

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Francielle Bortoloti

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO ESTRUTURAL DE
COMPOSTOS BIMETÁLICOS NA OXIDAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Bauru - SP

2020

Francielle Bortoloti

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO ESTRUTURAL DE
COMPOSTOS BIMETÁLICOS NA OXIDAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Tese apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

Bauru - SP

2020

B739e Bortoloti, Francielle
Estudo da influência da configuração estrutural de compostos bimetálicos na oxidação de combustíveis utilizados em células a combustível / Francielle Bortoloti. -- Bauru, 2020
100 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

1. Pt-Sn. 2. Estruturas. 3. Eletrooxidação. 4. Álcoois. 5. Densidade Eletrônica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FRANCIELLE BORTOLOTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de fevereiro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química/FC - Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. FÁBIO HENRIQUE BARROS DE LIMA do(a) IQSC/USP, Profa. Dra. BEATRIZ ANTONIASSI TAVARES do(a) Departamento de Química / Universidade do Sagrado Coração (USC/Bauru), Prof. Dr. RENATO CRIVELLARI CREPPE do(a) Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. DANIEL RINALDO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de FRANCIELLE BORTOLOTI, intitulada **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPOSTOS BIMETÁLICOS NA OXIDAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO 

Prof. Dr. FÁBIO HENRIQUE BARROS DE LIMA 

Profa. Dra. BEATRIZ ANTONIASSI TAVARES 

Prof. Dr. RENATO CRIVELLARI CREPPE 

Prof. Dr. DANIEL RINALDO 

“Perder tempo em aprender coisas que não interessam, priva-nos de descobrir coisas interessantes.”

CARLOS DRUMMOND DE ANDRADE

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, por me dar saúde, forças em tudo que realizo na minha vida.

Ao professor Antonio Carlos Dias Ângelo, por me orientar, aconselhar, ter toda calma, paciência e tranquilidade ao longo de todos esses anos.

Aos grupos de pesquisas: Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN), UNESP/Bauru; Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP/Bauru; Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa / UFSCar); Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), em especial a linha de luz D06A-DXAS, por ter colaborado na realização desse trabalho.

Aos parceiros de laboratório, Maria Laura, Nicolas, Mariana, Eliana, torço pelo sucesso de vocês e levarei nossa amizade por toda a vida. Obrigada por estarem ao meu lado, pelos momentos compartilhados, nossas conversas, discussões e todo o carinho que tiveram comigo nesta caminhada.

À Capes e à FAPESP pelos auxílios financeiros que permitiram a realização deste trabalho.

E aos essenciais na minha vida, meus familiares queridos. Minha mãe, Maria, obrigada por seu amor incondicional e por me apoiar em tudo que eu preciso. Meu pai, Paulo (*in memoriam*) que independentemente de onde estiver, sei que vibra com minhas vitórias, me guarda em todos os momentos, renova minhas energias, me dá coragem e força para continuar trilhando novos caminhos e persistir sempre. Meu amado esposo, Jonathan, por me ouvir, compartilhar comigo momentos de alegrias,

tristezas, anseios, mas, acima de tudo agradeço por nunca me deixar desistir e me incentivar em todos os momentos.

BORTOLOTTI, F. **Estudo da influência da configuração estrutural de compostos bimetálicos na oxidação de combustíveis utilizados em células a combustível.** 2020. 100f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2020.

RESUMO

Com o intuito de ampliar as fontes de energia por meio de dispositivos eletroquímicos, as células a combustível, o desenvolvimento de eletrocatalisadores que sejam eficientes para a oxidação de combustíveis orgânicos, torna-se primordial. Porém, sabe-se que a eletrocatalise das reações de oxidação de combustíveis orgânicos é certamente, influenciada pelas características geométricas e eletrônicas do material anódico. O presente trabalho estudou a influência do ambiente químico do sítio de adsorção de PtSn sobre a atividade eletroquímica, frente à reação de oxidação de álcoois (etanol, etilenoglicol e glicerol) em meio alcalino. As nanopartículas de PtSn/C foram preparadas sob a configuração de intermetálico ordenado, liga metálica e *core-shell* suportados em carbono de alta área superficial e caracterizadas por Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção de Raios X. Além disso, os materiais foram avaliados frente à reação de oxidação dos combustíveis pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. A partir dos resultados foram confirmadas a obtenção das estruturas cristalinas desejadas, na estequiometria 1:1, sendo ainda possível, verificar que o *core-shell* formado apresentou a configuração Sn@PtSn. O tamanho encontrado para os diferentes eletrocatalisadores PtSn/C, intermetálico ordenado e liga, foram de aproximadamente 2 nm, enquanto que para o *core-shell* foi o dobro. O material Sn@PtSn apresentou melhor desempenho em todos os testes

eletroquímicos. Este fato foi relacionado a estrutura *core-shell* Sn@PtSn apresentar uma diminuição de ocupação da banda *d* na Pt, efeito diferente quando observadas as outras duas estruturas. Dessa forma, pode-se concluir que as nanopartículas com a mesma composição (PtSn), com arranjos estruturais distintos apresentaram diferentes propriedades eletrônicas e conseqüentemente respostas eletroquímicas diferentes quando avaliados frente à reação de oxidação de combustíveis orgânicos.

Palavras-chave: Pt-Sn, Estruturas, Eletrooxidação, Álcoois, Densidade Eletrônica.

BORTOLOTI, F. **The influence of the structural arrangement of bimetallic compounds towards the organic fuels oxidation reactions used in fuel cells.** 2020. 100p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2020.

ABSTRACT

The development of efficient and stable electrocatalysts for organic fuels oxidation reaction is a crucial issue to the application of environmentally friendly electrochemical devices as fuel cells. The electrocatalysis of organic fuels oxidation reactions is surely influenced by the geometric and electronic properties of the anode materials. This work presents the investigation on the influence of the chemical environment around the adsorption surface site in PtSn materials on the alcohols electrooxidation in alkaline medium. PtSn/C nanoparticles were synthesized in three distinct configurations: ordinary alloy, ordered intermetallic and core-shell structure anchored in high surface area carbon support. The obtained materials were characterized by X Ray Diffraction, X Ray Energy Dispersive, Transmission Electron Microscopy and X Ray Absorption Spectroscopy. Furthermore, the synthesized materials were studied as anode materials towards the electrochemical oxidation of organic fuels in alkaline medium by means of the cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The analysis of the collected data confirmed the aimed geometric structures and the core-shell material Sn@PtSn (ordered), in an atomic ratio 1:1 Pt to Sn. Alloy and ordered intermetallic were found to have about 2 nm diameter of the particle size while Sn@PtSn core-shell was found the double of the size. Core-shell material presented the best performance as used as anode for the electrooxidation of the ethanol,

ethyleneglycol and glycerol since such performance was attributed to the lowest Pt d-band occupation that favored the adsorption processes of reactants, intermediates and products of the reactions. In conclusion, it was possible to assert that nanoparticle materials of same chemical composition, stoichiometry and particle size presented different electrochemical responses when essayed as anode for the electrochemical oxidation of organic fuels. This distinct performance was attributed to the influence of the structural arrangement of the nanoparticles.

Keywords: Pt-Sn, Structures, Electrooxidation, Alcohols, Electronic Density.

Lista de Figuras

Figura 1: Porcentagem das fontes renováveis e não renováveis utilizadas no Brasil e no Mundo.	19
Figura 2: Comparação da matriz elétrica mundial e brasileira	20
Figura 3: Esquema de uma célula combustível.....	22
Figura 4: Diagrama de fases para PtSn.	27
Figura 5: Diferentes formas de nanopartículas sob a configuração <i>core-shell</i>	28
Figura 6: Modelos de nanopartículas para os diferentes arranjos estruturais.	29
Figura 7: Esquema experimental montado para a síntese das nanopartículas.	41
Figura 8: Esquema do procedimento de síntese do intermetálico ordenado PtSn/C.....	42
Figura 9: Esquema do procedimento de síntese da liga metálica PtSn/C.....	44
Figura 10: Esquema do procedimento de síntese do <i>core-shell</i>	45
Figura 11: Difractogramas de raios X dos materiais Pt-Sn. A) Intermetálico Ordenado, B) Liga Metálica e C) <i>Core-shell</i>	51
Figura 12: Células unitárias das estruturas Pt-Sn, com seus parâmetros de rede. As esferas verdes correspondem aos átomos de estanho e as esferas cinzas aos átomos de Pt.....	55
Figura 13: Espectros de EDX das nanopartículas PtSn suportadas em carbono. A) Intermetálico Ordenado. B) Liga Metálica. C) <i>Core-shell</i>	56
Figura 14: Micrografias de TEM das nanopartículas. A) e B) Intermetálico Ordenado PtSn/C; C) e D) Liga PtSn/C; E) e F) <i>Core-Shell</i>	58
Figura 15: Histograma da distribuição das nanopartículas A) Intermetálico Ordenado, B) Liga e C) <i>Core-shell</i>	60

Figura 16: Difração de elétrons das estruturas Pt-Sn. A) Intermetálico Ordenado. B) Liga e C) <i>Core-shell</i> .	61
Figura 17: Espectro de XANES da borda L ₃ da Pt para as estruturas Pt-Sn no potencial de 0,4 V.	63
Figura 18: Espectros de absorção de raios X na borda L ₃ da Pt obtidos nos variados potenciais aplicados (0,1 a 1,1 V vs RHE). A) Intermetálico Ordenado, B) Liga e C) <i>Core-shell</i> Sn@PtSn.	66
Figura 19: Influência do potencial de eletrodo na intensidade da linha branca para a borda L ₃ da Pt nas nanopartículas Pt-Sn.	67
Figura 20: Disposição atômica das diferentes estruturas Pt-Sn. As esferas brancas representam os átomos de Pt, as esferas verdes representam os átomos de Sn. A) Pt, B) Intermetálico Ordenado, C) Liga e D) <i>Core-shell</i> Sn@PtSn.	68
Figura 21: Voltamogramas cíclicos dos materiais nanoestruturados Pt-Sn em KOH 0,5 mol.L ⁻¹ , velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ .	69
Figura 22: Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do etanol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) <i>Core-shell</i> Sn@PtSn.	72
Figura 23: Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L ⁻¹ + etanol 0,5 mol.L ⁻¹ A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C.	75
Figura 24: Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do etanol.	77
Figura 25: Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do etilenoglicol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) <i>Core-shell</i> Sn@PtSn.	80

- Figura 26:** Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L⁻¹ + etilenoglicol 0,5 mol.L⁻¹. A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C.....81
- Figura 27:** Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do etilenoglicol.82
- Figura 28:** Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do glicerol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) *Core-shell* Sn@PtSn.....85
- Figura 29:** Rota de oxidação do glicerol86
- Figura 30:** Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L⁻¹ + glicerol 0,5 mol.L⁻¹. A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C87
- Figura 31:** Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do glicerol.....88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Razão atômica nominal e obtida pela técnica de EDX.	57
Tabela 2: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de etanol.	75
Tabela 3: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de etilenoglicol.	82
Tabela 4: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de glicerol.....	88

Lista de Abreviaturas

AOT – Dioctilsulfocianato de Sódio

Bi_{ir} – Bismuto Adsorvido Irreversivelmente

CA – Cronoamperometria

DRX – Difração de Raios X

EDX – Energia Dispersiva de Raios X

EOR – *Ethanol Reaction Oxidation* (Reação de Oxidação do Etanol)

FCC – *Face-Centered Cubic* (Cúbica de Face Centrada)

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)

GCE – *Glassy Carbon Electrode* (Eletrodo de Carbono Vítreo)

GOR – *Glycerol Reaction Oxidation* (Reação de Oxidação do Glicerol)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MW – *Microwaves* (Microondas)

NC – Nanocubos

NO – Nanoctaedros

NS – Nanoesferas

OP – *Onset Potential* (Potencial de Início de Oxidação)

rGO – *Reduced Graphene Oxide* (Óxido de Grafeno Reduzido)

PP – Precursores Poliméricos

RDE – *Rotating Disk Electrode* (Eletrodo de Disco Rotatório)

RHE – *Reversible Hydrogen Electrode* (Eletrodo Reversível de Hidrogênio)

SMAD – Solvated Metal Atom Dispersion (Deposição de Átomo Metálico Solvatado)

SOL – Imobilização Sol

TEG – Tetraetilenoglicol

VC – Voltametria Cíclica

XANES – *X-Ray Absorption Near Edge Structure* (Absorção de Raios X de Estrutura de Borda)

XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy* (Espectroscopia de Absorção de Raios X)

XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)

SUMÁRIO

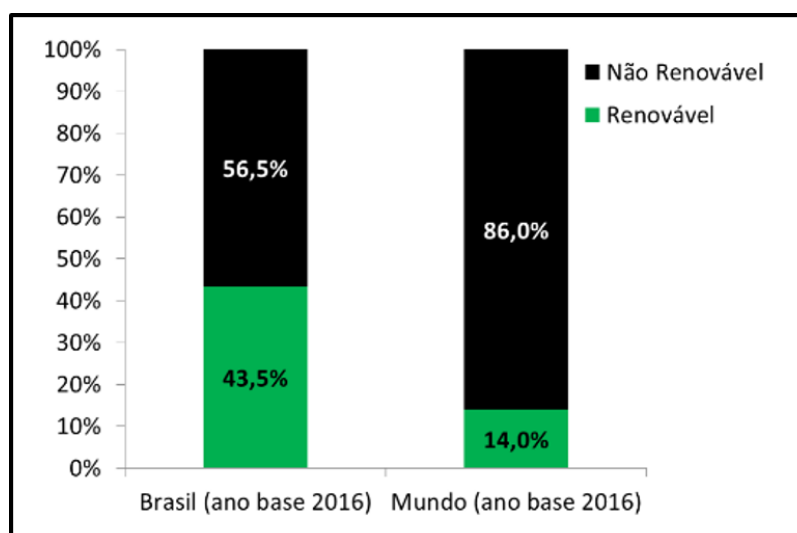
1. INTRODUÇÃO	19
2. ARRANJOS ESTRUTURAIS	24
3. ESTADO DA ARTE.....	30
4. OBJETIVOS	39
4.1 Objetivo Geral.....	39
4.2 Objetivos Específicos	39
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
5.1 Síntese das Nanopartículas.....	40
5.1.1 Intermetálico Ordenado	41
5.1.2 Liga Metálica	43
5.1.3 <i>Core-shell</i>	44
5.2 Caracterização Física	45
5.2.1 Difração de Raios X.....	45
5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	46
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	46
5.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (na região de XANES) ..	46
5.3 Eletrodo de Trabalho para os Ensaio Eletroquímicos.....	47
5.4 Caracterização Eletroquímica da Superfície	48
5.4.1 Voltametria Cíclica.....	48
5.5 Ensaio de Desempenho Eletroquímico	48
5.5.1 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria	48
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 Caracterização Física	50

6.1.1	Difração de Raios X.....	50
6.1.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	55
6.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	57
6.1.4	Espectroscopia de Absorção de Raios X (na região de XANES) ..	63
6.2	Caracterização Eletroquímica da Superfície	69
6.2.1	Voltametria Cíclica.....	69
6.3	Ensaio de Desempenho Eletroquímico	71
6.3.1	Combustível Etanol	71
6.3.2	Combustível Etilenoglicol.....	78
6.3.3	Combustível Glicerol	84
7.	ELETROCATÁLISE X ESTRUTURA.....	90
8.	CONCLUSÃO	92
9.	PERSPECTIVAS.....	93
10.	REFERÊNCIAS.....	94

1. INTRODUÇÃO

Estamos vivendo uma era na qual as pessoas estão cada vez mais cercadas de novas tecnologias. E, para tal progresso, necessita-se de uma oferta também cada vez maior de energia elétrica. Segundo projeções, a demanda por energia aumentará em 30% entre os anos de 2018 e 2040. Ou seja, de acordo com esses dados, as populações de outra China e outra Índia serão adicionadas à demanda global de energia que tem-se hoje (Dias, 2018). Além disso, sabe-se que a matriz energética mundial, de maneira generalizada, é dependente de fontes não renováveis e que desfavorecem o ambiente. No Brasil, apesar de também existir esta dependência, um panorama diferente tem sido traçado, pois tem-se usado mais fontes renováveis do que o restante do mundo, como pode ser ilustrado na Figura 1, (EPE, 2019).

