



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo da Oxidação Eletroquímica do Etanol em
Meio Ácido Utilizando os Eletrocatalisadores
PtSnAuRh/C e PtRuAuRh/C**

Rita Maria Dutra

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

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2016



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

**Estudo da Oxidação Eletroquímica do Etanol em
Meio Ácido Utilizando os Eletrocatalisadores
PtSnAuRh/C e PtRuAuRh/C**

Rita Maria Dutra

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

Orientador:

Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

Versão Original
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

“ A felicidade não se resume na ausência de problemas,
mas sim na sua capacidade de lidar com eles.”

Albert Einstein

Dedico este trabalho à todas mulheres, que como eu não desistiram da maternidade, de um casamento, de ter uma família para poder conquistar um objetivo ou alcançar seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela vida, saúde, fé, perseverança e por todas as conquistas e oportunidades.

Ao meu orientador Dr. Almir Oliveira Neto que tanto me ajudou com seus conselhos, palavras de fé, paciência, amizade de quase 10 anos e inestimável ajuda para concretização deste trabalho.

Às minhas filhas Mariana e Helena, minhas parceiras e apoiadoras dos meus objetivos.

Ao meu marido Elias, que muitas vezes precisou fazer o papel de mãe nas minhas ausências.

Aos meus pais que me ensinaram que me incentivaram. A minha mãe Dete que mesmo sem condições financeiras, trabalhou em cima de uma máquina de dia e de noite para me manter na faculdade.

Aos meus irmãos, Cláudia, Reinaldo, Franciely, meus cunhados Fabio e Gleidi pela amizade, apoio e torcida durante essa fase da minha vida.

As minhas amigas de infância Rosana, Andreia, Angêla e Tati, que mesmo não tão presentes, estão torcendo e me dando força para seguir em frente.

Aos meus amigos de laboratório do CCCH, que contribuíram para as discussões, risadas, distrações, companheirismo na hora de desligar equipamentos nos testes longos ou ceder dia ou horários para testes.

Aos demais professores, técnicos e funcionários do Centro de Célula a Combustível que contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada!!!

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL EM MEIO ÁCIDO
UTILIZANDO OS ELETROCATALISADORES
PtSnAuRh/C e PtRuAuRh/C**

Rita Maria Dutra

RESUMO

Os electrocatalisadores quartenários PtSnAuRh/C e PtRuAuRh/C foram preparados nas proporções 50:40:5:5, 60:30:5:5, 70:20:5:5, 80:10:5:5, 90:4:3:3 e para as composições terciárias PtSnAu/C, PtSnRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C preparados na proporção atômica 50:45:5 com (20% em massa) pelo método da redução por álcool utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, como fonte de metais e carbono Vulcan XC72 como suporte e, por último, etileno glicol como agente redutor. Os electrocatalisadores obtidos foram caracterizados fisicamente por difração de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises por EDX mostraram que as razões atômicas dos diferentes electrocatalisadores, preparados pelo método da redução por álcool, foram similares às composições nominais de partida indicando que esta metodologia é eficiente para a preparação destes electrocatalisadores. Em todos os difratogramas para os electrocatalisadores preparados observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado ao suporte de carbono e quatro outros picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que por sua vez são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina. Os resultados de difração de raios X apresentaram tamanhos médios de cristalitos entre 2,0 e 5,2 nm para PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C e 2,0 a 2,6 nm para PtRuAuRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C. Os estudos para a oxidação electroquímica do etanol em meio ácido foram realizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria em uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. As curvas de polarização obtidas na célula a combustível unitária, alimentada diretamente por etanol, estão de acordo com os resultados de voltametria e cronoamperometria constatando o efeito benéfico da adição do ouro e ródio na composição dos electrocatalisadores.

**STUDY ON ETHANOL ELECTROCHEMIL OXIDATION IN ACID
USING THE ELECTROCATALYSTS**

PtSnAuRh/C and PtRuAuRh/C

Rita Maria Dutra

Abstract

The electrocatalysts quaternary PtSnAuRh/C and PtRuAuRh/C were prepared in the proportions 50:40:5:5, 60:30:5:5, 70:20:5:5, 80:10:5:5, 90:4:3:3 and for compositions PtSnAu/C, PtSnRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C prepared in atomic ratio 50: 45: 5 with (20 mass%) by the method of alcohol reduction using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as a source of carbon and Vulcan XC72 as support and, lastly, ethylene glycol as a reducing agent. The obtained electrocatalysts were physically characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX) and transmission electron microscopy (TEM). The EDX analyzes showed that the atomic ratios of the various electrocatalysts prepared by the method of alcohol reduction were similar to the nominal compositions of departure indicating that this method is efficient for preparing these electrocatalysts. In all diffraction patterns for the prepared electrocatalysts observed a broad peak at about $2\theta = 25$, which is associated with the carbon and four other diffraction peaks support at about $2\theta = 40, 47, 67$ and 82 , which in turn they are associated with the planes (111), (200), (220) and (311) respectively of the face-centered cubic structure (FCC) of platinum. The results of X-ray diffraction showed average crystallite size between 2.0 and 5.2 nm for PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C and 2.0 to 2.6 nm for PtRuAuRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C. The studies for the electrochemical oxidation of ethanol in acidic medium were performed using cyclic voltammetry and chronoamperometry in a 0.5 mol L^{-1} solution $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The polarization curves obtained on the unit fuel cell, fed directly with ethanol, are in agreement with the results of voltammetry and chronoamperometry stating the beneficial effect of adding gold and rhodium in the composition of the electrocatalysts.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.1 Célula a combustível.....	5
2.1.2 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (SOFC – <i>Solid Oxide Fuel Cells</i>).....	8
2.1.3 Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – <i>Molten Carbonate Fuel Cells</i>).....	9
2.1.4 Células a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – <i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>).....	9
2.1.5 Células a Combustível Alcalinas (AFC – <i>Alcaline Fuel Cells</i>).....	10
2.1.6 Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC – <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>).....	10
2.1.7 Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC – <i>Direct Alcohol Fuel Cells</i>).....	15
2.1.8 Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC – <i>Direct Methanol Fuel Cells</i>).....	16
2.1.9 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC – <i>Direct Ethanol Fuel Cells</i>).....	18
2.2 Eletrocatalisadores.....	20
2.3 Mecanismo Bifuncional e Efeito Eletrônico.....	23
2.4 Método de Preparação do Eletrocatalisadores.....	22
3. OBJETIVOS.....	24
4. EXPERIMENTAL.....	25
4.1 Síntese dos eletrocatalisadores.....	26
4.2 Caracterização dos Eletrocatalisadores.....	28
4.2.1 Caracterização Físico-Química.....	28
4.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	28
4.2.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	29
4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
4.2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier <i>in situ</i> (FTIR).....	32
4.2.2 Caracterização Eletroquímica.....	33
4.2.2.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho (Eletrodo de Camada Fina Porosa).....	35
4.2.3 Testes em Célula a Combustível.....	36
4.2.3.1 Tratamento da Membrana Nafion®.....	38

4.2.3.2 Preparação dos Eletrodos.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Eletrocatalisadores PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool para a oxidação eletroquímica do etanol.....	41
5.1.1 Caracterização Físico-Química.....	41
5.1.2 Caracterização Eletroquímica.....	46
5.1.3 Testes em Célula a Combustível Unitária a Etanol Direto.....	52
5.1.4 Medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) “ <i>In Situ</i> ”	55
5.2 Eletrocatalisadores PtRuAuRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C preparados pelo método da redução por álcool para a oxidação do etanol.....	60
5.2.1 Caracterização Físico-Química.....	60
5.2.2 Caracterização Eletroquímica.....	65
5.2.3 Testes em Célula a Combustível Unitária a Etanol Direto.....	70
5.2.4 Medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) “ <i>In Situ</i> ”	72
6. CONCLUSÕES.....	78
7. TRABALHOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação de uma célula a combustível.....	5
FIGURA 2. Esquema de funcionamento das células a combustível adaptado	7
FIGURA 3. Representação esquemática de uma célula a combustível.....	10
FIGURA 4. Conjunto Eletrodo-Membrana (MEA).....	11
FIGURA 5. Estrutura química do Nafion [®]	12
FIGURA 6. Representação esquemática da nanoestrutura do Nafion [®]	12
FIGURA 7. Gráfico da Curva de Polarização.....	13
FIGURA 8. Representação esquemática da eletro-oxidação do etanol.....	18
FIGURA 9. Curva de Vulcano.....	21
FIGURA 10. Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por álcool.....	26
FIGURA 11. Célula espectroeletróquímica para experimentos de ATR-FTIR.....	32
FIGURA 12. Célula Eletroquímica composta de três eletrodos, eletrodo de referência reversível de hidrogênio, contra eletrodo de platina e o eletrodo de camada fina porosa (trabalho).....	34
FIGURA 13. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.....	35
FIGURA 14. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível.....	37

FIGURA 15. Desenho esquemático em vista explodida dos componentes da célula a combustível tipo PEMFC.....	39
FIGURA 16. Difratoformas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C preparados pelo método da redução por álcool.....	40
FIGURA 17. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAu/C, PtSnRh/C (50:45:5).....	42
FIGURA 18. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAuRh/C (50:40:5:5), PtSnAuRh/C (60:30:5:5) e PtSnAuRh/C (70:20:5:5).....	43
FIGURA 19. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAuRh/C (80:10:5:5) e PtSnAuRh/C (90:4:3:3).....	44
FIGURA 20. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.....	45
FIGURA 21. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).....	47
FIGURA 22. Curvas cronoamperiométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial anódico de 500 mV, durante 30 minutos.....	48
FIGURA 23. Valores de correntes para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5) em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial anódico de 500 mV após 1800 s.....	49
FIGURA 24. Desempenho de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC) de 5 cm^2 , usando eletrocatalisadores anódicos PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5)	

preparados pelo método de redução por álcool (utilizando carga de 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no cátodo), membrana Nafion 117, para a eletroxidação do etanol 2,0 mol L⁻¹ em uma célula unitária (temperatura = 100°C) com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.....51

FIGURA 26. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5) e PtSnAuRh/C (60:30:5:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.....53

FIGURA 27. Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹54

FIGURA 28. Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO₂ em função do potencial para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).....56

FIGURA 29. Difratomogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C preparados pelo método da redução por álcool.....58

FIGURA 30. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAuRh/C (50:40:5:5), PtRuAuRh/C (60:30:5:5) e PtRuAuRh/C (70:20:5:5).....60

FIGURA 31. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAuRh/C (80:10:5:5) e PtRuAuRh/C (90:4:3:3).....61

FIGURA 31. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5).....62

FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5) em

solução de 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ e na ausência de etanol.....63

FIGURA 33. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol 1,0 mol L⁻¹ na presença de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5).....64

FIGURA 34. Curvas cronoamperiométricas em 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução+ 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV, durante 30 minutos.....65

FIGURA 35. Valores de correntes para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5) em 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV após 1800 s.....66

FIGURA 36. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5), para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.....68

FIGURA 37: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (a) (50:40:5:5), (b) (60:30:5:5), (c) (70:20:5:5), (d) 80:10:5:5, coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹70

FIGURA 38: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (e) (90:4:3:3), (f) PtRuAu/C (50:45:5), (g) PtRuRh/C (50:45:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹71

FIGURA39: intensidade integrada das bandas de ácido acético, acetaldeído e CO₂ em função do potencial para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5).....73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.....41

TABELA 2. Resultados principais obtidos usando célula a combustível para eletroxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).....52

TABELA 3. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.....59

Tabela 4. Resultados principais obtidos usando célula a combustível para eletroxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C.....68

LISTA DE ABREVIACOES

AFC – Alkaline fuel cells

DAFC – Direct alcohol fuel cells

DEFC – Direct ethanol fuel cells

DMFC – Direct methanol fuel cells

ERH – Eletrodo de referência de hidrogênio

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GDL – Gas diffusion layer

MCFC – Molten carbonate fuel cells

MEA – Membrane Electrodes Assembly

PAFC – Phosphoric acid fuel cells

PEMFC – Proton exchange fuel cells

SOFC – Solid oxide fuel cells

TEM – Transmission electron microscopy

VC – Voltametria cíclica

XRD – X ray diffraction

1. INTRODUÇÃO

O progresso da humanidade está intrinsecamente ligado com a capacidade de manipulação de recursos energéticos. Desta forma, para manter este avanço é necessário suprir a crescente demanda energética, produzida em sua grande parte por fontes não renováveis e que causam grande impacto ambiental [1-2]. Uma alternativa promissora para geração de energia é a célula a combustível, que são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química das ligações de uma variedade de combustíveis diretamente em energia elétrica [3-5].

Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e assim como em fontes estacionárias é a do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), por utilizarem combustíveis líquidos, tais como metanol e etanol, são convenientes para aplicação em dispositivos eletrônicos portáteis [3].

As PEMFC caracterizam-se por utilizarem uma membrana trocadora de prótons como eletrólito, que consiste de um ânodo, onde o combustível (hidrogênio) é oxidado; e de um cátodo, onde o oxigênio é reduzido por um processo eletroquímico. Ambas as reações, anódica e catódica, ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Nas superfícies dos eletrodos ocorrem as reações eletrocatalíticas da célula, sendo que os materiais que compõem os eletrocatalisadores são empregados em função do tipo de combustível, podendo ser baseados em nanoestrutura de metais nobres, geralmente platina (Pt), e suas ligas ou co-catalisadores formados por fases segregadas de platina e metais oxofílicos (afinidade ao oxigênio) tais como Sn, Ru entre outros [4].

O hidrogênio (H_2) é o combustível ideal, pois apresenta as maiores densidades de corrente, onde a sua obtenção é feita a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. O hidrogênio obtido pela eletrólise da água possui alta pureza, entretanto apresenta um custo relativamente maior do hidrogênio obtido pela reforma gasosa. Por outro lado, o hidrogênio obtido pela reforma gasosa apresenta um teor considerável de impurezas, contendo, aproximadamente, 6% de monóxido de carbono (CO) [7-8]. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso atualmente [1, 6-7].

Assim, nos últimos anos, as células a combustível do tipo PEM que utilizam um álcool diretamente como combustível (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vêm

despertando interesse crescente, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [8-9].

Nesse sentido a célula a combustível de oxidação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) foi uma das mais estudadas na década de 90, pois utiliza o álcool mais simples em termos de estrutura molecular, além do mecanismo de oxidação só resultar em intermediários como o formaldeído e o ácido fórmico, ambos os produtos facilmente oxidáveis a CO_{ads} , que é característico da oxidação de todos os compostos orgânicos, no final resultando em potenciais operacionais menores aos esperados [10]. O eletrocatalisador de PtRu/C, têm sido descrito como o mais ativo eletrocatalisador binário para esta reação [9,11].

Dentro dessa perspectiva, os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente com etanol são de extrema importância para o Brasil, uma vez que esse combustível é produzido em larga escala industrial no país, além de haver uma ampla infraestrutura para distribuição e comercialização. Ademais, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis, além de ser menos tóxico que o metanol [12-13,18-20].

Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 é mais complexa que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a possibilidade de formação de compostos intermediários fortemente adsorvidos, os quais podem bloquear os sítios ativos do eletrocatalisador, perdendo atividade, diminuindo corrente, além de perder estabilidade por longos períodos de operação [12].

A eficiência na quebra da ligação C-C na oxidação eletroquímica de etanol é a chave para tornar o etanol um combustível viável para ser aplicado diretamente em células a combustível. Até o presente momento esta eficiência é considerada relativamente baixa, por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”) e espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS, “*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*”) tem sido observado que os principais produtos intermediários da reação são acetaldeído e ácido acético [13-14]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 ou ocorra um aumento na cinética de reação.

Nos últimos anos, conforme foi verificado na literatura [10-19], a adição de RuO_2 , SnO_2 e CeO_2 à platina tem favorecido a oxidação eletroquímica do metanol e etanol em relação ao eletrocatalisador de platina pura. Neste contexto, os

eletrocatalisadores PtSn/C têm se mostrado mais ativos que eletrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação do etanol, sendo o acetaldeído e o ácido acético os principais produtos formados. Entretanto, os resultados presentes na literatura são de difíceis comparações, além de serem controversos, pois estes levam em consideração o emprego de diferentes metodologias de preparação de eletrocatalisadores, resultando em materiais com características diferentes [12-13].

Spinace *et al* [20] demonstraram que a adição de Rh aos eletrocatalisadores de PtSn/C tem melhorado o desempenho da célula a combustível para a oxidação eletroquímica do etanol (DEFC). No entanto, observou-se que o ácido acético foi o principal produto formado em eletrodos PtSn/C e Rh/C modificados, sendo necessário projetar novos catalisadores que permitem a completa oxidação do etanol para CO₂.

Souza *et al* [21] estudaram a eletro-oxidação do etanol sobre eletrodos de Pt, Rh e PtRh preparados por eletro-deposição utilizando a técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) e espectroscopia na região do infravermelho. Os produtos detectados na oxidação eletroquímica do etanol foram CO₂, acetaldeído e ácido acético. Dentre os eletrocatalisadores estudados o de ródio foi o menos ativo. Os eletrocatalisadores de Pt/C e PtRh/C com uma razão atômica de Pt:Rh de 90:10 apresentaram valores de corrente similares, porém, o rendimento em CO₂ para o eletrodo Pt₉₀Rh₁₀ foi maior que o de platina pura.

O aumento na quantidade de ródio presente no eletrodo levou a um aumento na razão CO₂/acetaldeído, no entanto, os valores de corrente diminuíram. Apesar da presença de ródio nos eletrodos não ser suficiente para produzir um eletrocatalisador com boa atividade sua presença parece ser importante para a quebra da ligação C-C do etanol. Assim, o aumento da seletividade para a formação de CO₂ sobre acetaldeído mostrou que os eletrocatalisadores PtRh são promissores candidatos para a eletro-oxidação do etanol se um terceiro elemento for adicionado para aumentar a atividade catalítica deste sistema [12,20].

García-Rodríguez *et al* [22] estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores Rh-PtSn/C e seus efeitos em diferentes composições atômicas. Estes autores observaram um aumento na produção de CO₂ e consequente melhora na oxidação do etanol em células combustíveis. Estes resultados mostraram que incorporação de Rh ao eletrocatalisador PtSn/C, ajuda na dissociação e quebra da ligação C-C do etanol.

Uma tentativa para melhorar o desempenho dos sistemas ternários do tipo PtSnRh/C para a oxidação eletroquímica do etanol poderia estar relacionada a adição de ouro a este sistema. Alguns trabalhos presentes na literatura [23-25] têm mostrado que a presença do ouro ajuda na melhora da estabilidade do catalisador quando submetidos a maior tempo de operação num potencial fixo de 500 mV. Este comportamento poderia estar associado ao fato de que a presença do ouro impede a formação de óxidos superficiais sobre a platina, assim somente ocorre a adsorção do etanol sobre os sítios ativos de platina disponíveis para as reações.

A presença do ouro também poderia contribuir para a melhora da resistência a corrosão nos estudos realizados em meio ácido. Nos estudos em meio alcalino a presença do ouro poderia contribuir para uma melhor atividade eletrocatalítica, visto que este metal é bastante ativo neste meio reacional quando comparado aos estudos em meio ácido [23-25].

A comparação entre os sistemas PtRu/C e PtSn/C para oxidação de alcoóis apresentam resultados contraditórios [12]. Hable *et al.* [26] estudaram a oxidação do metanol em catalisadores PtRu/C e PtSn/C eletroquimicamente depositados sobre polianilina, sendo que o sistema PtRu/C apresentou melhores resultados que o PtSn/C, por outro lado Oliveira Neto *et al* [27] estudaram a eletro-oxidação do metanol e etanol usando eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução do álcool, onde o eletrocatalisador PtSn/C apresentou o melhor desempenho para a oxidação de ambos os alcoóis. Esses estudos reforçam a tese de que a atividade catalítica de um material é fortemente dependente do método de preparação do eletrocatalisador.

Em consideração aos estudos recentes presentes na literatura [9,16,22,26] o desenvolvimento de eletrocatalisadores ternários e quaternários, partindo dos sistemas PtSn/C e PtRu/C com adição de Au e Rh a composição poderia acarretar em um aumento da atividade do eletrocatalisador para a oxidação eletroquímica do etanol. Baseado nestas suposições foram preparados para este trabalho eletrocatalisadores PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C, PtRuAuRh/C, PtRuAu/C e PtRuRh/C suportados em carbono de alta área superficial, pelo método da redução por álcool em diferentes proporções, partindo das razões atômicas 50:50 comumente estudadas para os catalisadores PtSn/C e PtRu/C. Vale ressaltar que estas formulações são inovadoras e ainda não foram relatadas na literatura, todavia estudos sobre a performance dos metais

Au e Rh adicionados aos sistemas acima citados, ainda não foram evidenciados, justificando o tema do doutorado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Célula a Combustível

O princípio de célula a combustível foi descoberto em 1839 por William Grove, um físico inglês. Combinando hidrogênio com oxigênio, Grove descobriu a eletrólise da água, a qual utiliza a eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio e foi chamada de “bateria a gás”, mas devido a sua pouca aplicabilidade foi esquecida [28].

As células a combustível começaram a ganhar notoriedade no final dos anos 30, quando o inglês Francis Thomas Bacon desenvolveu células a combustível de eletrólito alcalino, usando hidróxido de potássio ao invés dos eletrólitos ácidos utilizados por Grove. Demonstrando em 1959 um sistema de célula a combustível de 5 kW para fazer funcionar uma máquina de solda. No entanto, somente no início dos anos 1960, com a Agência Espacial dos EUA, a NASA utilizando hidrogênio líquido e oxigênio para fornecer energia e tendo como produto água e calor foi que se deu o desenvolvimento e inovação da célula a combustível [29].

A FIGURA 1 ilustra o diagrama de uma célula a combustível operando com hidrogênio e oxigênio.

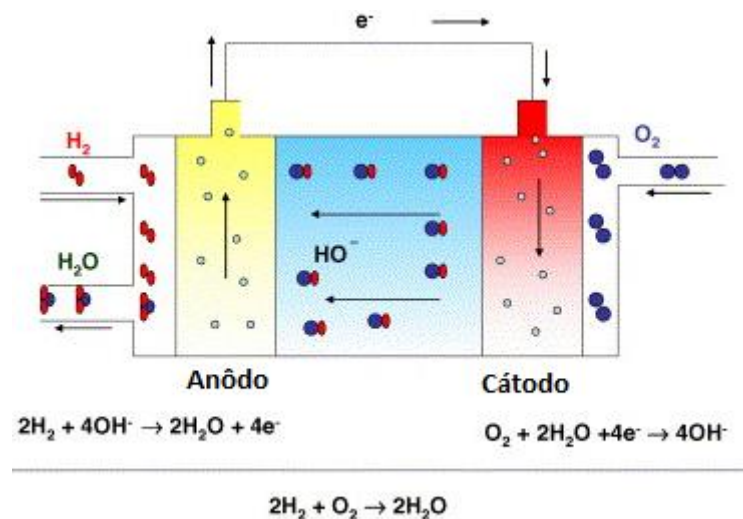


FIGURA 1. Representação de uma célula a combustível [30].

Uma célula a combustível (FIGURA 1) consiste em dois eletrodos, um ânodo (pólo negativo da célula) em que o combustível é oxidado e um cátodo (pólo positivo da célula) em que o oxigênio é reduzido, feitos de material condutores e separados por um eletrólito. A reação completa-se com a circulação dos elétrons, através de um circuito externo, em que realiza o trabalho elétrico, podendo obter uma eficiência energética de aproximadamente 80 – 85 % de energia total (elétrica + calor) [19,31].

Entre as aplicações, destaca-se o uso como geradores elétricos e estacionários, como fonte de energia para aparelhos portáteis e de transportes. E podem ser correlacionadas com a potência gerada [32-33]:

- Menor que 10 W: aparelhos portáteis (celulares), câmera fotográficas;
- Entre 10 – 100 W: energias portáteis (luzes de emergência, baterias recarregáveis, semáforos);
- Entre 100 W – 1 kW: dispositivos simples (motocicletas, cadeiras de rodas, pequenas baterias)
- Entre 1 – 10 kW: pequenos veículos de transportes (motos, barcos), dispositivos portáteis (energia residencial, energia de reserva);
- Entre 10 – 100 kW: veículos de transporte (carros, ônibus de pequeno porte), geradores para comunicação, geradores pequenos;
- Entre 100 – 1 MW: veículos de transporte grandes (ônibus, navios, submarinos), geradores de pequeno porte portáteis e estacionários;
- Maior 1 MW: distribuição de energia estacionária.

As células a combustível se classificam pelo tipo de eletrólito (condutores iônicos de prótons) utilizado, e conseqüentemente, pela temperatura de operação. As células que operam entre a temperatura ambiente até 200°C são classificadas como de baixa temperatura, representadas por: Células Alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cells*); as Células de Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*) e as Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Existem aquelas que operam a temperaturas superiores a 200° C, são classificadas de alta temperatura de operação: Células de Óxidos

Sólidos (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells) e as Células de Carbonato Fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells).

