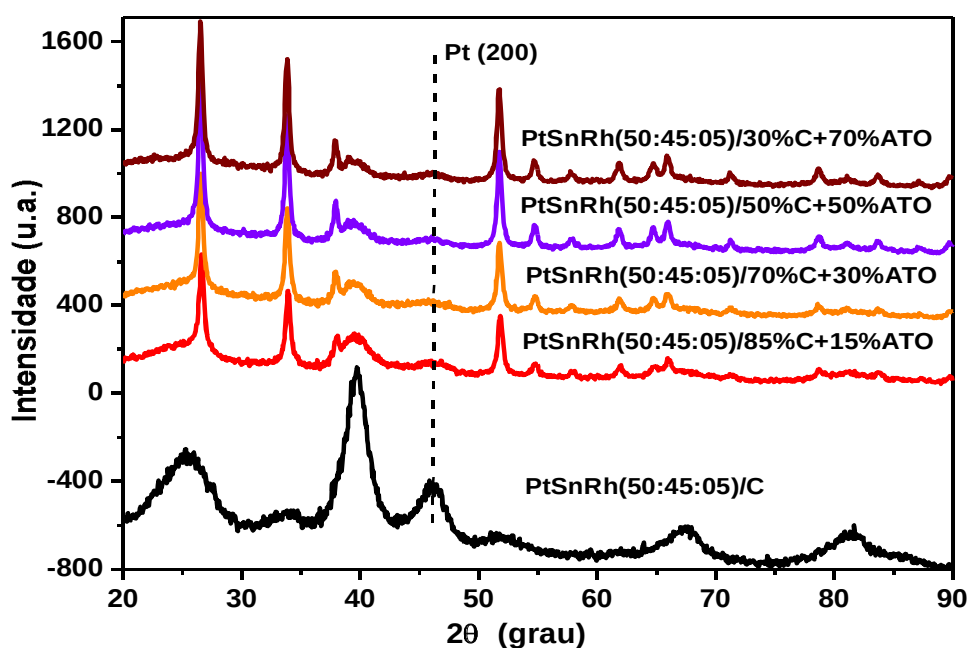


Figura 5.1. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO.

O difratograma do eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05)/C possui: um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ que foi associado ao carbono [27, 83, 89]; quatro picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° , e 82° que foram associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC), característicos de platina e ligas de platina [27, 83, 89]; e dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° identificados como uma

fase de SnO_2 (cassiterita) [27, 76, 83]. Para todos os eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO, além da fase (CFC) da platina, observou-se picos em aproximadamente $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 52^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 65^\circ$ e 66° , que foram associados ao SnO_2 e ao SnO_2 dopado com Sb (ATO) usado como suporte [28, 81, 83].

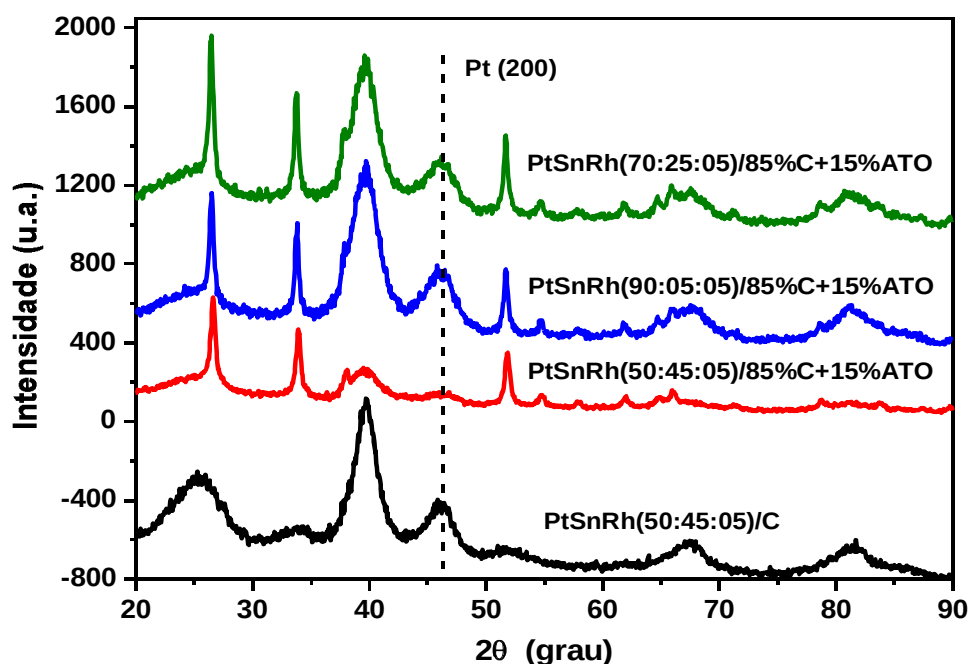


Figura 5.2. Difratomogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO.

Na TAB. 5.1 são mostrados os tamanhos médios dos cristalitos, que foram determinados para os planos (200) da platina de fase cúbica de face centrada (CFC), usando a equação de Scherrer.

Tabela 5.1. Tamanhos médios dos cristalitos determinados para os planos (200) da platina de fase (CFC) usando a equação de Scherrer.

Eletrocatalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)
PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO	3,4
PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO	3,3
PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO	2,8
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	2,9
PtSnRh(50:45:05)/C	3,1
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	2,6
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	2,6

Pode-se verificar que a metodologia empregada foi bastante efetiva para a preparação de eletrocatalisadores para estudos em célula a combustível, pois os tamanhos médios dos cristalitos ficaram entre 2 e 4 nm para todos os eletrocatalisadores preparados.

5.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas FIG. 5.3 e 5.4 são apresentadas as micrografias e os histogramas com os tamanhos médios das partículas e sua distribuição para os eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO.

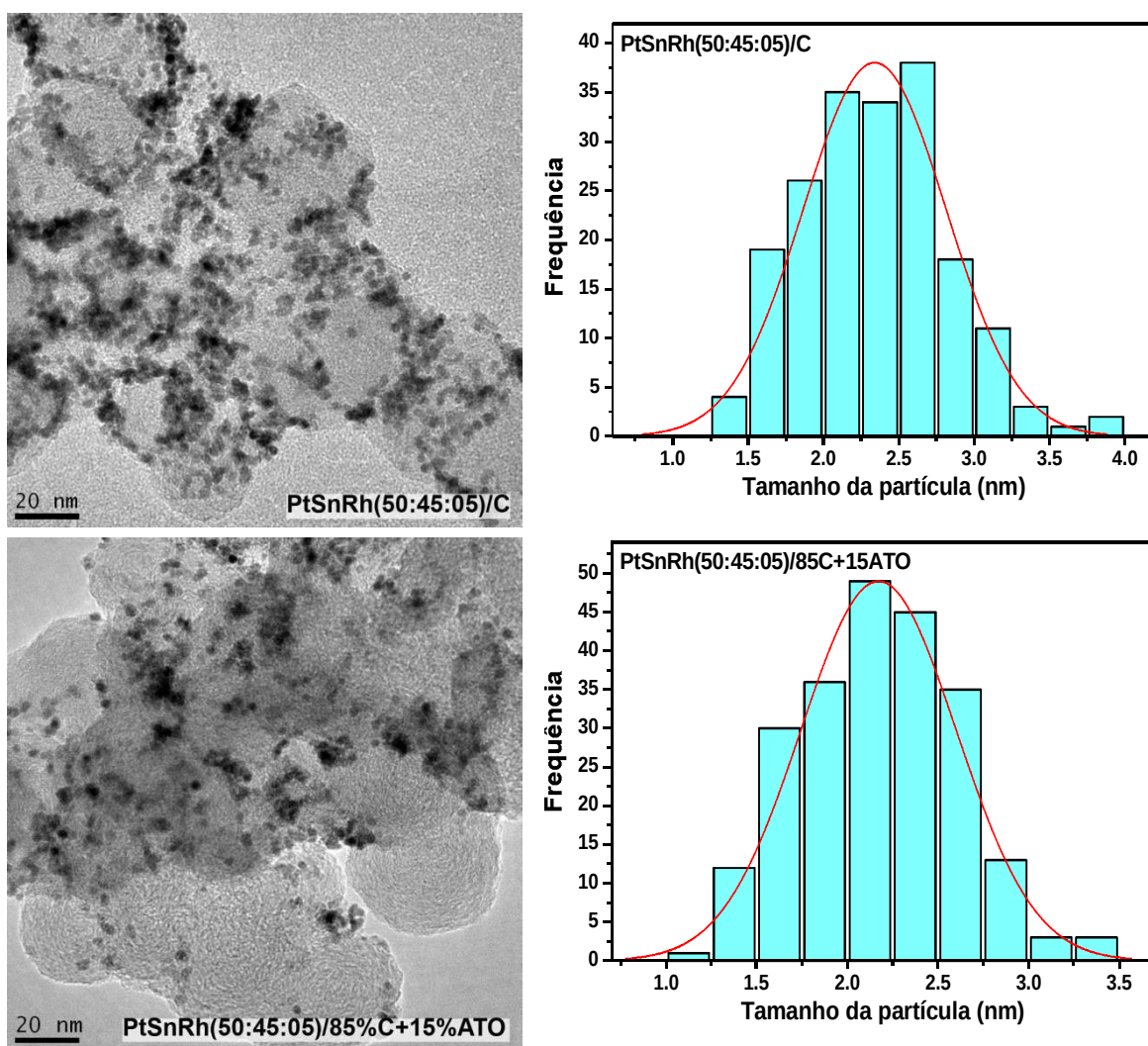


Figura 5.3. Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C e PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO.