Figura 1: Porcentagem das fontes renováveis e não renováveis utilizadas no Brasil e no Mundo.

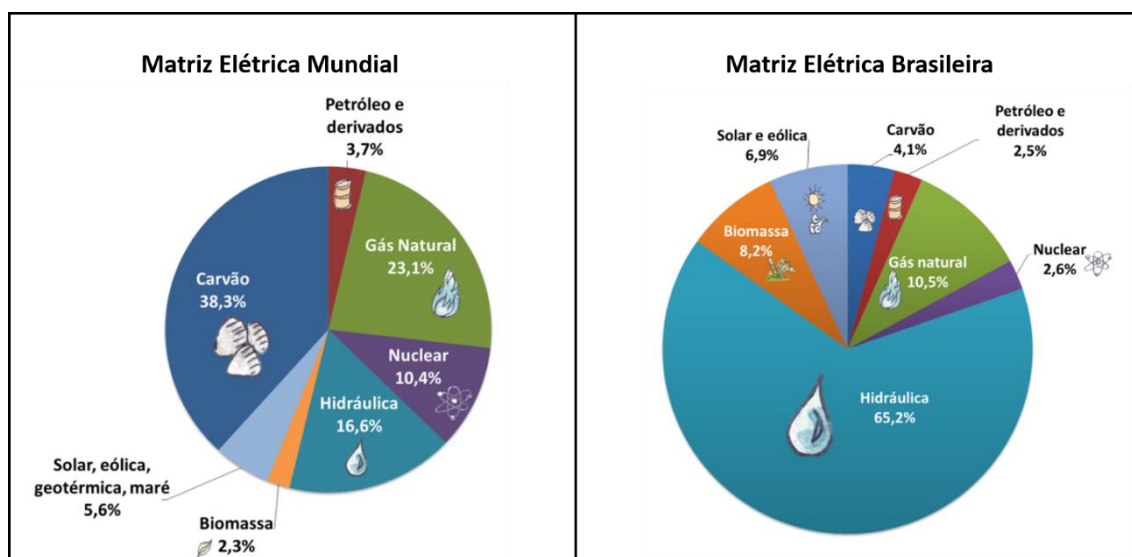


Fonte: EPE (2019).

As fontes não renováveis são as grandes responsáveis pela ameaça de aquecimento global, pois são as geradoras dos gases que causam o efeito estufa. Dessa forma, pode-se perceber que nosso país tem se destacado por contribuir com um desenvolvimento mais sustentável comparado a outros países. Porém, de maneira geral, o mundo está preocupado com essas questões e assim, faz-se necessária a ampliação de formas diferentes de produção de energia.

Quando consideramos a matriz elétrica brasileira, de acordo com a Figura 2, observamos basicamente a dependência das hidrelétricas (65,2%). Enquanto que a dependência mundial é de origem fóssil (carvão mineral 38,3% e gás natural 23,1%). Ou seja, uma fonte que está condicionada a existência de um grande volume de água, um recurso que é dependente do microclima e outra que irá se esgotar. Assim, surge a necessidade da diversificação dos meios de obtenção de energia, que não agridam o ambiente e que sejam duráveis.

Figura 2: Comparação da matriz elétrica mundial e brasileira.



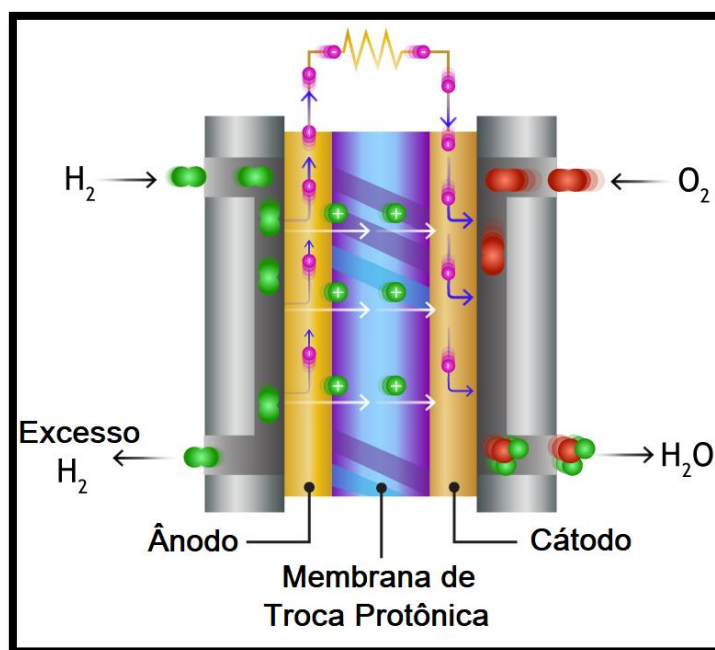
Fonte: EPE (2019).

Neste cenário encontram-se as energias consideradas limpas, como a eólica, que já ganha destaque no Nordeste brasileiro devido aos fortes ventos, energia esta que já atingiu uma produção equivalente à capacidade instalada na usina hidrelétrica de Itaipu (Nascimento, 2018). Para a construção de uma hidrelétrica da magnitude de Itaipu, muitos fatores estão envolvidos e existe uma grande preocupação com os efeitos maléficos gerados pela sua construção. Pois provoca uma mudança no microclima, forte impacto na fauna e flora, além do impacto social causado, as pessoas precisam sair de seus lares e muitas vezes recomeçar uma nova vida, entre muitos outros aspectos. Dessa forma, é um grande avanço para a sociedade este tipo de fonte já conseguir contribuir com a demanda energética do país. Tem-se também a energia solar, que pode ser convertida em energia elétrica por meio das células fotovoltaicas. O Brasil tem investido na obtenção desta forma de energia buscando uma redução dos custos de produção e um aumento no rendimento dos sistemas solares. Para isso tem promovido leilões de energia, onde contratos de compra e venda de longo prazo são firmados, estimulando empreendedores a desenvolverem projetos. Assim a capacidade instalada de geração de energia solar no Brasil é da ordem de 1,3GWp, sendo 307MWp correspondentes a geração distribuída, porém a demanda projetada para 2026 é de 12,9GWp dos quais 3,3GWp serão referentes a geração distribuída (BNDES, 2018). Há a energia proveniente das marés, que gera um potencial energético que pode ser de grande importância. Além dos dispositivos chamados de células a combustível.

As células a combustível são sistemas eletroquímicos que geram energia elétrica a partir da conversão química de diversos combustíveis como: hidrogênio, etanol, metanol, glicerol, entre outros. Estes dispositivos se configuram por dois eletrodos conectados externamente por um condutor elétrico, um ânodo e um cátodo,

imersos no eletrólito, cuja função é a de transportar os íons. No ânodo ocorre a reação de oxidação do combustível, enquanto no cátodo se dá a redução do agente oxidante, o oxigênio. A reação se completa pela circulação dos elétrons através do circuito externo (Figura 3).

Figura 3: Esquema de uma célula combustível.



Fonte: Adaptado de Willis (2017).

Vários materiais foram e ainda são testados como possíveis eletrocatalisadores para que essas reações ocorram, porém destaca-se, a platina (Pt). Ela é extensivamente estudada para este propósito, pois é um metal nobre, o que garante sua estabilidade em diversos eletrólitos, além de promover alta adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas, seu diferencial em relação a outros metais nobres (Cardoso, 2012). Analisando-se a reação oxidação, se o hidrogênio utilizado como combustível na célula, for derivado da reforma catalítica de compostos orgânicos, ou até mesmo, se vier da oxidação direta destes combustíveis acaba gerando intermediários que envenenam o eletrocatalisador, levando a diminuição da eficiência

do dispositivo. O monóxido de carbono é o principal exemplo de contaminante. Ele se liga à Pt impossibilitando que outras espécies sejam adsorvidas e completem a reação de oxidação. Assim, os pesquisadores buscam desenvolver novos catalisadores que sejam capazes de adsorver a molécula reagente forte o suficiente para provocar o deslocamento da densidade eletrônica das ligações químicas e, conseqüentemente, a quebra destas. Porém, que não se liguem tão forte que os intermediários gerados tenham dificuldade de se desorverem, o que limita os sítios superficiais para as reações subseqüentes.

2. ARRANJOS ESTRUTURAIS

Uma das formas encontradas para contornar a problemática do envenenamento dos eletrocatalisadores por produtos e intermediários de uma reação eletroquímica é a incorporação de um segundo metal à matriz do metal nobre (Pt) utilizado, provocando uma ação sinérgica (Silva et al., 2019; Feng et al., 2018; Wang et al., 2016). Pois, ao inserir este novo metal, pode ocorrer um aumento ou uma diminuição nas distâncias entre átomos, causar mudanças nas propriedades eletrônicas do material, além de promover o mecanismo bifuncional (a adição de um composto oxofílico pode originar espécies oxigenadas em potenciais menos positivos, possibilitando a oxidação de intermediários da reação através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood). A investigação por esses novos materiais é realizada ocasionalmente de forma metodologicamente frágil (tentativa e erro) o que dificulta estabelecer-se um panorama geral sobre o processo eletrocatalítico. Por outro lado esta metodologia gera também resultados insatisfatórios, que não são publicados. E justamente por isso leva a grande perda de informação e dificulta o progresso científico.

Hoje, não existe uma teoria ou modelo abrangentes o suficiente que possam auxiliar no desenvolvimento dos materiais com as propriedades almejadas. O sucesso é alcançado casualmente, e quando ocorre, é associado ao tamanho das partículas, mesmo que não seja comprovadamente correto. Com isso, torna-se evidente a necessidade de abordagens mais adequadas a respeito da eletrocatalise e sua dependência com a estrutura dos materiais.

Com toda a certeza a eletrocatalise das reações de oxidação dos combustíveis é influenciada tanto pelas características geométricas quanto pelas

eletrônicas do material anódico, pois ao avaliar-se um mesmo material que apresente diferentes estruturas cristalinas, verificam-se propriedades distintas.

Sabe-se que o potencial eletroquímico de um sítio superficial onde se processa a adsorção, e conseqüentemente a transferência eletrônica durante a oxidação de um combustível, é dado por (Bortoloti et al., 2018):

$$\mu_e^\alpha = \mu_c^\alpha + z.F.\phi \quad (1)$$

Onde μ_e^α é o potencial eletroquímico (capacidade de promover transformações eletroquímicas) do sítio de adsorção na fase (α); μ_c^α é o potencial químico do mesmo sítio na mesma fase (sua capacidade de promover alterações químicas); z é a carga transferida na transformação eletroquímica; F é a constante de Faraday (96.500 C) e ϕ é o potencial elétrico no ponto onde ocorre a transformação (que pode ser relacionado posteriormente ao potencial do eletrodo).

Sendo que, o potencial químico pode ser descrito por:

$$\mu_c^\alpha = \mu^0 + \chi_{int}^\alpha \quad (2)$$

Onde μ^0 é o potencial químico intrínseco da espécie considerada (ou seja, sua estrutura física e eletrônica, envolvendo número de prótons, elétrons e nêutrons) e o termo χ_{int}^α corresponde à influência do ambiente químico onde se insere o sítio de adsorção. Este último termo é aquele que sofre influência muito grande da natureza do segundo metal na composição da nanopartícula, assim como da sua posição geometricamente estruturada em relação ao sítio de adsorção. Esta característica levará a uma alteração significativa, por exemplo, da sua densidade eletrônica (caráter doador ou acceptor eletrônico) e, por conseqüência, nas propriedades de adsorção/dessorção de reagentes, intermediários e produtos da reação eletroquímica.

Pelo exposto, torna-se evidente o interesse em se estudar a influência provocada pela alteração do ambiente ao redor de um sítio superficial

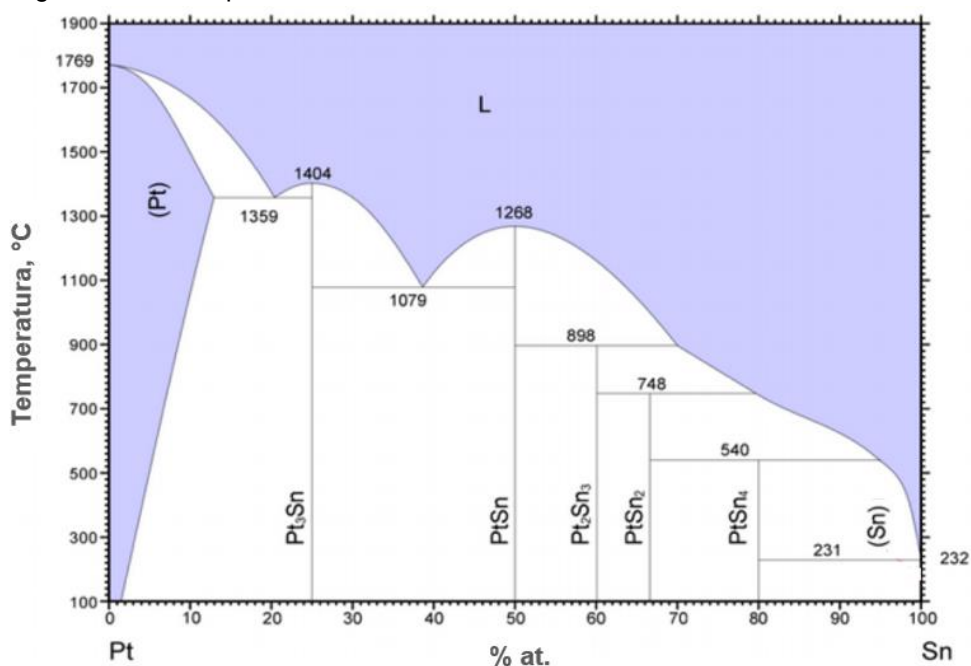
eletroquimicamente ativo de um eletrocatalisador que possui uma composição química fixa e bem definida, porém com estruturas/geometrias distintas. Para isso no presente trabalho foram avaliados três arranjos estruturais diferentes do sistema cristalino Pt-Sn, quais sejam: liga metálica, intermetálico ordenado e *core-shell* empregados como materiais anódicos na eletrooxidação de combustíveis orgânicos. Este procedimento foi adotado para se verificar a provável influência do arranjo estrutural dos materiais nas reações estudadas.

As ligas são materiais formados a partir da adição de um ou mais átomos a uma matriz metálica, com o intuito de conferir características específicas ao novo composto. Esta incorporação de átomos ao metal pode originar uma solução sólida e/ou uma nova segunda fase que irá depender do tipo de átomo adicionado, concentração, temperatura utilizada (Callister, 2000). Em relação às soluções sólidas, estas se configuram por manter a estrutura cristalina do metal considerado solvente (elemento que está presente em maior quantidade), não havendo a formação de nenhuma nova estrutura. As soluções sólidas são homogêneas em termos de composição, os átomos do soluto (elemento que está presente em menor quantidade) estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do material (Callister, 2000). As ligas podem exibir propriedades distintas daquelas dos aglomerados elementares puros, apresentando algumas vezes um sinergismo em catálise (Ferrando et al., 2008).

Os compostos denominados de intermetálicos ordenados fazem parte de uma classe especial de materiais metálicos que apresentam estruturas ordenadas dos cristais por longo alcance (Liu e Kumar, 1993). Para a formação da fase intermetálica ordenada existem faixas composicionais geralmente estreitas em relação as razões estequiométricas em determinada temperatura que podem ser obtidas por meio da

análise do diagrama de fases (Figura 4). De acordo com a Figura 4, para o composto binário Pt-Sn observam-se linhas verticais contínuas em cinco diferentes composições Pt_3Sn , $PtSn$, Pt_2Sn_3 , $PtSn_2$, $PtSn_4$, estas linhas representam as proporções em que se pode obter as fases intermetálicas ordenadas. As fases intermetálicas ordenadas ao serem formadas podem alcançar uma estrutura cristalina, propriedades químicas e físicas totalmente diferentes dos metais constituintes (Pinto et al., 2008), gerando grande interesse em seu estudo.

Figura 4: Diagrama de fases para PtSn.