A FIGURA 2 apresenta o esquema de funcionamento das principais células a combustível, o eletrólito utilizado e os íons transportados [34].

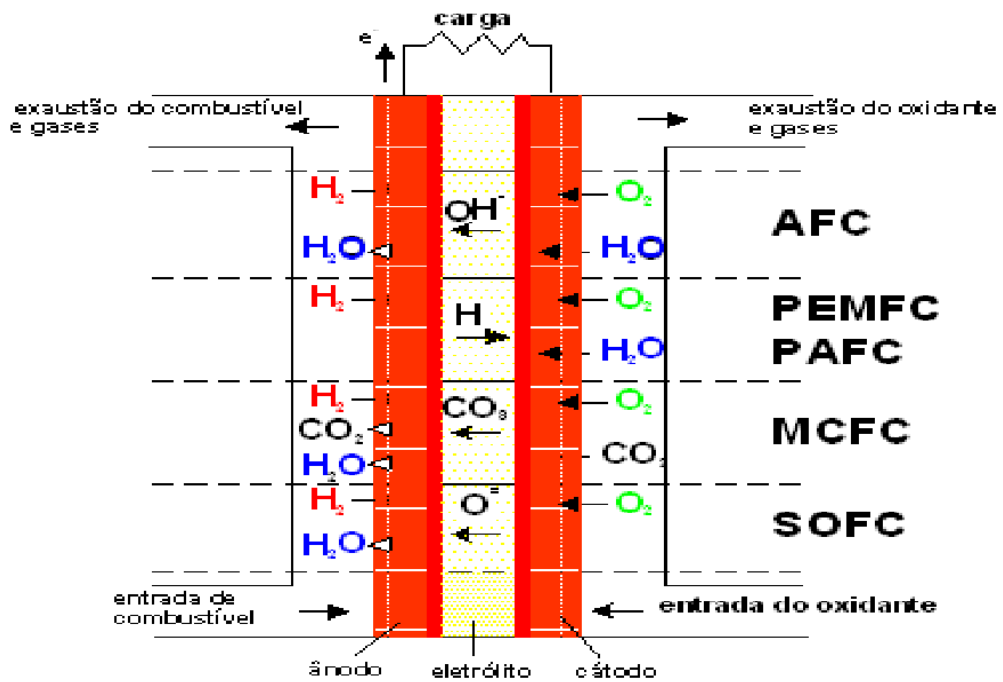


FIGURA 2. Esquema de funcionamento das principais células a combustível adaptado [20].

As células a combustível em geral apresentam como características vantajosas: alta eficiência; baixa emissão de ruídos; baixa ou nenhuma emissão de poluentes. Entretanto como desvantagens: o alto custo de produção e problemas operacionais. Todos os itens em desvantagem estão em estágio de pesquisa e desenvolvimento atualmente.

2.1.2 Célula a Combustível de Óxidos Sólidos (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

Este tipo de célula funciona a temperatura de 800 – 1000 °C com eletrólito de óxido de ítrio estabilizado com óxido de zircônio (ZrO₂/Y₂O₃) numa proporção de 9:1, com potência gerada de 25 – 5000 kW. Tem a vantagem de que os próprios eletrodos atuam

como reformadores de combustíveis, gerando o hidrogênio para a alimentação. Estas células geram uma potência de 25 – 5000 kW e tem uma eficiência em torno de 50 - 60 %, apresentando uma densidade de força de 200 – 400 mW cm⁻² [33,35].

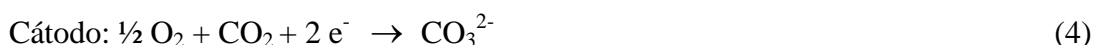
As principais reações envolvidas são:



2.1.3 Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*)

Estes tipos de células utilizam uma mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito, onde estas funcionam próximo de 650°C. Tem como principal vantagem a tolerância ao CO e a CO₂, estas também dispensam o uso de catalisadores compostos de metais nobres para reações eletroquímicas por operar em altas temperaturas e ainda possibilitam as reformas de combustíveis no interior das células. Porém apresentam como desvantagem, a reduzida estabilidade química dos materiais utilizados para a confecção dos módulos. Com potência de 100 – 5000 kW, eficiência de até 55 % e densidade de força de 150 – 300 mW cm⁻² [33,35].

As principais reações envolvidas são:



2.1.4 Células a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*)

A configuração destas células a combustíveis opera a uma temperatura de 180 – 200°C, em que utilizam como eletrólito ácido fosfórico concentrado, gerando uma potência de 200 – 1000 kW e apresentam uma eficiência de 40 – 45 %. São mais adequadas para uso em fontes estacionárias [33,35].

As principais reações envolvidas são:



2.1.5 Células a Combustível Alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cells*)

Essa configuração de célula utiliza como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio concentrado e a sua temperatura de operação é por volta de 80 °C. Tendo como vantagens a utilização de materiais não nobre para a confecção dos eletrodos e o fato da redução do oxigênio ser favorecida. Apresenta principal desvantagem a baixa tolerância de CO e CO₂. Apresenta uma potência gerada de 20 – 100 kW, eficiência de 65 % e densidade de força de 250 – 400 mW cm⁻² [36-37]. Atualmente tem surgido com alternativa a estas células a tecnologia das células a combustíveis alcalinas que utilizam como eletrólito uma membrana condutora de ânions.

As reações envolvidas são:



Devido aos problemas operacionais com as células a combustível alcalinas líquidas, novas tecnologias foram exploradas. Foi descoberto o uso de uma membrana trocadora de ânions em que diminui o efeito da carbonatação (diminuição da condutividade iônica e precipitação de carbonatos que bloqueiam os poros do eletrodo), porém mesmo apresentando cinética de redução para o oxigênio favorável, problemas relacionados à corrosão dos componentes da célula e carbonatação do eletrólito, ainda dificultam a sua aplicação comercial, portanto muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de melhorar o desempenho destas células e estes estão em estágios iniciais de desenvolvimento [38-40].

2.1.6 Células a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)

Uma célula a combustível do tipo PEMFC (FIGURA 3), consiste em uma membrana polimérica sólida, que funciona como eletrólito conduzindo os íons H⁺ quando umidificada e também como isolante elétrico, localizada entre os eletrodos de difusão gasosa, constituídos por partículas de carvão ativo com platina

(eletrocatalisador), ancorada em sua superfície, formando por um sanduíche, o MEA (*Membrane Electrode Assembly*) [41].

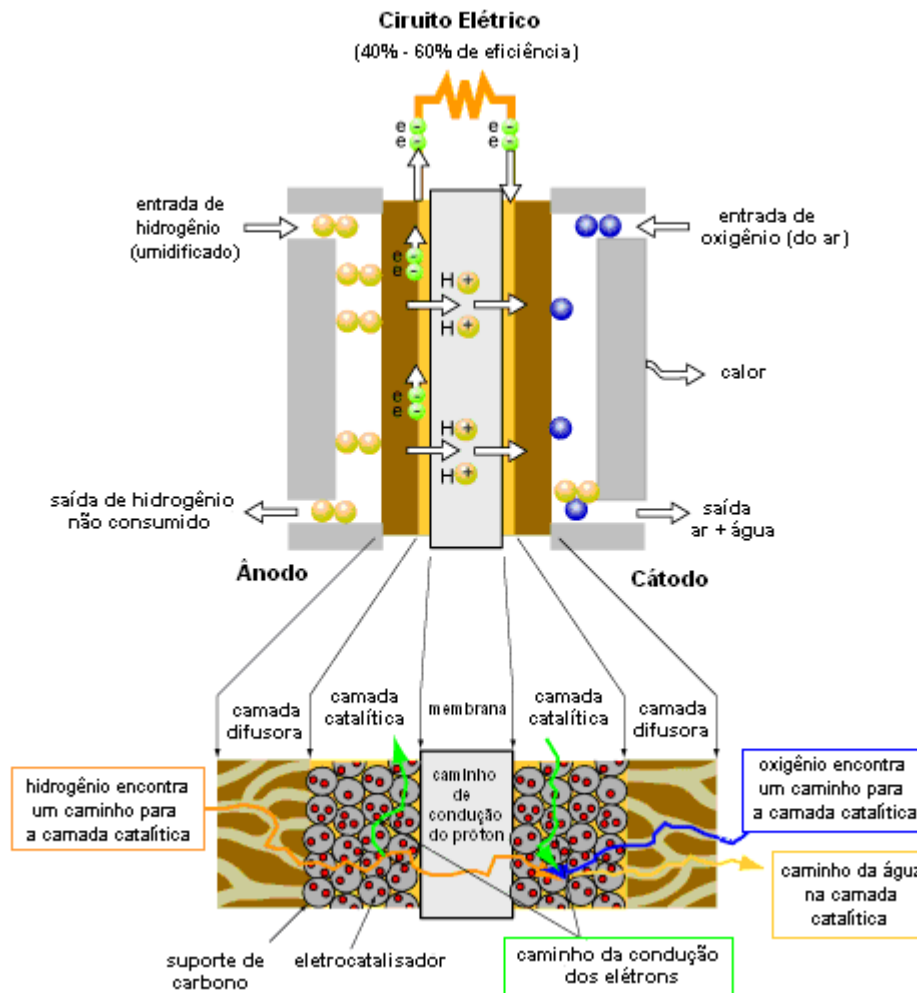


FIGURA 3. Representação esquemática de uma célula a combustível [41].

Os eletrodos de difusão gasosa possuem uma camada catalítica, em que se encontram o eletrocatalisador (Pt) e uma camada difusora. A camada difusora pode ser composta de papel ou de tecido de carbono com canais hidrofóbicos, distribuindo os gases, uniformemente, pela camada catalítica. Na superfície dos eletrodos (ânodo e cátodo) ocorrem as reações de oxidação e redução tratando-se da catálise heterogênea. O efeito catalítico promove a ruptura da ligação H—H por adsorção química no ânodo e o enfraquecimento da ligação O—O no cátodo [34]. Na FIGURA 4, observa-se o conjunto eletrodo-membrana denominado MEA (*Membrane Electrode Assembly*) [42].

A fase hidrofílica (polar) é composta por cadeias laterais com terminações sulfônicas, responsável pela alta absorção de água e também pela condução protônica e a fase hidrofóbica (apolar) corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE) (FIGURA 6). Assim, o grau de hidratação da membrana é fundamental para que o transporte protônico ocorra com valores de condutividade em torno de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ para membranas úmidas a 80°C , onde a temperatura de operação de célula não ultrapasse a 100°C [45].

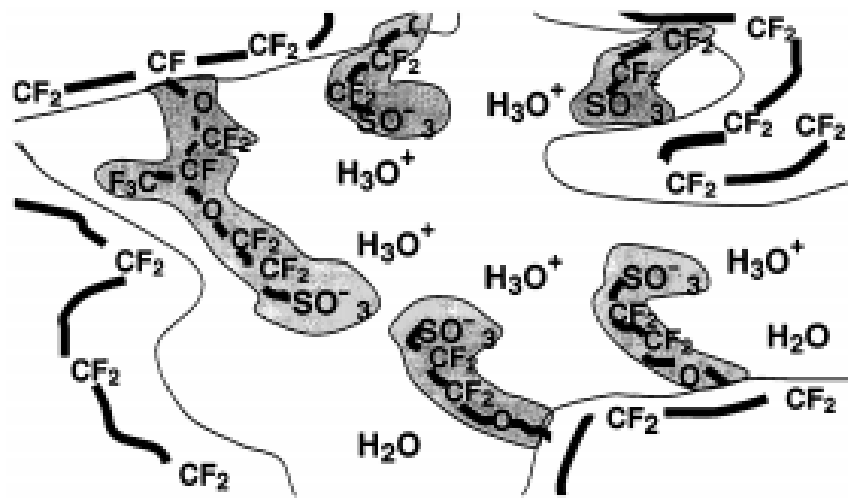


FIGURA 6. Representação esquemática da nanoestrutura do Nafion [46].

A morfologia do Nafion[®], composta por uma rede de micelas polares juntamente com os grupos sulfônicos formam agregados iônicos interligados por canais de difusão que permite a alta condutividade apresentada [44-46]. Assim a membrana deve ter como características:

- alta condutividade de prótons com o mínimo de perdas;
- atuar como isolante eletrônico em que dificulta a passagem dos gases;
- boa estabilidade química e eletroquímica sob condições de operação;
- baixo efeito *crossover* (quando o eletrólito é permeado pelo combustível);
- boa espessura e hidratação.

Em geral, o desempenho de uma célula a combustível e, por consequência, dos seus componentes é dado em função de curvas de polarização (FIGURA 7), ou curvas

da dependência do potencial, com a densidade de corrente. O potencial (E^0) ideal de uma célula é de 1,23 V, porém, com as perdas existentes, também chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação, esse potencial diminui significativamente. Na medida em que aumenta a exigência de corrente, começa a prevalecer uma perda devido à resistência ôhmica da célula e aos processos de difusão [47].

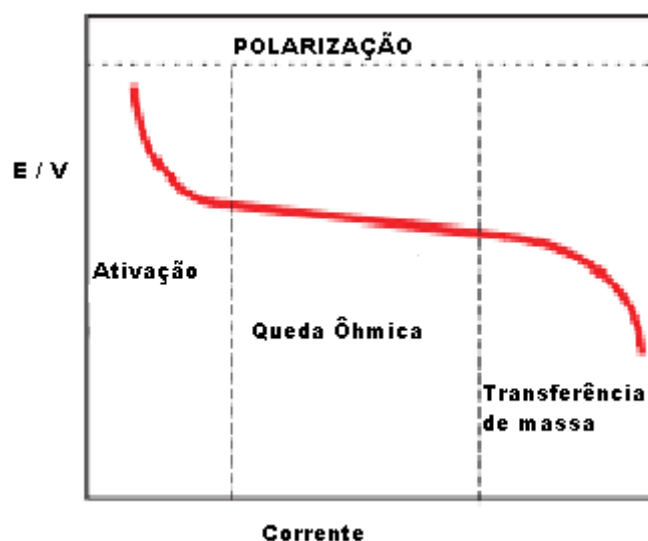


FIGURA 7. Gráfico da Curva de Polarização [47].

O sobrepotencial total de uma célula a combustível é contribuição da soma de diversos sobrepotenciais individuais, relacionado a um fenômeno físico-químico, como: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transferência de massa.

A polarização por ativação é representada pela barreira energética criada pela transferência de elétrons na interface do eletrodo. Esta polarização está relacionada principalmente a reação de redução do oxigênio, considerada a reação mais lenta do processo. A polarização por queda ôhmica ocorre quando a condutividade do eletrólito é baixa. A polarização por transporte de massa é observada em altas correntes e decorre do esgotamento da espécie reagente na superfície reagente na superfície do eletrodo fazendo com que a velocidade do processo seja determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente a superfície ativa do eletrodo [47].

As células a combustíveis são consideradas as mais promissoras como fonte primária de energia por apresentarem boa densidade de potência, fácil acionamento e desligamento, alta eficiência, durabilidade e sem emissão de poluentes.

As principais reações envolvidas são:



O hidrogênio utilizado nas células a combustível pode ser obtido de duas maneiras: através da reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. Apesar de a eletrólise produzir hidrogênio de alta pureza, seu custo é ainda razoavelmente maior do que o obtido pela reforma a vapor. Por outro lado, na reforma a vapor, o hidrogênio obtido é bastante impuro, contendo cerca de 6-7% de CO. O monóxido de carbono não é tolerado nas células a combustível de baixa temperatura, pois desativa o eletrocatalisador de platina. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos [48]. Neste contexto, surgem como alternativa as células alimentadas diretamente com alcoóis (*DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell*), com destaque para as alimentadas diretamente com metanol (*DMFC- Direct Methanol Fuel Cell*) e com etanol (*DEFC- Direct Ethanol Fuel Cell*) [49-52].

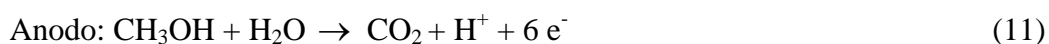
2.1.7 Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cells*)

As células a combustível que empregam álcoois de forma direta como combustível (DAFC) são um subgrupo das células a combustível do tipo (PEMFC). O uso de combustíveis líquidos tem sido largamente estudado, apesar de sua baixa atividade eletroquímica quando comparado ao hidrogênio, porém os alcoóis são facilmente manuseados, armazenados e transportados [50-51]. Dentre estes, estão os alcoóis, tais como: metanol, etanol, etilenoglicol, outros.

2.1.8 Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cells*)

As células alimentadas diretamente com metanol DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) foram as primeiras células a utilizar combustível líquido e as mais estudadas, pois apresentam os melhores resultados devido à sua baixa complexidade molecular, operando a uma temperatura de até 100 °C.

As principais reações envolvidas são:

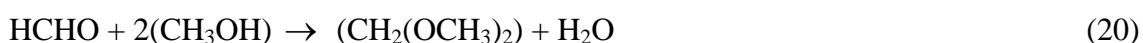
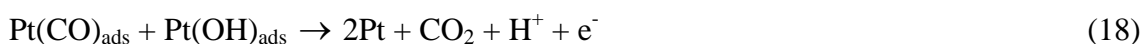


A reação completa da DMFC, produz 6 elétrons com um potencial de circuito aberto de 1,20 V, o que não é muito diferente do potencial da PEMFC. Entretanto, a reação é consideravelmente lenta, com velocidades reduzidas, devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos, como monóxido de carbono (CO_{ads}), consumindo grande parte do potencial gerado. A oxidação do (CO_{ads}) a dióxido de carbono (CO_2), requer a participação de espécies oxigenadas, que conseqüentemente serão adsorvidas também nos sítios ativos do eletrocatalisador de platina. A platina sozinha não é suficientemente ativa para quebrar as ligações C–H e O–H das moléculas do metanol, necessitando de um cocatalisador para fornecer espécies oxigenadas a menores valores de potenciais sobre a platina pura estas espécies têm sido formadas em potenciais próximos a 0,6 V [11, 43-44].

Vários mecanismos têm sido propostos e estes envolvem várias etapas de reações, onde podemos observar a formação de vários intermediários como: monóxido de carbono (CO), formaldeído (HCHO) e ácido fórmico (HCOOH). Entretanto, a rota pela qual a reação acontece ainda não foi totalmente elucidada, no entanto um possível mecanismo para reação de oxidação do metanol [45] pode ser descrito nas equações (13-16) a seguir:



Nas etapas acima as espécies como CH₂OH, CHOH, COH, CO, foram formadas e todas adsorvidas nos sítios de platina. A existência de água e metanol favorece a ocorrência de reações paralelas, como por exemplo :



O sítio da platina é fortemente envenenado pela adsorção de CO, e conseqüentemente a platina sozinha não consegue formar espécies OH adsorvidas necessárias para remover o monóxido de carbono adsorvido.

Uma alternativa para resolver o problema mencionado seria a utilização de um doador de elétrons para favorecer a oxidação dos intermediários adsorvidos, portanto tem sido proposto a adição de um segundo metal a platina, este segundo metal tem a finalidade de formar espécies oxigenadas a potenciais menores do que o da platina (0,6 V), facilitando a oxidação do CO_{ads} ou dos intermediários fortemente ativos [46].

Para superar as limitações tecnológicas descritas acima é necessário a otimização dos sistemas de eletrocatalisadores metálicos usados como anodo em uma DMFC, portanto tem sido proposto a utilização de outros metais nobres ou óxidos metálicos, incorporados ao catalisador de platina, os quais são chamados de cocatalisador [47].

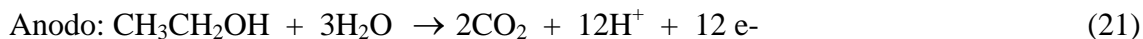
O rutênio (Ru) e suas ligas [43] é um metal que tem sido usado como cocatalisador, pois estes sistemas têm apresentado os melhores resultados para o uso em DMFC. Porém, o uso do metanol apresenta alguns inconvenientes por se tratar de um álcool tóxico, muito inflamável e derivado do petróleo, além de permear o eletrólito

polimérico causando redução de desempenho da célula (fenômeno denominado “*crossover*”) [48].

2.1.9 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cells*)

Aliado as características como a não toxicidade do etanol, ser proveniente de fontes renováveis, assim como possuir tecnologia de produção e distribuição já desenvolvidas e consolidadas, o etanol tem chamado a atenção para uso como combustível em células do tipo PEM.

A reação completa de oxidação do etanol e redução de oxigênio, resultando na formação de CO₂ e água (reações 21 e 22), envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, com um potencial padrão igual a 1,145 V, contudo a eletro-oxidação completa provoca a formação de muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação, que levam à queda deste potencial a valores inferiores de 0,9 V [49].



Entretanto, esta conversão total de etanol a CO₂ é o problema central na eletrocatalise do etanol. A oxidação eletroquímica do etanol é mais complexa que a do metanol devido à necessidade da quebra da ligação C-C (337 KJ mol⁻¹) para se obter CO₂, outro fator negativo é a desativação ou envenenamento do catalisador pela formação de intermediários fortemente adsorvidos [36,49-50].

A oxidação eletroquímica do etanol pode seguir complicados mecanismos e ainda, existem algumas controvérsias com diferentes etapas que geram como produtos intermediários muito estáveis, como acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético (CH₃COOH), diminuindo a eficiência do sistema. Uma proposta para a oxidação eletroquímica do etanol pode ser exemplificado na FIGURA 8 [51-52].

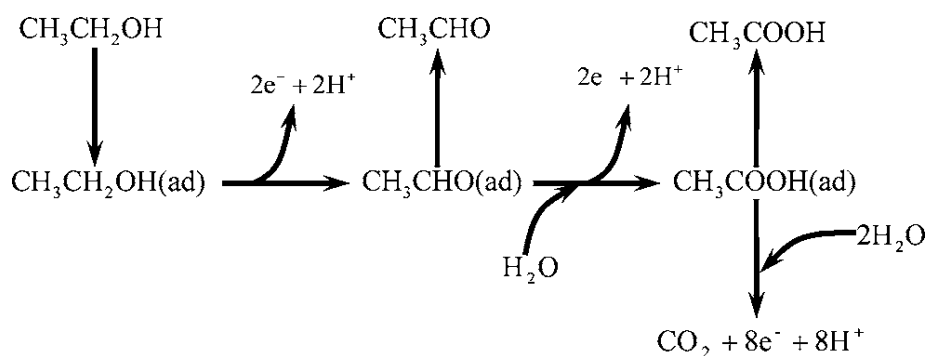
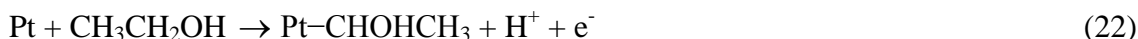
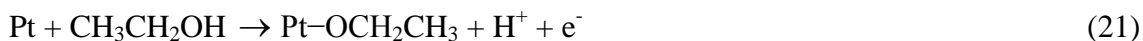


FIGURA 8. Representação esquemática da eletro-oxidação do etanol [52].

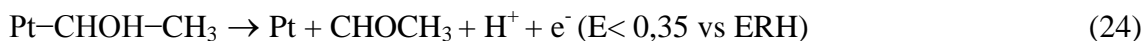
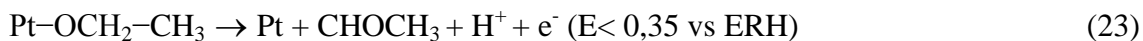
A reação de formação de acetaldeído, geralmente, ocorre em altos potenciais ($E > 0,8V$ vs. ERH), enquanto a formação de ácido acético ocorre a baixos potenciais ($E < 0,6V$ vs. ERH) [53].

A quebra da ligação C-C para uma total oxidação a CO_2 é o principal problema da eletrooxidação do etanol. Deste modo, catalisadores de platina levam à produção de acetaldeído (CH_3CHO) e de ácido acético (CH_3COOH), atestando que a reação é incompleta nestes sistemas de electrocatalisadores [54].

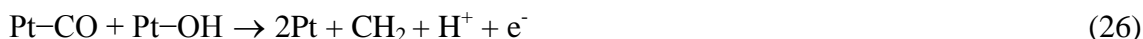
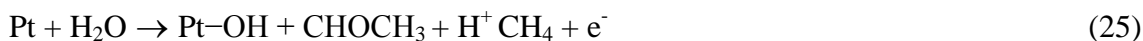
Iwasita *et al* [55], mostraram que as etapas iniciais que envolvem oxidação do etanol e adsorção podem ocorrer de duas maneiras:



Hitmi *et al.* [56], mostraram que acetaldeído a potenciais inferiores a 0,6 V vs ERH é formado, porém estudos [57], mostram que em potenciais inferiores a 0,35 V vs ERH a formação de acetaldeído sobre Pt (reações 23 e 24):



Vigier *et al.* [57] mostraram que pode haver espécies de CO adsorvidas sobre Pt a partir de 0,3 V vs ERH. Em potenciais acima de 0,6 V vs ERH, a adsorção da água ocorre sobre os sítios da platina fornecendo as espécies oxigenadas OH adsorvidas. Desta forma, o CO adsorvido sobre a platina, podem ser oxidadas a CO_2 , oxidando os resíduos provenientes do etanol quimicamente adsorvidos (equações 25, 26 e 27).