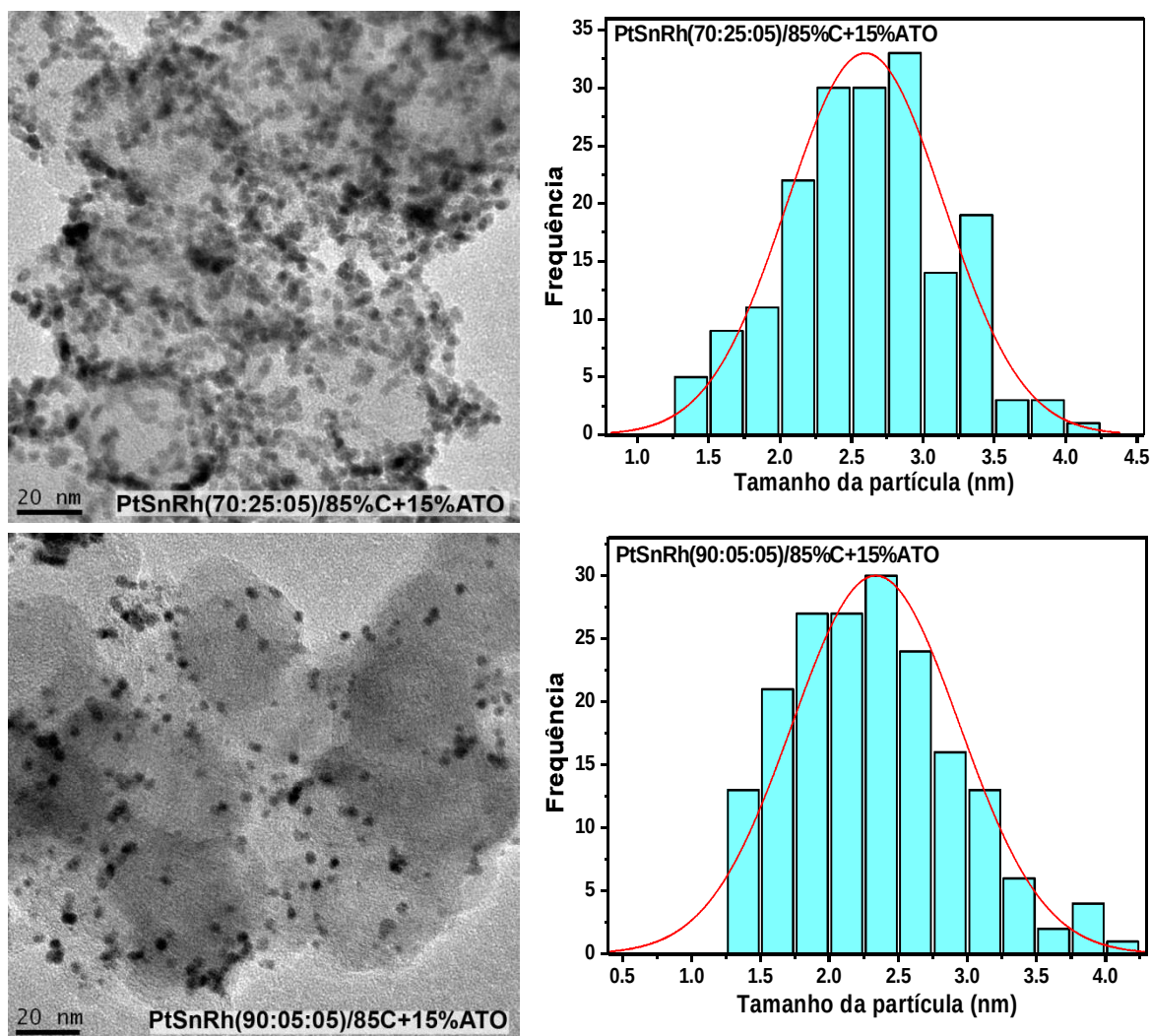


Figura 5.4. Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição dos tamanhos das partículas dos eletrocatalisadores PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO.

Por meio das micrografias observa-se que as nanopartículas foram bem distribuídas pelo suporte, observando-se poucos aglomerados. Dentre as micrografias apresentadas, a melhor dispersão da platina sobre o suporte ocorreu para o eletrocatalisador PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO. Portanto, pode-se inferir que a menor área superficial do ATO não prejudicou a dispersão das nanopartículas, na configuração utilizada, 15% de ATO e carga metálica de 20%.

Na TAB. 5.2 são apresentados os tamanhos médios das partículas, desvios padrões e os números de partículas que foram medidas para os eletrocatalisadores analisados por MET. Para se obter os números de partículas especificado na TAB. 5.2 foram utilizadas, em média, dez micrografias para cada configuração de eletrocatalisador. Entretanto, nas FIG. 5.3 e 5.4 os histogramas foram apresentados com apenas uma micrografia respectiva ao material.

Tabela 5.2. Número de partículas, tamanho médio das partículas e desvio padrão dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO analisados por MET.

Eletrocatalisador	Número de partículas	Tamanho médio das partículas (nm)	Desvio padrão
PtSnRh(50:45:05)/C	191	2,3	0,5
PtSnRh (50:45:05)/85C+15ATO	227	2,1	0,4
PtSnRh (70:25:05)/85C+15ATO	180	2,6	0,5
PtSnRh (90:05:05)/85C+15 ATO	184	2,3	0,6

Por meio das TAB. 5.1 e 5.2 pode-se observar que os resultados obtidos por MET estão de acordo com os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir dos dados da DRX, e que os tamanhos médios das partículas obtidos pelo método de redução por álcool estão em conformidade com métodos apropriados [3].

5.3. Medidas eletroquímicas

Nas FIG. 5.5 e 5.6 são mostrados os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores com variação da proporção mássica dos suportes, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh (50:45:05)/30C+70ATO preparados pelo método de redução por álcool, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e a 50°C , respectivamente. Em todos esses voltamogramas, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) não está definida em relação ao gráfico da platina pura, verificado em trabalhos da literatura [63, 90], caracterizando um comportamento de eletrocatalisadores binários e ternários [14, 66, 87]. Entre os potenciais de 0,05 a 0,2 V observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de ATO no eletrocatalisador, com exceção da composição PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, a área do gráfico nessa região diminui. Assim, pode-se concluir que a adição de ATO inibiu a adsorção de hidrogênio nesses potenciais.

Na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) observa-se um aumento de corrente, em relação à platina pura [63, 90], para todos os eletrocatalisadores, o que pode ser atribuído a um aumento das espécies

oxigenadas provenientes do óxido de estanho. O eletrocatalisador (50:45:05)/30C+70ATO, que possui a maior quantidade de óxido de estanho, apresentou o maior aumento de corrente em temperatura ambiente, nessa faixa de potencial.

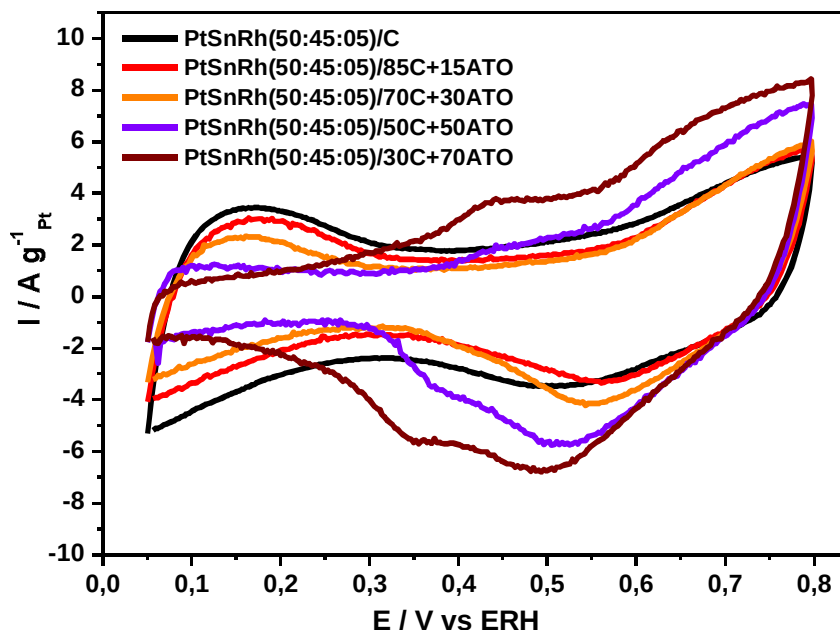


Figura 5.5. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

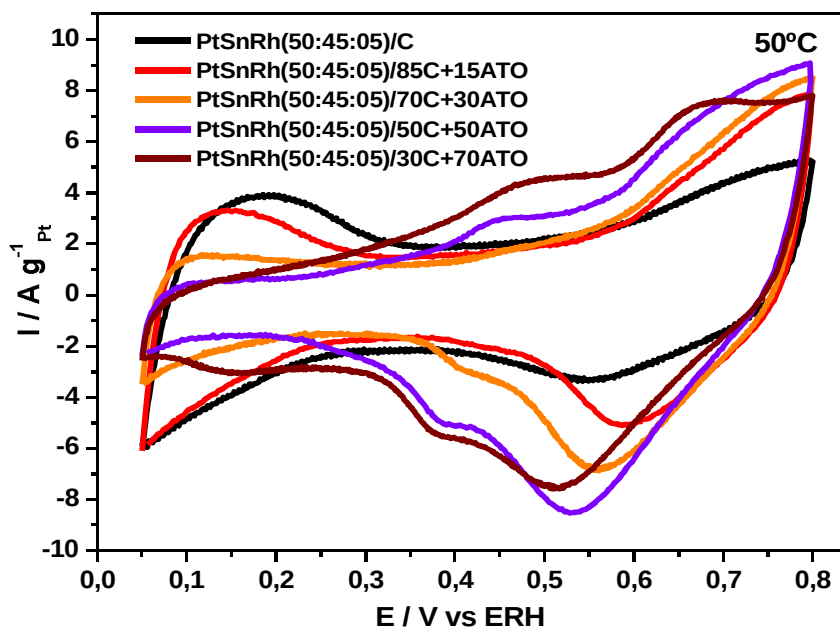


Figura 5.6. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C .

Nas FIG. 5.7 e 5.8 são mostrados os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , do eletrocatalisador de referência sem a adição do ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, e dos eletrocatalisadores com variação da proporção atômica dos metais, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, preparados pelo método de redução por álcool, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e a 50°C , respectivamente.

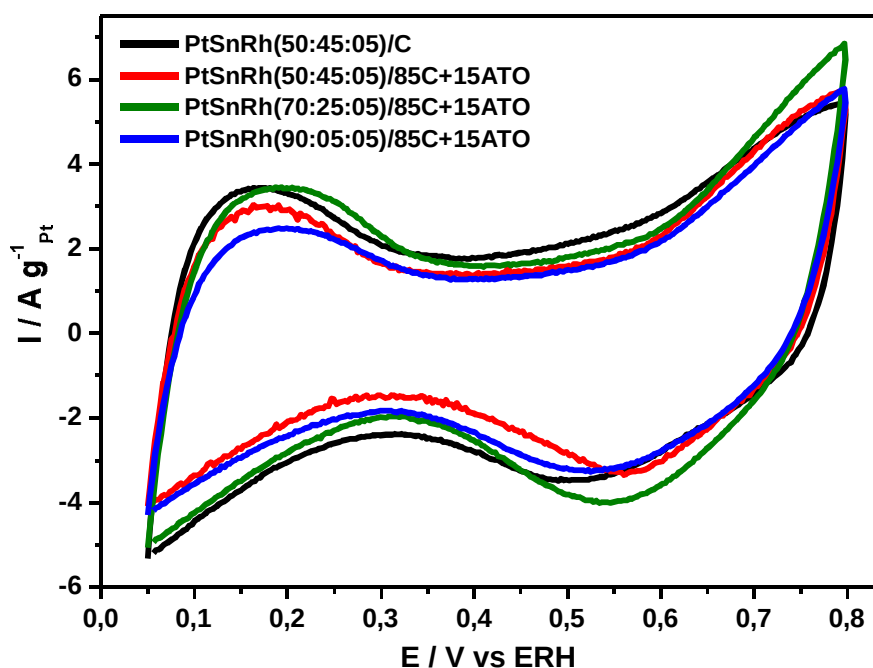


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Na varredura anódica (0,05 a 0,8 V) observa-se os processos de oxidação superficiais, ou seja, a formação de óxidos, enquanto que na varredura catódica (0,8 a 0,05 V) observa-se a redução dos óxidos formados na varredura anódica. O perfil voltamétrico catódico é diferente do processo anódico, indicando que este processo não é totalmente reversível.

Em todos os voltamogramas, FIG. 5.7 e 5.8, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) também não está definida em relação à platina pura. No entanto, a maior quantidade de platina no eletrocatalisador PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO não aumentou a área do gráfico na região de adsorção/dessorção.