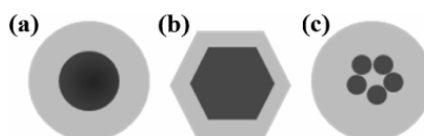


Fonte: Okamoto (2013).

As nanopartículas chamadas de *core-shell*, assim como as ligas e os intermetálicos ordenados são formados por dois ou mais materiais, sendo constituídos por um núcleo/*core* (material interno) e uma casca/*shell* (material da camada externa). Essa configuração de nanopartículas podem consistir em uma ampla variedade de combinações diferentes com interação próxima. Entre elas pode-se citar os compostos de materiais inorgânicos/inorgânicos, inorgânicos/orgânicos,

orgânicos/inorgânicos e orgânicos/orgânicos. A escolha do material do invólucro da nanopartícula *core-shell* geralmente é fortemente dependente da aplicação e uso finais (Zhong e Maye, 2001). Existem diferentes classes de nanopartículas *core-shell*, que são mostradas na Figura 5.

Figura 5: Diferentes formas de nanopartículas sob a configuração *core-shell*.

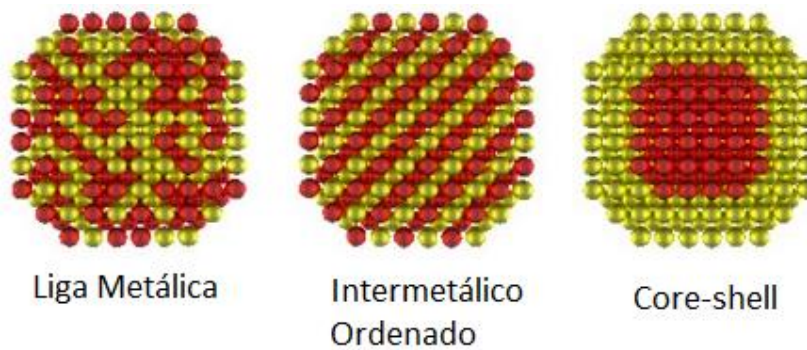


Fonte: Adaptado de Chaudhuri e Paria (2012).

Nanopartículas *core-shell* do tipo esféricas concêntricas são as mais comuns (Figura 5-a), nesta configuração a estrutura é formada por uma partícula esférica simples no núcleo e revestida por uma concha de um material diferente (Chaudhuri e Paria, 2012). Partículas *core-shell* de formas diversas também deram origem a imenso interesse em pesquisa por causa de suas diferentes propriedades novas. Na Figura 5-b, é mostrada a estrutura *core-shell* do tipo hexagonal, as partículas *core-shell* também podem apresentar múltiplos núcleos pequenos revestido por um único material em sua casca, Figura 5-c (Chaudhuri e Paria, 2012). A estrutura *core-shell* adotada neste trabalho foi a esférica, sendo que a denotação utilizada para sua representação foi Metal_{CORE}@Metal_{SHELL}.

Com a diferenciação das três classes de materiais que serão estudadas, os padrões das nanopartículas obtidas são ilustrados na Figura 6.

Figura 6: Modelos de nanopartículas para os diferentes arranjos estruturais.



Fonte: Adaptado de Calvo (2015).

Uma revisão da literatura sobre materiais de mesma composição química, mas com atividades eletroquímicas distintas é apresentada no capítulo a seguir.

3. ESTADO DA ARTE

Liu e seus colaboradores (Liu et al., 2010) sintetizaram ligas, *core-shell* e nanopartículas intermetálicas PtSn de mesma composição e tamanho e avaliaram a tolerância destes catalisadores ao monóxido de carbono frente a reação de oxidação de H₂ em meio ácido. De acordo com os resultados, o intermetálico PtSn apresentou melhor desempenho e maior estabilidade comparada à liga PtSn. Além disso, a partícula *core-shell* PtSn@Pt foi obtida através do intermetálico por meio de ciclagens de potenciais em solução ácida saturada com CO. Adotado o mesmo procedimento com a liga PtSn não ocorreu formação da estrutura *core-shell*. Os testes de RDE mostraram que os catalisadores *core-shell* Pt@PtSn e o intermetálico PtSn tiveram maior tolerância ao CO quando comparados aos catalisadores Pt, liga Pt-Ru e liga PtSn. Segundo os autores, estes resultados são oriundos, principalmente, do efeito eletrônico exercido pelo núcleo de PtSn na casca de Pt para os eletrocatalisadores PtSn@Pt, enquanto que para o intermetálico esta alta tolerância foi justificada pelo mecanismo bifuncional. Estes materiais de mesma composição apresentaram respostas distintas frente a oxidação de hidrogênio com CO, porém, no trabalho não se encontram dados que esclareçam as justificativas propostas.

Gomes e co-autores (Gomes et al., 2012) estudaram por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a eletrooxidação do glicerol em meio ácido em cristais de Pt com as orientações (100), (110) e (111). Os resultados indicaram que a GOR é sensível a superfície. Enquanto que as orientações de Pt (100) e (110) favoreceram a quebra da ligação C-C-C em baixos potenciais, pois foi confirmado pela presença de monóxido de carbono, isto não foi observado para a superfície (111). Apesar da GOR sobre Pt

(111) não apresentar esse intermediário (CO) que envenena a superfície do eletrocatalisador, a superfície de Pt (111) foi mais ativa do que as outras (Pt (100) e (110)) em baixos potenciais. Todas as superfícies estudadas apresentaram como produtos da reação, compostos contendo carbonila e CO₂, sendo que a relação obtida entre CO₂ e os produtos carbonilados foi maior para Pt (100) e Pt (110) do que para Pt (111). Foi possível verificar que as diferentes orientações cristalográficas interferem na GOR, mas não existiu a preocupação em se explicar o fenômeno envolvido que reflete nesta resposta.

Zalineeva, Baranton e Coutanceau (Zalineeva et al., 2013) modificaram a superfície (100) de nanoesferas e nanocubos de Pd com *adátomos* de Bi e estudaram a reação de oxidação do glicerol. Comparando-se as morfologias, os nanocubos de Pd com orientação (100) apresentaram maior atividade para a eletrooxidação do glicerol do que as nanoesferas. Além disso, também foi observado um aumento da atividade com o recobrimento por Bi, sendo exageradamente maior para os nanocubos quando comparados às nanoesferas. Em trabalho posterior, os autores (Zalineeva et al., 2015), também sintetizaram além dos nanocubos e nanoesferas, nanoctaedros de Pd (111), bem como essas superfícies modificadas por bismuto e investigaram frente a reação de oxidação do glicerol. A ordem encontrada em relação a atividade catalítica para GOR nestes eletrocatalisadores foi Pd-NC (100) > Pd-NO (111) > Pd-NS, sendo que todos os materiais apresentaram uma seletividade semelhante para formação de gliceraldeído e glicerato em baixos potenciais e hidroxipiruvato, dicarboxilatos e produtos de degradação (carbonato, dióxido de carbono e compostos C₂) em potenciais superiores. Porém quando as superfícies foram modificadas por Bi, a ordem da atividade foi modificada: Pd-NC > Pd-NS > Pd-NO. A seletividade também mostrou alterações dependentes da cobertura de Bi nesses

materiais e da estrutura da camada de Bi, sendo que o tempo de contato de 5 minutos de Pd-NC com a solução de Bi (cobertura intermediária) levou a maior atividade para a GOR, além de promover uma seletividade para a produção de CO₂ e carbonato e formação de hidroxipiruvato. A mudança no mecanismo da oxidação do glicerol em Pd-NC e Pd-NS modificadas pelo Bi levou a formação de hidroxiacetona em baixos potenciais. Novamente confirmou-se que as diferentes estruturas (esferas, cubos, octaedros) quando avaliadas para a oxidação de glicerol apresentaram desempenhos distintos, levando a formação de produtos específicos, entretanto o que se levou a este fenômeno não foi abordado.

Luna e colaboradores (Luna et al., 2014) prepararam catalisadores de Pt com Sn, Ir ou Ni, por meio de decomposição térmica de precursores poliméricos (PP) e pela redução por poliol assistida por micro-ondas (MW) e investigaram a reação de oxidação do etanol. De acordo com os resultados, os materiais apresentaram diferentes quantidades do óxido de Sn (SnO₂) que foi responsável pela atividade distinta dos catalisadores frente a EOR. PtSnIr/C (PP) por ter uma maior quantidade de SnO₂ demonstrou melhor comportamento catalítico do que PtSnIr/C (MW). Dessa forma, ao se utilizar os mesmos eletrocatalisadores, porém preparados por métodos distintos, tem-se uma resposta eletroquímica diferente quando avaliados na reação de oxidação de etanol.

Ghavidel e Easton (Ghavidel e Easton, 2015) sintetizaram ligas de PtMn/C e estudaram o efeito da temperatura em diferentes tempos de tratamento térmico. Foi observado que as partículas de Pt-Mn não apresentavam estruturas uniformes (mistura de liga e óxido) e várias transições de fase ocorreram após o tratamento entre as diferentes temperaturas (500 – 950°C). O intermetálico ordenado PtMn foi formado na temperatura de 700°C e o tempo para esta transição foi de 4 horas, aumentando-

se a temperatura para 875°C ocorreu a formação de uma mistura de fases intermetálicas PtMn e PtMn₃. Essas nanopartículas também foram testadas em relação à reação de oxidação do etanol, apresentando atividade. Porém o material Pt-Mn tratado a 700°C por 4 h foi o que obteve melhor desempenho, sendo esta melhora atribuída a uma maior concentração da fase intermetálica ordenada de PtMn. De acordo com os resultados uma estrutura geométrica foi preferencial para a reação EOR, porém não foram relatados os efeitos que levaram a esta resposta.

Gunji e colaboradores (Gunji et al., 2015) prepararam nanopartículas Pt₃Pb@PtPb (*core-shell*) e intermetálicos Pt₃Pb-PtPb suportados em carbono e estudaram a reação de oxidação de metanol e etanol. Segundo os dados obtidos, Pt₃Pb@PtPb foi o material que apresentou maior atividade eletroquímica frente à reação de oxidação dos álcoois, bem como maior tolerância ao envenenamento por CO, quando comparadas as nanopartículas de Pt e o intermetálico Pt₃Pb-PtPb. A modificação estrutural da superfície PtPb influenciado pelo núcleo Pt₃Pb no *core-shell* produziu uma melhoria considerável no desempenho catalítico, tal como uma atividade elevada e estável na oxidação de etanol. De acordo com os autores, isto pode estar relacionado ao aumento da desidrogenação do EtOH em átomos de Pt e ao aumento da concentração de OH_{ad} em átomos de Pb (efeito bifuncional), porém uma proposta melhor elaborada do fenômeno não foi apresentada.

Wang e co-autores (Wang et al., 2016) sintetizaram nanopartículas intermetálicas de Pd₂Sn suportadas em carbono e investigaram sua atividade para a reação de oxidação do etanol. Eles obtiveram partículas ordenadas, denominadas por O-Pd₂Sn/C e partículas desordenadas, D-Pd₂Sn/C. De acordo com os resultados foi possível verificar que O-Pd₂Sn/C existe numa fase homogênea com Pd e Sn distribuídos uniformemente ao longo de cada partícula, além de apresentarem uma

porção de átomos de Sn parcialmente oxidados, formando SnO_2 . A atividade catalítica obtida para EOR, foi superior para o nanomaterial ordenado, apresentando potencial de início de oxidação (OP) mais negativo e densidade de corrente maior do que a observada para D- $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{C}$. Além disso, estudando o intermediário da reação (CH_3CHO) constatou-se que ele foi mais facilmente oxidado na superfície de O- $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{C}$ em relação às outras nanopartículas. Também foi sugerido que CH_3CHO foi capaz de se oxidar completamente sobre O- $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{C}$, enquanto que em D- $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{C}$ foi parcialmente oxidado. Este melhor desempenho, pode ser atribuído aos efeitos sinérgicos entre Sn e Pd e as espécies SnO_2 na superfície que promoveriam a remoção do principal intermediário do envenenamento. Novamente, os efeitos são utilizados para explicar a melhor resposta de um material, porém não existe nenhum dado experimental que elucide tal propriedade.

Garcia e co-autores (Garcia et al., 2017) estudaram monocristais de Pt (100) e (111) com *adatomos* de Bi adsorvidos irreversivelmente para a reação de oxidação do glicerol. Como resultados os materiais apresentaram comportamentos distintos, enquanto que a presença de Bi em Pt (111) melhorou a atividade da reação, pois impediu a adsorção de subprodutos que envenenam a superfície (como o CO), ainda levou a uma seletividade produzindo di-hidroxiacetona. Já o Bi adsorvido irreversivelmente na Pt (100) apresentou um adsorbato fortemente ligado ao glicerol (CO) o que levou a uma diminuição da atividade. A seletividade de Pt (111)/ Bi_{ir} pode ser atribuída a uma interação entre o Bi e um enediol, existente somente na Pt (111). Foi esse enediol o intermediário responsável pela isomerização do gliceraldeído e a di-hidroxiacetona, sendo o último o isômero mais estável por conta da interação entre o bismuto e o intermediário. Estes resultados indicaram a seletividade da reação de oxidação de glicerol frente às diferentes orientações cristalográficas.

Ghavidel, Videla, Spechhia e Easton (Ghavidel et al., 2017) sintetizaram ligas de Pd-Cu suportadas em carbono por meio de três métodos distintos: impregnação, impregnação na presença do aditivo citrato de sódio e pelo poliol assistido por micro-ondas e investigaram o efeito do tratamento térmico sobre esses materiais. Além disso, estudaram a atividade de Pd-Cu/C frente a reação de oxidação do etanol. Foi possível verificar que cada método produziu eletrocatalisadores com propriedades estruturais e eletroquímicas distintas e que o tratamento térmico produziu mudanças na estrutura cristalina e conseqüentemente alterações na atividade da EOR. Os resultados mostraram que as partículas de Pd-Cu produziram estruturas ordenadas com o tratamento a 700°C, porém distintas. Pt-Cu/C (método impregnação) desenvolveram a estrutura cristalina ordenada de PtCu₃ e os catalisadores Pt-Cu/C (adição de citrato) e Pt-Cu/C (poliol) as fases ordenadas de Pt-Cu e Pt-Cu₃. Em relação a oxidação do etanol foi obtida a maior atividade para a amostra Pt-Cu/C (poliol) tratada termicamente. O aumento da atividade da EOR foi atribuído à formação de fase ordenada, especialmente em relação à estrutura ordenada PtCu que eventualmente alterou o arranjo da superfície e a estrutura eletrônica dos átomos de Pt.

Xie e colaboradores (Xie et al., 2017) prepararam nanocompósitos de PtAg/polianilina porosa (Pani) por meio de eletrodeposição. A influência na ordem de deposição de Pt e Ag foram estudadas para a reação de oxidação do glicerol em meio ácido. De acordo com os resultados quando a Pt foi depositada primeiro, antes que Ag (material denominado por Pt-Ag), exibiu maior atividade catalítica, como também maior resistência ao envenenamento à reação de oxidação do glicerol. Essa melhora foi atribuída ao fenômeno eletroquímico de *dealloying* de superfície, ou seja, o elemento com propriedades eletroquímicas mais ativas na liga foi seletivamente

dissolvido no eletrólito pela diferença de potencial entre os grupos da liga, conseqüentemente a superfície da liga se tornou porosa, levando assim a melhorias significativas na atividade da GOR. Já quando a Ag foi depositada em primeiro (material Ag-Pt) os resultados mostraram que o perfil voltamétrico foi muito próximo ao GCE puro, o que indicou que a atividade catalítica da Ag pura em relação a oxidação do glicerol foi muito baixa. De acordo com estes resultados, foi observado que o material de mesma composição (Pt e Ag), porém obtido por maneiras diferentes, apresentou um desempenho eletroquímico distinto quando avaliado frente à reação de oxidação do glicerol.