Estas reações paralelas provocam uma perda na capacidade do combustível de gerar eletricidade, além de levarem à formação de substâncias indesejadas, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol ainda é necessário.

2.2 Eletrocatalisadores

Pode-se definir eletrocatalisador como a substância responsável pela aceleração de uma reação com no mínimo uma etapa eletroquímica, em que as reações ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Essa etapa eletroquímica é catalisada por catalisadores eletroquímicos, os quais são depositados na superfície de um catalisador compacto (plano) ou depositados no interior na superfície de um eletrodo poroso [44-51].

A platina é conhecida como melhor eletrocatalisador para as reações da célula a combustível, pois apresenta a melhor atividade catalítica e estabilidade, devido a características de sua estrutura eletrônica, as propriedades de adsorção e dissociação, sobretudo em meio ácido [45]. Este fato viabiliza seu uso tanto na oxidação eletroquímica do hidrogênio quanto para redução do oxigênio.

Em geral, os eletrocatalisadores que compõem os eletrodos tanto no ânodo como no cátodo, são constituídos por nanopartículas de Pt ou suas ligas, suportadas em carbono [61]. Estes eletrocatalisadores são constituídos por uma fase ativa (catalisador), dispersa sobre uma fase portadora (suporte) [62], no qual tem a função de dispersar as nanopartículas e aumentar a superfície ativa do eletrocatalisador [61-63]. A escolha do carbono como suporte para os eletrocatalisadores deve-se ao fato de que apresenta boa condutividade eletrônica, resistência a corrosão e propriedades superficiais adequadas [64].

O desenvolvimento de eletrocatalisadores contendo mais de um metal para células a combustível de baixa temperatura está centrado no uso da platina e suas ligas, quando consideramos estudos em meio ácido, enquanto que, em meio alcalino podem ser utilizados eletrocatalisadores menos nobres como o Fe, Co Ni e o Pd [59].

A seleção do eletrocatalisador é feita comparando os resultados de curvas de polarização obtidas com eletrodos experimentais, onde o melhor eletrocatalisador é aquele que apresenta uma maior densidade de corrente (i) sob o mesmo sobrepotencial (η) [19].

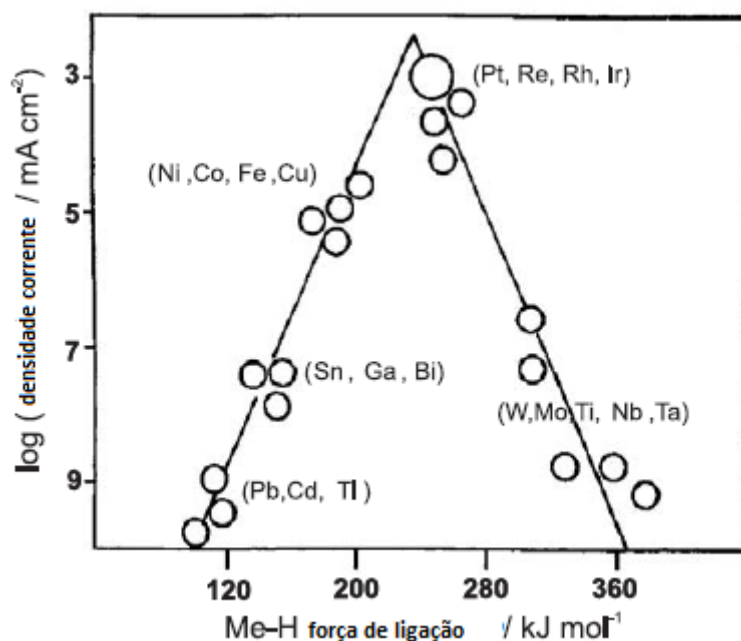


FIGURA 9. Curva de Vulcano [60].

A curva de Vulcano publicada por Wendt [60] apresenta os metais do grupo da platina (Pt, Rh, Re, Ir) e os metais de transição (Ni, Co, Fe, Cu, Au) como sendo os metais com maiores valores de corrente para adsorção de hidrogênio. Entretanto, a platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 em condições típicas de operação da célula a combustível alimentada diretamente por alcoóis. Uma solução conveniente para modificar as propriedades eletrocatalíticas da platina, tornando-a mais tolerante ao CO, é adicionar à platina um segundo ou terceiro metal [38]. A adição de Ru, Sn, W, Mo, Pd e Ni tem sido estudada com a finalidade de se identificar o sistema catalítico mais apropriado para oxidação eletroquímica de alcoóis em geral [35-45].

Dentre estes eletrocatalisadores binários para oxidação de metanol e etanol, os sistemas PtRu e PtSn têm sido os mais estudados [27,38,46,49]. Deve-se observar que, na oxidação eletroquímica do metanol e etanol, os eletrocatalisadores devem ser capazes de remover rapidamente intermediários adsorvidos de forma contínua, além de atuarem

na ruptura das ligações O–H, C–H e C–C por adsorção química dos respectivos combustíveis, uma vez que a oxidação desses combustíveis gera espécies fortemente adsorvidas como, por exemplo, o monóxido de carbono, o qual desativa parcialmente o eletrocatalisador de platina. Portanto, essa remoção contínua de espécies é imprescindível para a operação satisfatória de uma célula operando com metanol ou etanol diretamente [46]. A comparação entre os sistemas PtRu/C e PtSn/C para oxidação de alcoóis apresenta resultados contraditórios [47] onde muitos trabalhos na literatura [64-67], relatam o uso de óxido de Ru e Sn para a oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido. Hable et al. [48] estudaram a oxidação do metanol em catalisadores PtRu e PtSn eletroquimicamente depositados sobre polianilina, sendo que o sistema PtRu apresentou melhores resultados que o PtSn. Por outro lado, Neto et al [47] estudaram a eletro-oxidação do metanol e etanol usando eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução por álcool, onde o eletrocatalisador PtSn/C apresentou o melhor desempenho para a oxidação de ambos os alcoóis. Esses estudos reforçam a tese de que a atividade catalítica de um material é fortemente dependente do método de preparação do eletrocatalisador. Para a reação de oxidação do etanol, o sistema mais estudado e que apresenta os melhores resultados é o eletrocatalisador PtSn/C [49-50]. Com o intuito de oxidar mais eficientemente o etanol, ou seja, promover a oxidação completa do etanol, outros óxidos como a céria (CeO₂) são adicionados ao sistema PtSn/C, visando uma melhora de desempenho desses eletrocatalisadores [18,51].

Um outro metal que apresenta um grande potencial para ser utilizado como catalisador é o ouro, que é reconhecido por adsorver espécies que contém oxigênio a baixos potenciais [68], podendo ser evidenciado pelo mecanismo bifuncional em que leva um aumento na atividade eletrocatalítica do sistema [69].

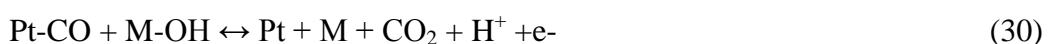
Wang *et al* [70], estudaram o efeito da adição de ouro e cobre ao catalisador de platina e notaram um aumento atividade catalítica no processo de ativação eletroquímica, bem como o efeito benéfico da adição do ouro para o efeito sinérgico das espécies oxigenadas.

Estudos mostram que o ródio possui propriedades catalíticas na quebra da ligação C-C do etanol e seu efeito tolerante ao CO [71]. Jurzinsky *et al* [72], estudou o efeito da adição do Rh para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido e notou um aumento da atividade eletrocatalítica em oxidar etanol a CO₂.

O aumento da atividade eletrocatalítica por meio da adição de um ou mais metais a platina pode ser explicado, fundamentalmente, pelo mecanismo bifuncional ou pelo efeito eletrônico.

2.3 Mecanismo Bifuncional e Efeito Eletrônico

No mecanismo bifuncional o álcool se adsorve preferencialmente na Pt, enquanto o segundo metal (M= Sn, Ru, Rh, entre outros) produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados, os quais oxidam o CO a CO₂, deixando os sítios de Pt livres para novas adsorções do álcool. O mecanismo pode ser visto nas equações (28, 29 e 30) abaixo [61-62]:



O exemplo mais conhecido de metal que atua dessa forma é o rutênio. Esse metal sofre oxidação em um potencial de 0,2 V menos positivo que da platina pura. Portanto, denomina-se mecanismo bifuncional, porque a platina atua na quebra das ligações H-H, O-H, C-H e C-C, enquanto o rutênio, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação química do CO fortemente adsorvido [46]. Acredita-se que o mecanismo bifuncional seja o responsável pela maior tolerância de alguns eletrocatalisadores ao CO, porém, ainda existem muitos debates relacionados ao real mecanismo de tolerância ao CO [67].

No efeito eletrônico ocorre o enfraquecimento da energia de ligação entre a Pt e o CO adsorvido devido a forte interação entre a Pt e o segundo elemento na liga, resultando na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal, causando um decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador [63,64]. Explicando de forma mais específica, a modificação nas propriedades eletrônicas diz respeito ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina, causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico [65] ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula [66].

2.4 Método de Preparação do Eletrocatalisadores

Como as reações eletródicas nas células a combustível são reações de adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrocatalisadores, sua atividade catalítica segue fortemente dependente do tamanho de partícula, da uniformidade da distribuição do metal sobre o suporte, da forma, da área e da estrutura e composição superficiais do eletrodo [68]. Tais dependências justificam os recentes esforços no desenvolvimento de novos métodos de preparação de nanopartículas suportadas em carbono [31,68-69].

Os recentes desenvolvimentos e investigações dos métodos de preparação de nanopartículas metálicas, suportadas com propriedades eletrocatalíticas para uso em células a combustível, utilizam um suporte condutor de alta área superficial com o objetivo de se obter maior uniformidade na distribuição e aumentar a área superficial do metal exposta para a reação. Dessa forma, o controle do tamanho das partículas metálicas e uma boa distribuição destas sobre o suporte melhoram suas propriedades eletrocatalíticas [31,69].

Dentre as diferentes metodologias estudadas na literatura tem-se observado que os métodos de impregnação e da redução química do metal precursor por borohidreto de sódio não possibilitam um controle satisfatório do tamanho e da distribuição das nanopartículas metálicas formadas. O método coloidal tem a vantagem de produzir nanopartículas metálicas pequenas, uniformes e bem distribuídas, no entanto, essa metodologia de preparação é bastante complexa e apresenta um alto custo, o qual poderia não ser economicamente viável para aplicação em grandes processos industriais [31]. Uma alternativa a esta metodologia tem sido o emprego do método da redução por álcool, desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN-CNEN. Nesta metodologia, o procedimento é simples e reprodutível: i) as nanopartículas obtidas são da ordem de 1 a 4 nm com boa distribuição no suporte de carbono; ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos e iii) as dispersões obtidas são bastante estáveis [47,70-73].

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foi preparar pelo método da redução por álcool os eletrocatalisadores quaternários PtSnAuRh, PtRuAuRh nas proporções 50:40:5:5, 60:30:5:5, 70:20:5:5, 80:10:5:5, 90:4:3:3 e para as composições ternárias PtSnAu/C, PtSnRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C na proporção atômica 50:45:5 para aplicação na oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados e analisados frente as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIRS), voltametria cíclica (VC) e testes em células a combustível.

4. EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores (PtSnAuRh/C e PtRuAuRh/C) foram preparados pelo método da redução por álcool com 20% de massa de metal em relação a massa total do eletrocatalisadores em lotes de 200 mg. Para a preparação dos eletrocatalisadores quaternários foram inicialmente utilizadas as relações atômicas de (50:40:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5) e (90:4:3:3) e para a preparação dos ternários PtSnAu/C, PtSnRh/C, PtRuAu/C e PtRuRh/C na relação atômica de (50:45:5).

O método da redução por álcool foi desenvolvido para preparar dispersões coloidais de nanopartículas com tamanhos e distribuição bem uniformes. Consiste no refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero (*Nafion*). O álcool funciona como solvente e agente redutor ao mesmo tempo, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (Equação 31).



No procedimento de preparação de eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool, os sais metálicos, na proporção desejada e o suporte foram adicionados a uma solução de etilenoglicol/água (75/25, v/v). A mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas. Ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante lavado com água em excesso para remover os íons cloreto, sendo em seguida, seco em estufa a 70°C por 2 horas.

Na FIGURA 9, é mostrado o fluxograma da preparação dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C nas proporções: (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e os catalisadores PtSnAu/C (50:45:5), PtSnRh/C (50:45:5) e os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C nas proporções: (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) pelo método de redução por álcool.

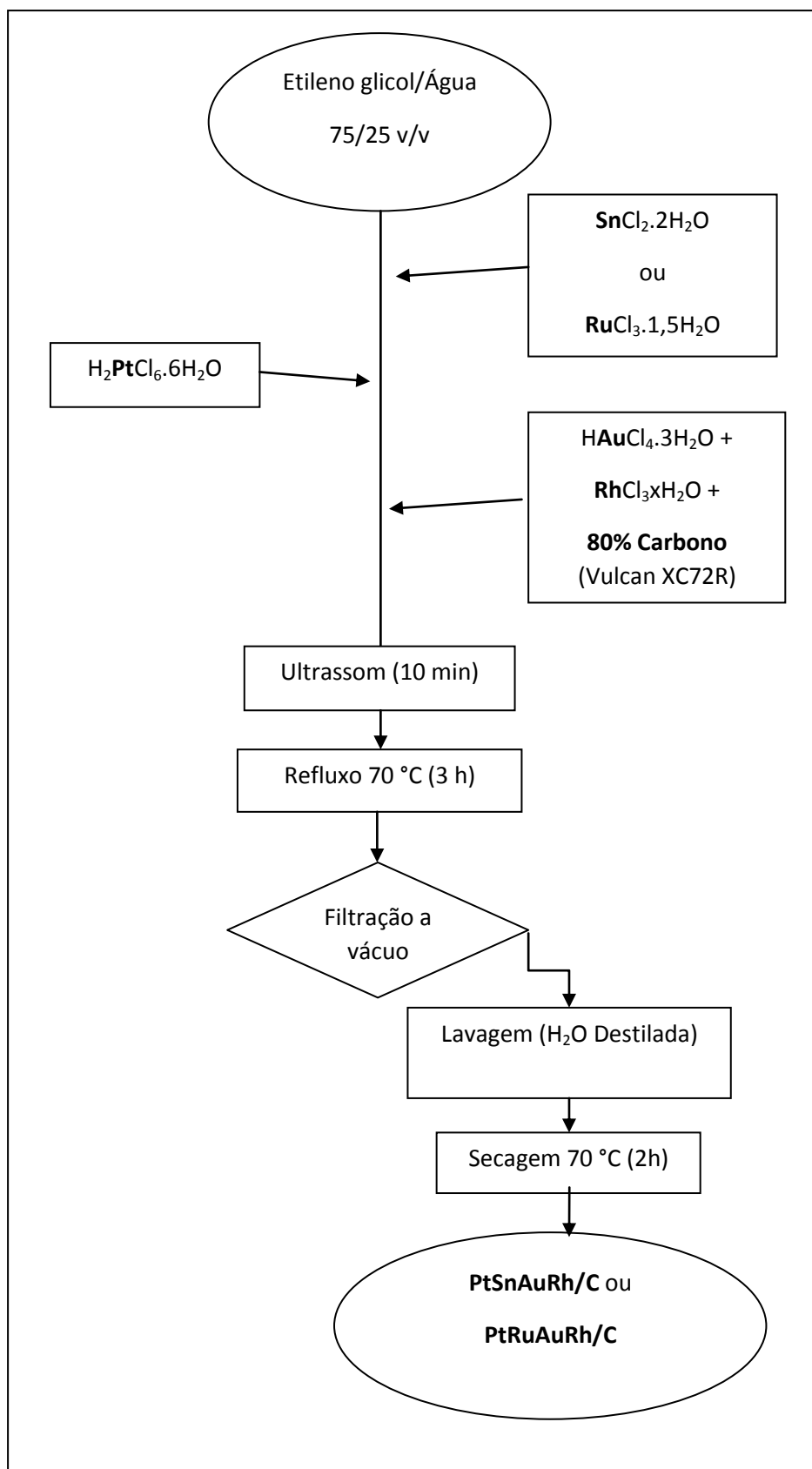


FIGURA 9. Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por álcool.

4.2. Caracterização dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C nas proporções: (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e os PtSnAu/C (50:45:5), PtSnRh/C (50:45:5) e os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C nas proporções: (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) foram caracterizados por métodos físico-químicos, fazendo uso das técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados eletroquímicos, apresentados neste trabalho, foram obtidos por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de camada fina porosa.

Para avaliar o desempenho em condições reais de operação foram feitos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

4.2.1 Caracterização Físico-Química

4.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica semi-quantitativa, integrada ao microscópio eletrônico, utilizada para identificar a composição elementar de uma amostra. Durante o experimento de microanálise de raios X, a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons e, elétrons de camadas internas dos átomos da amostra são ejetados. Com a vacância gerada, os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e, para isso, liberam energia na forma de raios X. A quantidade de energia liberada pelos elétrons, quando vão de uma camada exterior para uma camada interior, depende do nível de energia inicial e final, e como o átomo possui estados específicos, ele então pode ser identificado. O resultado da análise de EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto, a integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a porcentagem relativa do elemento presente na amostra [74].

O aparelho utilizado para microanálise de EDX foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips, modelo XL30, com feixe de elétrons de 20 KeV, equipado

com o microanalisador EDAX, modelo DX-4. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador foi compactada e colada, com fita dupla-face, sobre um porta amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos.

4.2.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração são produzidos sempre que a luz atravessa ou é refletida por uma estrutura periódica, que apresenta um padrão o qual se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bem evidente, o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual à distância que se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino.

As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda dos raios X, assim, estes são a radiação mais adequada para este propósito. Ao incidir raios X sobre a estrutura cristalina, seus átomos se convertem em centros osciladores e emitem sua radiação em todas as direções. Trata-se de um processo de dispersão coerente, no qual os raios, dispersos de cada átomo, se reforçam ou se anulam mutuamente em determinadas direções do espaço, desde que as distâncias percorridas sejam ou não múltiplos do comprimento de onda da radiação X (Lei de Bragg).

Os difratômetros de raios X funcionam de forma a garantir o ângulo de Bragg para a formação dos fenômenos de difração de raios X (gerados pelo equipamento) através dos retículos cristalinos das amostras. O contador do equipamento mede a intensidade do feixe difratado em toda a faixa de ângulos 2θ e registra no difratograma.

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do catalisador através da equação de Scherrer [75,76].

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

suporte de vidro, este foi posteriormente colocado na câmara do difratômetro de raios X, para obtenção dos resultados de difração de raios X.

O valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 32), considerando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não há contribuições do carbono [77].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 32}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos. Neste trabalho, foi utilizado o valor de $K = 0,9$, admitindo-se cristalitos esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura, o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura da meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e θ é o ângulo de Bragg, em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

Os parâmetros de rede para os eletrocatalisadores podem ser calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), a partir da Equação 33 [78].

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen} \theta} \quad \text{Equação 33}$$

A limitação da técnica de DRX na caracterização de eletrocatalisadores para PEMFC reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula, de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além disso, somente fases cristalinas podem ser

registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma de raios X. O parâmetro de rede da fase cfc (estrutura cúbica de face centrada) da Pt pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular de θ_{max} na reflexão (220) dos difratogramas.

4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [79] fornece informações sobre o tamanho e a distribuição de nanopartículas no suporte. Além disso, podemos determinar, por meio de MET de alta resolução (HRTEM), os parâmetros de rede das partículas e assim comprovar a formação de ligas. Para partículas aproximadamente de 1 a 5 nm o MET é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e, também, a superfície específica do metal (que está relacionada ao tamanho da partícula) são fundamentais para o julgamento da atividade catalítica de um sistema.

O MET utiliza feixe de elétrons para formar imagens ampliadas de uma amostra. A principal vantagem do uso de elétrons no lugar da luz visível, para formação de imagens, é que os elétrons podem fornecer um poder de resolução até mil vezes maior (0,2 nm) que os melhores e mais modernos microscópios óticos (200 nm) [80].

No caso do MET, a fonte de iluminação é um feixe de elétrons que atravessa a amostra, gerando uma imagem ampliada (em uma tela digital ou numa placa fotográfica) com áreas claras e escuras de proporcionais densidades e espessura das diferentes regiões da amostra. O microscópio eletrônico de transmissão é alimentado por um sistema de geração de alta tensão e opera sob alto-vácuo, onde a passagem dos elétrons pela coluna do microscópio é controlada por lentes eletromagnéticas.

Para os estudos de MET, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo JEM-2100 (200 kV). Foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro), com um filme de carbono. Em média, foram feitas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas

digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e para o cálculo do tamanho médio de partícula, utilizando o programa, *Image Tool Software*.

Foi possível a determinação de grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição do tamanho de partículas [79].

4.2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR)

As medidas feitas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em configuração de reflexão total atenuada (ATR-FTIRS), foram utilizadas para identificar os produtos formados durante a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores preparados neste trabalho, em um determinado potencial. Com o auxílio de um potenciostato é possível conhecer o potencial de formação dos diferentes produtos da reação sob estudo e acompanhar a distribuição em função do potencial de operação. Assim de mão desses resultados permite propor um mecanismo para a oxidação eletroquímica do etanol.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravelho modelo Nicolet com detector MCT e acessório de reflectância atenuada (ATR PIKE MIRACLE), à temperatura ambiente, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Para os experimentos de espectroscopia no infravermelho, os eletrodos foram preparados pela dispersão de 8 mg de catalisador em 1 ml de água e agitado em banho ultrassônico por 5 minutos. Após dissolução parcial foram acrescentados 20 μL de uma solução de Nafion 5%, e a mistura foi deixada no ultrasson por 15 minutos. Dessa suspensão uma alíquota de 5 μL foi pipetada e depositada sobre o suporte de carbono vítreo, seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos e hidratado por 60 minutos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para realização destes experimentos foi utilizado um arranjo experimental com uma célula eletroquímica de

PTFE de três compartimentos, a qual foi acoplada sobre o acessório de ATR com cristal de diamante/ZnSe, conforme mostrado na Figura 10.

FF

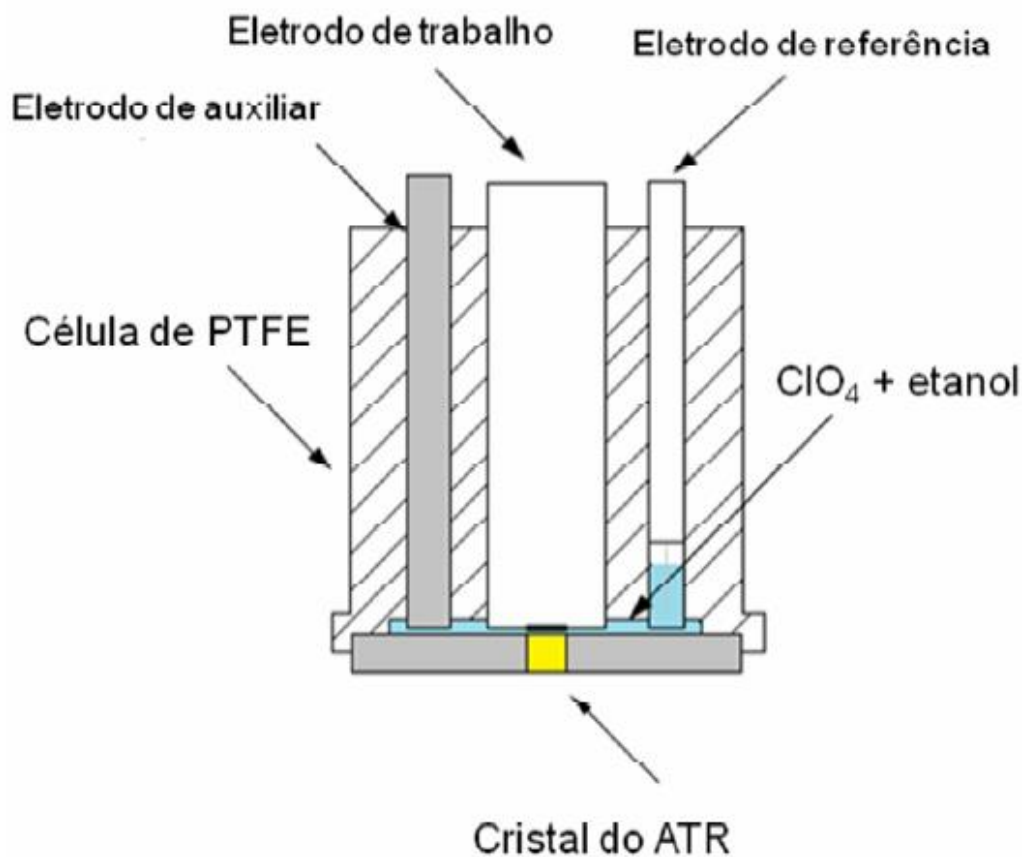


FIGURA 10. Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR “*in situ*” [80].