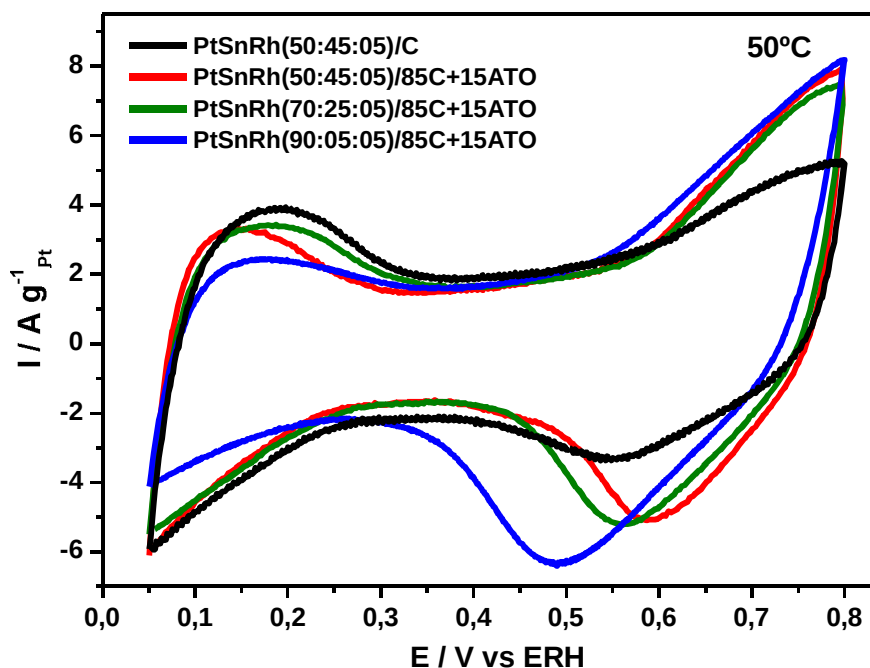


Figura 5.8. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C .

Na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) a mesma discussão apresentada anteriormente pode ser considerada.

Nas FIG. 5.9 e 5.10 são apresentados os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , de todos os eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool, com variação na proporção mássica dos suportes e variação na proporção atômica dos metais, respectivamente, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente. Na FIG. 5.11 são mostradas as varreduras anódicas com valores de correntes positivas referentes às FIG. 5.9 e 5.10.

Nas medidas em temperatura ambiente, os eletrocatalisadores com maior a quantidade de ATO no suporte, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, melhoraram seu desempenho de forma significativa a partir de 0,49 V; e em aproximadamente 0,64 V e 0,69 V, respectivamente, ficaram com o maior valor de corrente de oxidação em relação a todos os outros eletrocatalisadores.

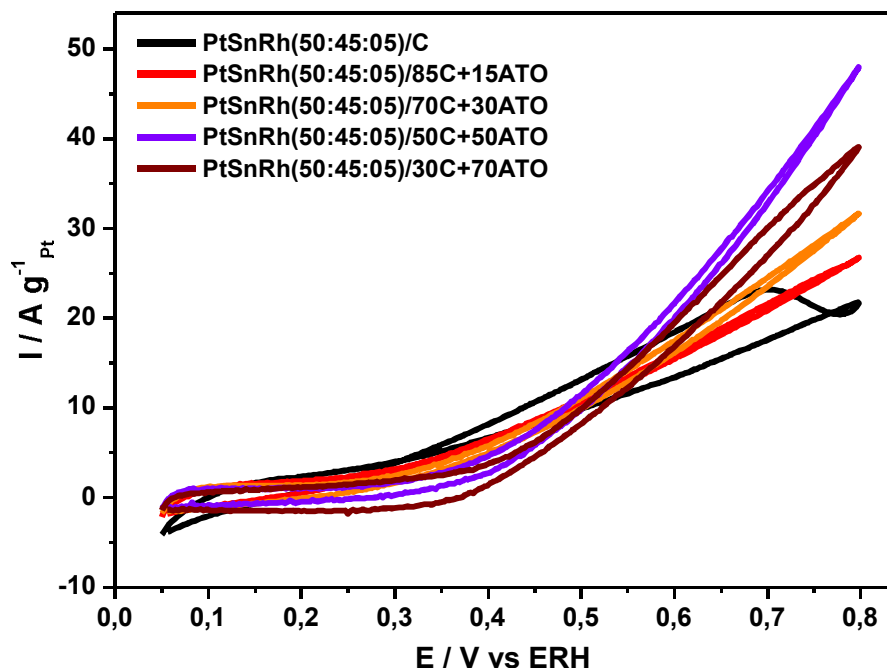


Figura 5.9. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

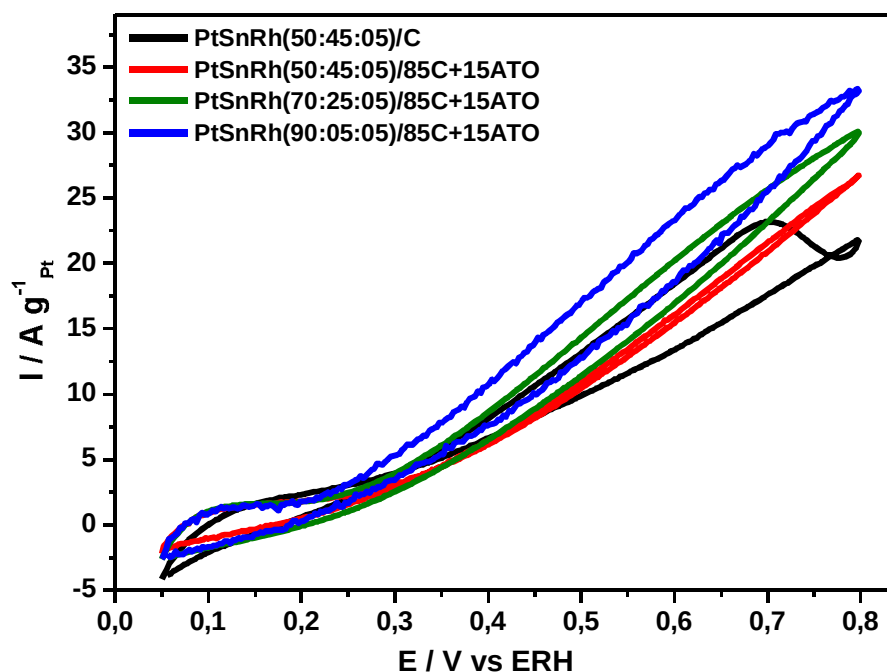


Figura 5.10. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

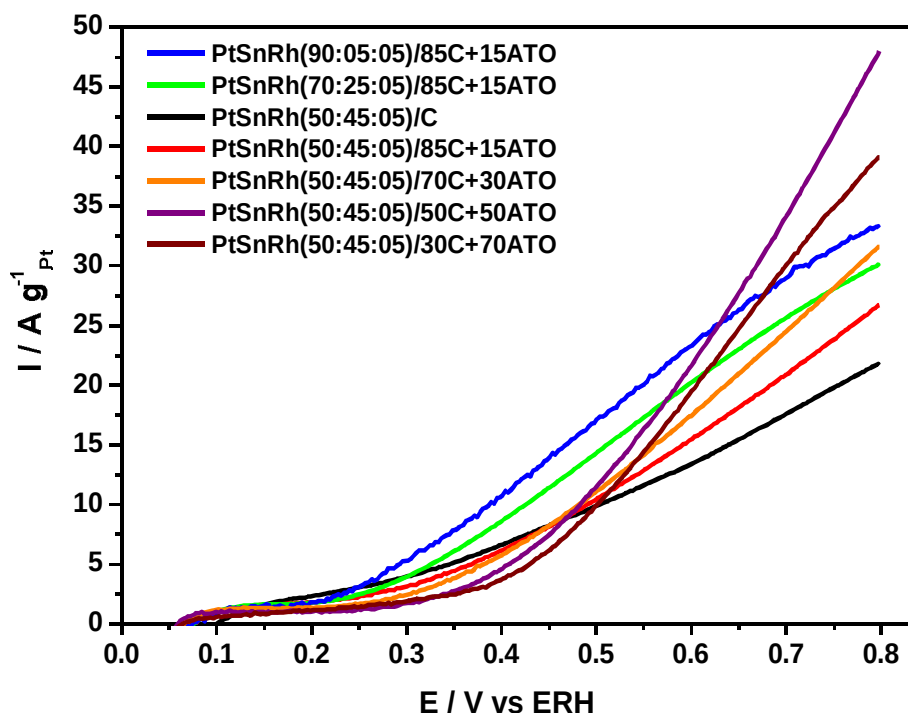


Figura 5.11. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

No potencial de interesse para aplicações tecnológicas, 0,3 a 0,5 V o eletrocatalisador com maior quantidade de platina (90:05:05) apresentou o melhor desempenho dentre todos os eletrocatalisadores estudados. Em potenciais acima de 0,5 V todos os eletrocatalisadores com ATO em sua composição obtiveram um maior valor de corrente de oxidação em relação à PtSnRh(50:45:05)/C. No entanto, esses valores de potenciais não são interessantes para os estudos em célula a combustível.

Nas FIG. 5.12 e 5.13 são mostrados os voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , de todos os eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool, com variação na proporção mássica dos suportes e variação na proporção atômica dos metais, respectivamente, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C . Na FIG. 5.14 são mostradas as varreduras anódicas com valores de correntes positivas referentes às FIG. 5.12 e 5.13.

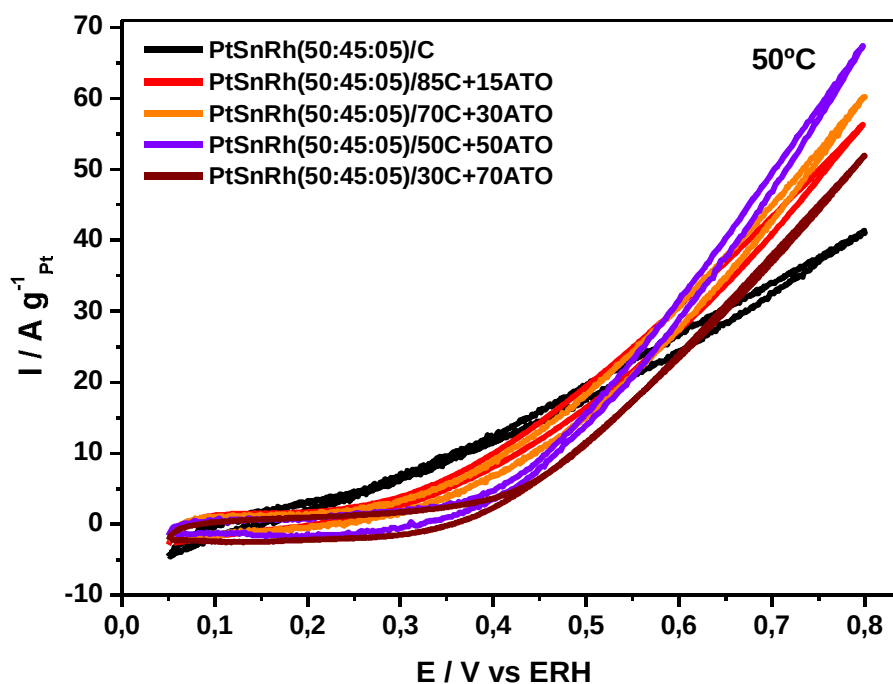


Figura 5.12. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C .

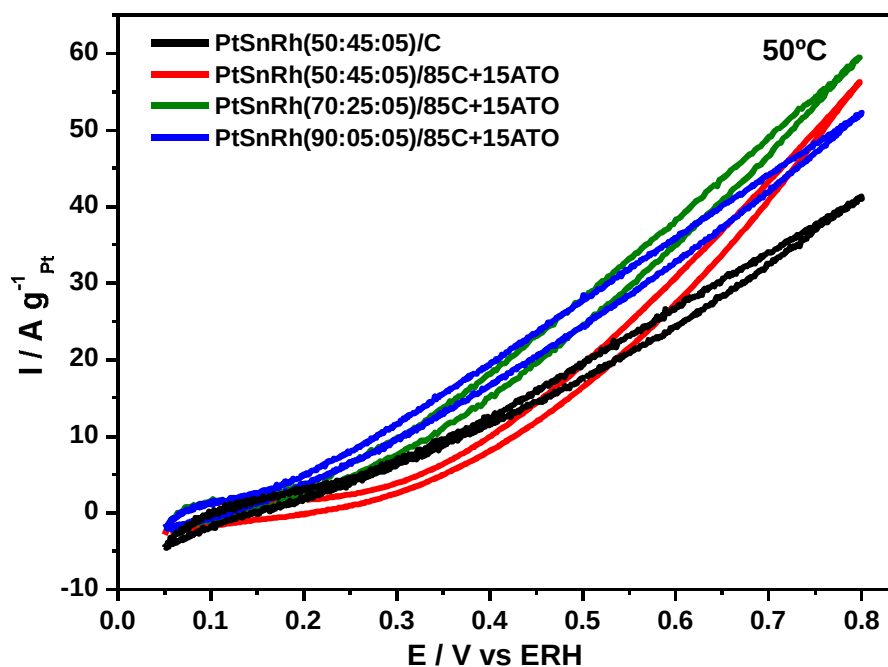


Figura 5.13. Voltamogramas cíclicos, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C .