Feng e colaboradores (Feng et al., 2018) sintetizaram nanoflores de *core-shell* Au@AuPd suportadas em óxido de grafeno reduzido (rGO) e investigaram a reação de oxidação do glicerol. Esses materiais apresentaram propriedades catalíticas aprimoradas, maior estabilidade e durabilidade em relação à GOR quando comparadas aos nanocristais Au₂₆Pd₇₄/rGO e Au₇₈Pd₂₂/rGO. Esta melhora foi atribuída à classe especial de nanoestruturas *core-shell* e aos efeitos sinérgicos dos bimetálicos, porém o trabalho não mostrou dados que comprovem a atuação de tais efeitos.

Jouve e colaboradores (Jouve et al., 2018) sintetizaram partículas bimetálicas de AuAg suportadas em Al₂O₃ por dois métodos distintos, Deposição de Átomo Metálico Solvatado (SMAD) e Imobilização Sol (SOL) para possivelmente obterem diferentes estruturas. De acordo com a caracterização física os materiais obtidos apresentaram um núcleo rico em Au e casca de Ag, porém este recobrimento foi distinto. As partículas preparadas por SOL mostraram que a Ag cobre apenas parcialmente o Au, enquanto que as obtidas por SMAD a cobertura da Ag na superfície foi muito maior. Como resultado ocorreram diferentes interações eletrônicas conforme

foi revelado pelo espectro de Auger. Além disso, diferenças na oxidação catalítica do glicerol em termos de atividade e seletividade foram encontradas. O AuAg obtido por SOL foi mais ativo e apresentou uma seletividade diferente sendo o glicerato oxidado a tartronato.

Maumau, Modibedi e Mathe (Maumau et al., 2018) sintetizaram catalisadores à base de Pd e Au suportados em carbono, representados como Pd(Au/C) e Pd-Au/C co-reduzido e estudaram a reação de oxidação de diversos álcoois (metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) em meio alcalino. Ambos os catalisadores apresentaram atividade para as oxidações dos combustíveis, porém o catalisador Pd-Au/C co-reduzido apresentou melhor desempenho para a reação de oxidação de etilenoglicol, glicerol e etanol do que Pd(Au/C). De acordo com os dados os materiais apresentavam a mesma composição, porém respostas eletroquímicas diferentes, sendo preferencial para uma dada estrutura. No trabalho não existe dados que explique esta diferença.

Silva e colaboradores (Silva et al., 2019) prepararam Au₈₀@Pd₂₀/C e diversas ligas metálicas Au_{1-x}Pd_x/C incluindo a composição do *core-shell* e estudaram a reação de oxidação do etanol em meio alcalino. De acordo com os dados obtidos, o *core-shell* apresentou maior atividade catalítica para a EOR quando comparados as ligas. Essa melhora encontrada foi atribuída ao efeito sinérgico, resultante da interação entre a casca de Pd e o núcleo de Au. Além disso, os resultados mostraram que o mecanismo de oxidação do etanol depende da estrutura e morfologia do catalisador, pois acetato foi o principal produto encontrado, porém a estrutura Au@Pd/C resultou numa seletividade maior para o CO₂.

Pelo exposto dos artigos mencionados anteriormente, observa-se uma ligação superficial e não explícita entre a disposição estrutural dos sítios de adsorção em relação ao outro átomo ou a átomos estranhos e a atividade desses sítios de adsorção

em relação a uma certa reação de eletrodo. Assim é notória a necessidade de entender mais profundamente a influência do ambiente químico (tanto devido à estrutura eletrônica quanto à geométrica) no desempenho eletroquímico de materiais nanoparticulados. Estabelecendo-se as relações entre estas características e a atividade eletroquímica, conseguir-se-iam informações para o desenvolvimento de materiais com excelente atividade eletroquímica.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Investigar a influência do ambiente químico do sítio de adsorção do material bimetálico nanoparticulado PtSn, para distintos arranjos estruturais, nas reações de eletrooxidação dos combustíveis etanol, etilenoglicol e glicerol em meio alcalino.

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o intermetálico ordenado PtSn/C, a liga metálica PtSn/C e o *core-shell* Sn@PtSn/C.
- Investigar o efeito eletrônico e geométrico nos três diferentes arranjos de Pt-Sn.
- Avaliar a atividade eletroquímica dos três materiais frente a reação de oxidação dos álcoois: etanol, etilenoglicol e glicerol.

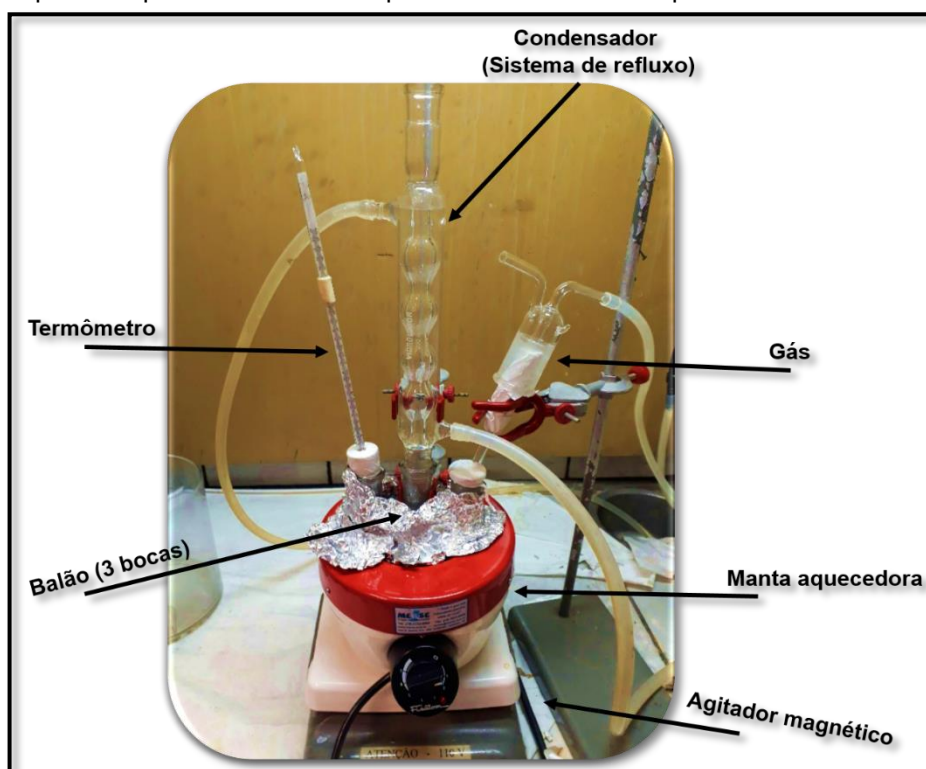
5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Sínteses das Nanopartículas

No presente trabalho, os materiais bimetálicos compostos de Pt e Sn, foram sintetizados na proporção atômica de 1:1, para todas as configurações (intermetálico ordenado, liga e *core-shell*).

O suporte Carbono Vulcan XC-72 (Cabot®), passou por tratamento térmico utilizando um forno resistivo em atmosfera inerte de gás Nitrogênio (White Martins, 5.0 Analítico) na temperatura de 400°C por 4 horas. Este procedimento foi adotado para que fossem removidas impurezas. A proporção usada na preparação de todas as nanopartículas, foi 20% em peso dos metais e 80% em peso do suporte (Carbono). O aparato experimental empregado para as sínteses constituiu-se de um balão de três bocas, agitador magnético, e para aquelas em que foi utilizada temperatura, acoplou-se um sistema de refluxo (manta aquecedora, condensador e termômetro), como mostrado na Figura 7:

Figura 7: Esquema experimental montado para a síntese das nanopartículas.



Elaborado pela autora (2020).

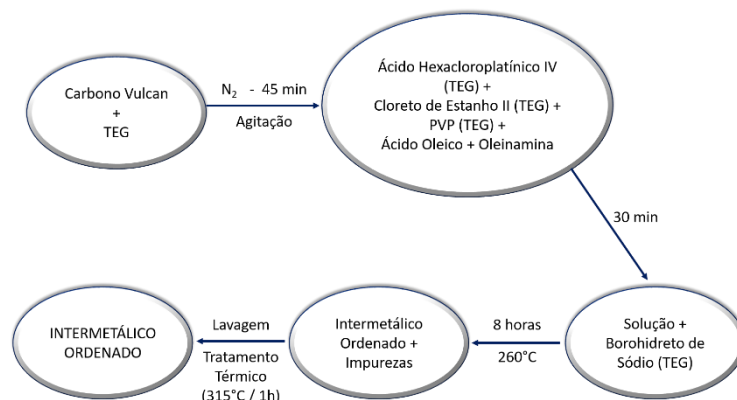
5.1.1 Intermetálico Ordenado

O procedimento para a síntese das nanopartículas intermetálicas ordenadas foi baseado no método Poliol (Cable e Schaak, 2005), utilizando um agente redutor auxiliar. Este método consiste na redução de sais metálicos por um poliálcool, na presença de estabilizantes na solução. Os reagentes usados foram os sais de Pt, Ácido Hexacloroplatínico IV (Sigma-Aldrich, $\geq 37,5\%$), de Sn, Cloreto de Estanho II (Merck, p.a.), o álcool Tetraetilenoglicol (TEG) (Merck, $\geq 98\%$) e o agente redutor Borohidreto de Sódio (Aldrich, $\geq 98\%$). Como agente estabilizante para evitar a formação de aglomerados e/ou agregados, foi utilizado Polivinilpirrolidona (PVP) (Sigma-Aldrich®), o Ácido Oleico (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e a Oleinamina (Aldrich, 70%)

para obtenção de nanocristais com controle de tamanho e formato (Aran-Ais et al., 2015; Yu et al., 2009).

Ao balão adicionou-se o suporte (Carbono Vulcan XC-72) e 40 mL de Tetraetilenoglicol (Merck, $\geq 98\%$). Foi iniciada a deaeração por gás Nitrogênio (White Martins, 5.0 Analítico) e a agitação magnética que foram mantidas por todo período da síntese. Transcorridos 30 minutos, foram adicionados os sais de Pt e Sn, PVP (Sigma-Aldrich®), Ácido Oleico (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e a Oleinamina (Aldrich, 70%) (Sigma-Aldrich®) todos homogeneizados em TEG (Merck, $\geq 98\%$) por meio da agitação por ultrassom. Aguardou-se 45 minutos e então foi adicionado o agente redutor Borohidreto de Sódio (Aldrich, $\geq 98\%$) disperso em TEG (Merck, $\geq 98\%$). O aquecimento foi iniciado até atingir a temperatura de 260°C , e contadas as 8 horas de síntese. Ao fim desta etapa as nanopartículas foram lavadas com acetona (Dinâmica, P.A) e água, por meio de uma centrífuga e secas em estufa na temperatura de 50°C . Um novo tratamento térmico utilizando o forno em atmosfera inerte na temperatura de 315°C por 1 hora foi realizado com o material, para que assim fossem eliminadas as impurezas orgânicas que ainda restassem da síntese (Grolleau et al., 2008).

Figura 8: Esquema do procedimento de síntese do intermetálico ordenado PtSn/C.



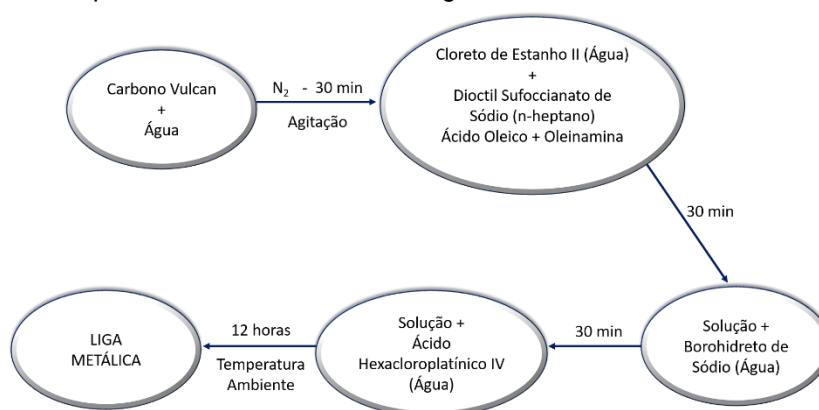
Elaborado pela autora (2020).

5.1.2 Liga Metálica

Para a síntese das nanopartículas na configuração de ligas metálicas, o método utilizado foi da microemulsão (Liu et al., 2002). Neste procedimento formam-se dispersões entre dois líquidos imiscíveis, água e óleo, originando estruturas na escala nanométrica que são estabilizadas por um surfactante. O sistema para síntese anteriormente descrito foi montado, e ao balão foi adicionado o suporte (Carbono Vulcan XC-72) com 40 mL de água. Após 30 minutos foi acrescentado o Cloreto de Estanho II (Merck, p.a.) dissolvido em 20 mL de água, o surfactante Dioctil Sulfocianato de Sódio (AOT) (Aldrich, 98%) dissolvido em n-Heptano (Synth, 99%) (fase óleo), o Ácido Oleico (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e a Oleinamina (Aldrich, 70%) (Sigma-Aldrich®). Aguardados 30 minutos foi adicionado o Borohidreto de Sódio (Aldrich, $\geq 98\%$) dissolvido em água. Por fim, depois de mais 30 minutos foi adicionado o Ácido Hexacloroplatínico IV (Sigma-Aldrich, $\geq 37,5\%$) também disperso em água. A partir da adição do último sal, foi contado o tempo de síntese de 12 horas, sendo este sistema mantido sob agitação, em atmosfera de gás nitrogênio e à temperatura ambiente. O esquema utilizado para a síntese da liga é ilustrado na Figura 9.

A lavagem do material sintetizado foi feita por centrifugação, utilizando etanol (Dinâmica, P.A) e água, posteriormente foi seco em estufa nas condições descritas no item 5.1.1.

Figura 9: Esquema do procedimento de síntese da liga metálica PtSn/C.



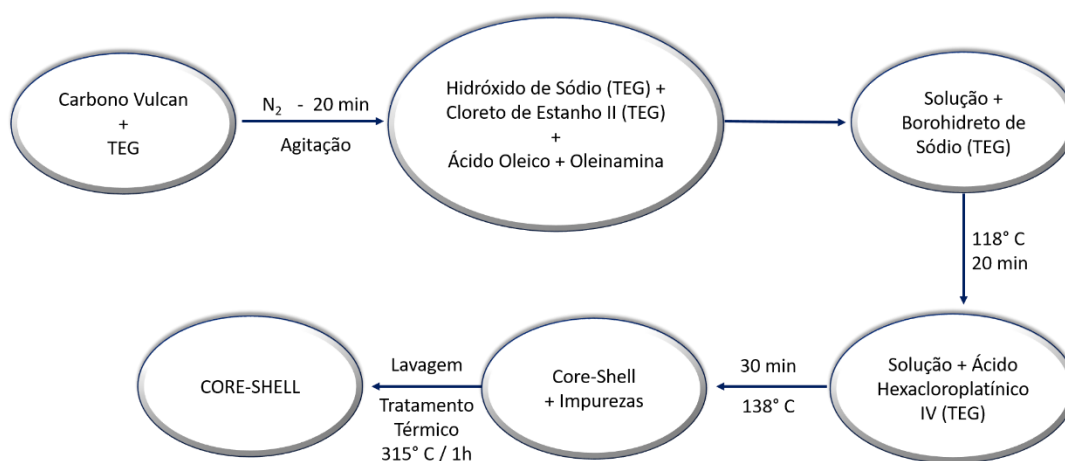
Elaborado pela autora (2020).

5.1.3 Core-Shell

O nanomaterial na estrutura *core-shell* foi sintetizado utilizando também o método Poliol, porém com algumas modificações (Chen et al., 2008). O suporte Carbono XC-72 foi disperso em 20 mL de TEG (Merck, $\geq 98\%$), colocado no balão de três bocas, sob agitação e deaeração por Nitrogênio (White Martins, 5.0 Analítico) e aguardados 20 minutos. Foram adicionados então, Hidróxido de Sódio (Merck, $\geq 85\%$) e o Cloreto de Estanho II (Merck, p.a.), sal de menor potencial de redução ($\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^0$ com $E^0 = -0,136 \text{ V}$), (Milazzo et al., 1978), junto com os dispersantes Ácido Oleico (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e Oleinamina (Aldrich, 70%). Após 20 minutos o agente redutor Borohidreto de Sódio (Aldrich, $\geq 98\%$) foi acrescentado e iniciou-se o aquecimento até atingir a temperatura de 118°C . Depois de 30 minutos, adicionou-se Ácido Hexacloroplátinico IV (Sigma-Aldrich, $\geq 37,5\%$), sal que apresenta maior potencial de redução ($\text{Pt}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Pt}^0$ com $E^0 = +1,41 \text{ V}$) (Milazzo et al., 1978) e a temperatura foi elevada para 138°C . A síntese foi finalizada após 30 minutos. O

mesmo procedimento de lavagem e secagem descrito no item 5.1.1 foi usado para estas nanopartículas. A rota da síntese do material *core-shell* é mostrado na Figura 10.