As reflectividades nos espectros de infravermelho foram registradas após a aplicação de passos de potenciais de 100 mV.

4.2.2 Caracterização Eletroquímica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter o perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores preparados, utilizando-se do eletrodo de camada fina porosa, permitindo assim a comparação da atividade.

Em uma célula eletroquímica, com dois eletrodos, o potencial do eletrodo de trabalho não pode ser definido exatamente. Para que o potencial seja definido, introduz-

se na célula um terceiro eletrodo (eletrodo de referência), podendo assim medir correntes mínimas em relação ao eletrodo de trabalho.

Para os estudos eletroquímicos, utilizou-se o potenciostato/galvanostato, Microquímica (modelo MQPG01, Brasil), acoplado a um microcomputador do tipo IBM-PC com software da própria Microquímica. Para todos os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos os resultados de corrente foram normalizados por grama de Pt.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento, e três eletrodos (FIGURA 11). Foi utilizado, como eletrólito, uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico saturada com nitrogênio; como eletrodo de referência, o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH); como contra eletrodo, foi utilizada uma placa de platina platinizada, de área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina.

Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,8 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} . Os experimentos foram executados primeiro na ausência de álcool e nas concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, respectivamente, em solução saturada com N_2 a temperatura ambiente.

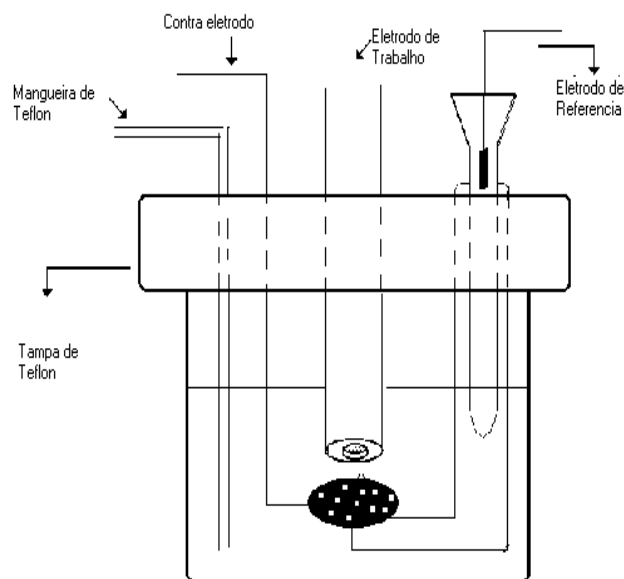


FIGURA 11. Célula Eletroquímica composta de três eletrodos, eletrodo de referência reversível de hidrogênio, contra eletrodo de platina e o eletrodo de camada fina porosa (trabalho).

Na técnica de cronoamperometria, fixa-se um valor de potencial de forma instantânea, com o auxílio de um potenciostato observa-se o comportamento da corrente em função do tempo. Os estudos eletroquímicos por cronoamperometria foram realizados em soluções com concentrações de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol, em presença de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, no potencial de 500 mV por 30 minutos.

Os valores de corrente obtidos nestes experimentos foram expressos em Ampères (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador, utilizada no eletrodo de trabalho, e sua porcentagem de platina. A normalização por grama de platina foi utilizada considerando que a adsorção do etanol ocorre somente sobre os sítios ativos de platina na temperatura ambiente.

4.2.2.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho (Eletrodo de Camada Fina Porosa)

Uma forma rápida para a avaliação de eletrocatalisadores nas reações de oxidação é utilizar o eletrodo de camada fina porosa [81], o qual é preparado pela

mistura de 20 mg do catalisador com 3 gotas de Teflon em um béquer com 50 mL de água, sob agitação, em um sistema de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, esta mistura é filtrada sob vácuo em filtro de membrana (Millipore HAWP04700, poro de 0,45 μm).

A mistura ainda úmida é, então, retirada do filtro, com auxílio de uma espátula, e colocada sobre a cavidade do eletrodo, fazendo-se uma leve pressão e procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. Um esquema deste eletrodo é mostrado na FIGURA 12.

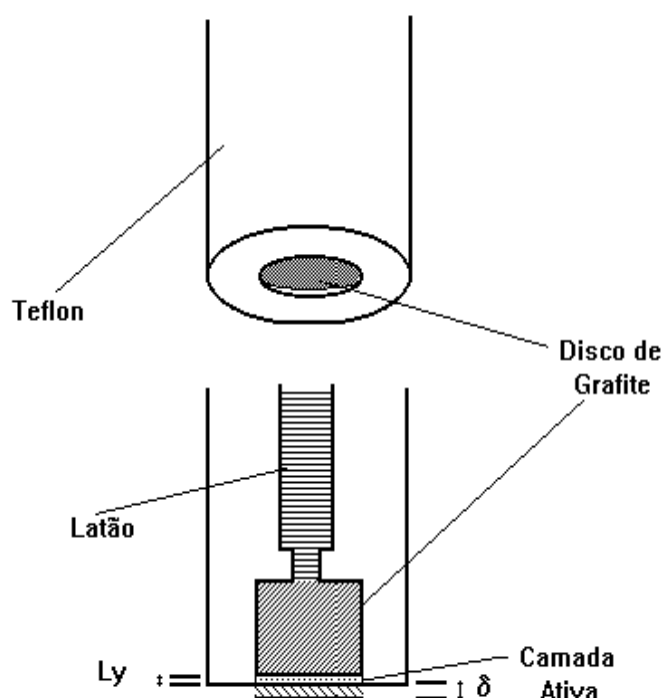


FIGURA 12. Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa [82].

4.2.3 Testes em Célula a Combustível

Para os testes em célula a combustível unitária, alimentada diretamente por etanol, são necessários os tratamentos dos eletrólitos comerciais (membrana Nafion®),

bem como a utilização dos eletrocatalisadores preparados para confecção dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a montagem dos conjuntos eletrodos membrana (MEA do inglês *Membrane Electrode Assemblies*).

O sistema membrana/eletrodos (MEA) mais os espaçadores são acondicionados em placas de grafite com dois orifícios, sendo que um deles permite a entrada do gás que alimenta a célula e o outro é o responsável pela saída do excesso de gás que não reagiu. Os gases passam através de câmara de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor de água, em seguida, são distribuídos uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina, pontuais ou com formas específicas, presentes entre os dois orifícios das placas de grafite. Estas placas contêm ainda orifícios para a entrada de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle de temperatura.

O sistema compactado e parafusado permite a mobilidade da célula e, assim, podem ser conectados aos coletores de corrente. A célula, já montada, é monitorada por uma estação de trabalho (FIGURA 13), que permite o controle da temperatura da câmara de umidificação, da pressão e da vazão dos gases reagentes, além do controle de corrente e potencial. As células podem ser alimentadas com hidrogênio e oxigênio, e podem ter sua montagem modificada para operar com metanol ou etanol. A linha de nitrogênio é controlada somente por um rotâmetro e as vazões de hidrogênio e oxigênio são controladas por controladores de vazão mássica, utilizando-se, entretanto, rotômetros para visualização.

O hidrogênio é umidificado, antes de ser introduzido na célula, por um sistema de umidificação apropriado, instalado na entrada do ânodo. A célula é conectada à carga dinâmica, que recebe a corrente elétrica produzida pela mesma. Este equipamento permite variar a corrente, para a determinação da curva de polarização (Potencial vs Densidade de corrente). As temperaturas dos diversos sistemas e da célula são controladas com controladores microprocessados.

Os testes foram realizados em célula eletroquímica com uma área geométrica de $5,0 \text{ cm}^2$. A FIGURA 13 ilustra uma estação de testes para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por álcool.



FIGURA 13. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível.

4.2.3.1 Tratamento da Membrana Nafion®

Para os estudos em célula a combustível foi utilizada a membrana Nafion® 117 (DuPont™) como eletrólito. As membranas foram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm e foram quimicamente pré-tratadas com H_2O_2 (3%) e com H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) a 80°C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais, respectivamente. Antes dos tratamentos químicos e entre o intervalo de um tratamento e outro as membranas foram imersas em H_2O destilada a 80°C . A duração de cada etapa de tratamento é de

uma hora. Após os tratamentos com H₂O₂ e H₂SO₄ os tratamentos em água destilada se repetiram por 3 vezes seguidas.

4.2.3.2 Preparação dos Eletrodos

Para a preparação dos eletrodos que foram empregados nos estudos em células a combustível, foi utilizada a membrana Nafion[®] 117 (DuPont[™]) como eletrólito, e para a camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*), empregada na confecção de todos os MEA's, usou-se o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) e fornecido pela *ElectroChem Inc.*

A camada catalítica do cátodo foi preparada com o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621), com 1 mg de Pt.cm⁻² e 30% de Nafion[®]. Para a preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados 1 mg de Pt.cm⁻² dos eletrocatalisadores preparados e Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPont[™]).

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono, pela técnica de pintura por pincel, até a total transferência da carga catalítica. Em seguida, para a formação do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion[®], a 125 °C por 2 minutos, a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf.cm⁻²).

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária ElectroChem com placas de grafite, para distribuição do combustível do tipo serpentina (5 cm² de área geométrica), com o oxigênio umidificado externamente, usando uma garrafa umidificadora à temperatura de 85 °C. Foram realizados experimentos com pressões no cátodo, de 1 bar e 2 bar, enquanto que o ânodo foi mantido à pressão atmosférica.

A temperatura da célula foi ajustada para 100 °C, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o álcool (etanol), na concentração de 2 mol.L⁻¹, com um fluxo de aproximadamente 1 mL min⁻¹. Os testes mediram o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s de um ponto a outro.

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

Na FIGURA 14 é apresentado um desenho esquemático dos componentes e de como foi feita a montagem da célula a combustível alimentada diretamente por etanol

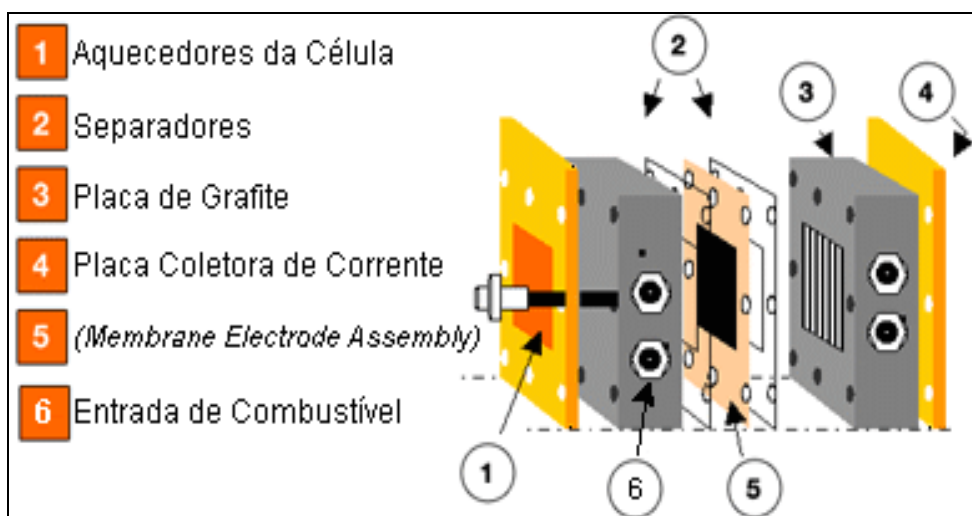


FIGURA 14. Desenho esquemático em vista explodida dos componentes da célula a combustível tipo *PEMFC* utilizada, importada da empresa *ElectroChem*.

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eletrocatalisadores PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool para a oxidação eletroquímica do etanol

5.1.1 Caracterização Físico-Química

Inicialmente, os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C nas proporções (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e os catalisadores PtSnAu/C (50:45:5), PtSnRh/C (50:45:5), foram preparados pelo método de redução por álcool, para o estudo da reação de oxidação do etanol em meio ácido.

A FIGURA 15 apresenta os resultados de difração de raios X (DRX) para os eletrocatalisadores que foram objetos de estudo neste trabalho.

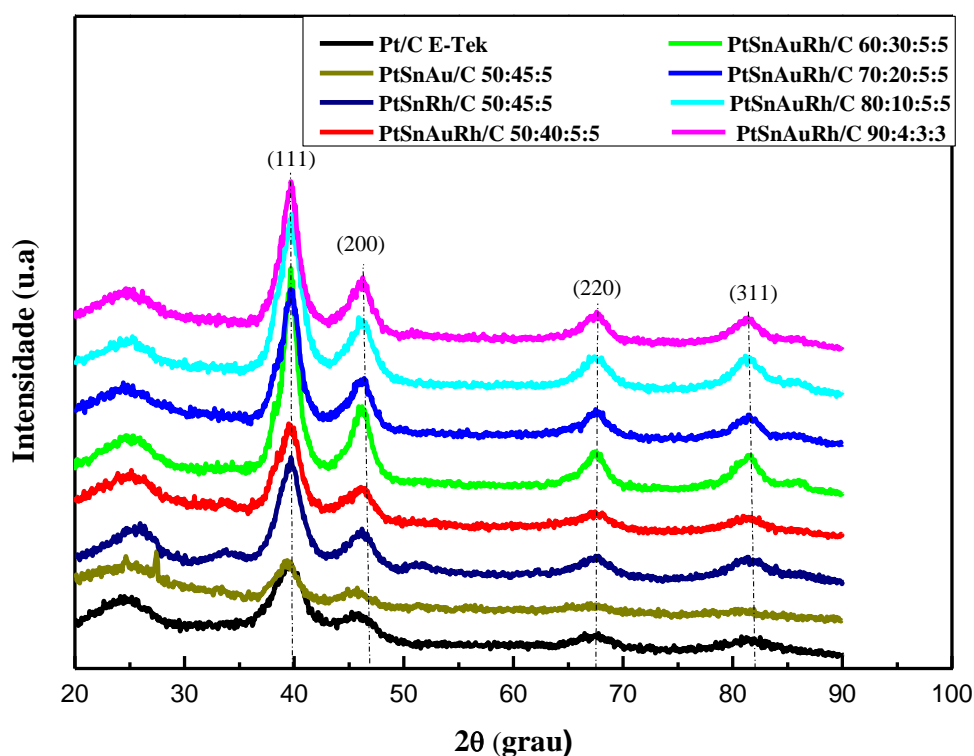


FIGURA 15. Difratogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores estudados pode ser visto um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ que corresponde ao plano (002) da

estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC72 utilizado como suporte. Para estes eletrocatalisadores também foram observados quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° os quais são associados aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada de platina e suas ligas.

Picos de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , associados a presença de óxido de estanho da estrutura da cassiterita [164-166], foram também observados nos difratogramas de raios X (FIGURA 15) dos eletrocatalisadores estudados. Uma possibilidade que não pode ser descartada seria a presença de espécies de óxido de estanho na sua forma amorfa, as quais são difíceis de ser detectadas por difração de raios X. É importante salientar que os resultados obtidos neste trabalho de doutorado estão de acordo com outros trabalhos relatados na literatura [10,12-14].

A Tabela 1 apresenta as composições atômicas nominais e razão atômica, para os catalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e PtSnAu/C, PtSnRh/C (50:45:5), além do tamanho médio dos cristalitos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X. Os tamanhos médios de cristalitos foram obtidos a partir da equação de de Scherrer [19] considerando que estes se apresentaram na forma esférica.

TABELA 1. Razões atômicas e tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
PtSnAuRh/C	90:4:3:3	76:21:0:3	4,2
	80:10:5:5	85:10:0:5	4,5
	70:20:5:5	77:18:0:5	5,2
	60:30:5:5	71:24:0:5	4,3
	50:40:5:5	63:32:0:5	4,2
PtSnAu/C	50:45:5	64:36:0	2,0
PtSnRh/C	50:45:5	62:34:4	2,6

Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e PtSnAu/C, PtSnRh/C (50:45:5), foram calculados pela equação de Scherrer, levando em consideração o pico (220) da fase Pt_{fcc}, a fim de evitar a interferência do suporte de carbono. Os valores obtidos estão na faixa de 2,0 a 5,2 nm, portanto indicando que a metodologia é extremamente viável para

a preparação das nanopartículas uma vez que possibilita produzir nanopartículas metálicas de dimensão reduzida e uniformes.

Os resultados de EDX apresentam distorções em relação aos valores nominais de partida para os eletrocatalisadores que contém platina e ouro. Uma razão para esta distorção poderia estar relacionada com às linhas espectrais da platina e de ouro, onde estas teriam intensidades muito próximas e assim provando interferências quanto a análise da composição desses eletrocatalisadores [140,141].

As FIGURAS 16, 17 e 18 apresentam, as imagens das microscopias eletrônicas de transmissão (MET), para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3) e PtSnAu/C, PtSnRh/C (50:45:5), respectivamente, preparados pelo método da redução por álcool e seus respectivos histogramas da distribuição de frequência dos tamanhos das partículas.

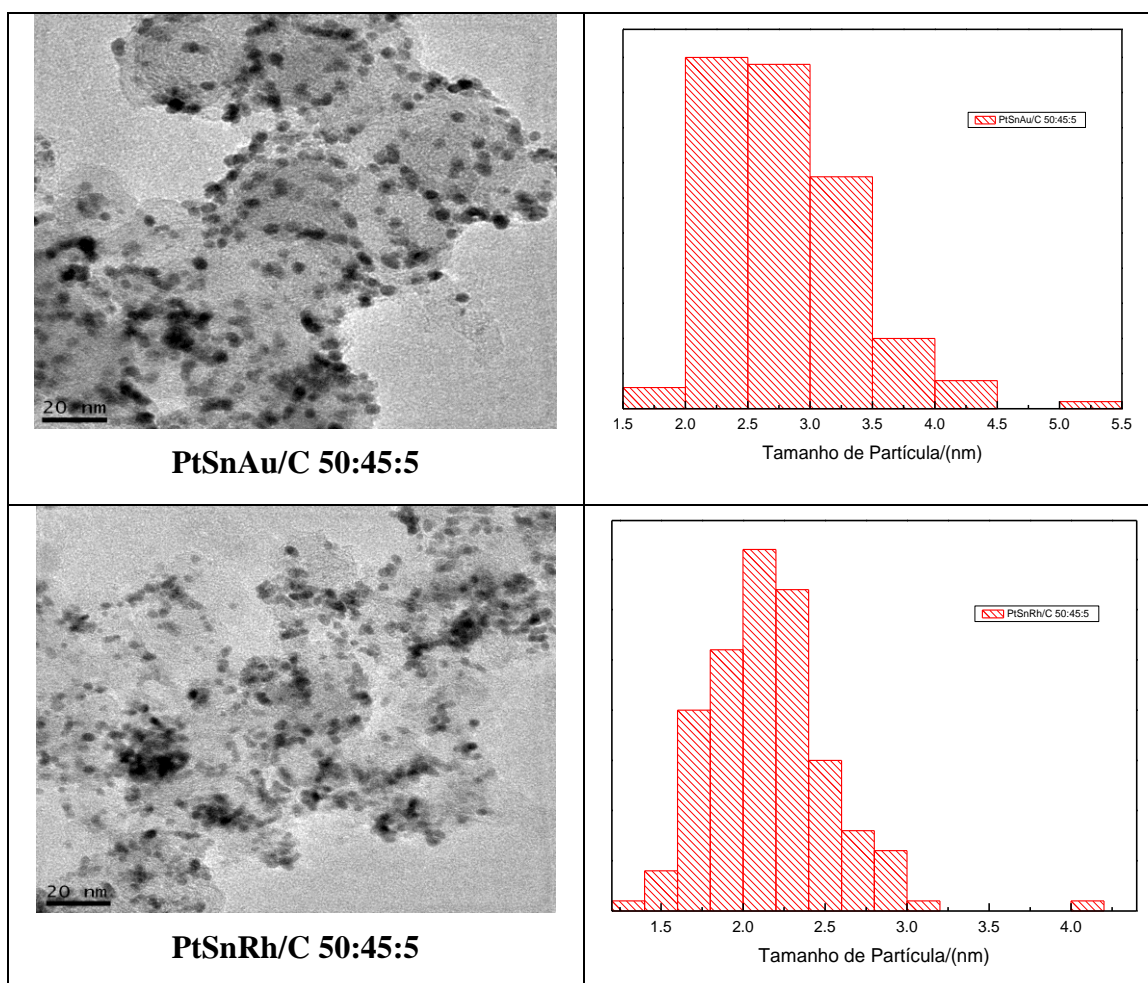


FIGURA 16. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores ternários, preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAu/C, PtSnRh/C (50:45:5).

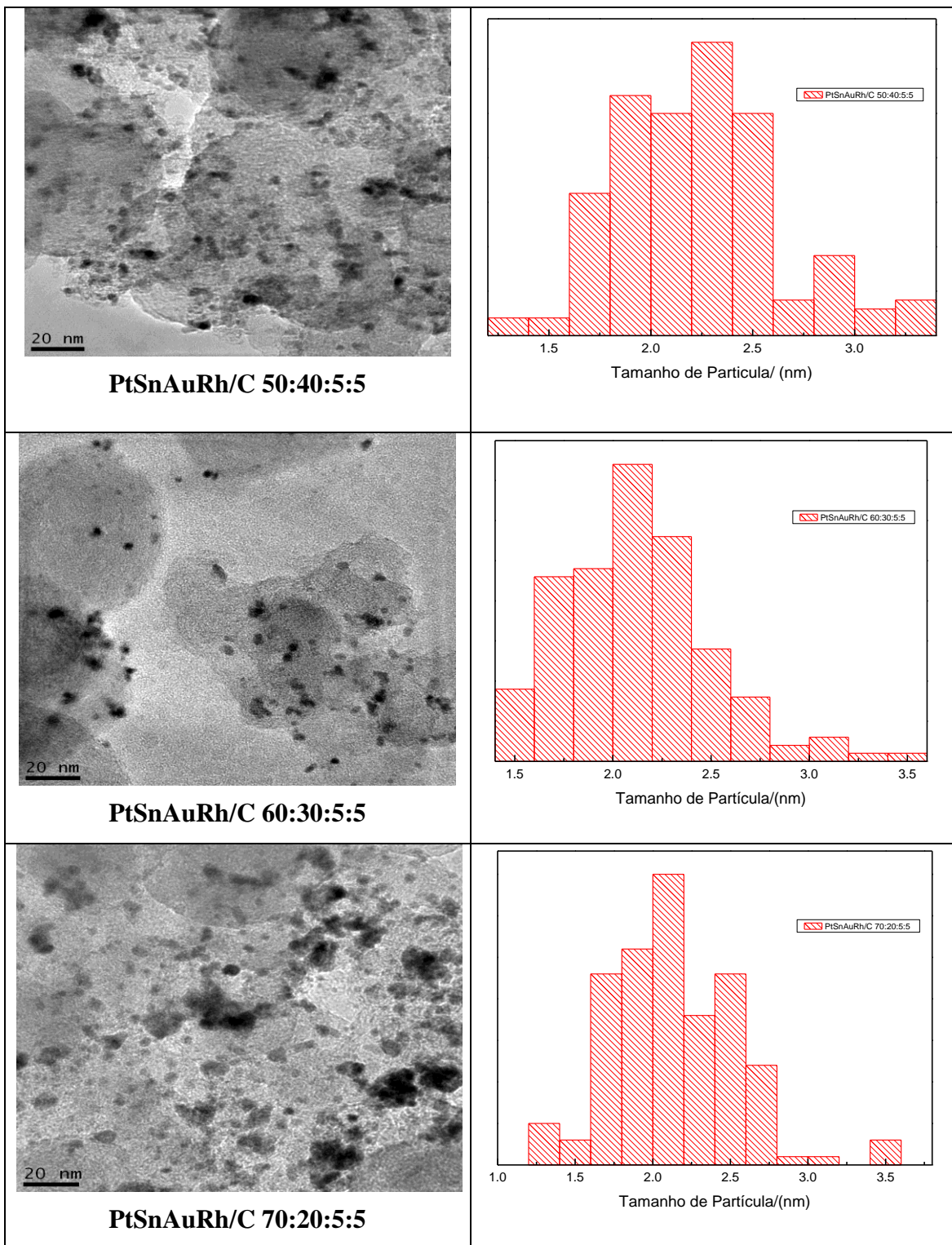


FIGURA 17. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores quartenários preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAuRh/C (50:40:5:5), PtSnAuRh/C (60:30:5:5) e PtSnAuRh/C (70:20:5:5)

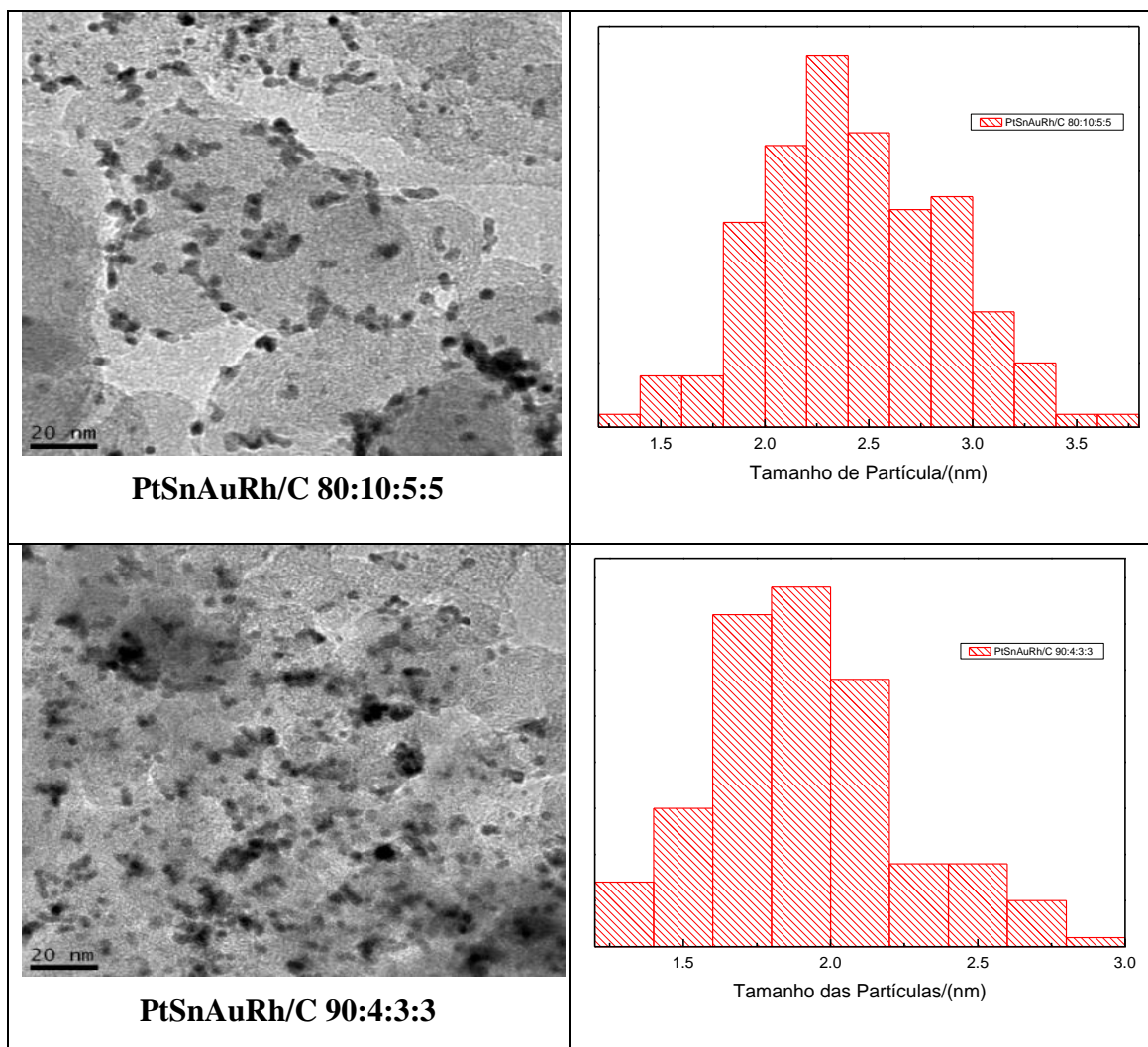


FIGURA 18. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores quartenários, preparados pelo método de redução por álcool: PtSnAuRh/C (80:10:5:5) e PtSnAuRh/C (90:4:3:3).