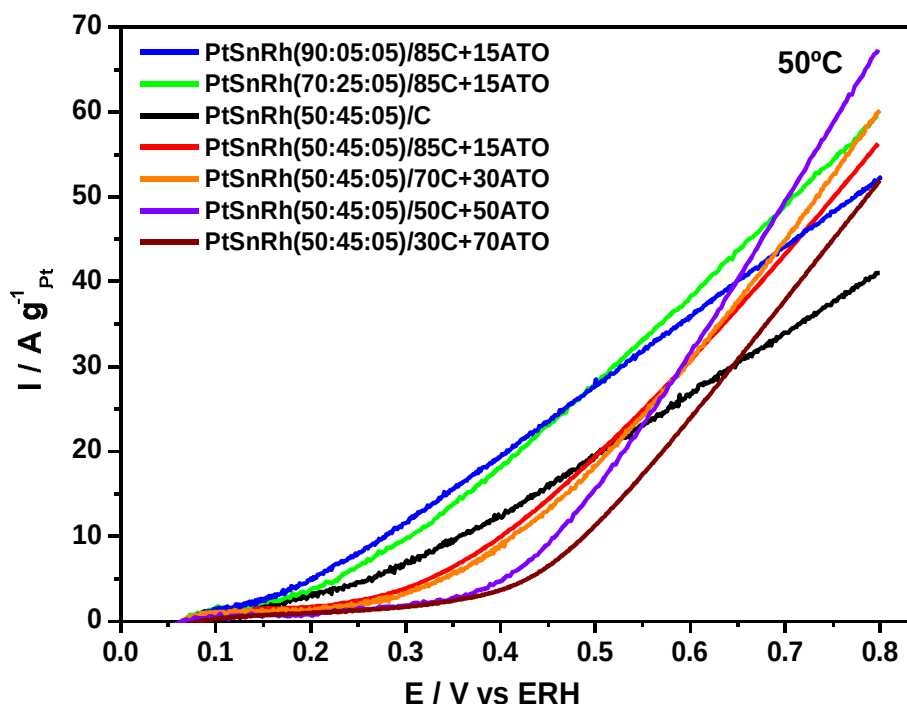


Figura 5.14. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C .

Por meio dos voltamogramas verifica-se que o aumento de temperatura favoreceu a cinética do eletrocatalisador com composição (70:25:05) em relação ao eletrocatalisador (90:05:05), pois o desempenho desses eletrocatalisadores a temperatura de 50°C foram similares, com melhor atividade para o eletrocatalisador (90:05:05) até aproximadamente $0,43 \text{ V}$ e melhor atividade para o eletrocatalisador (70:25:05) em potenciais acima de $0,52 \text{ V}$.

Em relação às demais formulações preparadas, os eletrocatalisadores (90:05:05) e (70:25:05) que apresentaram um melhor desempenho nos potenciais de interesse ($0,3 \text{ V}$ a $0,5 \text{ V}$) a temperatura ambiente, também mostraram maior atividade a temperatura de 50°C , indicando que esses sistemas são os mais promissores para o emprego nos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

Considerando-se a variação de ATO na composição dos eletrocatalisadores, observa-se que os materiais com menor adição de ATO, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO e PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, além de

apresentarem desempenho semelhante por toda a faixa de potencial estudada, obtiveram a melhor atividade entre os potenciais 0,3 V a 0,5 V.

Nas FIG. 5.15 a 5.17 são comparadas as varreduras lineares positivas para a oxidação do etanol, obtidas a temperatura ambiente e temperatura de 50°C, para todos os eletrocatalisadores testados em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

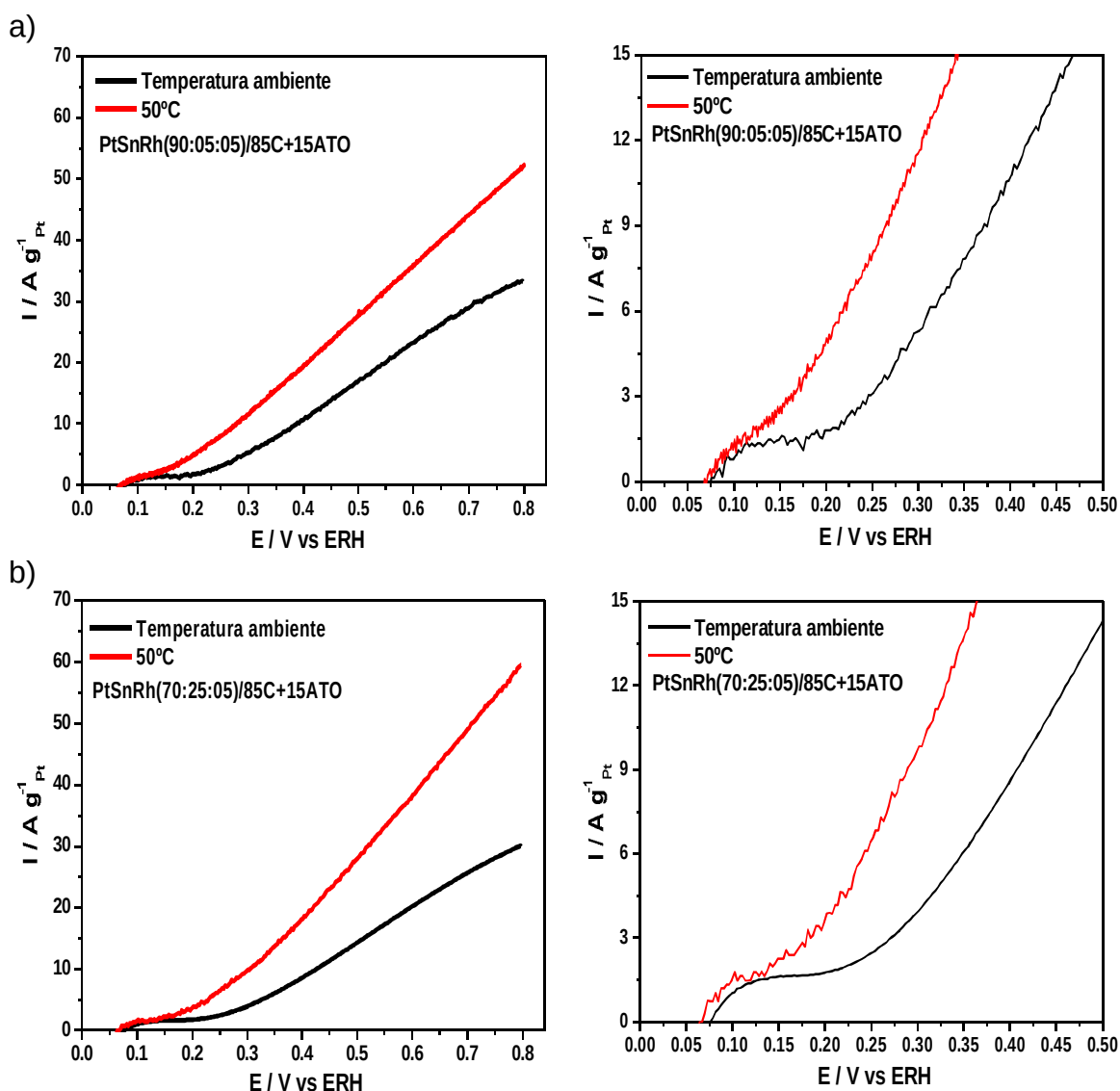


Figura 5.15. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente e 50°C, dos eletrocatalisadores: a) PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO; b) PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO.

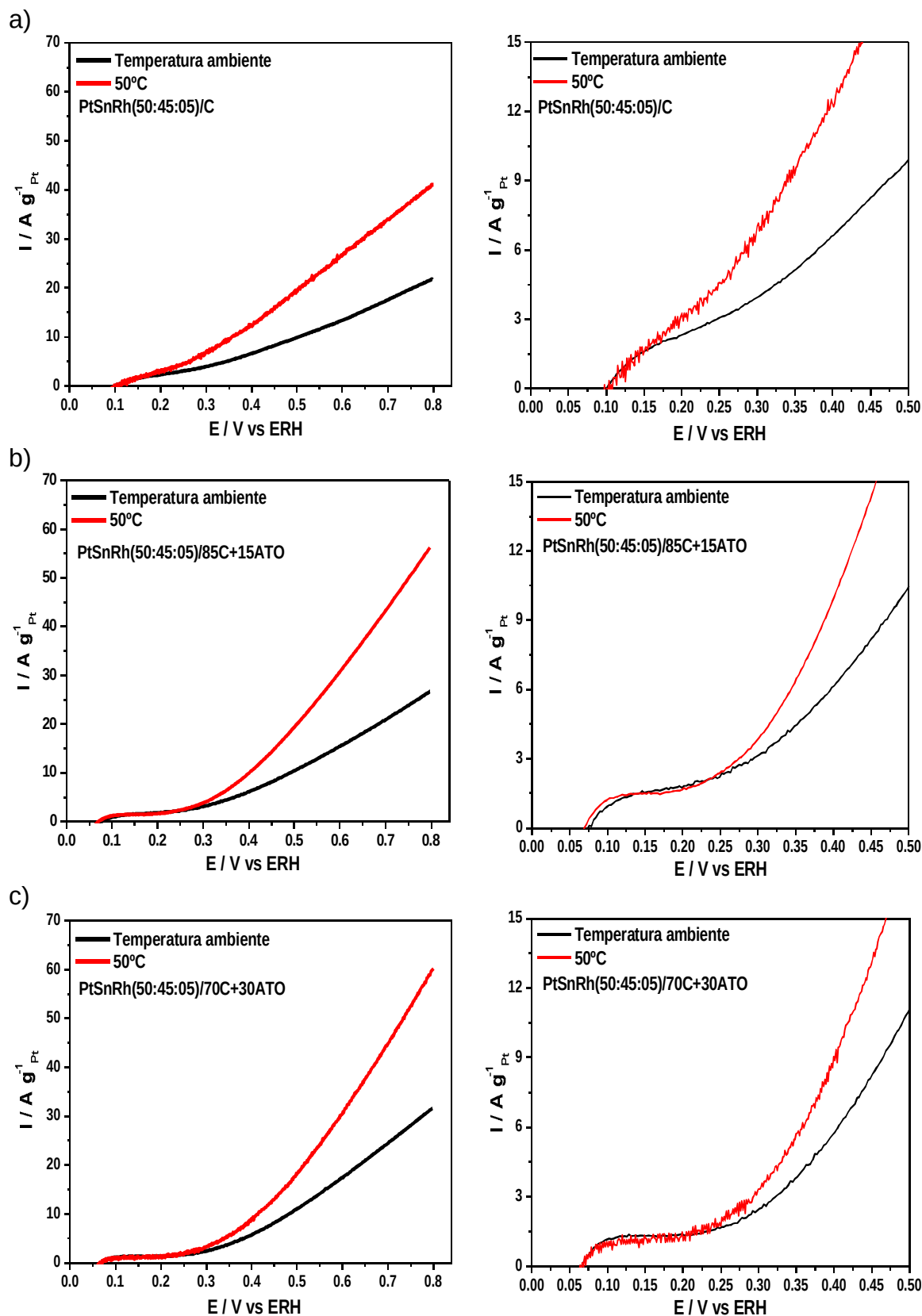


Figura 5.16. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e 50°C , dos eletrocatalisadores: a) PtSnRh(50:45:05)/C; b) PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO; c) PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO.