Figura 10: Esquema do procedimento de síntese do *core-shell*.



Elaborado pela autora (2020).

5.2 Caracterização Física

5.2.1 Difração de Raios X

Os nanomateriais foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios X no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN), UNESP/Bauru, em um equipamento RIGAKU, MiniFlex600, cuja fonte de radiação foi um cátodo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada em 40 kV e 15 mA. As amostras foram analisadas pelo método do pó, com velocidade de varredura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e varredura de passo de $0,04^\circ$, no intervalo de 2θ variando entre 20 a 90° .

5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

As análises de EDX para determinar a composição da superfície foram realizadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP/Bauru, por meio de um detector de EDS da Oxford Instruments, utilizando uma tensão de 15 kV e *workdistance* de 10 a 8 mm, acoplado a um Microscópio Eletrônico Zeiss, modelo LS-15 Evo.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) em um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G² F20, com 200 kV de aceleração e câmera HRTEM da Gatan.

5.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (na região de XANES)

Os espectros XANES na borda Pt L₃ (11,564 eV) foram obtidos na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (CNPEM- LNLS, Campinas, Brasil). O D06A-DXAS é uma linha de luz dispersiva equipada com um monocromador de Si (111) com curva de focagem, operando no modo Bragg, que seleciona a largura da banda de energia de raios X (11400-12000 eV) e com um detector de estado sólido CCD 1152 x 1242 (500x900). As amostras foram preparadas em forma de uma pastilha contendo uma suspensão que foi

pressionada sobre uma fita de carbono. A suspensão continha 50 mg do nanomaterial, 2 mL de isopropanol (Sigma-Aldrich) e 29 μL de Náfion 117 solution (Aldrich) e seca a temperatura ambiente.

Os ensaios voltamétricos de XANES foram obtidos durante a medição *in situ* em uma célula acrílica preparada para o modo de transmissão em solução de KOH (Merck, $\geq 85\%$) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em um potenciostato Autolab. O eletrodo de trabalho foi a pastilha preparada. Uma malha de Pt foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) foi empregado como referência.

5.3 Eletrodo de Trabalho para os Ensaio Eletroquímicos

O eletrodo de trabalho foi preparado utilizando uma suspensão contendo 10 mg dos catalisadores obtidos (intermetálico, liga ou *core-shell*), 20 μL de Nafion 117 solution (Sigma-Aldrich), 0,39 mL de álcool isopropílico (Sigma-Aldrich) e 1,6 mL de água deionizada. A suspensão foi colocada por 45 minutos em um banho ultrassom para homogeneização. Posteriormente, um eletrodo de carbono vítreo foi polido com pasta de diamante (Arotec, $0,25 \mu\text{m}$) e 10 μL da suspensão preparada foi depositada sobre a superfície do eletrodo que ficou exposto ao ar para secar à temperatura ambiente.

5.4 Caracterização Eletroquímica da Superfície

5.4.1 Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica da superfície dos materiais sintetizados foi realizada através de um Potenciostato/Galvanostato Autolab 302 N da Metrohm interfaceado por um notebook com o software Nova 1.11. A técnica aplicada foi a Voltametria Cíclica em solução de KOH 0,5 mol.L⁻¹ (Merck, ≥85%), à temperatura ambiente.

A célula eletroquímica utilizada era de vidro pyrex, com dois compartimentos, onde em um deles se encontrava o eletrodo de trabalho com a camada depositada de material e um fio de platina, o contra-eletrodo. Enquanto no outro compartimento foi colocado o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), usado como referência. Foi realizada uma série de ciclagens (100 ciclos), com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ e os voltamogramas apresentados neste trabalho são referentes ao último ciclo.

5.5 Ensaio de Desempenho Eletroquímico

5.5.1 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

Os ensaios para avaliar o desempenho eletroquímico das nanopartículas de PtSn frente a reação de oxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol foram realizados por meio das técnicas de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria. Sendo as

soluções eletrolíticas utilizadas KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Merck, $\geq 85\%$), Etanol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Merck, ACS), Etilenoglicol (Merck, $\geq 99,5$) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e Glicerol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (SigmaUltra, $\geq 99\%$), adotando-se as mesmas condições descritas no item anterior. As medidas cronoamperométricas foram obtidas fixando um potencial determinado pelas curvas voltamétricas dos materiais a partir do potencial de início de oxidação. Em cada potencial escolhido foi utilizado um intervalo de tempo 1200 segundos e coletado o valor de corrente no último instante registrado.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

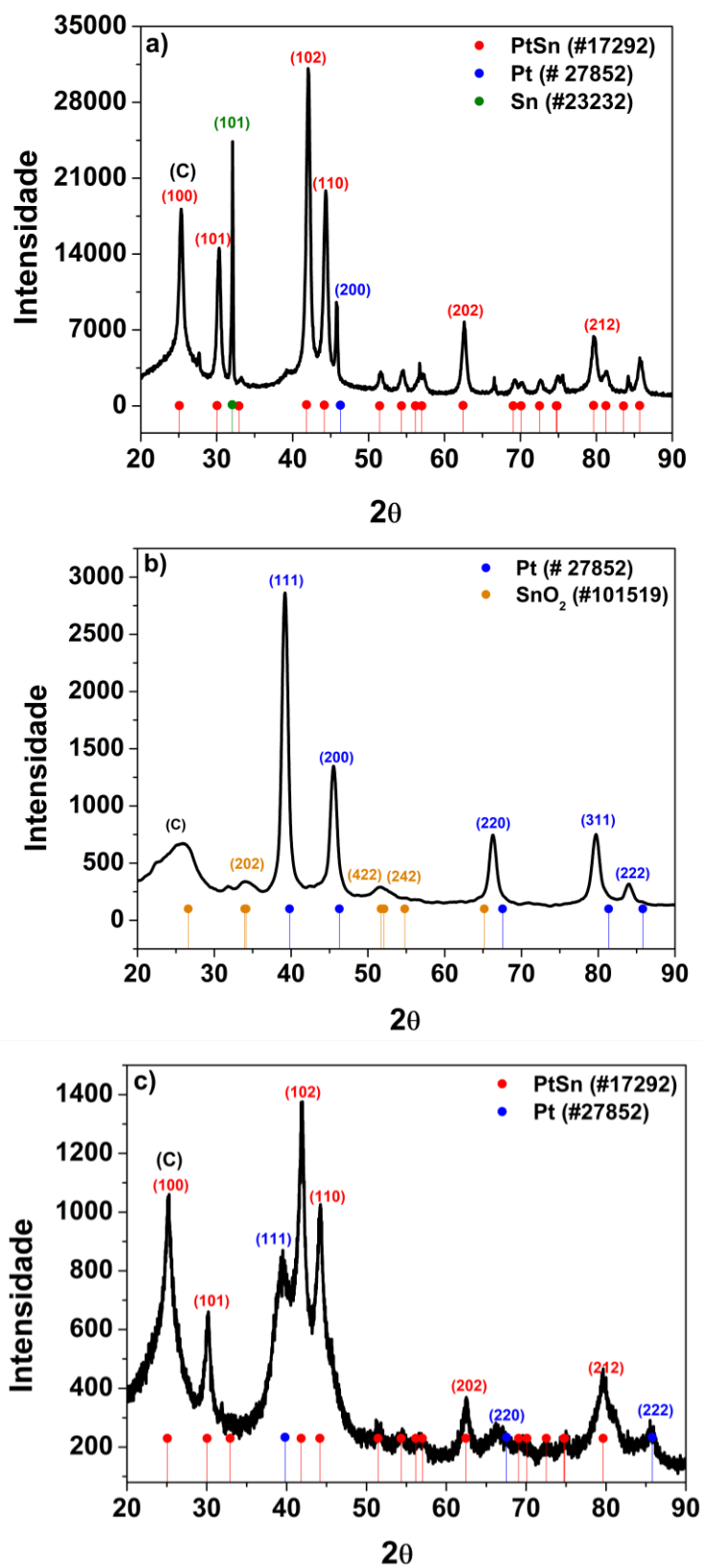
6.1 Caracterização Física

6.1.1 Difração de Raios X

A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os diferentes materiais.

Para atestar a identidade e cristalinidade dos materiais, os perfis dos raios X foram comparados com as fichas cristalográficas PtSn (Nº 17292) e de Pt (Nº 27852), encontradas na base de dados Crystmet (White et al., 2002). O pico de difração em torno de 26° observado em todos os padrões de DRX está associado com a natureza da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC-72 (Song et al., 2016; Antolini et al., 2009). A Figura 11-a mostra que os picos obtidos são coincidentes com a ficha PtSn (Nº 17292), indicando a formação da fase intermetálica ordenada desejada. Com a análise destes dados, foi possível inferir os planos cristalinos para este material, sendo os de maior intensidade atribuídos aos planos (100), (101), (102) e (110) com 2θ igual a 25°, 30°, 42° e 44° respectivamente. A configuração cristalina adquirida para este material foi hexagonal, diferente da estrutura cúbica de face centrada (FCC) da Pt, o que era desejado (Figura 12).

Figura 11: Difratogramas de raios X dos materiais Pt-Sn. a) Intermetálico Ordenado, b) Liga Metálica e c) *Core-shell*.



Elaborado pela autora (2020).

Analisando-se ainda a Figura 11-a foi possível verificar a presença de picos de difração distintos da fase intermetálica PtSn, em 2θ igual a 32° e 46° que se referem a Sn e Pt, respectivamente. O primeiro pico em 2θ com valor de 32° , corresponde ao plano (101) do Sn e o segundo em $2\theta = 46^\circ$ está associado ao plano (200) da Pt (FCC), isto indica que durante o processo de síntese houve a formação tanto de Pt pura como Sn puro que não era pretendido. Porém este fenômeno também foi relatado em outras sínteses (Silva e Ângelo, 2010; Guo et al., 2008, Colmati et al., 2005). Apesar da evidência desta segunda fase, os picos mais intensos são da fase intermetálica ordenada, o que aponta predominância de tal material.

A Figura 11-b mostra que o perfil é característico da estrutura cristalina de face centrada da Pt e os picos aparecem nos ângulos de difração correspondentes aos planos (111), (200), (311) e (220). Não há a presença de picos associados a fases separadas de Sn e Pt, mas existem picos de baixa intensidade que são atribuídos ao dióxido de estanho. Jiang e colaboradores (Jiang et al., 2005), desenvolvendo catalisadores PtSn, por meio de redução dos sais em etilenoglicol (método similar ao usado neste trabalho) também obtiveram os mesmos picos referente a SnO_2 , não sendo um resultado atípico. De acordo ainda com a Figura 11-b, verificam-se pequenos deslocamentos para a esquerda em relação ao da ficha de Pt (N° 27852), o que sugere a formação de liga metálica. Os deslocamentos são provocados pela incorporação do segundo metal (Sn) na rede cristalina do metal base (Pt), havendo formação de uma solução sólida entre Pt e Sn (Antolini et al., 2009). Neste sentido, um novo parâmetro de rede (α) foi adquirido para a estrutura de acordo com a equação (3). Considerando que as ligas de PtSn seguem a lei de Vegard, com fundamento na dependência linear entre o parâmetro de rede da liga e a fração atômica (x), foi

determinado x da liga PtSn conforme a equação (4) (Song et al., 2016; Antolini et al., 2009):

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad (3) \qquad x = \left[\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_s - \alpha_0} \right] x_s \quad (4)$$

Onde α = é o parâmetro de rede calculado para a liga obtida,

α_0 = é o parâmetro de rede da Pt pura (0,3924 nm)

α_s = é o parâmetro de rede da liga PtSn (0,4001 nm)

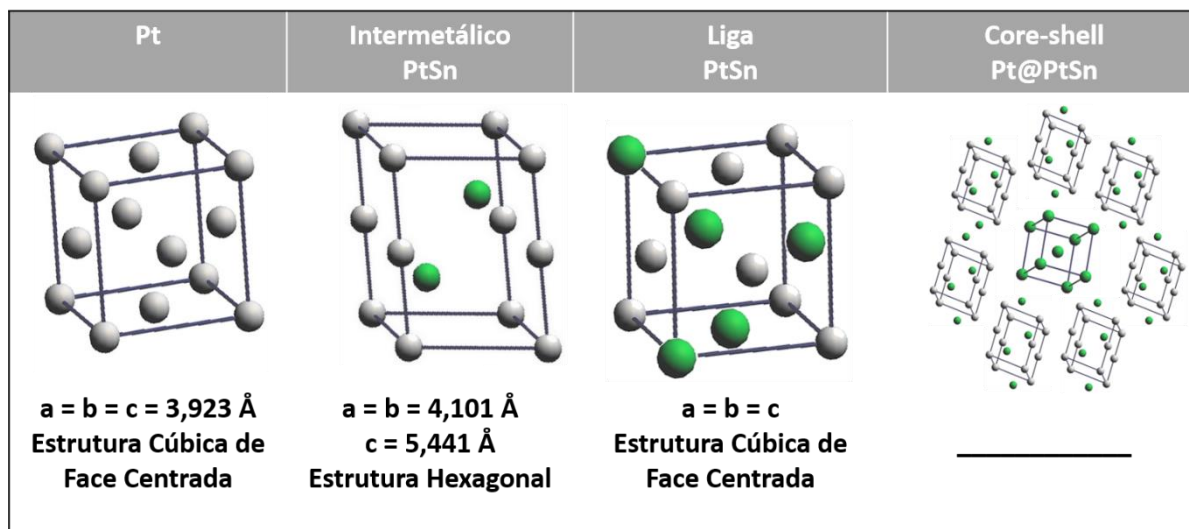
x_s = é a fração atômica de Sn na liga PtSn (0,50)

O parâmetro α obtido foi de 0,3985 nm, valor maior se comparado ao parâmetro de rede da Pt pura (0,3924 nm), o que era esperado. Outros autores verificaram o mesmo comportamento, uma dilatação no parâmetro cristalino da Pt (Song et al., 2016; Jiang et al., 2005). Este aumento está relacionado ao raio atômico, Sn que apresenta um valor maior (145 pm) que a Pt (135 pm) (Song et al., 2016). Em relação a fração de Sn na liga, o valor encontrado foi igual a 0,40, resultado menor do que o nominal (0,5) o que significa que uma pequena quantidade de Sn não ligado, possivelmente na forma de óxido, pode estar presente no catalisador. Como citado anteriormente, um resultado comum (Jiang et al., 2005). De fato, a presença de reflexões de SnO₂ foi observada no padrão DRX.