Os resultados obtidos por transmissão demonstraram que as nanopartículas de PtSnAuRh/C, PtSnAu/C, PtSnRh/C nas proporções preparadas, em sua maioria estavam distribuídas de forma relativamente homogênea no suporte de carbono, no entanto alguns aglomerados podem ser observados para todos os materiais preparados, estas características também tem sido relatadas por outros trabalhos presentes na literatura que consideram a preparação de eletrocatalisadores binários e ternários para os estudos em célula a combustível.

Para todos os eletrocatalisadores preparados foram feitos histogramas construídos a partir da contagem de cerca de 200 nanopartículas (programa *Image Tool Software*).

Os eletrocatalisadores ternários e quaternários preparados tomando PtSn como base apresentaram tamanhos médios de partículas na faixa de 2,0 a 4,5 nm, de certa forma estes resultados atestaram a eficiência do método da redução por álcool para a confecção de eletrocatalisadores. Alguns autores [83, 84] consideram as áreas mais claras de regiões semitransparentes correspondem aos agregados do suporte de carbono e os óxidos formados de estanho.

5.1.2 Caracterização Eletroquímica

O acompanhamento dos processos eletroquímicos para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool foi realizado por voltametria cíclica, enquanto que o comportamento das atividades eletrocatalíticas por cronoamperometria.

Os voltamogramas ciclos dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) obtidos em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} na ausência de etanol, estão apresentados na FIGURA 19.

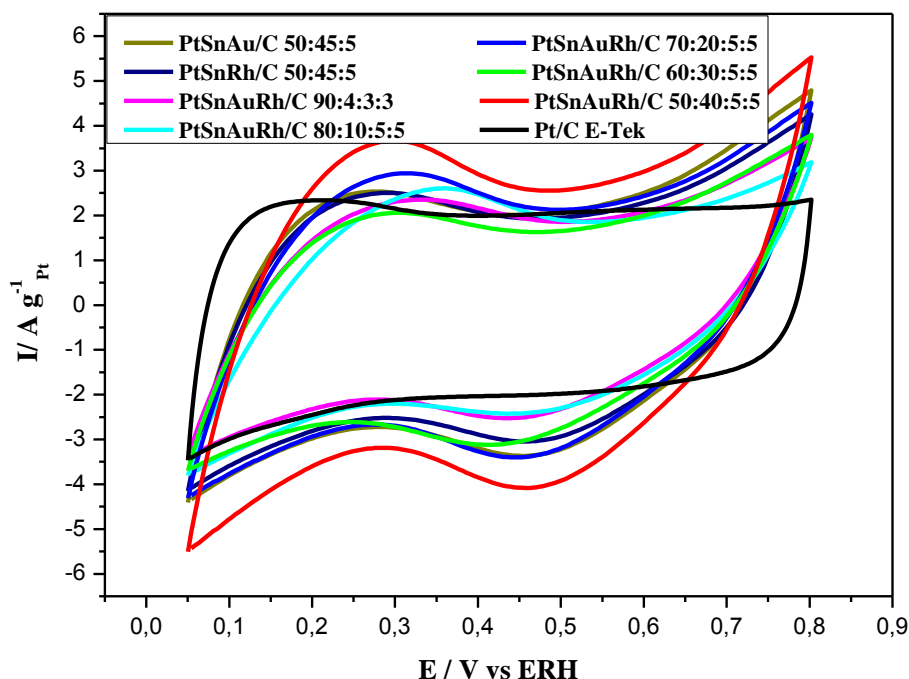


FIGURA 19. Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.

Os voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) não apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4) bem definida quando comparados com os electrocatalisadores de Pt/C. Este comportamento tem sido relatado como característico de ligas binárias, ternárias e quaternárias de platina. Os valores de corrente dos voltamogramas cíclicos foram normalizados por grama de platina, considerando que a adsorção e dehidrogenação do álcool ocorrem nos sítios de platina [85-86].

Um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8) também foi observado para todos os electrocatalisadores estudados nesse trabalho em relação ao electrocatalisador Pt/C, o que pode ser atribuído a um aumento no número de espécies oxigenadas provenientes da presença de átomos de Au, Sn ou Rh na composição do electrocatalisador, de certa forma a presença destas espécies poderia contribuir para uma melhor atividade destes electrocatalisadores para a reação de oxidação do etanol, tendo em vista que para o meio ácido espécies oxigenadas sobre a Pt são formados em potenciais acima de 0,6 V [87].

A FIGURA 20 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5), na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 .

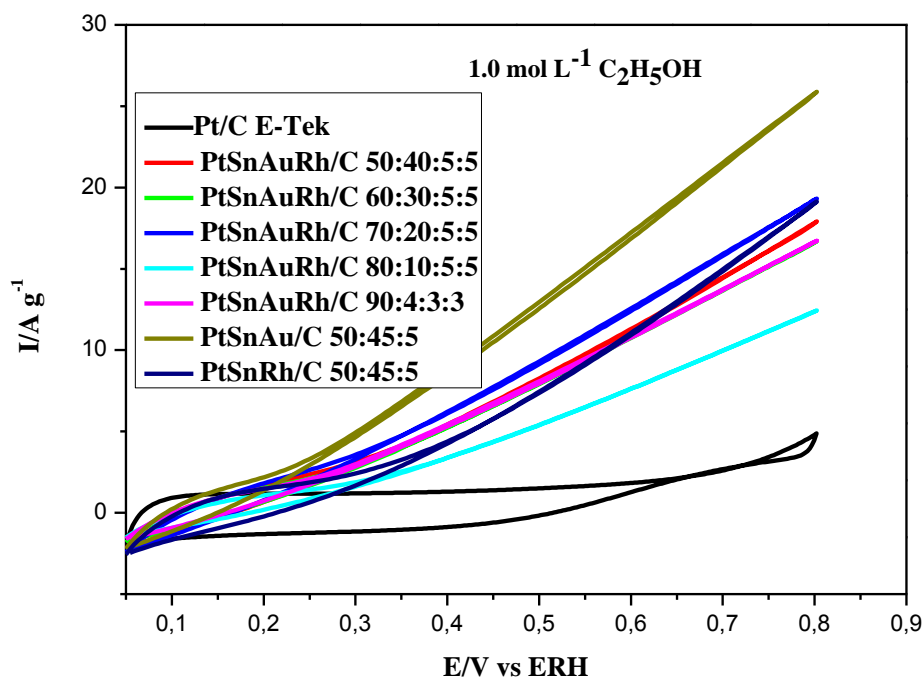


FIGURA 20. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 , para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).

De acordo com os voltamogramas cíclicos na presença de etanol (FIGURA 20), observa-se um decréscimo nos valores das correntes na região de adsorção/dessorção de hidrogênio quando comparado com os voltamogramas na ausência de etanol, este fenômeno tem sido relatado como um processo de desativação do eletrocatalisador, ou seja, na região de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,25 \text{ V}$ ocorre um acúmulo de espécies adsorvidas provenientes da adsorção do etanol que de certa forma bloqueiam os sítios ativos de Pt. Em valores de potenciais mais altos, ou seja, principalmente para os eletrocatalisadores tomando como base PtSn nota-se o início da

oxidação do etanol em menores valores de potencial em comparação com Pt pura [85-87].

Em comparação ao eletrocatalisador de Pt/C a varredura anódica, a partir de 0,25 V apresentou um aumento de corrente em todos os eletrocatalisadores estudados. Uma explicação para isso está relacionada com a presença de espécies oxigenadas que favorecem a ocorrência do mecanismo bifuncional. Neste caso, a adsorção do etanol ocorreria sobre sítios de platina, enquanto o estanho, o ouro ou ródio forneceriam espécies oxigenadas necessárias para oxidar os intermediários fortemente adsorvidos [88-89].

Em termos de atividade, o eletrocatalisador PtSnAu/C (50:45:5) foi mais ativo em toda faixa de potenciais estudada em relação Pt/C e os demais eletrocatalisadores quaternários, indicando que esta composição é a mais favorecida para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido para sistemas preparados via redução por álcool. No entanto, para confirmar estas atividades são necessários estudos complementares que utilizam a técnica de cronoamperometria. Na técnica de cronoamperometria é possível avaliar o decaimento da corrente em função do tempo em um potencial de interesse tecnológico, com isso a atividade do catalisador e sua estabilidade ao longo do tempo é observado.

Na FIGURA 21, são apresentados os resultados de cronoamperometria com o objetivo de avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5). Os resultados foram obtidos na presença de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução, para um potencial de 500 mV, durante 30 minutos.

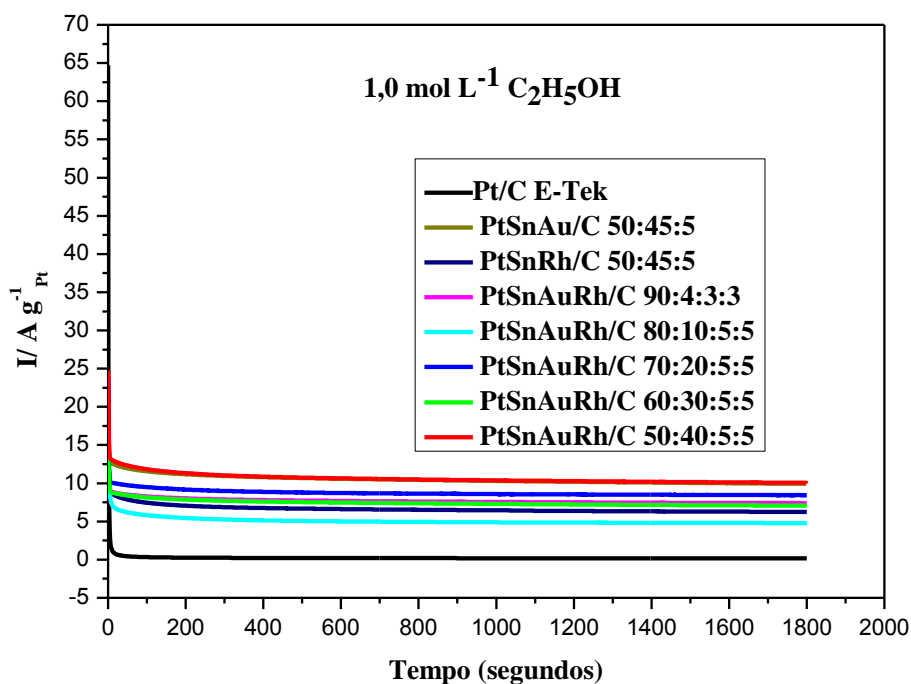


FIGURA 21. Curvas cronoamperométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial anódico de 500 mV , durante 30 minutos.

A partir das curvas cronoamperométricas pode-se observar que todos os eletrocatalisadores se mantêm estáveis ao longo dos 1800 segundos de operação. E que todos eletrocatalisadores estudados obtiveram melhores desempenho em comparação ao eletrocatalisador de Pt/C, portanto confirmando o efeito benéfico da adição de outros metais como Sn, Au e Rh utilizados na composição destes eletrocatalisadores.

Os valores finais de corrente (FIGURA 22), após 1800 segundos de operação apresentaram a seguinte ordem: PtSnAuRh/C (50:40:5:5) > PtSnAu/C (50:45:5) > PtSnAuRh/C (70:20:5:5) > PtSnAuRh/C (90:4:3:3) > PtSnAuRh/C (60:30:5:5) > PtSnRh/C (50:45:5) > PtSnAuRh/C (80:10:5:5) > Pt/C.

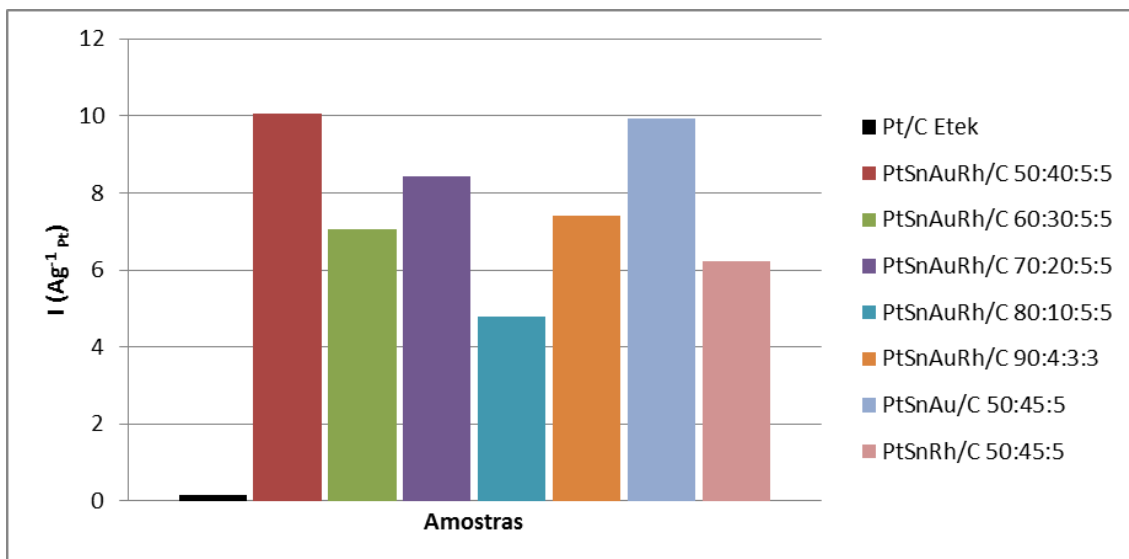


FIGURA 22. Valores de correntes para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5) em 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV após 1800 s.

Dentre os eletrocatalisadores avaliados, PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnAuRh/C (50:40:5:5) foram os que apresentaram melhor estabilidade após 1800 segundos indicando serem os materiais mais promissores para o etanol em meio ácido e para o emprego em células a combustível alimentada diretamente por etanol. O eletrocatalisador PtSnAu/C (50:45:5) poderia ser considerado como o melhor eletrocatalisador para a oxidação do etanol tendo em vista que seu desempenho foi similar ao eletrocatalisador de PtSnAuRh/C (50:45:5:5), como o eletrocatalisador PtSnAuRh/C (50:45:5:5) tem ródio em sua composição a sua presença proporciona materiais com maiores custos para serem empregados em célula a combustível, no entanto a presença de baixos teores de ródio parece ser essencial tendo em vista que este metal melhora a estabilidade do eletrocatalisador quando submetido a maiores tempo de operação ou quando acondicionado em temperaturas acima da temperatura ambiente. O melhor desempenho destes eletrocatalisadores poderia ser explicado pelo mecanismo bifuncional [90-92], tendo em vista que os resultados de difração de raios X não mostraram a ocorrência do efeito eletrônico, no entanto a fim de se comprovar a eficiência destes catalisadores em condições reais de operação são necessários estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

5.1.3 Testes em Célula a Combustível Unitária a Etanol Direto

A FIGURA 23 mostra os desempenhos eletroquímicos em uma célula unitária de etanol direto operando com os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5;5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) empregados como eletrocatalisadores anódicos.

Os estudos foram realizados em células a combustível unitária de 5 cm², obtidas a partir dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5;5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) usados como ânodos (carga dos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻²), e Pt/C E-TEK, como cátodo (carga do eletrodo de 1 mg de Pt cm⁻² e 20% em massa de Pt), com uma membrana Nafion 117 usada como eletrólito e uma pressurização de 2 bar na saída de oxigênio do cátodo, para minimizar o efeito de crossover.

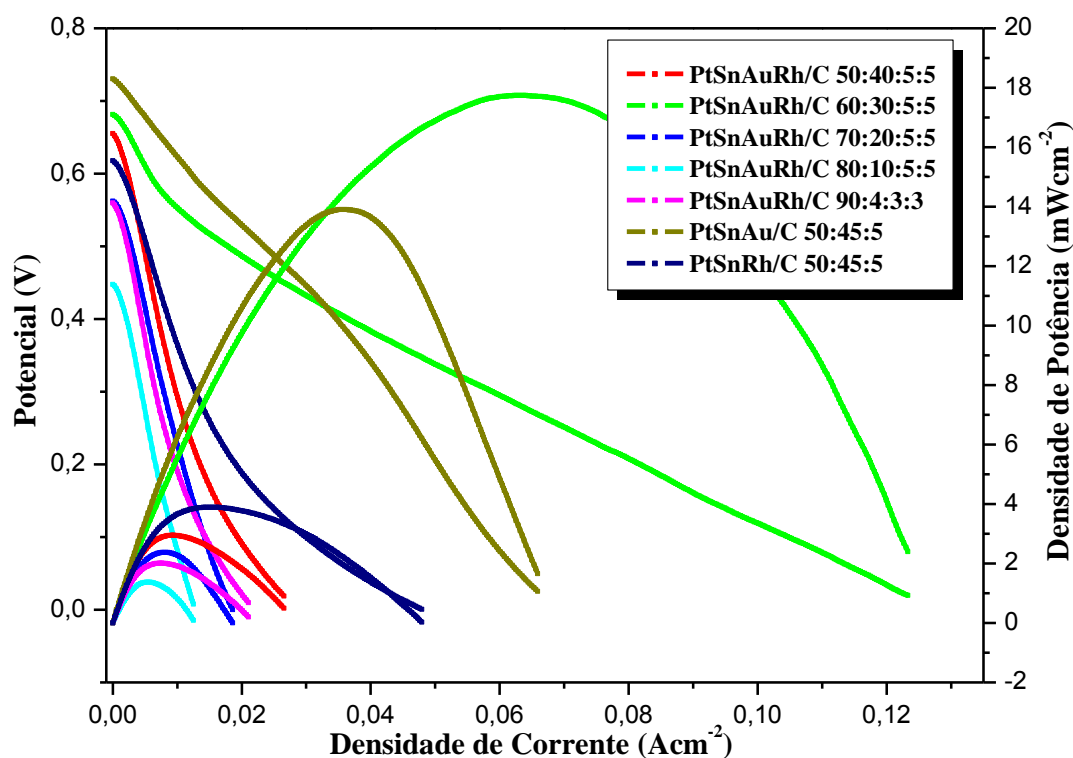


FIGURA 23. Desempenho de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC) de 5 cm², usando eletrocatalisadores anódicos PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) preparados pelo método de redução por álcool (utilizando carga de 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm⁻², 20 % em massa de metal no cátodo), membrana Nafion 117, para a eletroxidação do etanol 2,0 mol L⁻¹ em uma célula unitária (temperatura = 100°C) com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

Para visualizar melhor os desempenhos dos eletrocatalisadores foi construída a Tabela 2 com os valores obtidos nos testes em célula a combustível considerando o potencial de circuito aberto e a densidade potência máxima para os eletrocatalisadores estudados.

TABELA 2. Resultados principais obtidos usando célula a combustível para eletroxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).

Eletrocatalisadores	Razão atômica	Potencial de Circuito Aberto (V)	Densidade de Potência (mWcm⁻²)
PtSnAuRh/C	50:40:5:5	0,65	2,87
	60:30:5:5	0,68	17,74
	70:20:5:5	0,56	3,83
	80:10:5:5	0,45	1,30
	90:4:3:3	0,56	2,02
PtSnAu/C	50:45:5	0,73	13,83
PtSnRh/C	50:45:5	0,62	3,89

Os resultados da Tabela 2 mostram que os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5) apresentaram valores de potencial de circuito aberto entre 0,45 V e 0,73 V.

O eletrocatalisador PtSnAuRh/C (60:30:5:5) foi o que apresentou maior densidade de potência máxima (17,74 mW cm⁻²) seguido pelo eletrocatalisador de PtSnAu/C (50:45:5) com densidade de potência máxima (13,83 mW cm⁻²), os demais eletrocatalisadores apresentaram desempenho inferiores a estes dois sistemas, este resultados confirmam que a presença de baixos teores de ródio auxilia na reação de oxidação do etanol, no entanto nos testes em célula este efeito parece ser mais pronunciado quando comparado com os estudos eletroquímicos.

O melhor desempenho do sistema PtSnAuRh/C (60:30:5:5) poderia ser explicado pelo mecanismo bifuncional, no entanto as discrepâncias dos resultados obtidos em célula a combustível e medidas eletroquímicas poderia estar relacionado quanto aos processos envolvidos na preparação do MEA, entre estes pode-se destacar o processo de prensagem que ainda não está totalmente otimizado para estes eletrocatalisadores, como a camada difusora, camada catalítica e fluxo de combustível.

Ressalta-se que o resultado obtido neste conjunto de experimentos tem um caráter inédito, visto que, tais combinações de eletrocatalisadores ternários e quaternários suportados em carbono correlacionam com testes eletroquímicos, em célula a combustíveis e experimentos de infravermelho “*in situ*” para a oxidação eletroquímica do etanol.

5.1.4 Medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) “*In Situ*”

AS FIGURAS 24 e 25 apresentam as séries de espectros de FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH para os electrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5). Os espectros para a reação de oxidação do etanol foram obtidos em meio ácido na presença de uma solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os principais produtos obtidos para a oxidação do etanol foram ácido acético, acetaldeído e CO₂.