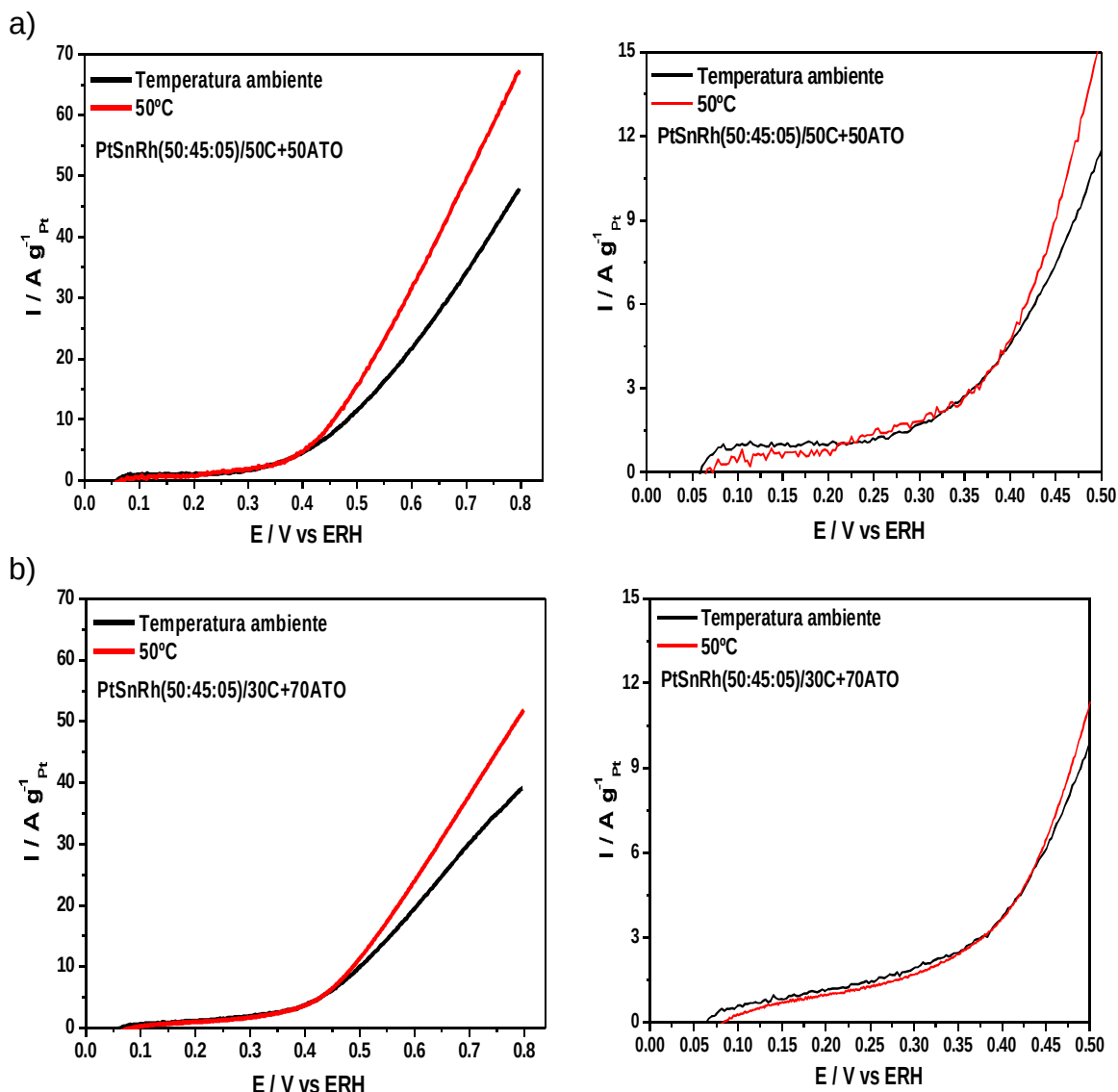


Figura 5.17. Varreduras lineares positivas, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente e 50°C , dos eletrocatalisadores: a) $\text{PtSnRh}(50:45:05)/50\text{C}+50\text{ATO}$; b) $\text{PtSnRh}(50:45:05)/70\text{C}+30\text{ATO}$.

Os voltamogramas em solução de etanol a temperatura ambiente e a 50°C foram comparados para se verificar a influência do aumento de temperatura na ROE.

Na TAB. 5.3 os valores de potencial referem-se, aproximadamente, ao ponto no qual os valores de corrente para os voltamogramas obtidos a temperatura de 50°C tornam-se maiores que os valores de corrente medidos a temperatura ambiente, na varredura anódica.

Tabela 5.3. Valores de potencial para o ponto no qual os valores de corrente para os voltamogramas obtidos a temperatura de 50°C tornam-se maiores que os valores de corrente obtidos a temperatura ambiente, na varredura anódica.

Eletrrocatalisador	Potencial (V)
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	0,12
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	0,13
PtSnRh(50:45:05)/C	0,17
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	0,24
PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO	0,25
PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO	0,40
PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO	0,44

Por meio da análise dos voltamogramas e da TAB. 5.3 verifica-se que:

- O eletrrocatalisador PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO obteve a maior variação de corrente no potencial de 0,5 V, em relação aos outros materiais, comparando-se os gráficos a temperatura ambiente e a 50°C.
- O aumento de platina nos eletrrocatalisadores diminuiu o potencial no qual o valor de corrente obtido em temperatura de 50°C torna-se maior que o valor de corrente obtido em temperatura ambiente; o aumento de ATO na composição do eletrrocatalisador provocou um efeito contrário.
- A adição de ATO aumentou o potencial no qual se inicia a oxidação do etanol, em temperatura ambiente e em 50°C.

Pode-se verificar que os gráficos obtidos nos experimentos, a temperatura ambiente e a 50°C, ficaram semelhantes em uma maior faixa de potencial, à medida que se aumentou a quantidade de ATO nos eletrrocatalisadores. Observa-se também que a cinética da ROE foi favorecida pelo aumento da temperatura em potenciais cada vez menores, à medida que se diminuiu a quantidade de ATO ou se aumentou a quantidade de platina nos eletrrocatalisadores. Considerando que o SnO₂ induz o efeito eletrônico [68-71], e que o efeito eletrônico pode diminuir a energia de quimissorção do etanol [73], a maior quantidade de ATO pode inibir a adsorção das moléculas de etanol, levando aos efeitos verificados, ou seja, como em maiores temperaturas as

moléculas de etanol estão em maior grau de agitação, são necessários maiores potenciais para que ocorra a adsorção. No entanto, ao contrário da adsorção que é favorecida em temperaturas menores, a probabilidade de ocorrer a dessorção aumenta com o acréscimo de temperatura [91]. Assim, em temperatura de 50°C a adsorção das moléculas de etanol ocorre em potenciais maiores e a oxidação do etanol em potenciais menores, em relação à temperatura ambiente.

Na FIG. 5.18 são mostrados os cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, para todos os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool. Essas cronoamperometrias foram realizadas em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente. Na TAB. 5.3 são mostrados os valores finais de corrente obtidos aos 30 minutos.

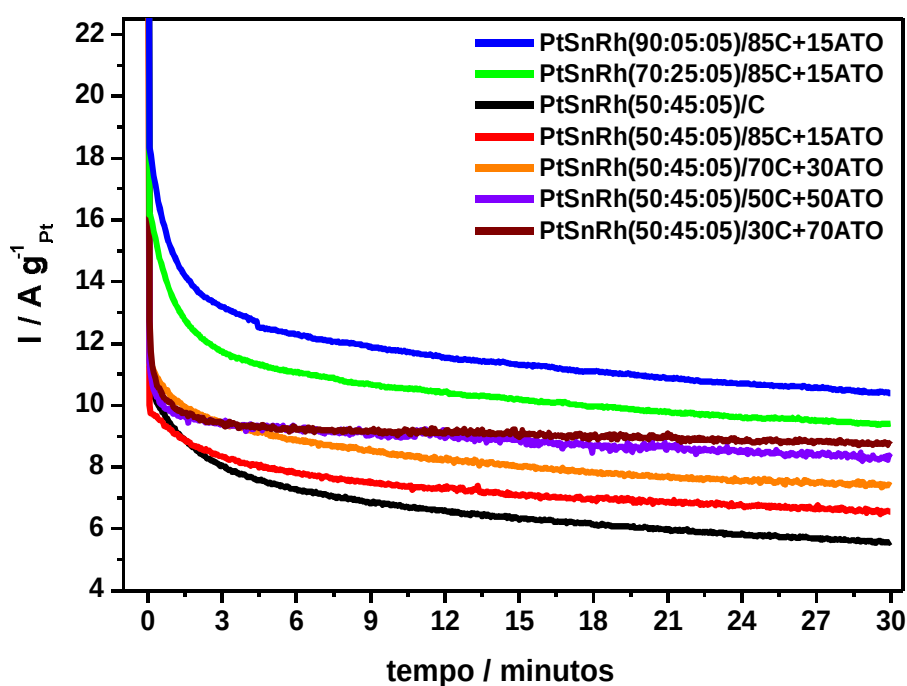


Figura 5.18. Cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente.

Por meio da FIG. 5.18 e TAB. 5.4 pode-se verificar, também, que os eletrocatalisadores com maior quantidade de platina, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, obtiveram o melhor desempenho para a

oxidação eletroquímica do etanol, confirmando os resultados obtidos nas voltametrias. Para todas as formulações que possuem ATO em sua composição, houve uma maior atividade em relação ao eletrocatalisador sem ATO. Pelos resultados obtidos observa-se que a presença do ATO tem um efeito benéfico para a reação de oxidação do etanol em temperatura ambiente, o que pode estar relacionado ao mecanismo bifuncional, onde a presença de ATO ou óxidos de estanho pode auxiliar na oxidação dos intermediários adsorvidos nos sítios de platina, possibilitando novas adsorções de moléculas de etanol nos sítios ativos.

Ao se analisar somente os eletrocatalisadores com proporções atômicas iguais (50:45:05), percebe-se que os valores finais de corrente aumentam à medida que se adiciona ATO ao suporte, entretanto foi possível observar por meio dos voltamogramas cíclicos que a área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores diminui com o aumento da quantidade de ATO nestas formulações.

Tabela 5.4. Valores de correntes obtidos por cronoamperometria aos 30 minutos, em potencial anódico de 500 mV, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente.

Eletrocatalisador	Corrente elétrica (A g ⁻¹ _{Pt})
PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO	8,7
PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO	8,3
PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO	7,4
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	6,6
PtSnRh(50:45:05)/C	5,6
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	9,4
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	10,4

Na FIG. 5.19 são apresentados os cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, para todos os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool. Essas cronoamperometrias foram realizadas em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em temperatura de 50°C.