Analisando-se a Figura 11-c, os picos obtidos são característicos do intermetálico ordenado, porém também existem difrações em 2θ igual a 39°, 46°, 67°, 81° e 85° que são referentes aos planos da Pt (FCC). Assim como na liga (Figura 11-b) estes picos se encontram em ângulos de difração ligeiramente inferiores aos correspondentes da Pt. Isto indica a existência de uma interação entre o estanho e a platina, pois como o Sn está exercendo influência na rede cristalina da Pt acaba

provocando estes deslocamentos. Além disso, estes picos (Pt-FCC) apresentaram baixa intensidade quando comparados aos picos do intermetálico, o que pode indicar a predominância da fase intermetálica ordenada. A estrutura desejada através da síntese 5.1.1, é denominada por *core-shell*, porém por meio da técnica de DRX é possível visualizar preponderantemente a casca (*shell*) da partícula. Assim sendo, de acordo com os resultados, sugere-se que a casca do material obtido seja constituída pelo intermetálico ordenado PtSn. Inicialmente o esperado era a formação de um núcleo composto por Sn e uma casca com átomos de Pt, porém a ocorrência da formação da fase intermetálica ordenada foi provavelmente provocada pela temperatura utilizada durante o processo de síntese. A temperatura é conhecida por favorecer a estrutura cristalina mais estável, neste caso a estrutura hexagonal do intermetálico ordenado (Bortoloti et al., 2018). Este resultado não é de causar surpresa, uma vez que outros autores observaram o mesmo fenômeno, a obtenção desta fase estável (DeSario e DiSalvo, 2014; Liu et al., 2010). Porém, somente com a técnica de DRX não foi possível inferir a obtenção da estrutura *core-shell*, formado pelo núcleo (*core*) de estanho e pela casca (*shell*) do intermetálico ordenado. Assim, para a confirmação deste tipo de estrutura, foram realizadas outras técnicas de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Absorção de Raios X (XAS). As células unitárias encontradas para cada uma das estruturas, em conjunto com os seus respectivos parâmetros de rede são mostrados na Figura 12.

Figura 12: Células unitárias das estruturas Pt-Sn, com seus parâmetros de rede. As esferas verdes correspondem aos átomos de estanho e as esferas cinzas aos átomos de Pt.



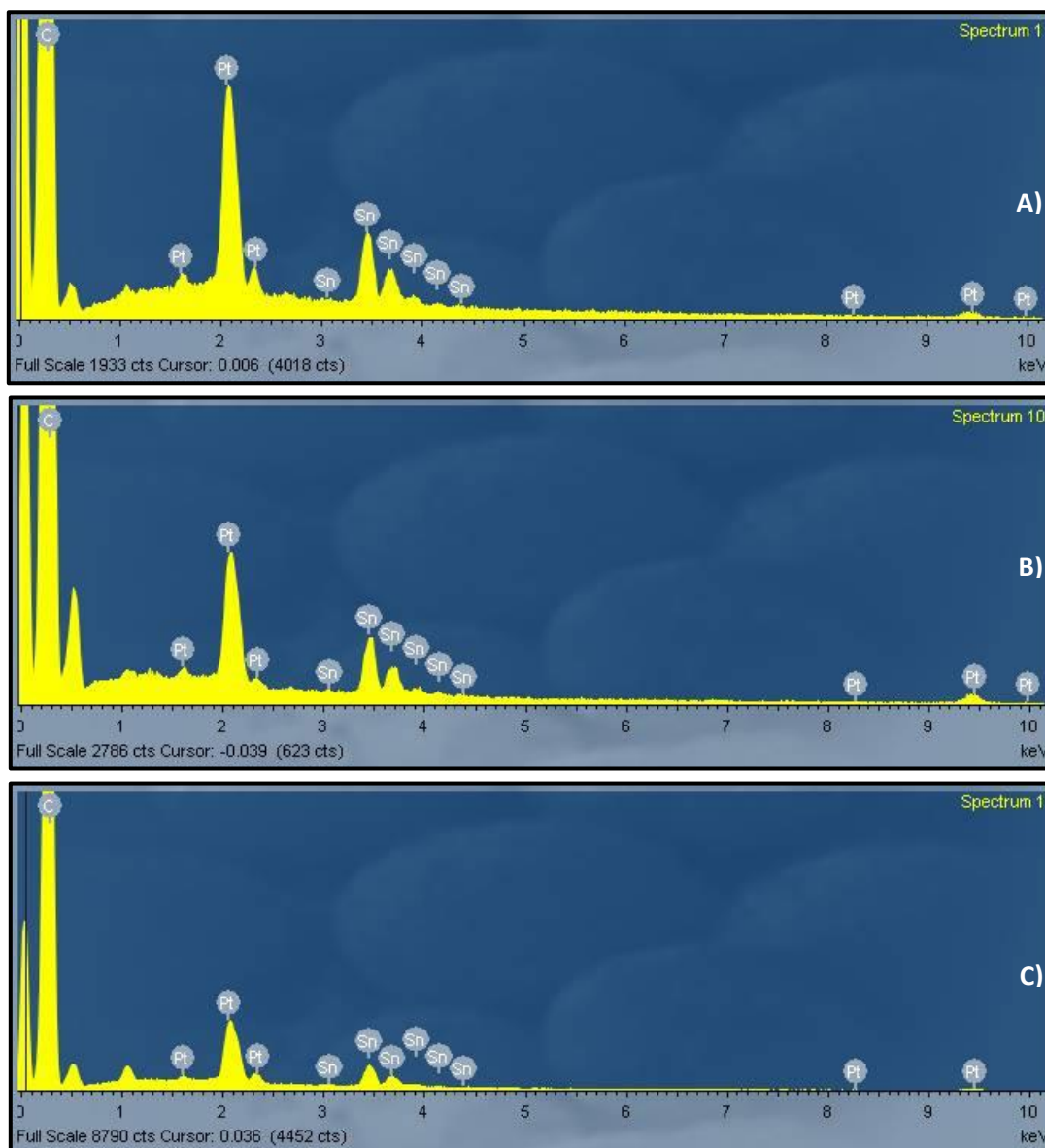
Elaborada pela autora (2020).

6.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Os espectros obtidos pela Energia Dispersiva de Raios X são mostrados na Figura 13.

Por meio da técnica de EDX foi possível obter as composições atômicas médias dos elementos contidos em cada material, para isso foram analisadas cinco regiões escolhidas randomicamente. Os valores encontrados são mostrados na Tabela 1.

Figura 13: Espectros de EDX das nanopartículas PtSn suportadas em carbono. A) Intermetálico Ordenado. B) Liga Metálica. C) *Core-shell*.



Elaborada pela autora (2020).

De acordo com a Tabela 1, a razão atômica obtida foi muito próxima a estequiometria desejada (1:1). Em relação aos desvios, as quantidades dos metais mostraram pequena variação nas diferentes estruturas. O material que apresentou um desvio maior de Sn foi na liga metálica, que em concordância com dados de DRX apresentou fase de óxido. Dessa forma, não é todo Sn que está presente na liga e a quantidade estequiométrica de Pt se torna ligeiramente menor. De maneira geral, os

métodos utilizados para a sínteses se mostraram adequados para a obtenção da razão requerida.

Tabela 1: Razão atômica nominal e obtida pela técnica de EDX.

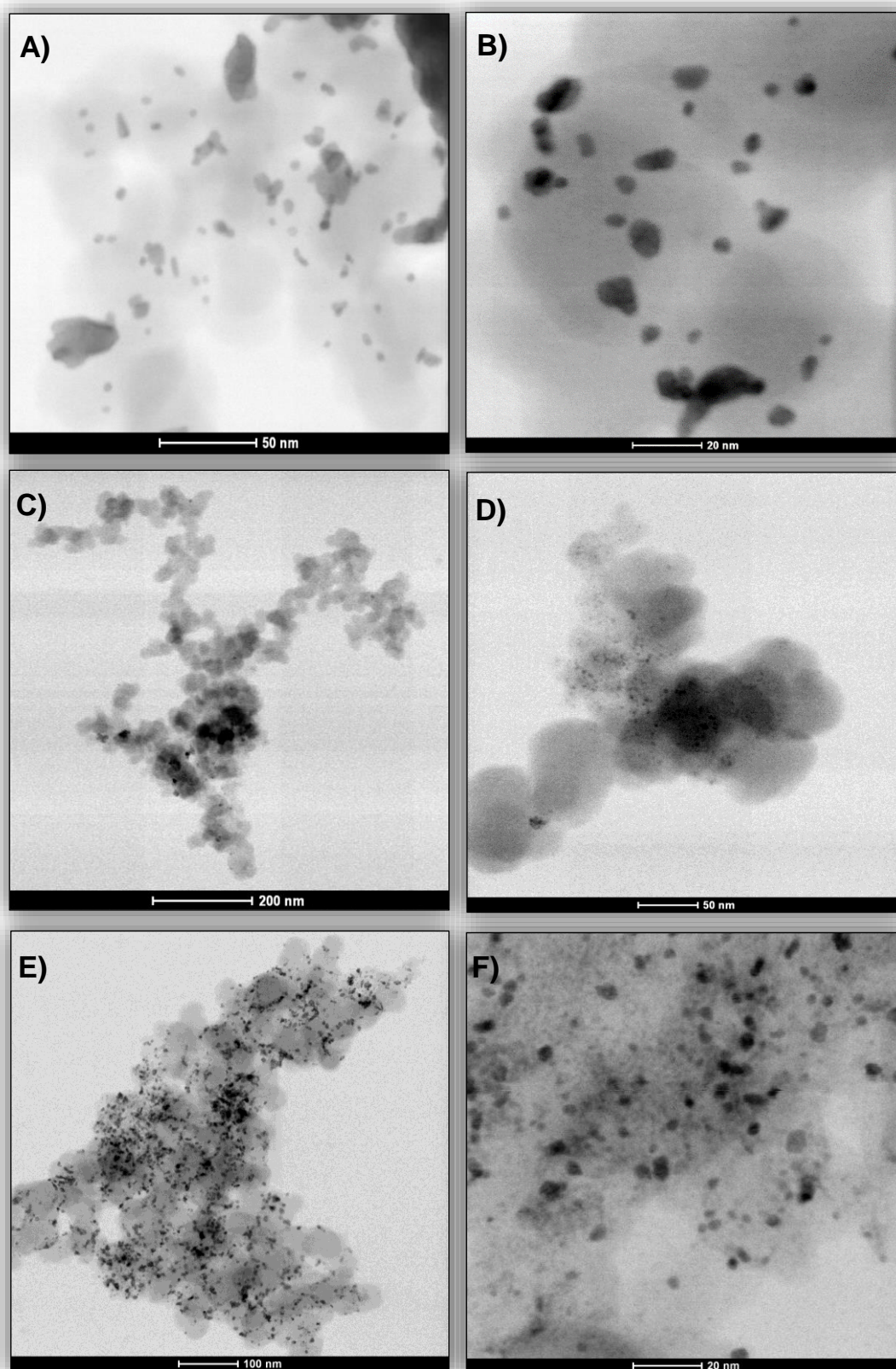
Material	Razão Atômica			
	Nominal		EDX	
	Pt	Sn	Pt	Sn
Intermetálico Ordenado PtSn/C	1	1	1,06±0,09	1,01±0,02
Liga Metálica PtSn/C	1	1	1,00±0,01	1,12±0,07
<i>Core-shell</i>	1	1	1,02±0,03	1,04±0,05

Elaborada pela autora (2020).

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 14 mostra as imagens da microscopia eletrônica de transmissão, em diferentes resoluções.

Figura 14: Micrografias de TEM das nanopartículas. A) e B) Intermetálico Ordenado PtSn/C; C) e D) Liga PtSn/C; E) e F) *Core-Shell*.

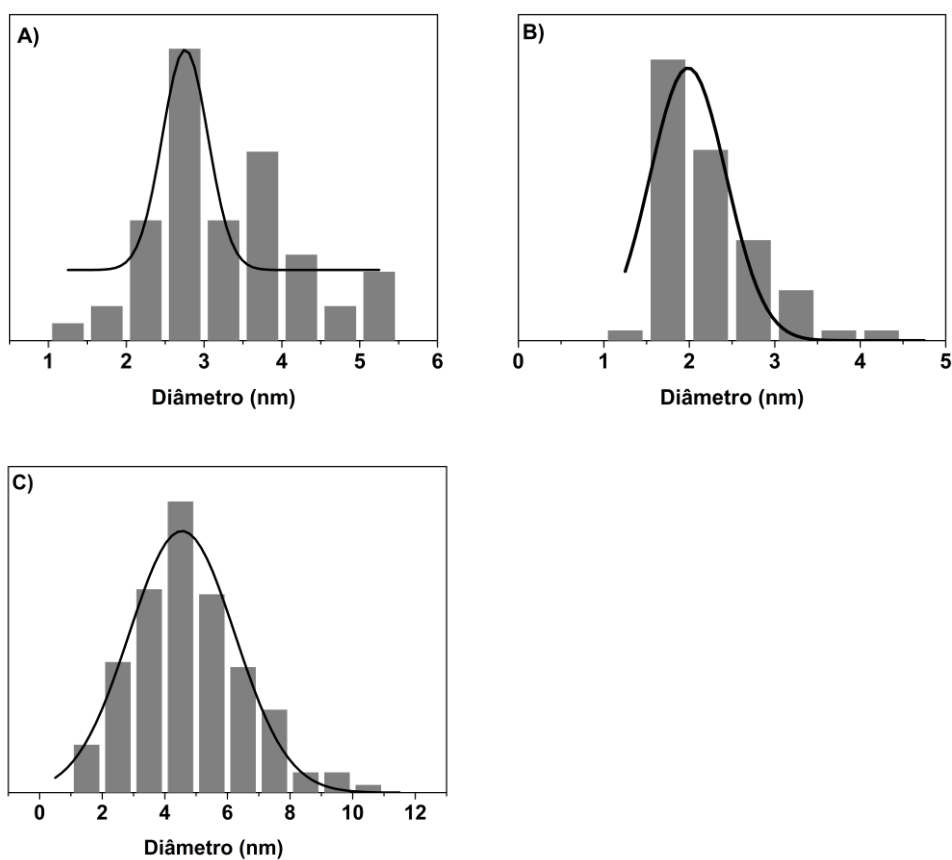


Elaborada pela autora (2020).

Na Figura 14 observa-se que as imagens não estão na mesma escala nanométrica para as diferentes estruturas, pois as medidas foram realizadas em dias separados e acabou gerando esta divergência. De acordo com a Figura 14 as partículas apresentaram dimensões nanométricas, sendo representadas pelos pontos mais escuros (preto) das imagens e a região mais clara (cinza) retrata o suporte (carbono). As imagens 14-A,B correspondentes ao intermetálico ordenado mostraram regiões de aglomerações das partículas, havendo sobreposição destas. As micrografias 14-C,D referentes a liga metálica também mostra esta formação de aglomerados, o que não era desejável. Em relação as imagens 14-E,F do *core-shell* foram as que demonstraram melhor dispersão do material sobre o suporte, com grande homogeneidade. Porém mesmo havendo partículas com um tamanho maior devido a junção delas, ao se calcular o seu tamanho médio não houve grande discrepância, obtendo-se tamanhos de partículas próximos quando analisados os três materiais. Com o auxílio do software ImageJ, foi possível estimar o diâmetro das nanopartículas e os histogramas são mostrados na Figura 15.

O histograma da distribuição granulométrica reflete quantitativamente a distribuição do tamanho. Assim sendo, o tamanho médio encontrado para as partículas foi de 2,8 nm, 2,0 nm e 4,6 nm para o intermetálico ordenado, liga metálica e *core-shell*, respectivamente. Nota-se que os materiais apresentaram a mesma faixa de diâmetros, exceto Sn@PtSn, que exibiu um valor maior. Este maior diâmetro está relacionado com a estrutura *core-shell*, pois no processo de síntese ocorre inicialmente a formação do núcleo de Sn seguida da deposição de uma segunda camada, a casca.