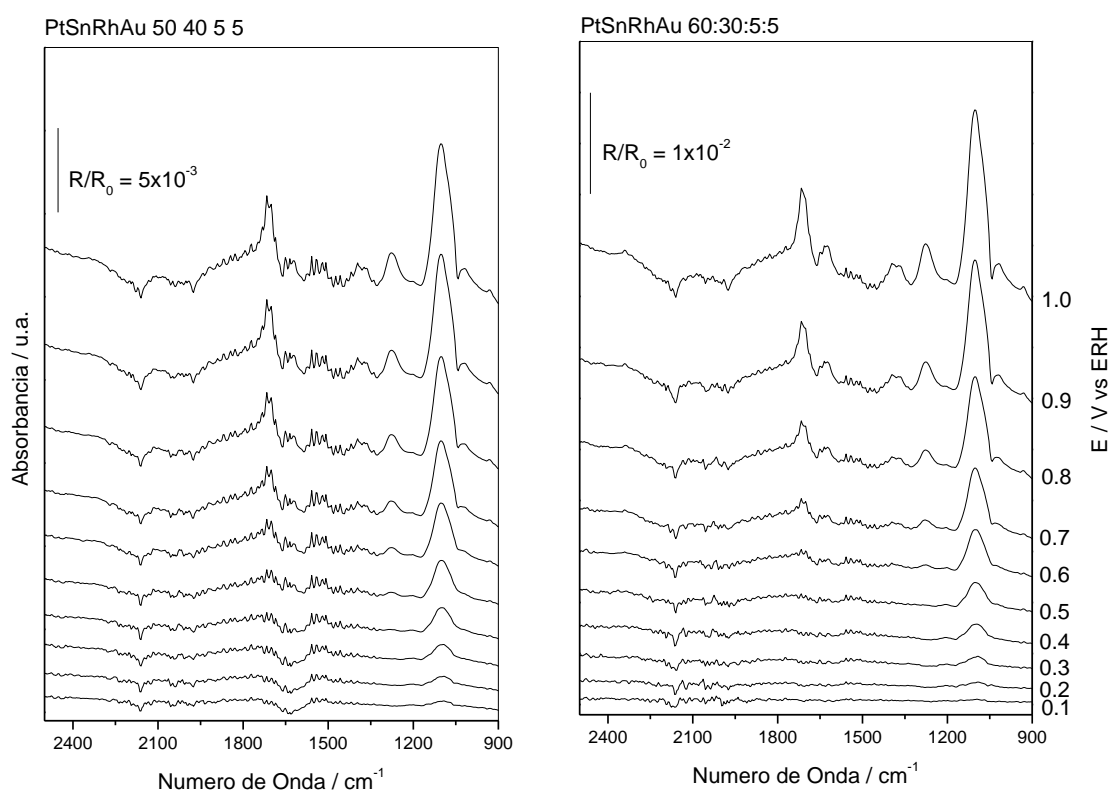


FIGURA 24: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos electrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5) e PtSnAuRh/C (60:30:5:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “*backgrounds*” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.

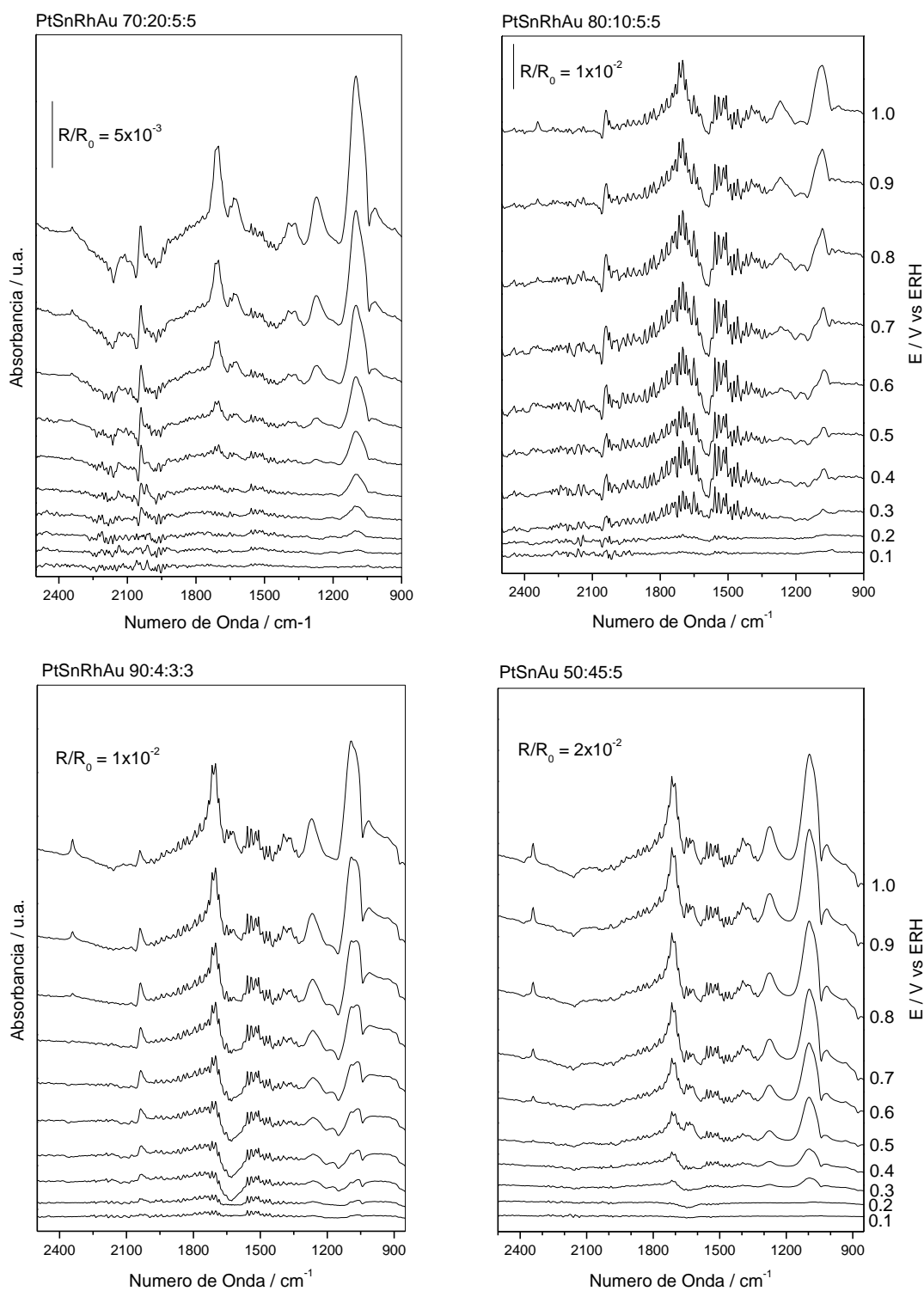


FIGURA 25: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos electrocatalisadores PtSnAuRh/C (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os “backgrounds” foram coletados em $0,05 \text{ V}$ vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} .

Nos espectros apresentados, foram observadas várias bandas referentes aos processos de oxidação do etanol sobre os sítios dos eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C (50:45:5) e PtSnRh/C (50:45:5). Foi possível observar bandas importantes em 1715 cm^{-1} correspondente ao grupo carbonila, 1635 cm^{-1} referente à deformação de água e 1110 cm^{-1} para o grupo de perclorato [168]. A presença de acetaldeído pode ser visto em bandas de 929 a 933 cm^{-1} e dada pelo estiramento C–C–O [170,171], as bandas de CO_2 são observadas em 2343 cm^{-1} , sugerindo que, em certa extensão, o etanol é oxidado totalmente, enquanto que acetaldeído pode ser observado em 1282 cm^{-1} .

Para associar a variação das principais bandas observadas durante a oxidação do etanol, todas as bandas foram deconvoluídas por funções Lorentzianas. Assim a intensidade de cada banda foi analisada individualmente para permitir uma comparação entre os diferentes eletrocatalisadores preparados. Assim a FIGURA 26 apresenta a intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).

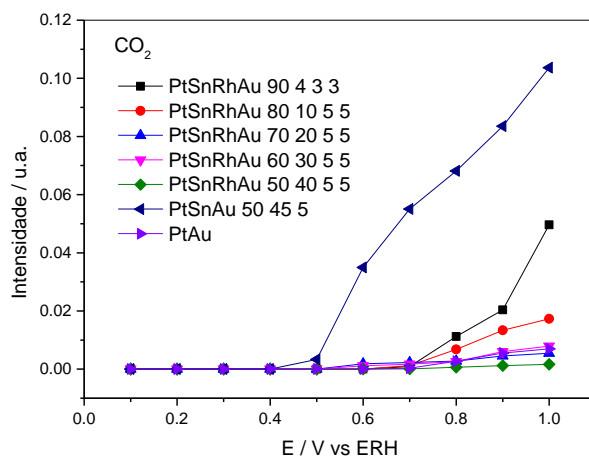
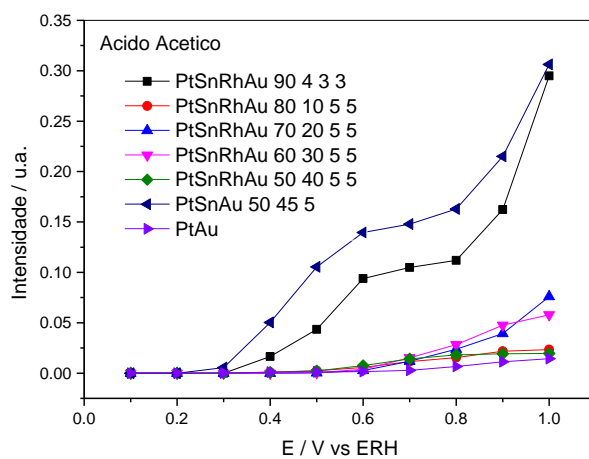
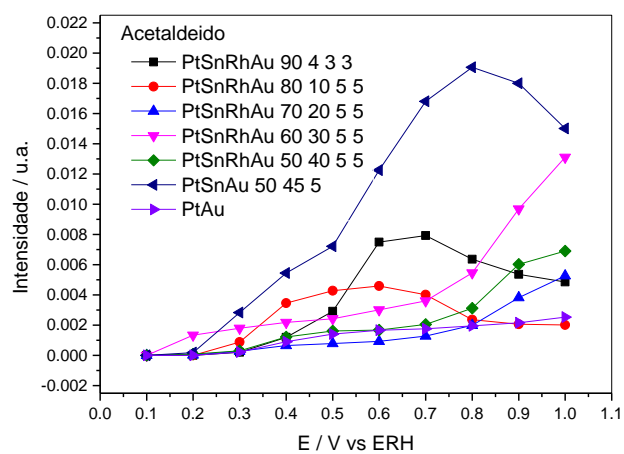


FIGURA 26: Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO₂ em função do potencial para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5).

Em termos de intensidade integrada de bandas, os resultados sugerem que o produto principal da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtSnAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtSnAu/C e PtSnRh/C (50:45:5) em meio ácido é o ácido acético, portanto a reação de oxidação do etanol se processa de forma incompleta por um mecanismo com aproveitamento de 4 elétrons, no entanto também foi possível observar a formação de CO₂ indicando que em certa extensão a reação se processo de forma completa.

A melhor atividade observada para o eletrocatalisador de PtSnAu/C (50:45:5) nos estudos eletroquímicos poderia estar associado ao fato de este ser mais seletivo para a produção de CO₂ e ácido acético em comparação com os demais eletrocatalisadores preparados. Para PtSnAu/C (50:45:5) as espécies contendo oxigênio presentes na composição destes eletrocatalisadores auxiliam na oxidação direta do etanol para ácido acético e na oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos para CO₂ em potenciais relativamente mais baixos quando comparado aos demais eletrocatalisadores preparados [93-94].

5.2 Eletrocatalisadores PtRuAuRh/C, PtRuAu/C, PtRuRh/C preparados pelo método da redução por álcool para a oxidação do etanol

5.2.1 Caracterização Físico-Química

Os eletrocatalisadores eletroquímicos PtRuAuRh/C nas proporções (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) foram preparados pelo método de redução por álcool e posteriormente testados para a oxidação do etanol em meio ácido.

A FIGURA 27 apresenta os resultados de difração de raios X (DRX) para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5).

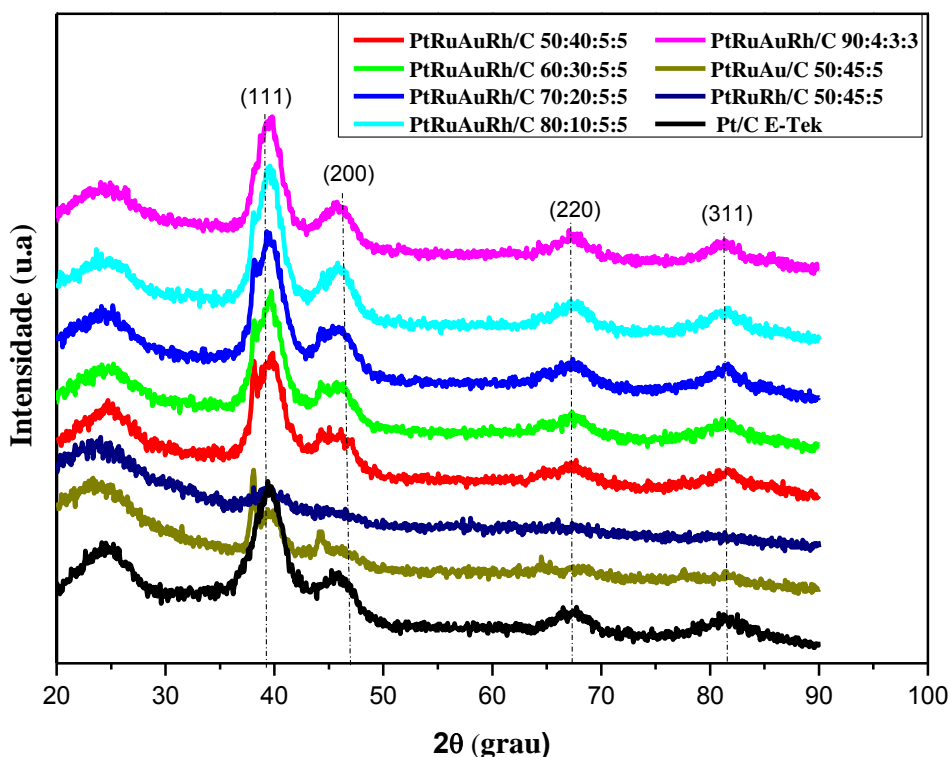


FIGURA 27. Difratogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os DRX dos eletrocatalisadores estudados pode ser visto um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual está associado ao plano (002) da estrutura hexagonal compacta do carbono Vulcan XC72 utilizado como suporte. Também foram observados os picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente característicos da estrutura cúbica de face centrada de platina. É possível observar um deslocamento dos planos cristalinos para maiores valores de teta para os eletrocatalisadores ternários e quaternários quando comparados com platina, este deslocamento pode estar associado a uma formação de liga entre os metais utilizados na confecção dos eletrocatalisadores ternários e quaternários, conseqüentemente para estes eletrocatalisadores poderia também estar ocorrendo o mecanismo eletrônico.

A TABELA 3 apresenta as composições atômicas nominais e tamanhos médios de cristalitos, obtidas através da técnica de difração de raios X e espectroscopia de raios X para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5). Além do tamanho médio dos cristalitos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X (FIGURA 27) utilizando a equação de Scherrer [19].

TABELA 3. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
PtRuAuRh/C	90:4:3:3	77:19:0:4	2,6
	80:10:5:5	92:04:0:4	2,5
	70:20:5:5	89:08:0:3	2,2
	60:30:5:5	87:11:0:2	2,3
	50:40:5:5	79:17:0:4	2,2
PtRuAu/C	50:45:5	87:13:0	2,0
PtRuRh/C	50:45:5	72:24:4	2,6

Os eletrocatalisadores ternários e quaternários tomando como base o sistema PtRu também apresentam distorções considerando a composição nominal de partida, este efeito poderia estar associado às linhas espectrais da platina e de ouro que costumam ser próximas, portanto interferindo na análise da composição desses eletrocatalisadores.

Para os cálculos de tamanho médio de cristalito foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores, isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo como apresentado na FIGURA 26.

Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5;5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5), foram calculados pela equação de Scherrer, levando em consideração o pico (220) da fase Pt_{cfc}, a fim de evitar a interferência do suporte de carbono e estão na faixa de 2,0 a 2,6 nm. Indicando que o método de redução por álcool foi viável possibilitando obter nanopartículas com dimensões pequenas, uniformes e bem distribuídas.

As FIGURAS 28, 29 e 30 apresentam, respectivamente, as imagens das microscopias eletrônica de transmissão para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5;5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5), preparados pelo método da redução por álcool e seus respectivos histogramas da distribuição de frequência dos tamanhos das partículas.

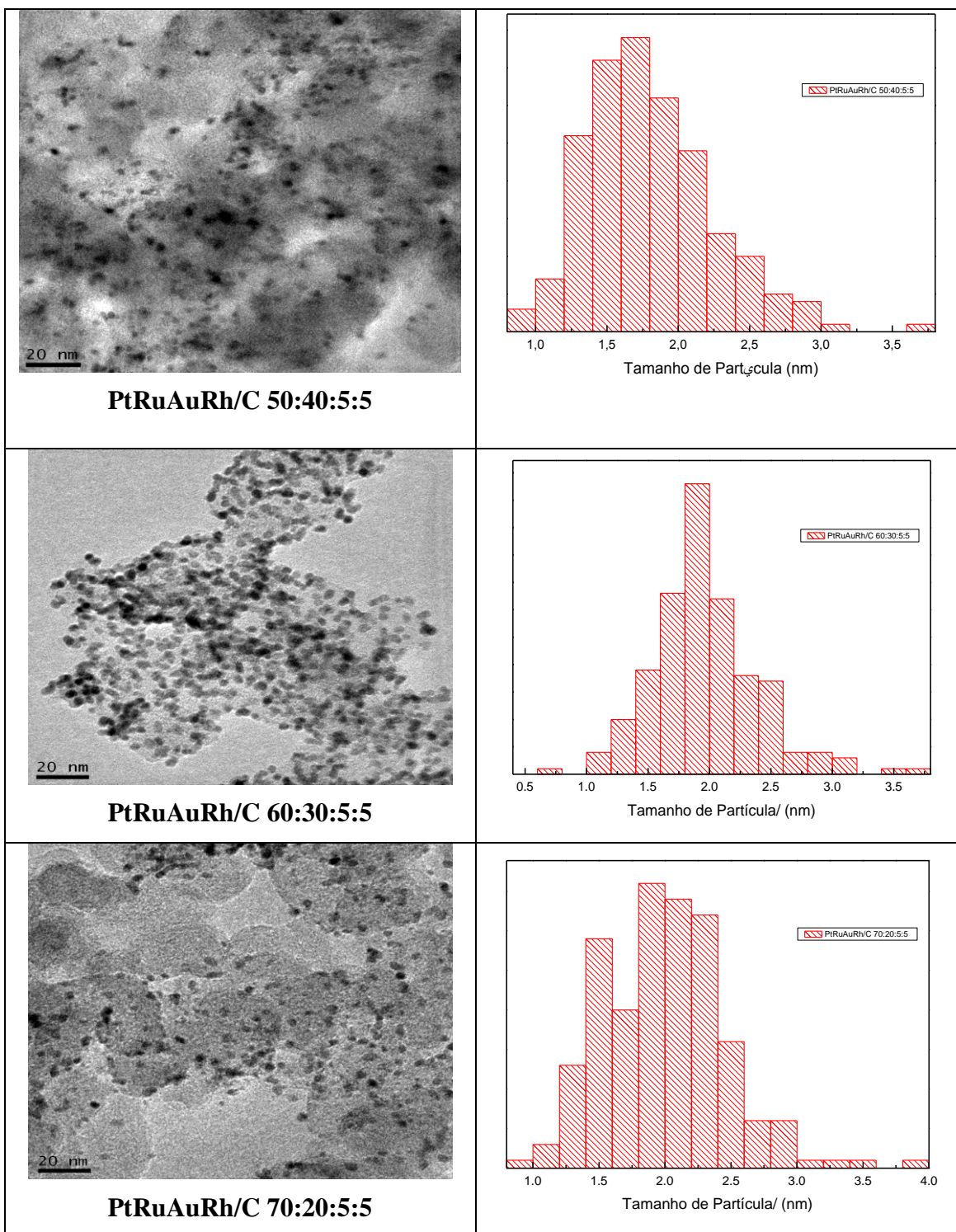


FIGURA 28. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAuRh/C (50:40:5:5), PtRuAuRh/C (60:30:5:5) e PtRuAuRh/C (70:20:5:5)

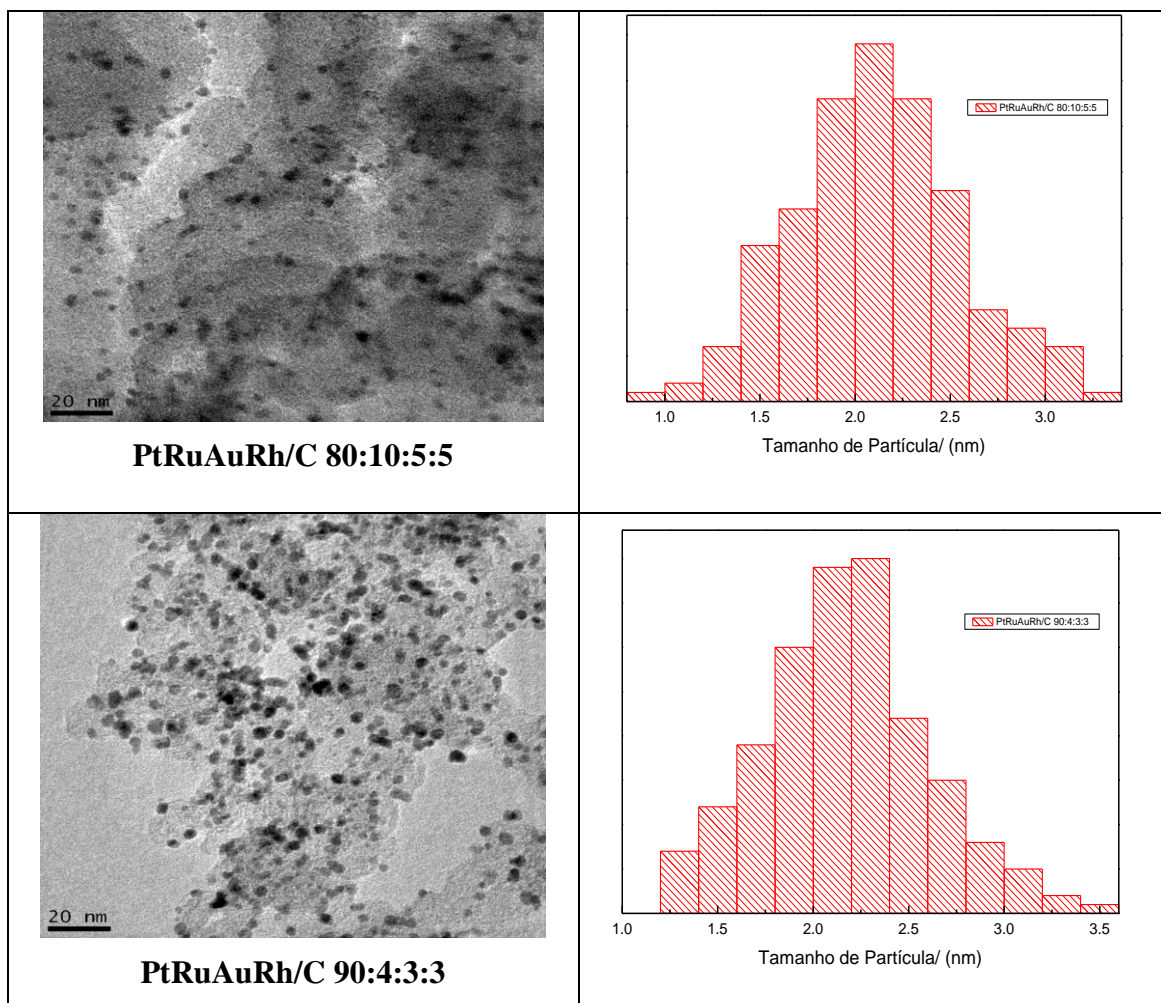


FIGURA 29. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAuRh/C (80:10:5:5) e PtRuAuRh/C (90:4:3:3).