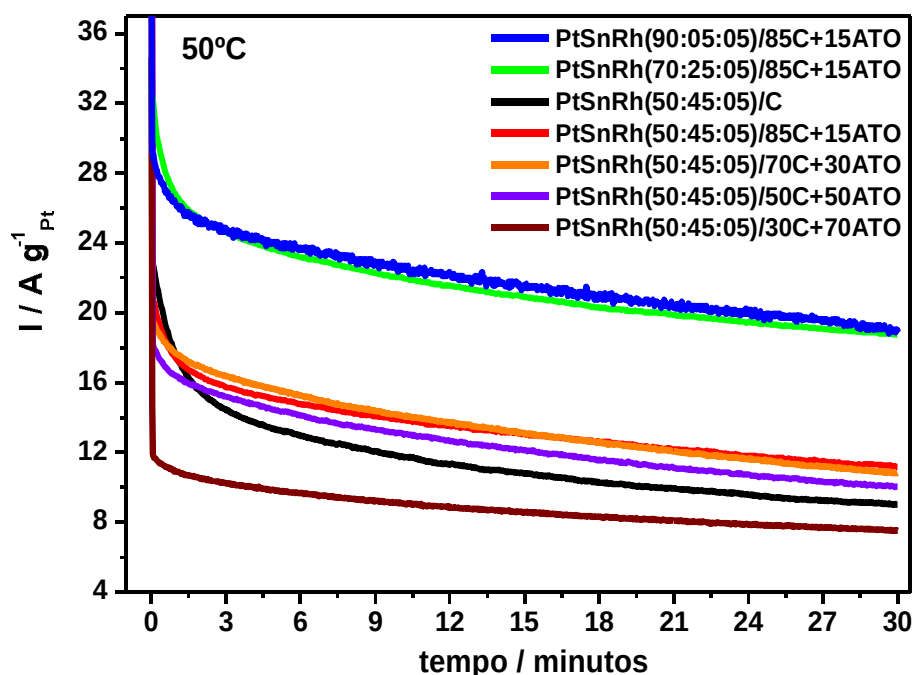


Figura 5.19. Cronoamperogramas, em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos, dos eletrocatalisadores PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO, PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO e PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a temperatura de 50°C.

Durante os primeiros minutos, para todos os eletrocatalisadores, existe uma redução acentuada de corrente, seguida por uma diminuição lenta da corrente durante o restante do tempo. Esse fato ocorre porque os sítios ativos estão inicialmente livres de moléculas de etanol adsorvidas e oxidadas. A taxa de adsorção de novas moléculas de etanol dependerá da disponibilidade de sítios catalíticos. Assim, a velocidade da reação aumentará de acordo com a capacidade dos materiais para oxidarem as espécies intermediárias responsáveis pelo envenenamento dos sítios catalíticos (CO, CH_x e CH₃CHO) [72].

Na TAB. 5.5 são mostrados os valores finais de corrente, obtidos aos 30 minutos, e a variação de corrente das cronoamperometrias a temperatura ambiente em relação às cronoamperometrias a temperatura de 50°C.

Tabela 5.5. Valores de correntes obtidos por cronoamperometria aos 30 minutos, em potencial anódico de 500 mV, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura de 50°C ; e variação percentual de corrente das cronoamperometrias a temperatura ambiente em relação às cronoamperometrias a temperatura de 50°C .

Eletrocatalisador	Corrente elétrica ($\text{A g}^{-1}_{\text{Pt}}$)	Variação de corrente (%)
PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO	7,5	-13,8
PtSnRh(50:45:05)/50C+50ATO	10,1	21,7
PtSnRh(50:45:05)/70C+30ATO	10,8	45,9
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	11,2	69,7
PtSnRh(50:45:05)/C	9,0	60,7
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	18,8	100,0
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	18,9	81,7

Por meio da FIG. 5.19 e da TAB. 5.5 pode-se verificar que os eletrocatalisadores com maior quantidade de platina, PtSnRh(70:25:05)/85C+15 ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO também obtiveram o melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do etanol.

Com relação aos eletrocatalisadores com proporção atômica igual (50:45:05), percebe-se que a adição de ATO no suporte aumenta os valores finais de corrente em relação ao eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05)/C, até a proporção de 50% de carbono e 50% de ATO. No entanto, o maior valor de corrente a 50°C , foi obtido com o eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO. Esses resultados estão em desacordo aos obtidos em temperatura ambiente, onde foi observado um comportamento oposto. Esse comportamento indicou que em temperatura ambiente é necessário um estudo com eletrocatalisadores que tenham uma maior quantidade de espécies oxigenadas em sua composição, ou seja, eletrocatalisadores com altos teores de ATO. Assim como na voltametria cíclica, em maiores valores de temperatura, um teor de ATO de 15 a 30% foi mais efetivo. Portanto, formulações com esses teores podem ser mais efetivas para o emprego de células a combustível.

Observa-se também que os valores de corrente obtidos a 50°C são maiores que os obtidos a temperatura ambiente, com exceção do

eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05)/30C+70ATO, indicando que no potencial estudado a cinética da reação de oxidação do etanol foi favorecida com o aumento da temperatura. Assim como se verificou nos voltamogramas, no potencial de 0,5 V, o eletrocatalisador PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO obteve a maior variação de corrente elétrica com o aumento de temperatura.

Os estudos eletroquímicos mostraram que os eletrocatalisadores PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO foram os mais efetivos para a oxidação eletroquímica do etanol. Portanto, essas formulações foram as escolhidas para os estudos em células a combustível, ou seja, estudos em condições reais de operação.

5.4. Medidas em célula a combustível unitária

Nas FIG. 5.20 e 5.21 são mostradas as curvas de polarização e densidade de potência, respectivamente, obtidas por meio de uma célula unitária a 100°C, com fluxo de 500 mL min⁻¹ de O₂ a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min⁻¹ de solução de etanol 2 mol L⁻¹, para os eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO.

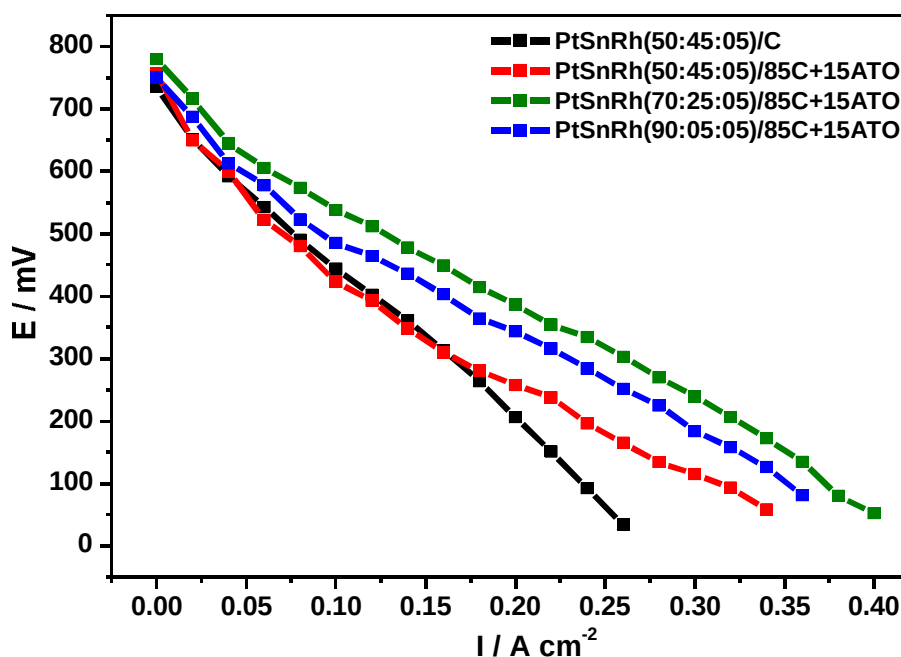


Figura 5.20. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária a 100°C, com fluxo de 500 mL min⁻¹ de O₂ a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min⁻¹ de solução de etanol 2 mol L⁻¹.

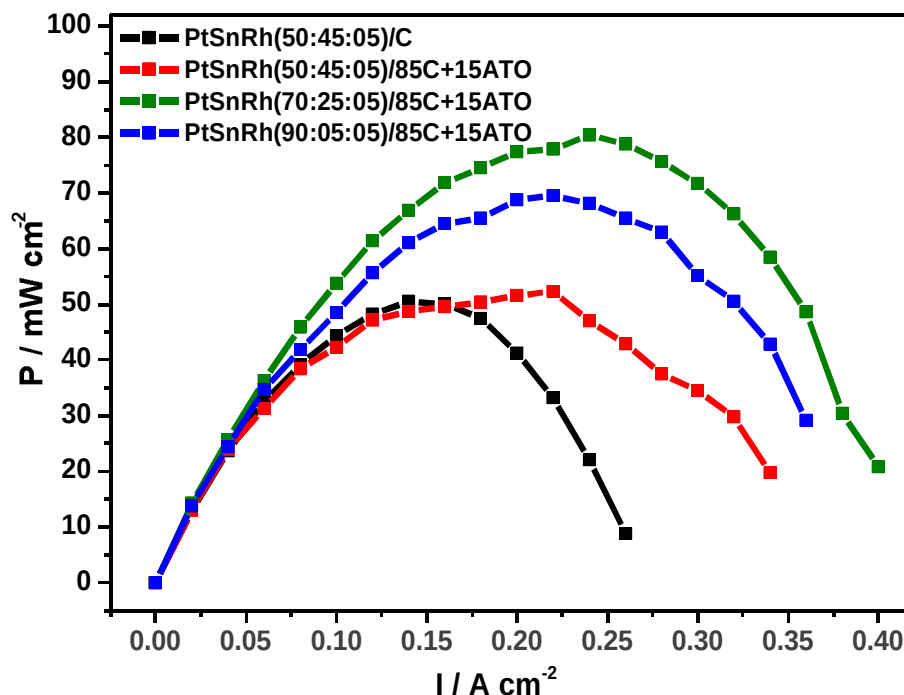


Figura 5.21. Gráficos de densidade de potência dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, para a oxidação eletroquímica do etanol em uma célula unitária a 100°C, com fluxo de 500 mL min⁻¹ de O₂ a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min⁻¹ de solução de etanol 2 mol L⁻¹.

Na TAB. 5.6 são mostrados os valores máximos de densidade de potência em função da densidade de corrente e do potencial.

Por meio das FIG. 5.20 e 5.21 e da TAB. 5.6 pode-se verificar que o eletrocatalisador PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO obteve o melhor desempenho, pois apresentou a maior densidade de potência máxima, 80,4 mW cm⁻² e a maior densidade de corrente 0,4 A cm⁻², além de ter o maior potencial em toda a faixa de corrente solicitada.

Tabela 5.6. Valores máximos de densidade de potência em função da densidade de corrente e do potencial, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em uma célula unitária a 100°C, com fluxo de 500 mL min⁻¹ de O₂ a pressão de 2 bar e fluxo de 2 mL min⁻¹ de solução de etanol 2 mol L⁻¹.

Eletrocatalisador	I/A cm ⁻²	E/mV	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
PtSnRh(50:45:05)/C	0,14	361	50,5
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	0,22	238	52,4
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	0,24	335	80,4
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	0,22	316	69,5

Os eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C e PtSnRh(50:45:05)/C+15ATO obtiveram densidades de potência máximas muito próximas. Entretanto, o eletrocatalisador com ATO no suporte atingiu um valor máximo de densidade de corrente 31% maior que o PtSnRh(50:45:05)/C, demonstrando o efeito benéfico da adição de ATO ao suporte de carbono.

Na TAB. 5.7 são apresentados, além dos valores de densidade de potência máxima, colocados na TAB. 5.6, os valores obtidos sob as mesmas condições de operação por Oliveira Neto [28] e Ayoub [83].

Tabela 5.7. Valores máximos de densidade de potência em função da densidade de corrente e do potencial, para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool, em uma célula unitária a 100°C, O₂ a pressão de 2 bar e solução de etanol 2 mol L⁻¹ [28¹, 83²].