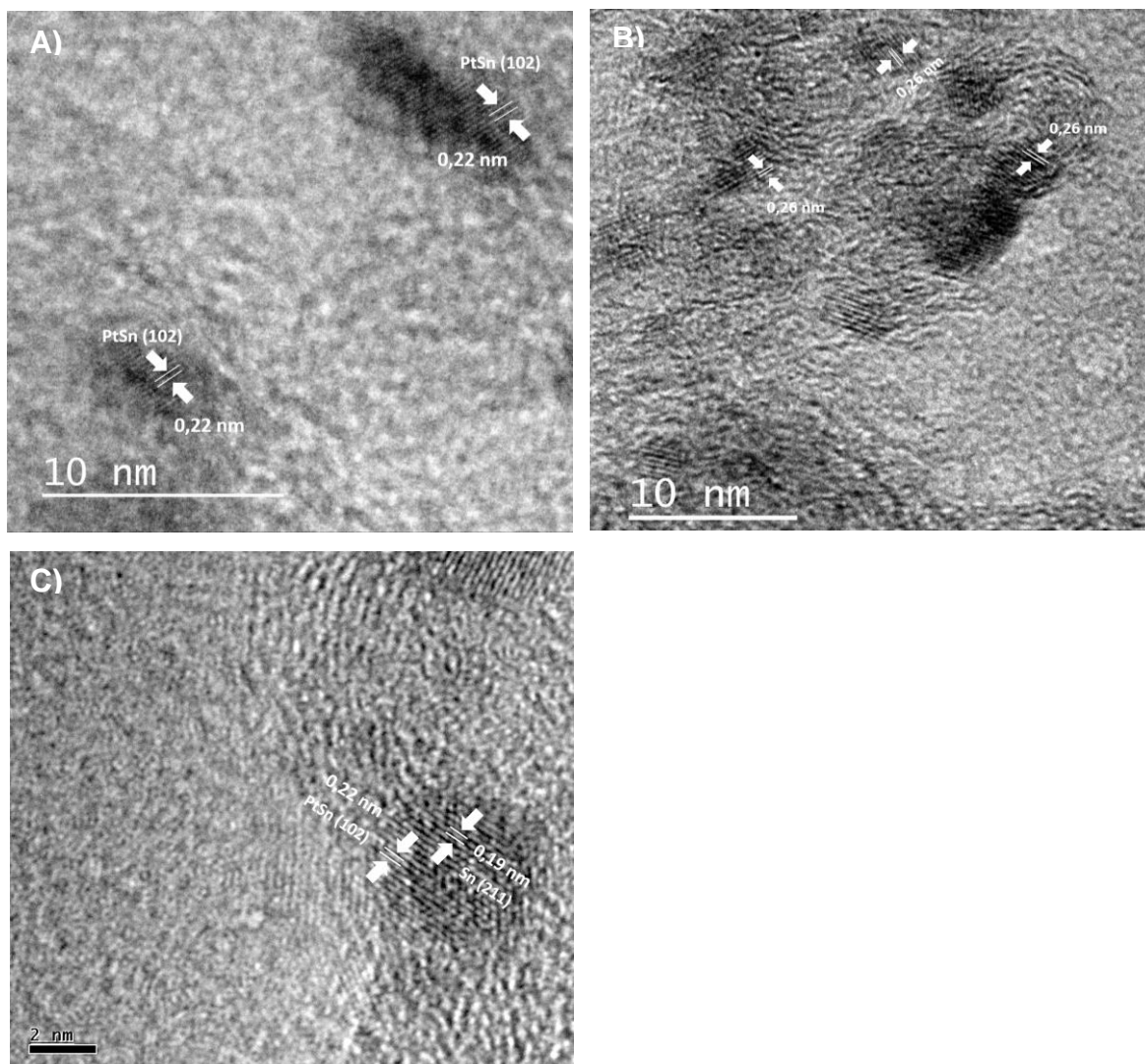
Figura 15: Histograma da distribuição das nanopartículas A) Intermetálico Ordenado, B) Liga e C) *Core-shell*.



Elaborada pela autora (2020).

Para confirmar a formação do *core-shell* Sn@PtSn (núcleo@casca), além das outras estruturas foram realizadas imagens de difração de elétrons que são mostradas na Figura 16, o resultado da difração dos feixes de elétrons nos permite medir as distâncias interplanares.

Figura 16: Difração de elétrons das estruturas Pt-Sn. A) Intermetálico Ordenado. B) Liga e C) *Core-shell*.



Elaborada pela autora (2020).

De acordo com as imagens obtidas, na Figura 16-A a distância interplanar encontrada foi de 0,22 nm correspondente ao plano de maior intensidade (102) da estrutura hexagonal de PtSn que tem um valor exato de 0,216 nm (Crystmet N° 17292), comprovando a estrutura intermetálica ordenada.

Para a liga, Figura 11-B, o valor obtido foi de 0,26 nm, um resultado maior que o esperado, pois de acordo com o parâmetro de rede este valor deveria estar próximo a 0,23 nm (Crystmet N° 27852) que representaria o plano (111) da estrutura

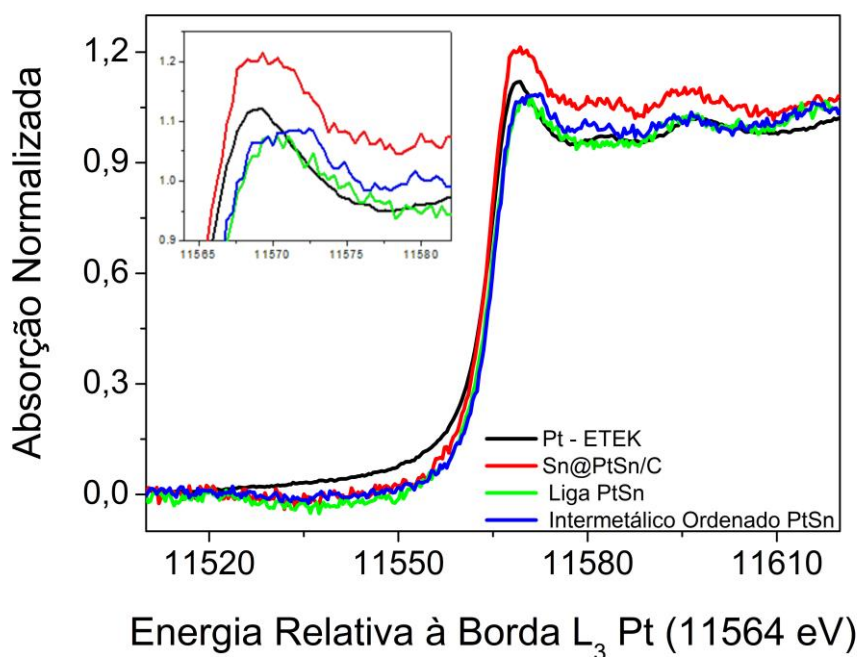
cúbica da liga PtSn. Este resultado pode estar relacionado à expansão da célula cristalina resultante da adição de Sn (átomo maior) na matriz de Pt.

A Figura 16-C demonstra a formação da estrutura *core-shell*, pois dois valores distintos de distâncias interplanares foram encontrados. No centro/núcleo da partícula a distância calculada foi de 0,19 nm, associada ao plano (211) do Sn (Crystmet N° 503272, $d = 0,1908$ nm). No contorno (casca) novamente foi obtido o valor de 0,22 nm que representa o intermetálico ordenado PtSn de estrutura hexagonal (Crystmet N° 17292). Como dito anteriormente, é comum a formação dessa fase muito estável de PtSn, sendo também obtida por outros pesquisadores (DeSario e DiSalvo, 2014; Liu et al., 2010;). Liu e colaboradores (Liu et al., 2010) conseguiram a partir do intermetálico PtSn, converter este material em partículas *core-shell* PtSn@Pt. Esta conversão foi possível por meio de ciclagens sucessivas de potenciais em solução de ácido sulfúrico saturadas com CO. DeSario e DiSalvo (DeSario e DiSalvo, 2014) através do tratamento térmico de estruturas Pt-Sn desordenadas, em temperaturas maiores que 200°C, formaram estruturas ordenadas. Dessa forma, o mesmo fenômeno foi observado para o material *core-shell*, podendo-se propor que a nanopartícula obtida é constituída por um núcleo de Sn envolto por uma casca do intermetálico ordenado PtSn (Sn@PtSn) obtida provavelmente pela temperatura utilizada durante a síntese e/ou pelo tratamento térmico feito posteriormente para a remoção das impurezas orgânicas.

6.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (na região de XANES)

Por meio da técnica de XAS, utilizando a região de XANES, foram obtidos os espectros na borda L_3 da Pt no potencial de 0,4 vs RHE, sendo dispostos na Figura 17. Foi escolhido o potencial de 0,4 V para a representação, uma vez que é a região onde não há a ocorrência de processos faradaicos, possibilitando assim a investigação da ocupação ou vacância da banda d dos materiais sem interferências de seus estados de oxidação.

Figura 17: Espectro de XANES da borda L_3 da Pt para as estruturas Pt-Sn no potencial de 0,4 V.



Bortoloti et al., (2018).

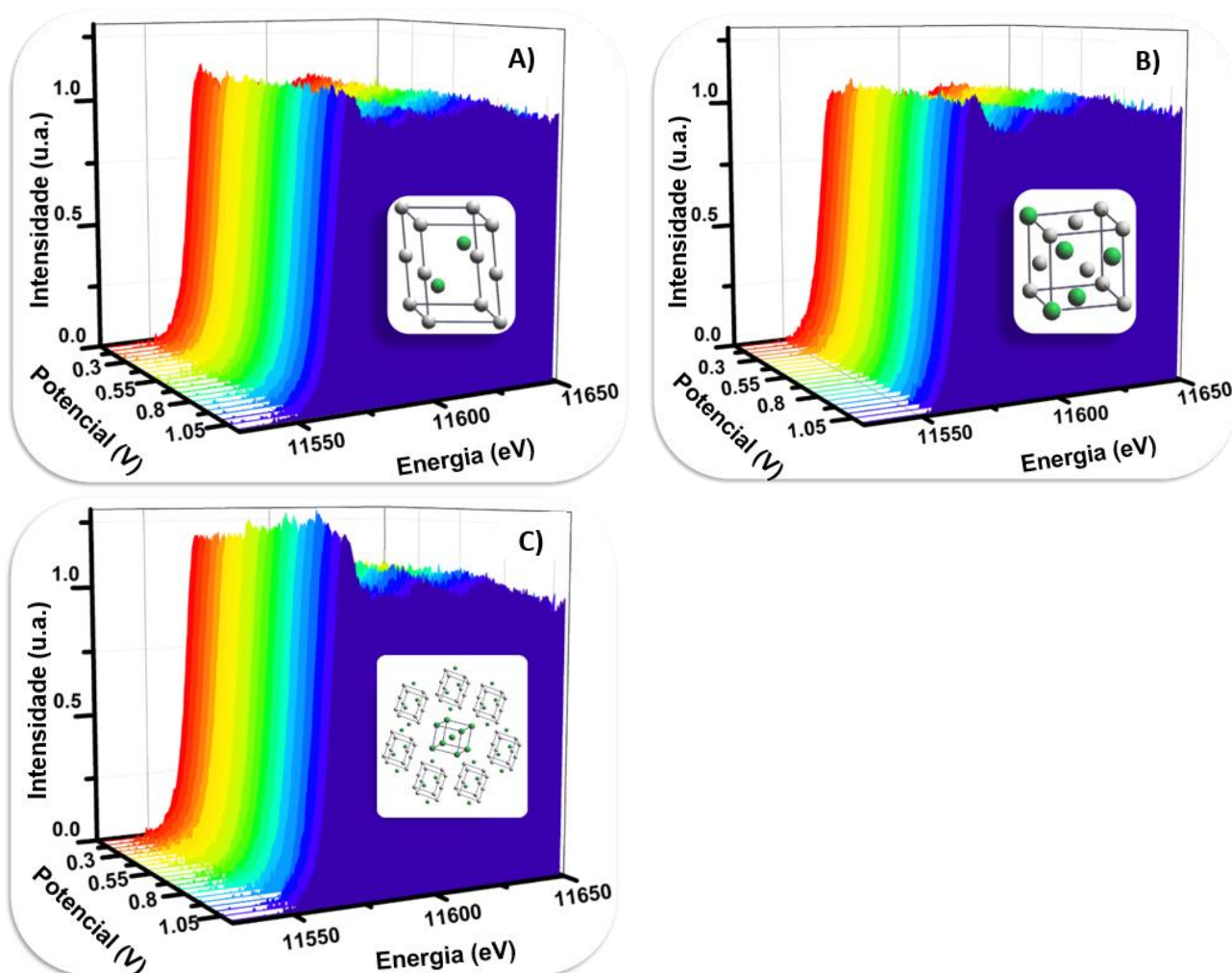
De acordo com a Figura 17, é possível observar um salto no espectro de absorção, chamado de borda de absorção, que é decorrente da excitação de elétrons localizados em nível mais profundo do átomo (Cezar et al., 2000). A borda L_3 indica que ocorreu uma transição para os orbitais $5d$, mais especificamente transições de $2p_{3/2}$

→ 5d. Analisando-se a borda L_3 dos metais de transição nota-se a presença de absorções intensas quando estão em energia próximas das bordas de absorção, que são chamadas de linha branca. Assim, com a análise do espectro de absorção, na região de XANES (região compreendida até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção) pode-se obter informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo excitado, seu estado de oxidação, a densidade de estados desocupados do átomo excitado (Ribeiro et al., 2003). Na Figura 17, segundo os espectros de absorção obtidos, verifica-se que os materiais a base de Pt-Sn se comportam de maneira distintas. Ao comparar a intensidade da linha branca dos materiais sintetizados com a Pt-Etek, elas se diferenciam apresentando valores menores ou maiores. Para o *core-shell* nota-se um aumento da intensidade, enquanto que para a liga e o intermetálico ocorre o inverso, se comparados à Pt. Essas variações da linha branca estão relacionadas a alterações que o Sn provoca nas propriedades eletrônicas dos sítios de Pt. Sabe-se que quanto mais intensa a linha branca, mais deficientes de elétrons são as espécies de platina (Roman-Martinez et al., 2000). Assim, nos materiais liga e intermetálico ordenado, o abaixamento da intensidade é consequência da diminuição da vacância da Pt, uma vez que o Sn transfere elétrons para a Pt aumentando assim a ocupação da banda *d*. Isto também foi observado por Cho e Ryoo (Cho e Ryoo, 2004), Roman-Martinez e co-autores (Roman-Martinez et al., 2000) e Mukerjee e McBreen (Mukerjee e McBreen, 1999) onde a concentração de elétrons nos estados *d* foi maior nos catalisadores PtSn do que na Pt. Porém quando se analisa o Sn@PtSn, o efeito produzido é contrário, levando os sítios de Pt apresentarem menor densidade eletrônica do que os outros materiais investigados. Dessa forma, pode-se concluir que apesar dos materiais possuírem mesma composição química, os arranjos estruturais são distintos e

resultam em diferentes densidades eletrônicas ao redor do átomo de Pt. Segundo Kim e co-autores (Kim et al., 2008) esta modificação eletrônica em estados *d* não preenchidos dos átomos de Pt pode causar uma ligação mais fraca entre os átomos de carbono e os átomos de Pt da superfície, reduzindo ou impedindo o envenenamento catalítico. Além disso, como consequência química de Pt e Sn, as impurezas oxidativas dos sítios superficiais de Pt são parcialmente reduzidos, pois os sítios de Pt tendem a ser reduzidos à medida que os sítios superficiais de Sn são facilmente oxidados para formar óxidos de estanho, esta proposta foi definida de acordo com os dados de XPS por eles obtidos. Essas espécies contendo oxigênio "lábil" na superfície de Sn podem facilitar a eletrooxidação de resíduos carbonáceos adsorvidos, em CO₂. Portanto, a adição de Sn modifica o ambiente eletrônico dos catalisadores de PtSn influenciando as afinidades eletrônicas dos átomos de Pt da superfície e produz espécies oxigenadas de superfície que podem atuar como fonte de oxidante, aumentando assim a estabilidade através de oxidação de espécies de envenenamento de superfície (Kim et al., 2008). Assim, diante do exposto são esperadas respostas eletroquímicas distintas para os diferentes arranjos estruturais quando testados como ânodos nas reações de oxidações de combustíveis para células a combustível.

A Figura 18 mostra como os espectros de XAS se comportaram nos diferentes potenciais aplicados (0,1 a 1,1 V vs RHE) para as três estruturas.