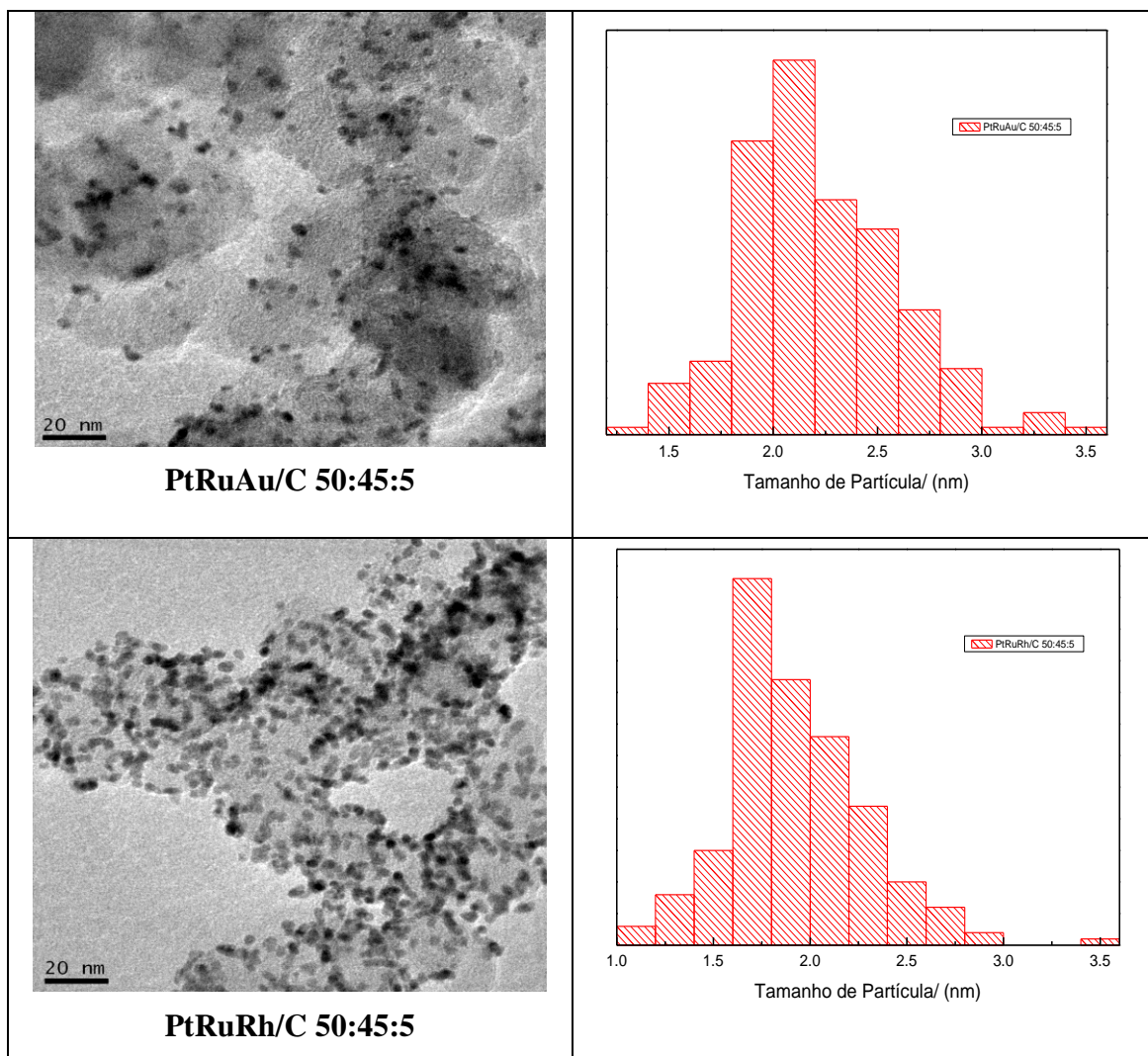


FIGURA 30. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição dos tamanhos de partículas dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool: PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5).

Para todos os eletrocatalisadores preparados foram feitos histogramas construídos baseados na contagem de cerca de 200 nanopartículas. Todos os eletrocatalisadores preparados apresentaram tamanhos médios de partículas na faixa de 2,0 a 2,5 nm, atestando a eficiência do método da redução por álcool.

5.2.2 Caracterização Eletroquímica

O acompanhamento dos processos eletroquímicos dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool foi feito por voltametria cíclica e o comportamento das atividades eletrocatalíticas, por cronoamperometria.

Os voltamogramas ciclos dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5), em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol, estão apresentados na FIGURA 31.

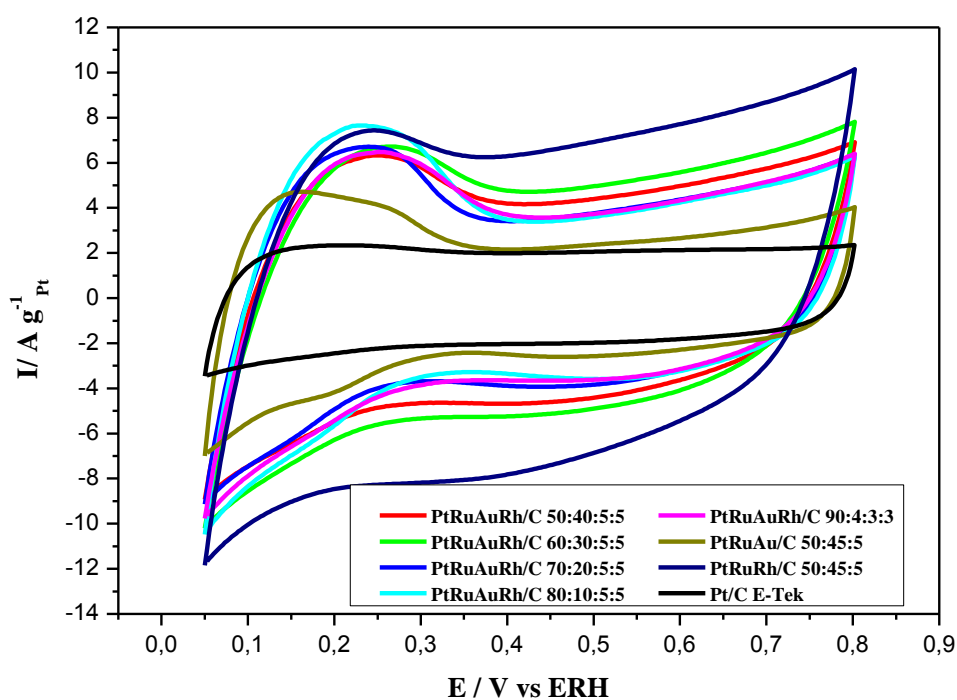


FIGURA 31. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5) em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) também não apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio

(0,05 a 0,4) bem definida quando comparados com os electrocatalisadores de Pt/C, que é um comportamento característico de ligas de platina.

Um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8) também foi observado para todos os electrocatalisadores estudados nesse trabalho em relação ao electrocatalisador Pt/C, o que pode ser atribuído a um aumento de espécies oxigenadas provenientes da presença de átomos de Ru, Au, Rh presentes na composição do catalisador. A presença destas espécies poderia contribuir para as reações de oxidação do etanol e assim produzir electrocatalisadores mais ativos para a reação em comparação com platina pura [95].

A FIGURA 32 apresenta os voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5), na presença de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

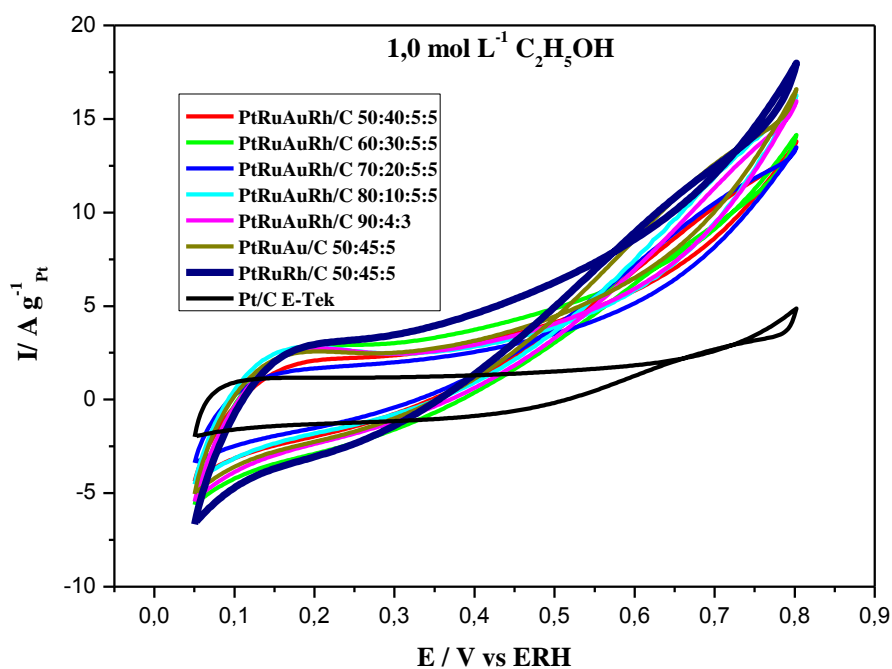


FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, para os electrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5).

Observa-se para os voltamogramas cíclicos na presença de etanol (FIGURA 30) um decréscimo nos valores de correntes na região de adsorção de hidrogênio (0,05 a

0,4 V) em relação aos voltamogramas cíclicos na ausência de etanol (FIGURA 29). Este efeito está relacionado à adsorção de moléculas de etanol na superfície do electrocatalisador, as quais poderiam causar uma desativação parcial do electrocatalisador ou inibição do processo de adsorção de hidrogênio sobre os sítios catalíticos da platina.

Em termos de atividade podemos dar destaque ao electrocatalisador de PtRuRh/C (50:45:05), pois este apresenta um melhor desempenho para a oxidação do etanol em toda a faixa de potencial estudada em comparação com os demais electrocatalisadores preparados. Os demais electrocatalisadores ternários e quaternários também apresentaram melhor desempenho para a oxidação do etanol em comparação com Pt pura atestando o efeito benéfico quanto a adição de co-catalisadores a platina.

Os experimentos de cronoamperometria (FIGURA 33) foram realizados para avaliar a estabilidade e atividade dos electrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) para a oxidação do etanol. Os resultados foram obtidos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em um potencial de 500 mV, durante 30 minutos.

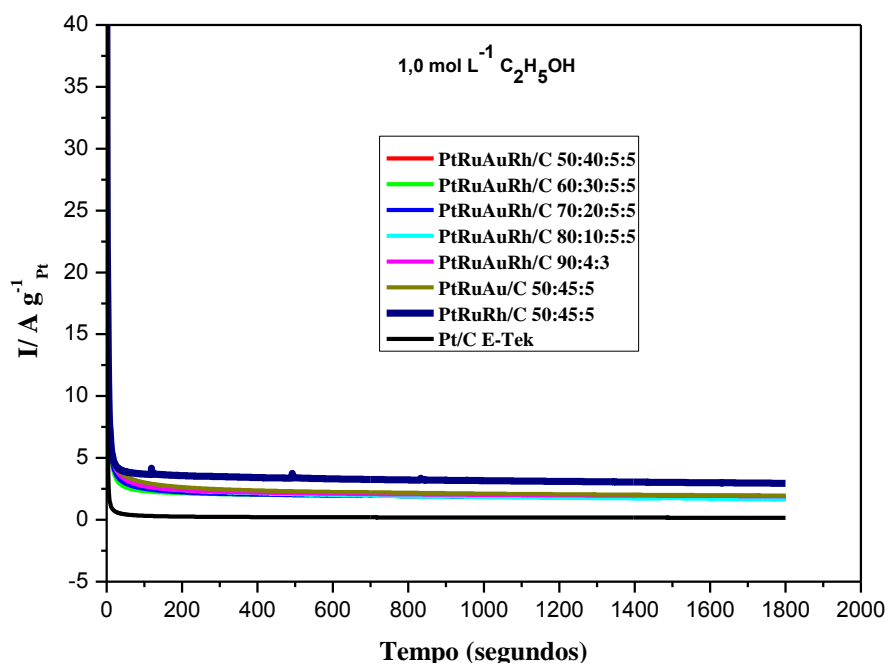


FIGURA 33. Curvas cronoamperiométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução+ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , em potencial anódico de 500 mV, durante 30 minutos.

A partir das curvas cronoamperométricas foi observado uma queda acentuada de corrente no primeiro minuto de operação, posteriormente todos os eletrocatalisadores mostraram que os valores de corrente se mantêm estáveis ao longo dos 1800 segundos de operação. A partir dos resultados de cronoamperometria podemos observar que o catalisador PtRuRh/C (50:45:05) foi mais ativo do que os demais eletrocatalisadores preparados confirmando o que foi observado por voltametria cíclica.

Para uma melhor visualização dos valores de corrente após 1800 segundos de operação foi construído um gráfico com as correntes, conforme é possível visualizar na FIGURA 34.

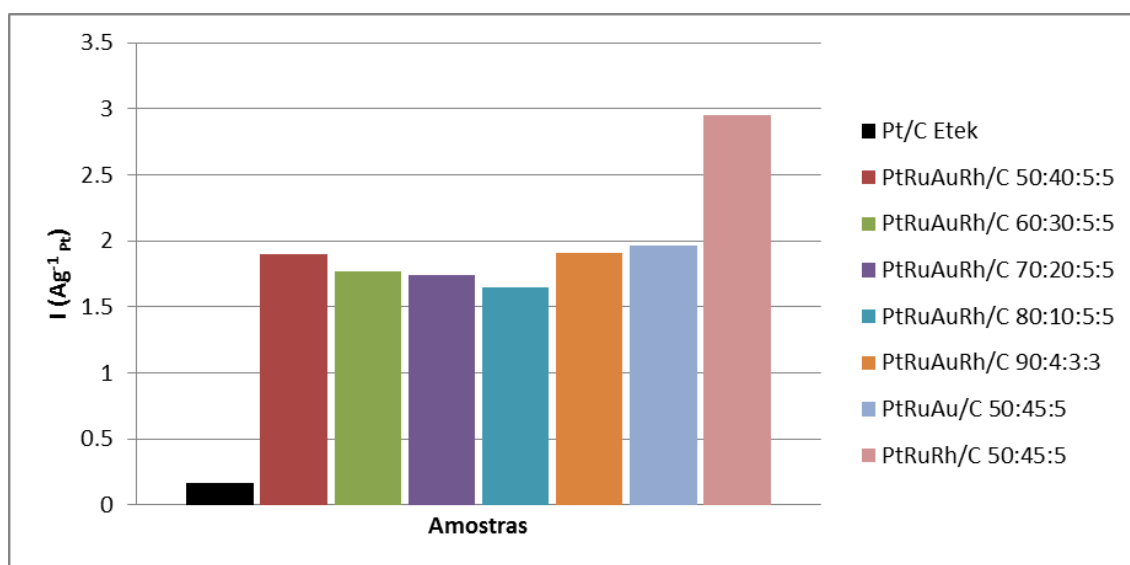


FIGURA 34. Valores de correntes para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5) em 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV após 1800 s.

Os valores finais de corrente (FIGURA 34), após 1800 segundos de operação apresentaram a seguinte ordem: PtRuRh/C (50:45:5) > PtRuAu/C (50:45:5) > PtRuAuRh/C (50:40:5:5) > PtRuAuRh/C (90:4:3:3) > PtRuAuRh/C (60:40:5:5) > PtRuAuRh/C (70:20:5:5) > PtRuAuRh/C (80:10:5:5) > Pt/C.

O eletrocatalisador PtRuRh/C (50:45:5) foi o que apresentou melhor atividade em relação as demais composições, o que pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional, ou seja, a presença de espécies oxigenadas proveniente dos óxidos de rutênio e ródio [96] auxiliam na oxidação do etanol e intermediários adsorvidos, o efeito eletrônico não pode ser descartado tendo em vista que há formação de liga para estes materiais.

5.2.3 Testes em Célula a Combustível Unitária a Etanol Direto

A FIGURA 35 apresenta o desempenho eletroquímico de uma célula unitária de etanol direto com dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5), empregados como eletrocatalisadores anódicos.

Os estudos foram realizados em células a combustível unitária de 5 cm², obtidas a partir dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5), usados como ânodos (carga dos eletrodos de 1 mg de Pt cm⁻²), e Pt/C E-TEK, usado como cátodo (carga do eletrodo de 1 mg de Pt cm⁻² e 20% em massa de Pt), com uma membrana Nafion 117 usada como eletrólito e uma pressurização de 2 bar na saída de oxigênio do cátodo, para minimizar o efeito de crossover.

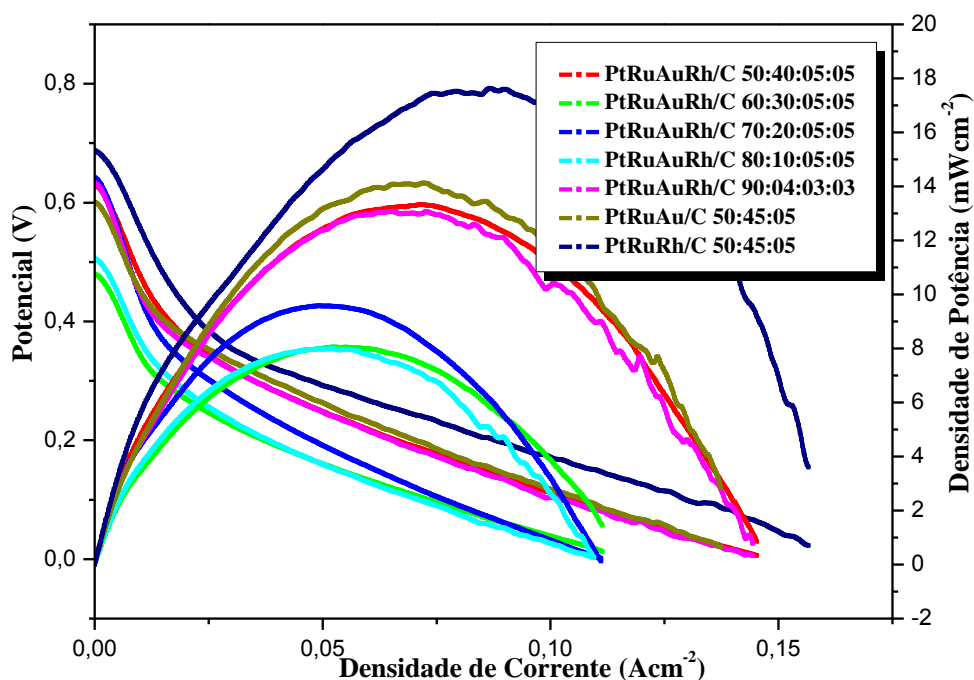


FIGURA 35. Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5), para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

A fim de visualizar melhor os desempenhos dos eletrocatalisadores em célula (FIGURA 33), foi construída uma tabela com os valores obtidos nos testes em célula a combustível do potencial de circuito aberto e a densidade potência máxima para os eletrocatalisadores estudados.

Tabela 4. Resultados principais obtidos usando célula a combustível para eletrooxidação do etanol para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C.

Eletrocatalisadores	Razão atômica	Potencial de Circuito Aberto (V)	Densidade de Potência (mWcm ⁻²)
PtRuAuRh/C	50:40:5:5	0,63	13,27
	60:30:5:5	0,48	8,07
	70:20:5:5	0,64	9,54
	80:10:5:5	0,50	8,02
	90:4:3:3	0,63	12,98
PtRuAu/C	50:45:5	0,60	14,11
PtRuRh/C	50:45:5	0,69	17,63

O eletrocatalisador PtRuRh/C (50:45:5) foi o que melhor apresentou densidade de potência máxima ($17,63 \text{ mW cm}^{-2}$) em relação as demais eletrocatalisadores estudados. O que foi confirmado pelas curvas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O fato pode está relacionado a ocorrência simultaneamente do mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.

5.2.4 Medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) “*In Situ*”

As análises de espectroscopia no infravermelho foram usadas para monitorar a formação de intermediários e produtos da reação de oxidação do etanol. Os produtos são formados em função do potencial aplicados sobre a superfície eletródica nos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5).

As FIGURAS 36 e 37 apresentam as séries de espectros de FTIR “*in situ*” coletados no intervalo de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH para a oxidação do etanol na presença de um eletrólito de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5).

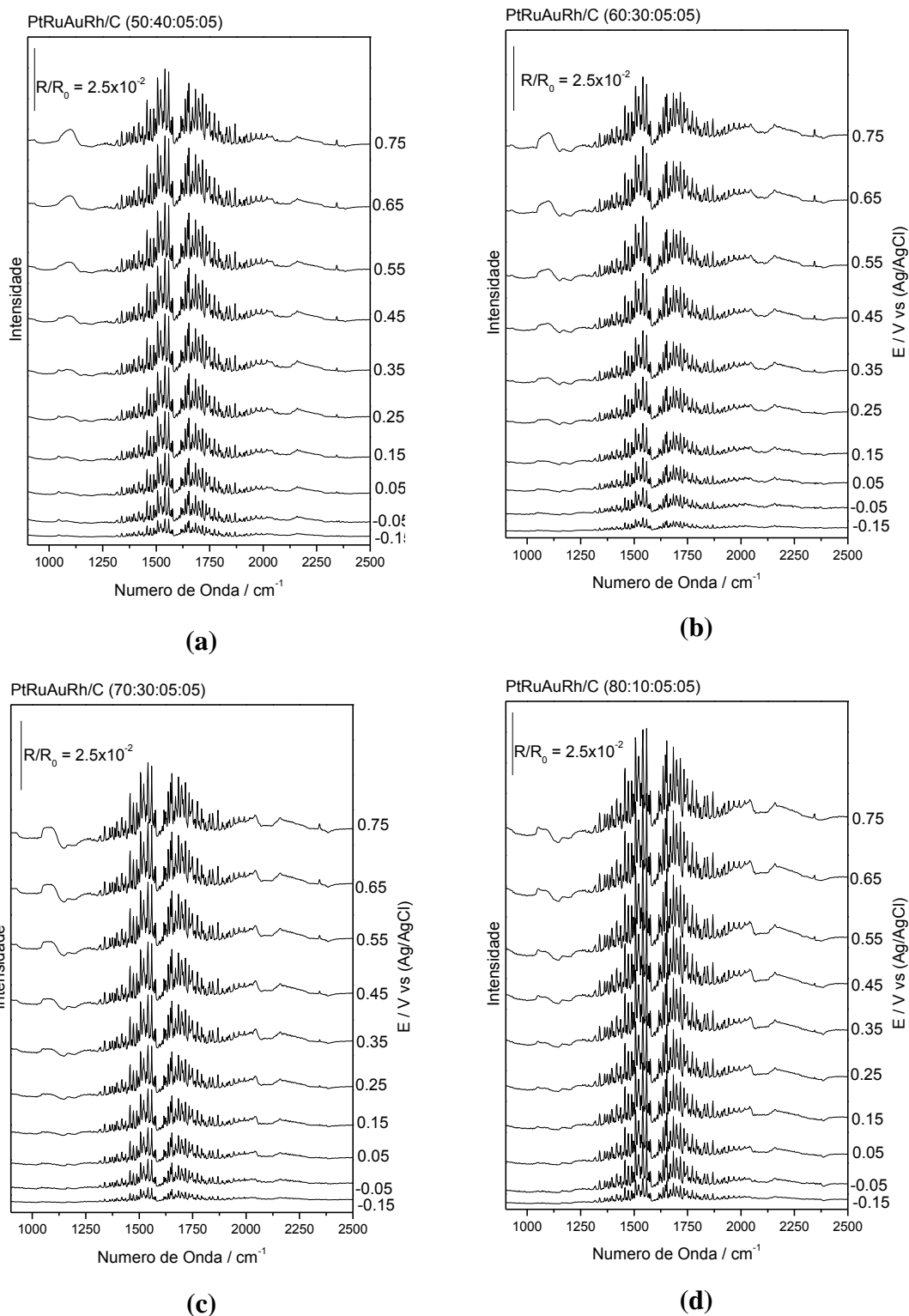
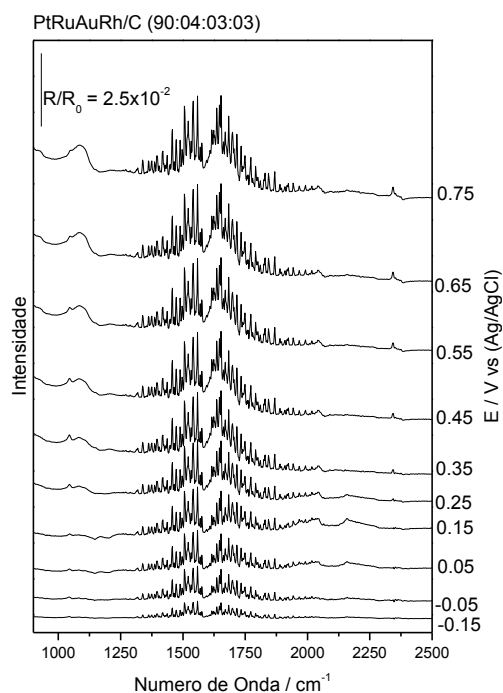
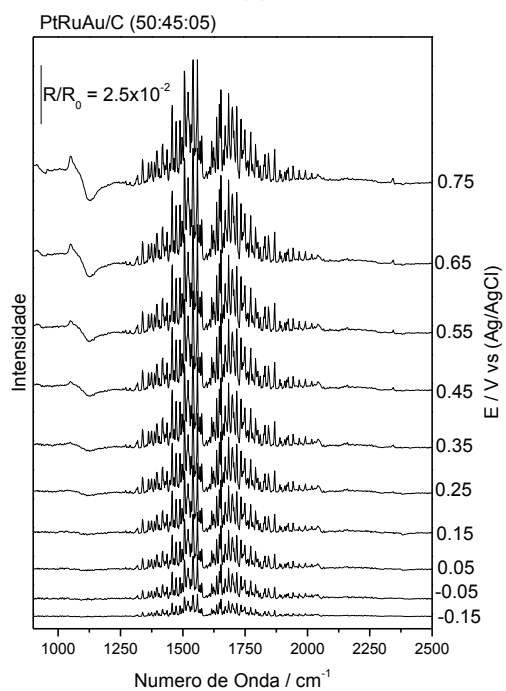


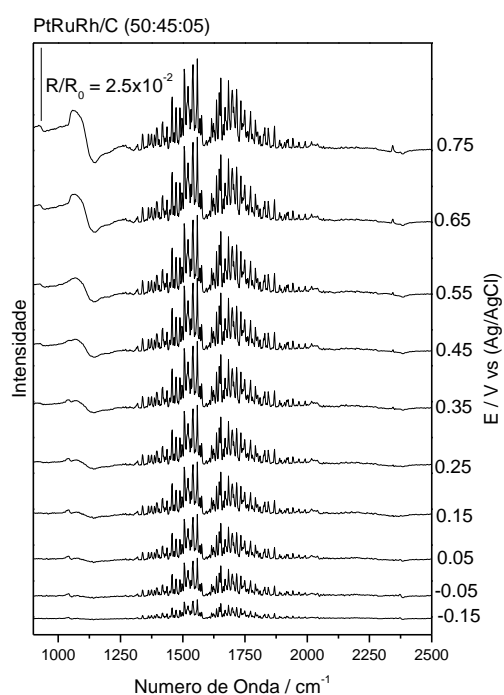
FIGURA 36: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (a) (50:40:5:5), (b) (60:30:5:5), (c) (70:20:5:5), (d) 80:10:5:5, coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 1,0 mol L⁻¹. Os “backgrounds” foram coletados em 0,05 V vs. ERH, a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.