Eletrocatalisador	Densidade de potência máxima (mW cm ⁻²)
Pt/C	12 ¹
Pt/85C+15ATO	38 ¹
PtSn(50:50)/C	36 ²
PtSn(50:50)/85C+15ATO	40 ²
PtSn(70:30)/85C+15ATO	44 ²
PtSn(90:10)/85C+15ATO	60 ²
PtSnRh(50:45:05)/C	50,5
PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	52,4
PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	80,4
PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO	69,5

Os valores de densidade de potência máxima, 80,4 mW cm⁻² e 69,5 mW cm⁻², obtidos neste trabalho mostram uma contribuição aos resultados da literatura, visto que, os trabalhos citados [28, 83] apresentaram valores de densidade de potência máxima entre 38 e 60 mW cm⁻² para eletrocatalisadores com 15% de ATO em seu suporte.

Na TAB. 5.8 são mostradas as variações percentuais de densidade de potência máxima entre alguns dos eletrocatalisadores colocados na TAB. 5.7.

Tabela 5.8. Variações percentuais de densidade de potência máxima entre eletrocatalisadores com composições diferentes [28¹, 83²].

Eletrocatalisadores	Variações de densidade de potência (%)
Pt/C ¹ para PtSn(50:50)/C ²	200,0
PtSn(50:50)/C ² para PtSnRh(50:45:05)/C	40,3
Pt/85C+15ATO ¹ para PtSn(50:50)/85C+15ATO ²	5,3
PtSn(50:50)/85C+15ATO ² para PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	30
Pt/C ¹ para Pt/85C+15ATO ¹	216,7
PtSn(50:50)/C ² para PtSn(50:50)/85C+15ATO ²	11,1
PtSnRh(50:45:05)/C para PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO	3,7
PtSn(90:10)/85C+15ATO ² para PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO	34

Mediante os resultados apresentados na TAB. 5.7, verifica-se que a adição do estanho aumentou em 200% o desempenho do eletrocatalisador Pt/C. Provavelmente esse aumento ocorreu devido a maior formação de ácido acético provocada pelo estanho por causa do mecanismo bifuncional [47]. No entanto, ao se adicionar ATO em Pt/C, obtendo Pt/85C+15ATO, o desempenho dessa configuração aumentou em 216,7%, ou seja, 16,7% maior que adicionar o estanho como um segundo metal em Pt/C. Portanto, os efeitos positivos do uso do ATO como suporte, menor resistência ôhmica em relação ao SnO₂ [70], camada eletrocatalítica mais fina no eletrodo, melhorando os efeitos difusionais, além de não recobrir os sítios de platina como na adição de Sn; superaram o efeito negativo da menor área superficial do ATO [70], na configuração proposta (85C+15ATO, com carga metálica de 20%).

Na TAB. 5.7 os menores aumentos percentuais foram para a adição de Sn ao eletrocatalisador Pt/85C+15ATO, e para a adição de ATO aos eletrocatalisadores PtSn(50:50)/C e PtSnRh(50:45:05)/C, 5,3%, 11,1% e 3,7%, respectivamente. Portanto, a adição de ATO em materiais com grande quantidade de estanho ou a adição de estanho em materiais com ATO, melhoram a atividade dos eletrocatalisadores de forma menos expressiva. Pode-se inferir que o estanho e o ATO atuam de forma semelhante, porém com algumas especificidades devido à maneira como estão dispostos nos materiais.

A adição de Rh aos eletrocatalisadores, PtSn(50:50)/C e PtSn(50:50)/85C+15ATO, melhorou o desempenho das células de forma expressiva, 40,3% e 30%, respectivamente, atestando o efeito benéfico da adição de Rh aos eletrocatalisadores binários PtSn. Nesse caso, o Rh deve atuar de maneira diferente dos outros constituintes dos eletrocatalisadores, pois houve um aumento significativo da atividade da célula com pouca quantidade desse material na composição do eletrocatalisador.

O eletrocatalisador PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO obteve um desempenho 34% maior que o desempenho do eletrocatalisador PtSn(90:10)/85C+15ATO, isso mostra que a atividade do eletrocatalisador é altamente dependente da sinergia entre seus constituintes, pois a inserção de uma pequena quantidade de ródio na composição do eletrocatalisador mudou a proporção atômica de platina no material que alcança o melhor desempenho.

A inserção de ATO na composição do suporte diminui a dependência da utilização do estanho como um segundo metal, porém, proporções atômicas deste metal entre 10% e 25% são necessárias para aumentar a atividade do eletrocatalisador.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos para uma configuração de eletrocatalisador ainda não proposta na literatura e de acordo com as técnicas empregadas pode-se inferir que o método de redução por álcool foi eficaz para a produção de eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO para a oxidação eletroquímica do etanol.

Por meio dos difratogramas verificou-se que os eletrocatalisadores PtSnRh/C-ATO possuem estrutura CFC para a Pt e ligas de Pt, além de vários picos associados ao SnO₂ e ao ATO usado como suporte. Os tamanhos médios dos cristalitos ficaram entre 2 e 4 nm.

Por meio das micrografias constatou-se que os tamanhos médios das nanopartículas, distribuídas sobre o suporte dos eletrocatalisadores PtSnRh(50:45:05)/C, PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO, PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, ficaram no intervalo de 2 a 3 nm. As nanopartículas foram bem distribuídas sobre o suporte em todas as composições.

Mediante os resultados observados nas voltametrias, levantou-se a possibilidade do ATO inibir a adsorção das moléculas de etanol em baixos potenciais, pois, entre outros efeitos, à medida que se aumentou a proporção do ATO no suporte do material, as correntes obtidas à temperatura de 50°C superaram as correntes obtidas à temperatura ambiente em potenciais cada vez maiores.

Nas cronoamperometrias a temperatura ambiente, notou-se que tanto a maior quantidade de ATO, no suporte dos eletrocatalisadores, quanto a maior proporção atômica de platina nos materiais, aumentaram a eficiência do eletrocatalisador para a oxidação eletroquímica do álcool.

Entretanto, nas cronoamperometrias a temperatura de 50°C, o eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05)/85C+15ATO foi o mais eficiente, considerando a proporção atômica (50:45:05), confirmando os resultados obtidos nas voltametrias a temperatura de 50°C. Nessa condição de temperatura, não houve

diferença significativa de desempenho entre os eletrocatalisadores PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO e PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, que foram os mais eficientes a temperatura ambiente e a 50°C.

Nos experimentos em célula unitária pôde-se verificar que o ATO aumentou o desempenho do eletrocatalisador PtSnRh(50:45:05) confirmando os resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria, obtidos no presente trabalho. Entretanto, com a inserção do ATO no suporte, as configurações com menor quantidade de estanho, PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO e PtSnRh(70:25:05)/85C+15ATO obtiveram o melhor desempenho, 69,5 mW cm⁻² e 80,4 mW cm⁻², respectivamente. Confirmando que a configuração (70:25:05) foi mais favorecida pelo aumento de temperatura que o eletrocatalisador PtSnRh(90:05:05)/85C+15ATO, ao se considerar também os resultados obtidos nos experimentos de voltametria e cronoamperometria a temperatura ambiente e a 50°C.

Portanto, os resultados obtidos na célula a combustível alimentada por etanol estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria, obtidos no presente trabalho, mais uma vez provando o efeito benéfico da adição de ATO ao suporte de carbono.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

7.1. Artigos em periódicos internacionais

- 1 CASTRO, J. C.; ANTONIASSI, R. M.; DIAS, R. R.; LINARDI, M.; Spinacé, E. V.; OLIVEIRA NETO, A. Preparation of PtSnRh/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell. **Ionics**, v. 18, p. 781-786, 2012.
- 2 CASTRO, J. C.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SOUZA, R. F. B. de; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A. Electro-oxidation of ethanol on PtSnRh/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts prepared by Borohydride Reduction. **Electrocatalysis**, 2013. No prelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ROHRICH, Sandra Simm. **DESCARBONIZAÇÃO DO REGIME ENERGÉTICO DOMINANTE: PERSPECTIVAS PARA A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO NO BRASIL**. 2008. Tese (Doutorado em Política Científica e Tecnológica) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 2 VICHÍ, Flávio Maron; MANSOR, Maria Teresa Castilho. ENERGIA, MEIO AMBIENTE E ECONOMIA: O BRASIL NO CONTEXTO MUNDIAL. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.
- 3 GONZALEZ, Ernesto R. ELETROCATÁLISE E POLUIÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 4 LINARDI, Marcelo. **INTRODUÇÃO À CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**. São Paulo: Artliber, 2010.
- 5 BABIR, Frano. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. San Diego, CA: Elsevir Academic Press, 2005.
- 6 ZHANG, JiuJun. **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications**. Vancouver, BC, 2008.
- 7 WANG, Yun; CHEN, Ken S.; MISHLER, Jeffrey; CHO, Sung Chan; ADROHER, Xavier Cordobes. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
- 8 GRIGORIEV, S. A.; LYUTIKOVA, E. K.; MARTEMIANOV, S.; FATEEV, V. N. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4438-4442, 2007.
- 9 TUSI, M. M.; AYOUB, J. M. S.; COSTA, T. C.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A. **PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSnSb/C PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.
- 10 SONG, Shuqin; ZHOU, Weijiang; LIANG, Zhenxing; CAI, Rui; SUN, Gongquan; XIN, Qin; STERGIOPOULOS, Vaios; TSIKARAS, Panagiotis. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, p. 65-72, 2005.

- 11 SPINACÉ, Estevam V.; OLIVEIRA NETO, Almir.; FRANCO, Egberto G.; LINARDI, Marcelo. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPOSTADAS EM CARBONO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL, COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 12 TUSI, Marcelo Marques; BRANDALISE, Michele; CORREA, Olandir Vercino; OLIVEIRA NETO, Almir; LINARDI, Marcelo; SPINACÉ, Estevam Vitorio. Preparation of PtRu/Carbon Hybrids by Hydrothermal Carbonization Process. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 171-175, 2007.
- 13 LEO, T. J.; RASO, M. A.; NAVARRO, E.; BLANCA, E. S.; VILLANUEVA, M.; MORENO, B. Response of a direct methanol fuel cell to fuel change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11642-11648, 2010.
- 14 DIAS, Ricardo Rodrigues. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 15 RAO, V.; CREMERS, C.; STIMMING, U.; CAO, Lei; SUN, Shiguo; YAN, Shiyu; SUN, Gongquan; XIN, Qin. Electro-oxidation of Ethanol at Gas Diffusion Electrodes A DEMS Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. B1138-B1147, 2007.
- 16 CHU, Young Hwan; SHUL, Yong Gun. Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11261-11270, 2010.
- 17 LEE, Eungje; MURTHY, Arun; MANTHIRAM, Arumugam. Comparison of the stabilities and activities of Pt–Ru/C and Pt₃–Sn/C electrocatalysts synthesized by the polyol method for methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 659, p. 168-175, 2011.
- 18 SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E.; MAYER, C. E. Supported Pt and Pt–Ru catalysts prepared by potentiostatic electrodeposition for methanol electrooxidation. **J. Appl. Electrochem**, v. 38, p. 483-490, 2008.
- 19 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- 20 OLIVEIRA NETO, Almir; DIAS, Ricardo R.; TUSI, Marcelo M.; LINARDI, Marcelo; SPINACÉ, Estevam V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 87–91, 2007.

- 21 LIU, Zhaolin; HONG, Liang; TAY, Siok Wei; Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO₂ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, p. 222–228, 2007.
- 22 LAMY, Claude; LIMA, Alexandre; LERHUN, Véronique; DELIME, Fabien; COUTANCEAU, Christophe; LÉGER, Jean-Michel. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- 23 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUNTECEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- 24 ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 50–58, 2005.
- 25 SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
- 26 KOWAL, A.; GOJKOVIĆ, S. Lj.; LEE, K-S.; OLSZEWSKI, P.; Sung, Y-E. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ and Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 724-727, 2009.
- 27 SPINACÉ, E. V.; DIAS, Ricardo Rodrigues; BRANDALISE, Michele; LINARDI, Marcelo; OLIVEIRA NETO, Almir. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Ionics**, v. 16, n. 1, p. 91-95, 2010.
- 28 OLIVEIRA NETO, A.; BRANDALISE, M.; DIAS, R. R.; AYOUB, J. M. S.; SILVA, A. C.; PENTEADO, J. C. The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅.SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9177-9181, 2010.
- 29 EG&G TECHNICAL SERVICES. **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown, W. V: U.S. Department of Energy, 2004.
- 30 PEIGHAMBARDoust, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349-9384, 2010.
- 31 KUMAR, N. Prema; KUMARI, K. Nirmala; ROSALINA, K. M. Modeling Design of Solid Oxide Fuel Cell Power System for Distributed Generation Applications. **International Journal of Advanced Research in Computer Engineering & Technology**, v. 1, p. 46-51, 2012.

- 32 GEBEL, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. **Polymer**, v. 41, p. 5829-5838, 2000.
- 33 FUNGARO, Denise Alves; BRETT, Christopher M. A. ELETRODOS MODIFICADOS COM POLÍMEROS PERFLUORADOS E SULFONADOS: APLICAÇÕES EM ANÁLISES AMBIENTAIS. **Química Nova**, v. 23, p. 805-811, 2000.
- 34 ELFRING, Gwynn J.; STRUCHTRUP, Henning. Thermodynamic considerations on the stability of water in Nafion. **Journal of Membrane Science**, v. 297, p. 190-198, 2007.
- 35 FERNANDES, Valéria Cristina; CUNHA, Edgar Ferrari da; BONIFÁCIO, Rafael Nogueira; DRESCH, Mauro André; DOUBEK, Gustavo; SANTIAGO, Elisabete Inácio; LINARDI, Marcelo. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 775-779, 2012.
- 36 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Physics Laboratory Major Research Facilities. **Neutron Imaging Facility**. Disponível em <<http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>> Acesso em 09 fev. 2013.
- 37 TICIANELI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.
- 38 OLIVEIRA NETO, 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, n. 1, p. 81-88, 2006.
- 39 KOH, Shirlaine; LEISCH, Jennifer; TONEY, Michael F.; STRASSER, Peter. Structure-Activity-Stability Relationships of Pt-Co Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers. **J. Phys. Chem. C.**, v. 111, p. 3744-3752, 2007.
- 40 FRIEDL, Jochen; STIMMING, Ulrich. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**, 2013. No prelo.
- 41 GOMES, Janaina Fernandes. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 42 SONG, Shuquin; TSIKARAS, Panagiotis. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 187-193, 2006.
- 43 KIM, In; HAN, Oc Hee; CHAE, Seen Ae; PAIK, Younkee; KWON, Sung-Hyea; LEE, Kug-Seung; SUNG, Yung-Eun; KIM, Hasuck. Catalytic Reactions in Direct Ethanol Fuel Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 2270-2274, 2011.

- 44 GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; ROJAS, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; BARATON, S.; LÉGER, J. M. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: Effect of surface composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 520-528, 2011.
- 45 HAN, Hee Oc. Direct Alcohol Fuel Cells Investigated by NMR Spectroscopy at the Korea Basic Science Institute. In: International Symposium on Analytical Science and Technology, 15-17 nov., 2011, Daejeon, Coréia do Sul. **Proceedings...** Daejeon: Journal of Analytical Science & Technology, 2011. p. A168-A172.
- 46 SUMODJO, Paulo Teng-An. **OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO ETANOL SOBRE ELETRODO DE PLATINA PLATINIZADA**. 1985. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 47 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Eletrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, 2006.
- 48 FUJIWARA, N; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, p. 120-125, 1999.
- 49 IWASITA, Teresa; PASTOR, Elena. A DEMS AND FT SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF ADSORBED ETHANOL ON POLYCRYSTALLINE PLATINUM. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.
- 50 CHANG, Si-Chung; LEUNG, Lam-Wing H.; WEAVER, Michael J. Metal Crystallinity Effects in Electrocatalysis As Probed by Real-Time FTIR Spectroscopy: Electrooxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Ordered Low-Index Platinum Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 15, p. 6013-6021, 1990.
- 51 BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.
- 52 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields. . **J. Phys. Chem. C.**, v. 108, p. 19413-19424, 2004.
- 53 SUN, S.; HEINEN, M; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of acetaldehyde on a carbon supported Pt catalyst at elevated temperature/pressure: An on-line differential electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Power Sources**, v. 204, p. 1-13, 2012.
- 54 DU, Wenxin; WANG, Qi; SAXNER, David; DESKINS, N. Aaron; SU, Dong; KRZANOWSKI, James E.; FRENKEL, Anatoly I.; TENG, Xiaowei. Highly Active Iridium/Iridium-Tin/Tin Oxide Heterogeneous Nanoparticles as Alternative Electrocatalysts for the Ethanol Oxidation Reaction. **Journal of The American Chemical Society**, v. 133, p. 15172-15183, 2011.

- 55 LAI, Stanley C. S.; KLEIJIN, Steven E. F.; ÖZTÜRK, Fatma T. Z.; VELLINGA, Vivienne C. van Rees; KONING, Jesper; RODRIGUES, Paramaconi; KOPER, Marc T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, p. 92-104, 2010.
- 56 VIGIER, Fabrice; ROUSSEAU, Séverine; COUTANCEAU, Christophe; LEGER, Jean-Michel; LAMY, Claude. Electrocatalysis for direct alcohol fuel cell. **Springer Science+Business Media**, v. 40, p. 111-121, 2006.
- 57 KUTZ, Robert B.; BRAUNSCHWEIG, Björn; MUKHERJEE, Prabuddha; BEHRENS, Rachel L.; DLOTT, Dana D.; WIECKOWSKI, Andrzej. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, v. 278, p. 181-188, 2011.
- 58 TICIANELLI, Edson A.; CAMARA, Giuseppe A.; SANTOS, Luís G. R. A. ELETROCATÁLISE DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE HIDROGÊNIO E DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2012.
- 59 SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003.
- 60 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.
- 61 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, p. 28-38, 2011.
- 62 WENDT, Hartmut; SPINACÉ, Estevam V.; OLIVEIRA NETO, Almir; LINARDI, Marcelo. ELECTROCATALYSIS AND ELECTROCATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS FUNDAMENTALS, STATE OF THE ART, RESEARCH AND DEVELOPMENT. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.
- 63 BRANDALISE, Michele. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C, para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 64 TRIPKOVIC´, A. V.; POPOVIC´, K. Dj.; LOVIC´, J. D.; JOVANOVIC´, V. M.; STEVANOVIC´, S. I.; TRIPKOVIC´, D. V.; KOWAL, A. Promotional effect of Sn_{ad} on the ethanol oxidation at Pt₃Sn/C catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1030-1033, 2009.

- 65 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, p. 264-270, 2008.
- 66 AYOUB, J. M. S.; A. GERALDES, N.; TUSI, M. M.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO; A. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). **Ionics**, v. 17, p. 559-564, 2011.
- 67 RIBEIRO, Nielson F. P.; SOUZA, Mariana M. V. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, n. 130, 2011.
- 68 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 746-763, 2009.
- 69 ANTOLINI, Ermete. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 1-24, 2009.
- 70 LEE, Kug-Seung; PARK, In-Su; CHO, Yong-Hun; JUNG, Dae-Sik; JUNG, Namgee; PARK, Hee-Young; SUNG, Yung-Eun. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 258, p. 143–152, 2008.
- 71 SOUZA, Nyccolas Emanuel de. **CATALISADORES Pt E PtSn MODIFICADOS COM SnO₂ PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- 72 FREITAS, Kênia da Silva. **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 em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 73 ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 3803-3810, 2011.
- 74 ARAUJO, Luana Santos. **Fabricação e Caracterização de Dispositivos Baseados em Nanofitas de Óxido de Estanho (SnO₂)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 75 DELATORRE, Rafael Gallina. **Transistor de Base Metálica tipo “p” Eletrodepositado**. 2007. Tese (Doutorado em Física – Física da Matéria Condensada) – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 76 ESCARD, J.; LECLÈRE, C.; CONTOUR, J. P. The State of Supported Iridium in a Hydrazine Decomposition Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 29, p. 31-39, 1973.

- 77 CARVALHO, Lauro Chieza de. **Estudo das Estruturas Fe:GaAs e Fe:Cs:GaAs por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 78 HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, F.; TARANCÓN, A.; CASALS, O.; RODRÍGUEZ, J.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BARTH, S.; MATHUR, S.; CHOI, T. Y.; POULIKAKOS, D.; CALLEGARI, V.; NELLEN, P. M. Fabrication and electrical characterization of circuits based on individual tin oxide nanowires. **Nanotechnology**, v. 17, p. 5577-5583, 2006.
- 79 OKANISHI, Takeoh; MATSUI, Toshiaki; TAKEGUCHI, Tatsuya; KIKUCHI, Ryuji; EGUCHI, Koichi. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 298, p. 181-187, 2006.
- 80 JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 337-389, 2007.
- 81 SAADEDDIN, I.; PECQUENARD, B.; MANAUD, J. P.; DECOURT, R.; LABRUGÈRE, C.; BUFFETEAU, T.; CAMPET, G. Synthesis and characterization of single- and co-doped SnO₂ thin films for optoelectronic applications. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5240-5249, 2007.
- 82 PANTEA, Dana; DARMSTADT, Hans; KALIAGUINE, Serge; ROY, Christian. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, p. 181-193, 2003.
- 83 AYOUB, J. M. S.; SOUZA, R. F. B. de; SILVA, J. C. M.; PIASENTIN, R. M.; SPINACÉ, E. V.; SANTOS, M. C.; OLIVEIRA NETO; A. Ethanol Electro-Oxidation on PtSn/C-ATO Electrocatalysts. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 11351-11362, 2012.
- 84 LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, D.; SU, D.; KORACH, E.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4331-4338, 2010.
- 85 SANTORO, Thais Aranha de Barros. **Preparação e Caracterização de Eletrocatalisadores Pt-Terras Raras/C Para Células a Combustível de Tipo PEMFC**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 86 NANDENHA, Júlio. **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS DE ELETROCATALISADORES NANO-DISPERSOS 20%Pt-(2%Pt-Ce_{0,9}W_{0,1}O₂)/C TOLERANTES AO MONÓXIDO DE CARBONO (CO) PARA ÂNODOS DE PEMFC**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

- 87 SALGADO, José Ricardo Cezar. **DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE Pt-Co/C PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 88 RIBEIRO, Vilmaria A.; OLIVEIRA NETO, Almir; LINARDI, Marcelo; SPINACÉ, Estevam V. **PREPARAÇÃO DO ELETROCATALISADOR PtSn/C POR REDUÇÃO SUCESSIVA PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL**. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Bento Gonçalves, 2011.
- 89 BRANDALISE, M.; FARIAS, L. A.; TUSI, M. M.; CORREA, O. V.; CRISAFULLI, R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PtRu/C E PtRuBi/C PELO MÉTODO DA REDUÇÃO VIA BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**. XVI Congresso Argentino de Catalysis, Buenos Aires, 2009.
- 90 RODRIGUES, Rita Maria de Sousa. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSn/C-TERRAS RARAS E PtRu/C-TERRAS RARAS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 91 BARRETO, Ana Marta Fortunato. **Implementação da Técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando Espectroscopia de Massa Quadrupolo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.