(e)



(f)



(g)

FIGURA 37: Espectros de absorção ATR-FTIR “*in situ*”, dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (e) (90:4:3:3), (f) PtRuAu/C (50:45:5), (g) PtRuRh/C (50:45:5), coletados no intervalo de potenciais de potenciais de 0,1 a 1,0 V vs ERH, em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os “backgrounds” foram coletados em $0,05 \text{ V vs. ERH}$, a uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} .

Os espectros apresentados nas FIGURAS 36 e 37 mostraram várias bandas para a oxidação do etanol sobre os sítios dos eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5) nestes espectros foi observado uma forte interferência da água na região de aproximadamente 1400 a 2000 cm^{-1} . Também foi possível observar a banda crescente do perclorato em aproximadamente 1050 cm^{-1} .

A banda de consumo do etanol foi observada em aproximadamente 1125 cm^{-1} , no entanto esta fica mais evidente para os materiais ternários. Em todos os materiais é possível observar a formação de ácido acético em 1284 cm^{-1} , CO_2 em 2345 cm^{-1} , no entanto a banda de acetaldeído em 933 cm^{-1} não foi observado para o material PtRuAuRh/C (80:10:5:5). O potencial de formação de produtos segue um padrão onde primeiramente foi formado o acetaldeído, seguido pelo ácido acético e por último CO_2 .

Para comparar e associar a variação das principais bandas durante a oxidação do etanol para todos os eletrocatalisadores preparados nós tivemos que realizar um processo de deconvolução por funções Lorentzianas. Assim a intensidade de cada banda foi analisada individualmente para permitir uma comparação entre os eletrocatalisadores. Assim a FIGURA 38 mostra a intensidade integrada das bandas de acetaldeído, ácido acético e CO_2 em função do potencial para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C (50:45:5) e PtRuRh/C (50:45:5).

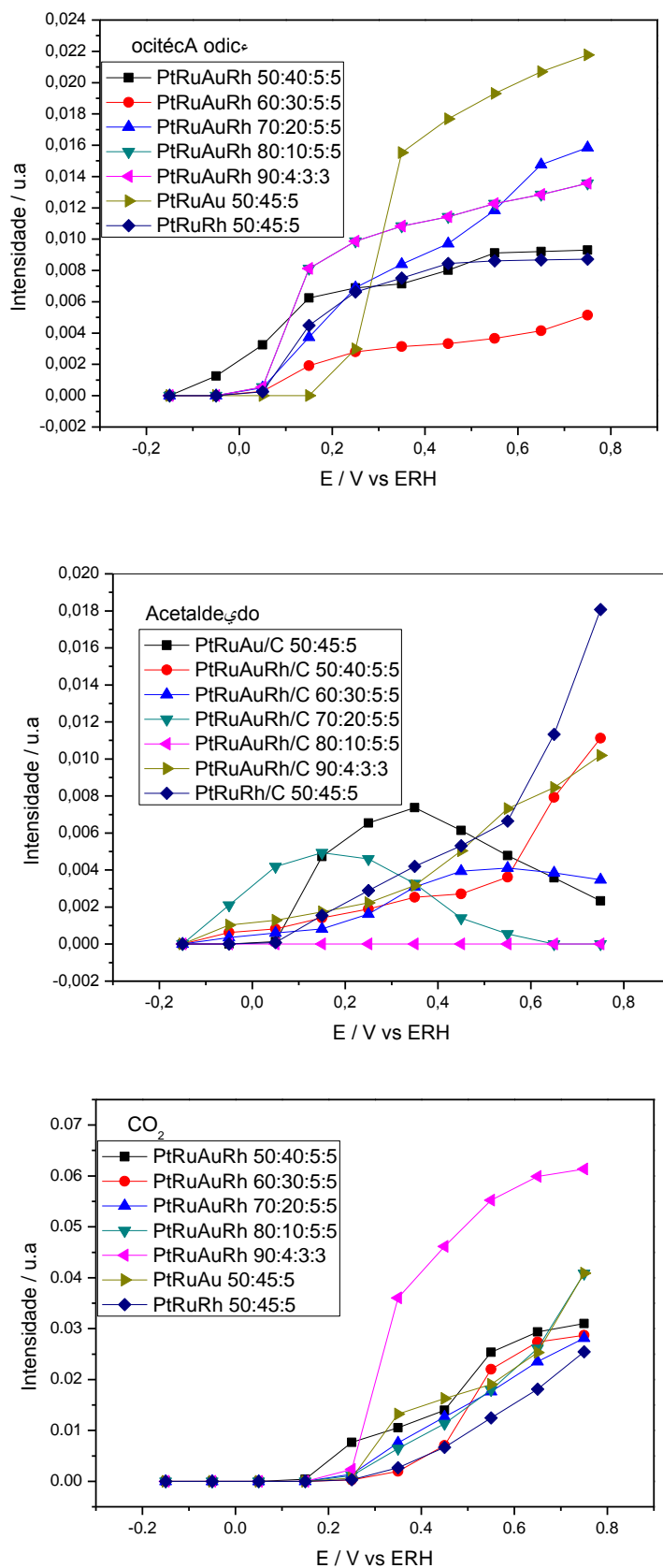


FIGURA 38: intensidade integrada das bandas de ácido acético, acetaldeído e CO₂ em função do potencial para os eletrocatalisadores PtRuAuRh/C (50:40:5:5), (60:30:5:5), (70:20:5:5), (80:10:5:5), (90:4:3:3), PtRuAu/C e PtRuRh/C (50:45:5).

Foi possível observar que o eletrocatalisador PtRuAu/C (50:45:5) apresenta um consumo da banda de acetaldeído que coincide com o aumento da produção de CO₂ e ácido acético, o mesmo é visto para o eletrocatalisador PtRuAuRh/C (70:20:5:5). Para os demais materiais todas as bandas apresentam um perfil crescente podendo indicar que a reação ocorre por vias paralelas. Para todos os eletrocatalisadores foi possível observar a formação de ácido acético e acetaldeído como produtos principais, este resultado mostrou que a oxidação do etanol nos sistemas PtRu se processa de forma incompleta por uma via 4 e 2 elétrons respectivamente.

Nos testes eletroquímicos foi verificado que os eletrocatalisadores preparados a base de estanho foram mais ativos para a oxidação do etanol do que os sistemas baseados em rutênio. Este comportamento poderia estar associado ao fato que estudos realizados a temperatura ambiente a presenças de espécies oxigenadas parece ser fundamental, ou seja, sabemos que para estanho estas espécies são formadas em potenciais próximos a 0,25V, enquanto que para rutênio estas espécies são formadas em potenciais próximos a 0,4V.

Nos testes em célula a combustível alguns eletrocatalisadores baseados em rutênio tiveram desempenhos similares aos de eletrocatalisadores de estanho indicando que além das espécies oxigenadas a formação de liga entre os materiais parece ter um papel importante nesta temperatura de operação para a reação estudada. Os testes de célula a combustível também indicaram que estudos complementares precisam ainda ser realizados levando se em consideração a otimização da camada difusora, camada catalítica e fluxo de combustível utilizado, além de estudos de durabilidade do eletrocatalisador.

6. CONCLUSÕES

O método da redução por álcool permitiu a obtenção de materiais ternários e quaternários mais ativos para a oxidação do etanol em comparação com platina pura. Este melhor desempenho poderia estar associado a ocorrência do mecanismo bifuncional e em alguns casos também com o efeito eletrônico.

O método de redução por álcool utilizado na preparação dos eletrocatalisadores mostrou ser um experimento de simples execução, eficiente e com boa reprodutibilidade. Os resultados obtidos por TEM, mostraram tamanhos médios de partículas na faixa de 2,0 a 5,2 nm.

A partir dos difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores ternários e quaternários foi possível confirmar a presença da estrutura cúbica de face centrada da Pt.

Os eletrocatalisadores a base de PtSn mostraram que não há formação de ligas para os materiais preparados, enquanto que os materiais de PtRu/C mostraram a formação de ligas, este efeito pode ser comprovado pelos deslocamentos dos planos cristalinos observados nos difratogramas de raios X.

Nos testes eletroquímicos os eletrocatalisadores a base de platina com estanho na formulação, foram mais ativos dos que sistemas platina rutênio, portanto este resultado indicou que a presença de espécies oxigenadas parece ser de extrema importância para os estudos a temperatura ambiente.

O eletrocatalisador PtSnAu/C (50:45:5) foi mais ativo nos estudos de voltametria cíclica como nos testes em célula, indicando que esta composição é a mais otimizada para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido para sistemas preparados via redução por álcool.

O eletrocatalisador PtSnAuRh/C (60:30:5:5), apresentou uma discrepância nos resultados em célula, que pode ser explicado pelos processos envolvidos na preparação do MEA, como montagem, pressagem, temperatura de operação, entre outros.

Os estudos com a técnica de infravermelho “*in situ*” indicaram que a reação de oxidação do etanol para todos os eletrocatalisadores se processou de forma incompleta, tendo o ácido acético como produto principal. PtSnAu/C (50:45:05) mostrou uma maior seletividade quanto a formação de CO₂.

O eletrocatalisador PtRuRh/C (50:45:5) foi o que apresentou melhor atividade em relação as demais composições PtRu preparadas, o que pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional.

Os testes em célula a combustível indicaram que estudos complementares precisam ainda ser realizados levando se em consideração a otimização da camada difusora, camada catalítica e fluxo de combustível utilizado, além de estudos de durabilidade do eletrocatalisador.

7. TRABALHOS FUTUROS

Os estudos iniciados neste trabalho dão visibilidade para a preparação de eletrocatalisadores ternários tomando como base os sistemas PtSnAu/C, PtRuAu/C, PdSnAu/C e PdRuAu/C em diferentes composições atômicas pelo método de redução por álcool.

Os eletrocatalisadores terão como base platina ou paládio, associados a outros metais como Sn, Ru e Au, suportados em carbono de alta área superficial para oxidação eletroquímica do metanol ou etanol em célula a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

Outras membranas aniônicas também poderão ser testadas, com variações de temperaturas e/ou fluxo de gás.

Otimização dos processos de preparação do MEA, incluindo prensagem, carga de ionômeros e camada difusora.

Outras opções de materiais usados como material suporte poderão ser testados, com diferentes quantidades e composições de óxidos.

A caracterização podem ser incrementadas usando a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) em que será feita a análise e caracterização superficial dos eletrocatalisadores estudados.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho poderá ser relacionada com testes de cromatografia gasosa, em que os gases serão analisados na saída da célula a combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INTERACADEMIES COUNCIL. Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. FAPESP, 2007.
- [2] EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. **Fuel Cell Handbook**. 7 Ed. U.S. Departamento of Energy, 2004.
- [3] HARMUT, W.; LINARDI, M.; ARICO, E.M; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, junho 2003.
- [4] JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell—Role of oxygen permeation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 25-27, 2012.
- [5] NAKAGAWA, N.; KANEDA, Y.; WAGATSUMA, M.; TSUJIGUCHI, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 103-109, 2012.
- [6] AN, L. ; ZHAO, T.S. ; LI, Y.S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1462-1468, 2015.
- [7] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade; **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
- [8] HIGUCHI, E.; TAKASE, T.; CHIKU, M.; INOUE, H. Preparation of ternary Pt/Rh/SnO₂ anode catalysts for use in direct ethanol fuel cells and their electrocatalytic activity for ethanol oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 280-287, 2014.
- [9] JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell—Role of oxygen permeation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 25- 30, 2012.
- [10] FAN, Y.; LIU, P.; YANG, Z.; JIANG, T.; YAO, K.; HAN, R.; HUO, X.; XIONG, Y. Bi-functional porous carbon spheres derived from pectin as electrode material for supercapacitors and support material for Pt nanowires towards electrocatalytic methanol and ethanol oxidation, **Electrochimica Acta**, v. 163, p. 140-148, 2015.
- [11] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [12] 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.

- [13] GARCIA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; MARTINEZ-HUERTA, M.V. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In-situ FTIR spectroscopy and DEM studies. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.37, p. 7131-7140, 2012.
- [14] IWASITA, T.; CAMARA, G.A. Contributions of External Reflection Infrared Spectroscopy to Study the Oxidation of Small Organic Molecules. In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis, p. 33-61, 2007.
- [15] BAI, Y.; WU, J.; QIU, X.; XI, J.; WANG, J.; LI, J.; ZHU, W.; CHEN, L. Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation. *Applied Catalysis*, v. 73, n. , p. 144-149, 2007.
- [16] WANG, F.; ZHENG, Y.; GUO, Y.; The promoting effect of Europium on PtSn/C catalyst for ethanol oxidation. *Fuel Cells*, v. 10, n. 6, p. 1100-1107, 2010.
- [17] OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A.Y.; BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; Preparation and characterization of Pt-Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* 476 , p. 288–291, 2009.
- [18] OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A.Y.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI M.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; SPINACE, E.V.; Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth-C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process, *Ionics*, v. 14, p.577–581, 2008.
- [19] OLIVEIRA NETO, A.; FARIAS, L.A.; DIAS, R.R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 1315-1317, 2008.
- [20] SPINACE, E.V.; DIAS, RICARDO R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Ionics*, v. 16, p. 91-95, 2010.
- [21] Souza, J. P. I.; Rabelo, F. J. B.; deMoraes, I. R.; Nart, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 490, p. 17-20, 1997.
- [22] Garcia-Rodriguez, S.; Rojas, S.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G.; Baranton, S.; Leger, 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.
- [23] Zhou, S. G.; McIlwrath, K.; Jackson, G.; Eichhorn, B. Enhanced CO tolerance for hydrogen activation in Au-Pt dendritic heteroaggregate nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 1780-1781, 2006.
- [24] Zoladek, S.; Rutkowska, I. A.; Kulesza, P. J. Enhancement of activity of platinum towards oxidation of ethanol by supporting on titanium dioxide containing

phosphomolybdate-modified gold nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8205-8210, 2011.

[25] SONG, P.; MEI, L.; WANG, A.; FANG, K.; FENG, J. One-pot surfactant-free synthesis of porous PtAu alloyed nanoflowers with enhanced electrocatalytic activity for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 1645-1653, 2016.

[26] Hable, C. T.; Wrighton, M. S. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol – a comparison of platinum-tin and platinum ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. **Langmuir**, v. 9, p. 3284-3290, 1993.

[27] OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of metanol and etanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by na alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v.166, n. 1, p. 87-91, 2007.

[28] LAMY, C. **Waste Gas Treatment for Resource Recovery**, Integrated Environmental Technology Series. IWA Publishing, 2006.

[29] XIAO-ZI, Y.; HAIJIANG, W. **PEM Fuel Cell Electrocatalystics and Catalysts Layers: Fundamentals Applications**. Vancouver, Canada: Springer, 2008.

[30] Fuel Cells. Nigel Brandon. Imperial College. London, United Kingdom.
http://www.ethz.ch/edu/teach/bachelor/energmob/Encycl-o-E_fuel_cells.pdf
Acessado em março 2016.

[31] IOJOIU, C.; CHABERT, F.; MARÉCHAL, M.; EL KISSI, N.; GUINET, J.; SANCHES, J.-Y. From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polimeric eletrolytes. **Journal Power Sources**, v. 153, p. 198-209, 2006.

[32] WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Eletrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Quimica Nova**, v. 28, p. 1066-1075, 2005.

[33] ZHANG, J. **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications**. Spinger. 2008.

[34] LINARDI, M. **Introdução a Ciência e Tecnologia de Célula a Combustível** . 1 ed. São Paulo, S.P. Atliber Editora, 2010.

[35] ZIGNANI, S.C. **Estudo da estabilização de catalisadores catódicos em célula eletroquímica**, 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos.

[36] BLOMEN, L.J.M.J; MUGEKWA, M.N. **Fuel cell system**. New York, Plenum Press, p. 614, 1993.

[37] KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cell and their applications**. Weinheim, Germany: VCH, 1996.

- [38] Badwal, S. P. S.; Giddey, S.; Kulkarni, A.; Goel, J.; Basu, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015.
- [39] Wang, Y.; Zou, S. Z.; Cai, W. B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, p. 1507-1534, 2015.
- [40] Silva, J. C. M.; De Souza, R. F. B.; Buzzo, G. S.; Spinace, E. V.; Neto, A. O.; Assumpcao, M. Effect of the TiO₂ content as support with carbon toward methanol electro-oxidation in alkaline media using platinum nanoparticles as electrocatalysts. **Ionic**, v. 20, p. 1137-1144, 2014.
- [41] FALIN, C.; SHYI-MIN, L.; YI-LIN, C.; Renewable Energy in Taiwan: Its developing status and strategy. **Energy**, v. 32, p. 1634-1646, 2007.
- [42] KORDESCH, K.; The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology, **Berlin Bun. Fur Phy. Chem.**, v. 94, p. 902-12, 1990.
- [43] IWASITA, T. Methanol and CO electrooxidation, **Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, cap. 41, v. 2, p. 603-624, 2003.
- [44] HOOGERS, G. **Fuel Cell technology Handbook**, Boca Raton, FL: CRC, 2003.
- [45] HAMNET, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, p. 445-457, 1997.
- [46] Roca-Ayats, M.; Garcia, G.; Soler-Vicedo, M.; Pastor, E.; Lazaro, M. J.; Martinez-Huerta, M. The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electrooxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 14519-14528, 2015.
- [47] WENDT, H.; ESPINACE, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.
- [48] HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999.
- [49] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
- [50] ANTOLINI, E.; Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.

- [51] PRAMANIK, H., WRAG, A.A., BASU, S., Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p.1321, 2008.
- [52] LUX, K.W.; CAIRNS, E.J. Lanthanide-platinum intermetallic compounds as anode electrocatalysts for direct ethanol PEM fuel cells, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. A1132-A1138, 2006.
- [53] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- [54] GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996.
- [55] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- [56] DELPEUCH, A. B.; CHATENET, M.; CREMERS, C.; TUBKE, T. Mass spectrometric investigation of ethanol and acetaldehyde adsorbates electrooxidation on Pt electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 141, p. 102-112, 2014.
- [57] WANG, Y.; ZOU, S. Z.; CAI, W. B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, p. 1507-1534, 2015.
- [58] JACOB, J. M.; CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; SANTOS, N. A.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt-Sn-Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 165, p. 176-184, 2015.
- [59] IWASITA, T; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, v.39, p.531-537, 1994.
- [60] WENDT, H. **Electrochemical Engineering, Science and Technology in Chemical and Other Industries**, Springer, 1999.
- [61] BRUIJN, F. A.; DAM, V. A. T.; JANSSEN, G. J. M. Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. **Fuel Cells**, v. 8, p. 3-22, 2008.
- [62] YE, W.; ZHAO, B. X.; GAO, H.; HUANG, J. J.; ZHANG, X. L. Preparation of highly efficient and stable Fe,Zn,Al-pillared montmorillonite as heterogeneous catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of Orange II. **Journal of Porous Materials**, v. 23, p. 301-310, 2016.
- [63] PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, p. 281-305, 1997.

- [64] ROCA-AYATS, M.; GARCIA, G.; SOLER-VICEDO, M.; PASTOR, E.; LAZARO, M. J.; MARTINEZ-HUERTA, M., The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electrooxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 14519-14528, 2015.
- [65] LIMA, F.H.B.; GONZALES, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Ru-Rh nanoparticles, **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.
- [66] JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell—Role of oxygen permeation, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 25-30, 2012.
- [67] YONGPRAPAT, S.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. RuO₂ promoted Au/C catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells, **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 87-93, 2012.
- [68] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part I. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 259-266, 1975.
- [69] JIN, C.; ZHANG, J.; HUO, Q.; DONG, R. Significant activity improvement of Au/C by Pt deposition for electrooxidation of ethanol, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, p. 112-116, 2015.
- [70] WANG, M.; HE, Y.; LI, R.; MA, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X. Electrochemically activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation, **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 259-269, 2015.
- [71] JURZINSKY, T.; BAR, R.; CREMERS, C.; TUBKE, J.; ELSNER, P.; Highly active carbon supported palladium-rhodium Pd_xRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs), **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1191-1205, 2015.
- [72] LIMA, F.H.B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 121-129, 2008.
- [73] SILVA, J.C.M.; SOUZA, R.F.B.; CALEGARO, M.L.; SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; SANTOS, M.C. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the Ethanol Electro-Oxidation Reaction Pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 141-147, 2011.
- [74] POSTEK, M.T.; HOWARD, K.S.; JOHNSON, A.H.; McMICHAEL, K.L. **Scanning Electron Microscopy: A Student's Handbook**, Ladd Research Industries Inc., Burlington, p.305, 1980.
- [75] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray diffraction**, Upper Saddle River, Prentice Hall, 3^a Ed, p.664, 2001.

- [76] WELLER, M.T. **Inorganic materials chemistry**, Oxford chemistry primers, nº 23, p.92, 1994.
- [77] BUSECK, P.R.; COULEY, J.M.; EYRING, L. **High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques**, New York, Oxford Univ. Pr, p.645, 1988.
- [78] RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- [79] KIRKLAND, A.I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization**. 1 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [80] SOUZA, R.F.B. Oxidação eletroquímica do etanol utilizando-se catalisadores de Pt, Sn e Ce suportados em carbono: materiais binários e terciários. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do ABC, Santo André.
- [81] OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T.R.R.; DA SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 193-198, 2005.
- [82] OLIVEIRA NETO, A. **Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [83] PARRONDO, J.; MIJANGOS, F.; RAMBABU, B. Platinum/tin oxide/carbon cathode catalyst for high temperature PEM fuel cell. *Journal Power Sources*, v. 195, p. 3977-3983, 2010.
- [84] PAN, C.; LI, Y.; MA, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, Q. Platinum-antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal Power Sources**, v. 196, p. 6228-6231, 2011.
- [85] HWANG, J.J.; CHANG, W.R.; WENG, F.B. ; SU, A.; CHEN C.K.; Development of a small vehicular PEM fuel cell system. *Inter. Journal Hydrogen Energy*, v.33, p.3801-3807, 2008.
- [86] JACOB, J.M.; CORRADINI, P.G.; ANTOLINI, E.; SANTOS, N.A.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt–Sn–Ce/C catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 176-184, 2015.
- [87] WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials, **Catalysts**, v. 5, p. 1507-1534, 2015.
- [88] SONG, P.; MEI, L.P.; WANG, A.J.; FANG, K.M.; FENG, J.J. One-pot surfactant-free synthesis of porous PtAu alloyed nanoflowers with enhanced electrocatalytic activity for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 1645-1653, 2016.

- [89] WANG, M.; HE, Y.; LI, R.; MA, Z.; ZHANG, Z. WANG, X. Electrochemical activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation, **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 259-269, 2015.
- [90] SONG, S.; HE, C. LIU, J.; WANG, Y.; BROUZGOU, A.; TSIKAKAS, P. Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119, p. 227-233, 2012.
- [91] BRAULT, P.; ROUALD`ES, S.; CAILLARD, A.; THOMANN, A.-L.; MATHIAS, J.; DURAND, J.; COUTANCEAU, C.; L`EGER, J.-M.; CHARLES, C.; BOSWELL, R.; Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 34, p.151–156, 2006.
- [92] HWANG, J.J.; CHANG, W.R.; WENG, F.B. ; SU , A.; CHEN C.K.; Development of a small vehicular PEM fuel cell system. Inter. **Journal Hydrogen Energy**, v.33, p.3801-3807, 2008.
- [93] JIN, C.; ZHANG, J.; HUO, Q.; DONG, R. Significant activity improvement of Au/C by Pt deposition for electrooxidation of ethanol, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, p. 112-116, 2015.
- [94] ZHOU, W.; LI, W.; ZHANG, L.; CHAN, S. Electrochemical activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation, **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 259-269, 2015.
- [95] OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A.Y.; BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation, **Journal of Alloys and Compounds** 476 , p. 288–291, 2009.
- [96] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Significant activity improvement of Au/C by Pt deposition for electrooxidation of ethanol, **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.