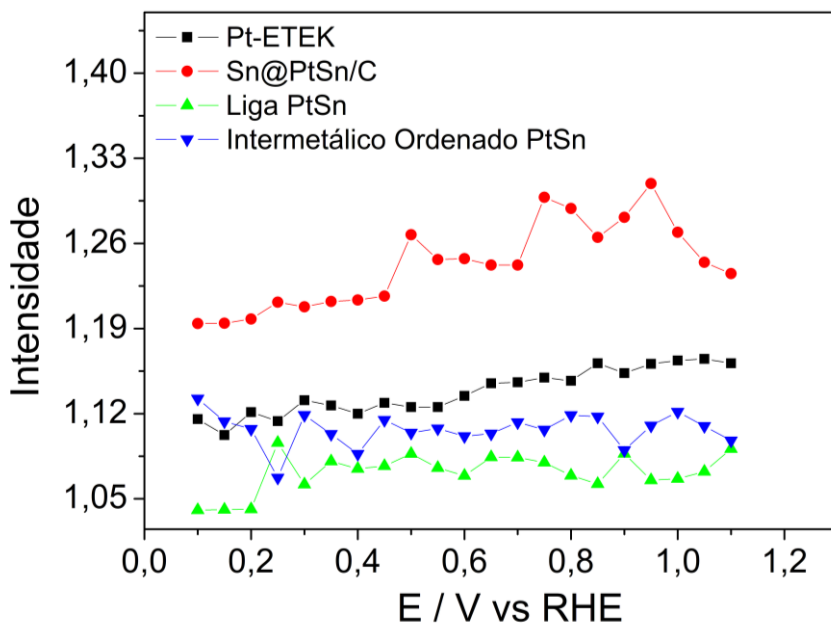
Figura 18: Espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt obtidos nos variados potenciais aplicados (0,1 a 1,1 V vs RHE). A) Intermetálico Ordenado, B) Liga e C) *Core-shell* Sn@PtSn.



Bortoloti et al., (2018).

A partir da análise da Figura 18, em relação aos valores máximos obtidos da intensidade da linha branca, verifica-se que a ocupação dos orbitais $5d$ da Pt não se alteram com a variação do potencial. Porém um gráfico mais detalhado afim de investigar a influência da densidade eletrônica nos sítios de Pt nos diferentes potenciais aplicados é mostrado na Figura 19.

Figura 19: Influência do potencial de eletrodo na intensidade da linha branca para a borda L_3 da Pt nas nanopartículas Pt-Sn.



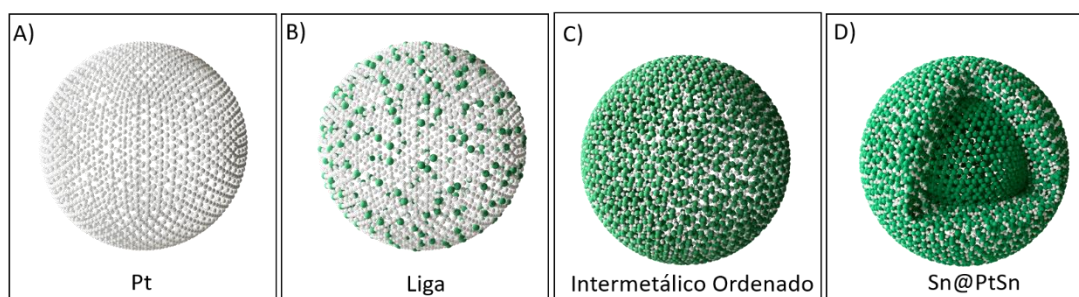
Bortoloti et al., (2018).

De acordo com a Figura 19, a variação da intensidade da linha branca nos diferentes materiais não apresentou muitas oscilações. A densidade eletrônica permaneceu quase que constante no intervalo de potenciais aplicado. Entretanto, existe uma diferença significativa entre as densidades eletrônicas do sítio de adsorção de Pt para as distintas configurações. Foi possível verificar que para o *core-shell* Sn@PtSn/C o valor da intensidade é expressivamente maior que o intermetálico ordenado e a liga. Este efeito, pode resultar em uma diferente resposta eletrocatalítica quando este material for testado como ânodo na oxidação de combustíveis orgânicos. Esta proposta será avaliada com as técnicas eletroquímicas utilizadas a seguir.

Em resumo, com os dados obtidos por toda a caracterização física, o composto de mesma identidade (PtSn), apresentou a mesma composição química (1:1), mesmo tamanho de partícula, o que permitiu investigar o desempenho sem qualquer influência desses parâmetros. Além de um arranjo estrutural distinto dos

átomos e forneceu à superfície do material condições eletrônicas diferentes em relação ao sítio de adsorção de platina. Ademais, pode-se propor a representação da disposição atômica para as três configurações cristalinas, além da Pt e estão ilustrados na Figura 20.

Figura 20: Disposição atômica das diferentes estruturas Pt-Sn. As esferas brancas representam os átomos de Pt, as esferas verdes representam os átomos de Sn. A) Pt, B) Intermetálico Ordenado, C) Liga e D) *Core-shell* Sn@PtSn.



Bortoloti et al., (2018).

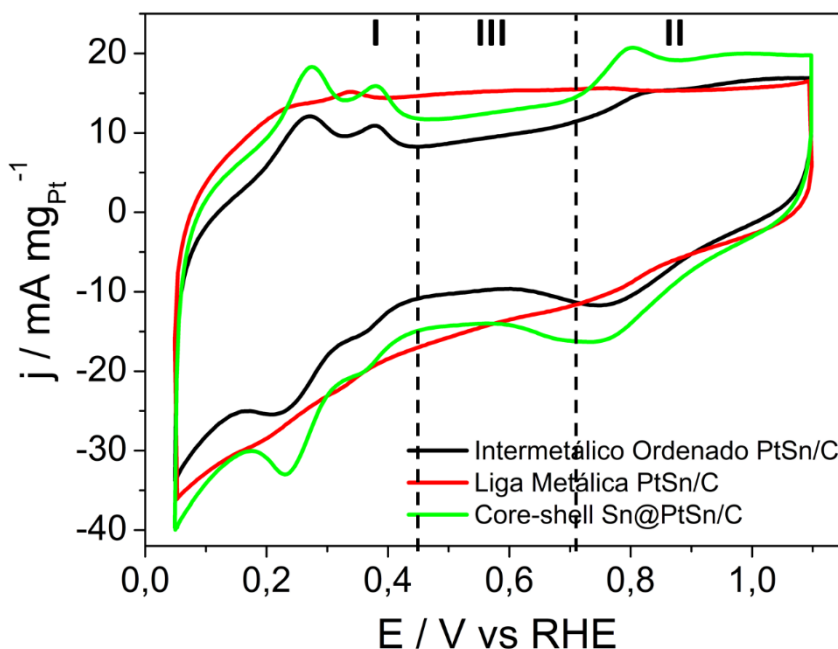
A Figura 20 representa as nanopartículas de Pt e PtSn, sendo imagens das estruturas reais dos materiais, considerando-se o tamanho dos átomos, a distância das ligações e os demais parâmetros cristalográficos. Na Figura 20-D é feito um corte para ilustrar o núcleo (*core*) de Sn e também apresenta a casca (*shell*) composta pelo intermetálico ordenado.

6.2 Caracterização Eletroquímica da Superfície

6.2.1 Voltametria Cíclica

A Figura 21 mostra as curvas voltamétricas para as nanopartículas à base de PtSn em meio básico.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos dos materiais nanoestruturados Pt-Sn em KOH 0,5 mol.L⁻¹, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.



Elaborado pela autora (2020).

Os voltamogramas cíclicos em solução alcalina de KOH foram obtidos para caracterizar as superfícies eletroquímicas dos materiais sintetizados, investigar os processos que ocorrem na interface superfície/solução. Durante a realização dos 100 ciclos no intervalo de potencial estabelecido, foi possível verificar que as superfícies não sofreram modificações, sendo que a partir do 10º ciclo não houve mais variações em relação a corrente.

De acordo com a voltametria cíclica obtida na superfície de Pt, três regiões são bem caracterizadas (Ticianelli e Gonzalez, 2005):

I – os potenciais de 0,05 V à 0,40 V, correspondem à adsorção/dessorção de hidrogênio na superfície de Pt, sendo a adsorção observada na varredura catódica e a dessorção na varredura anódica.

II – os potenciais de 0,70 V à 1,10 V, representam a região de óxidos, na varredura catódica ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Pt e na varredura anódica a oxidação destes óxidos.

III – os potenciais de 0,40 V à 0,7 V, região da dupla camada elétrica, a corrente encontrada é proveniente da adsorção de íons (OH^-) e dipolos (H_2O).

Na Figura 21, pode-se observar que as correntes capacitivas obtidas para todos os eletrocatalisadores estão próximas, indicando que as áreas ativas dos eletrodos são muito semelhantes. Assim qualquer comparação entre as densidades de correntes se deve ao desempenho eletroquímico de cada material na reação específica estudada sem influência da área eletroquímica dos materiais.

Analisando-se ainda a Figura 21 e comparando-as com as três regiões acima citadas, observa-se que as Figuras 21 A e C, que correspondem respectivamente ao intermetálico ordenado e ao *core-shell*, apresentam estas áreas (I, II e III) muito bem definidas. Em relação a Figura 21 B, a liga metálica, estas regiões também estão presentes, porém os picos associados aos processos descritos anteriormente, tanto na área compreendida por I quanto por III, aparecem discretamente. Alguns autores relacionam esta característica a catalisadores bimetalícos contendo metais de transição oxofílicos (Romero-Cano et al., 2019).

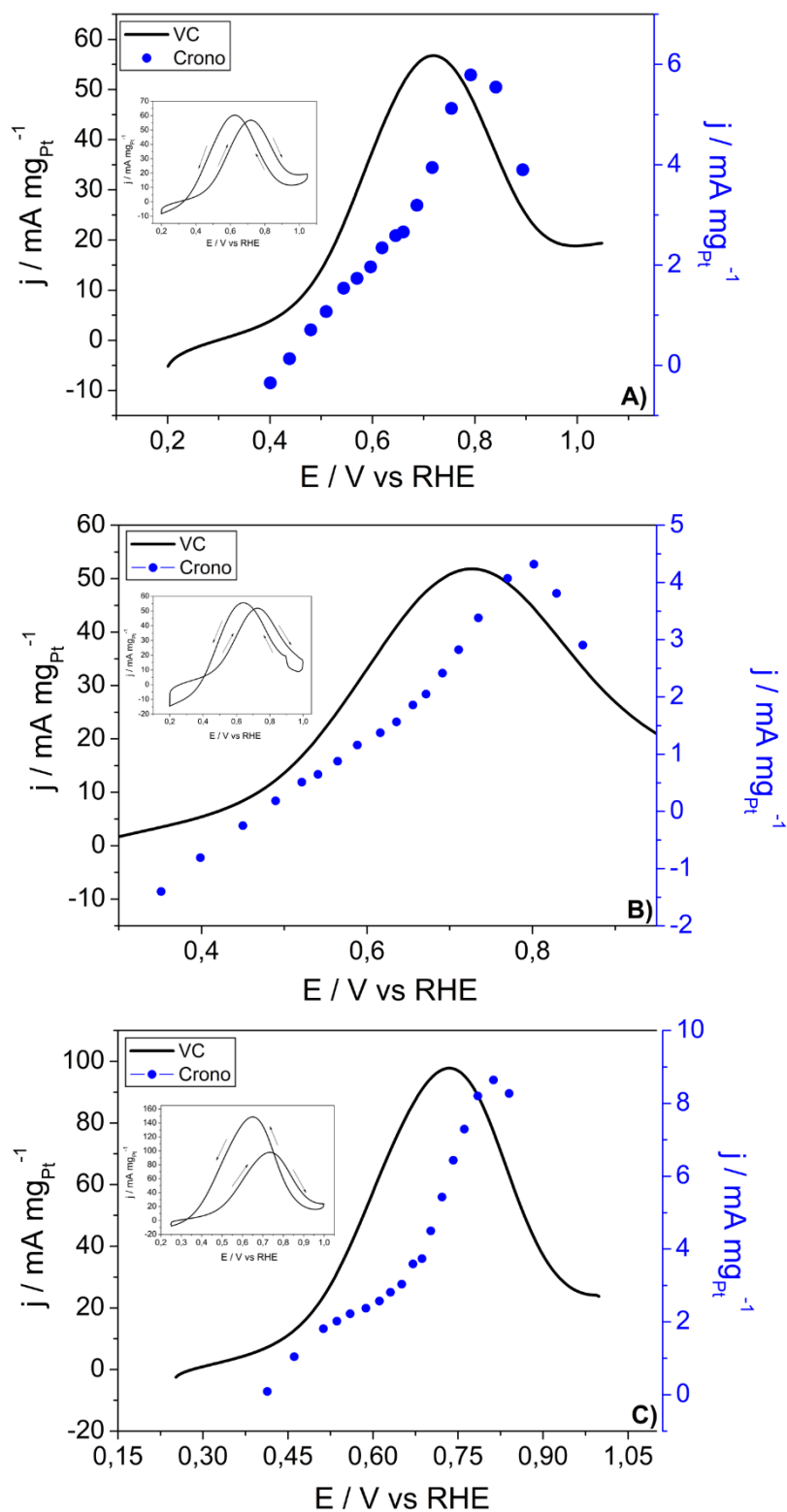
6.3 Ensaios de Desempenho Eletroquímico

6.3.1 Combustível Etanol

A Figura 22 mostra os gráficos obtidos na avaliação do desempenho eletroquímico frente à reação de oxidação do etanol em meio alcalino (KOH 0,5 mol.L⁻¹) para ambas as técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica e cronoamperometria (CA). Nesta figura a linha contínua preta representa os dados da VC. Os pontos em azul correspondem ao valor da corrente obtida por meio da CA no último instante registrado, em cada um dos potenciais escolhido.

Foram realizados 100 ciclos voltamétricos a fim de investigar a estabilidade das superfícies frente à reação de oxidação do etanol. O perfil mostrado na Figura 22 é correspondente ao último ciclo. Foi verificado que as curvas durante os 10 ciclos apresentaram redução nas densidades de corrente (uma diminuição de cerca de 30% dos valores), o que indica uma desativação dos sítios ativos das partículas. Esse bloqueio provavelmente aconteceu pela formação de intermediários que se adsorveram durante a reação. Porém, após aproximadamente ao 10º ciclo ocorreu uma estabilização da corrente possivelmente pelo fato da adsorção dessas espécies ter chegado a seu limite.

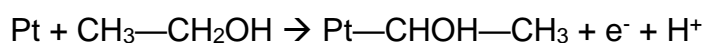
Figura 22: Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do etanol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) *Core-shell*/Sn@PtSn.



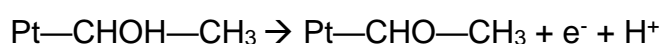
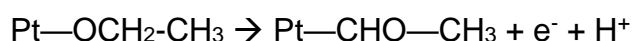
Elaborado pela autora (2020).

De acordo com a Figura 22, é possível observar que diante do aumento do potencial, a corrente também apresenta o mesmo comportamento, aumentando seu valor para todos os eletrocatalisadores. Isto se deve à oxidação do combustível etanol. Porém esse aumento atinge um máximo em $\sim 0,7$ V quando analisada a técnica de VC e $\sim 0,8$ V se avaliada a técnica de cronoamperometria, seguido da diminuição que é decorrente da desativação da superfície por óxidos de Pt ou CO_{ads} resultantes da oxidação do etanol (Baranova et al., 2012).

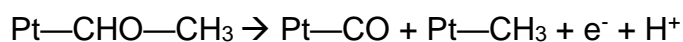
De maneira mais detalhada segundo a literatura, o comportamento voltamétrico observado sobre a superfície dos materiais PtSn frente a reação de oxidação do etanol pode ser assim descrito (Vigier et al., 2004). Supondo que o etanol se adsorva apenas nos sítios de Pt, a primeira etapa que ocorre é a adsorção e oxidação do combustível, que pode ocorrer de duas formas:



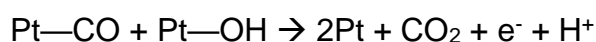
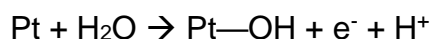
Posteriormente formam-se os intermediários da reação:

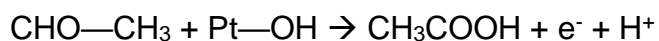


Por sua vez o acetaldeído formado pode-se adsorver na Pt e formar:



Em potenciais superiores a 0,6 V vs. RHE, ocorre a adsorção dissociativa de água na platina fornecendo espécies adsorvidas OH, capazes de oxidar ainda mais os resíduos de adsorção do etanol. Então, ocorre a oxidação de espécies de CO e acetaldeído:



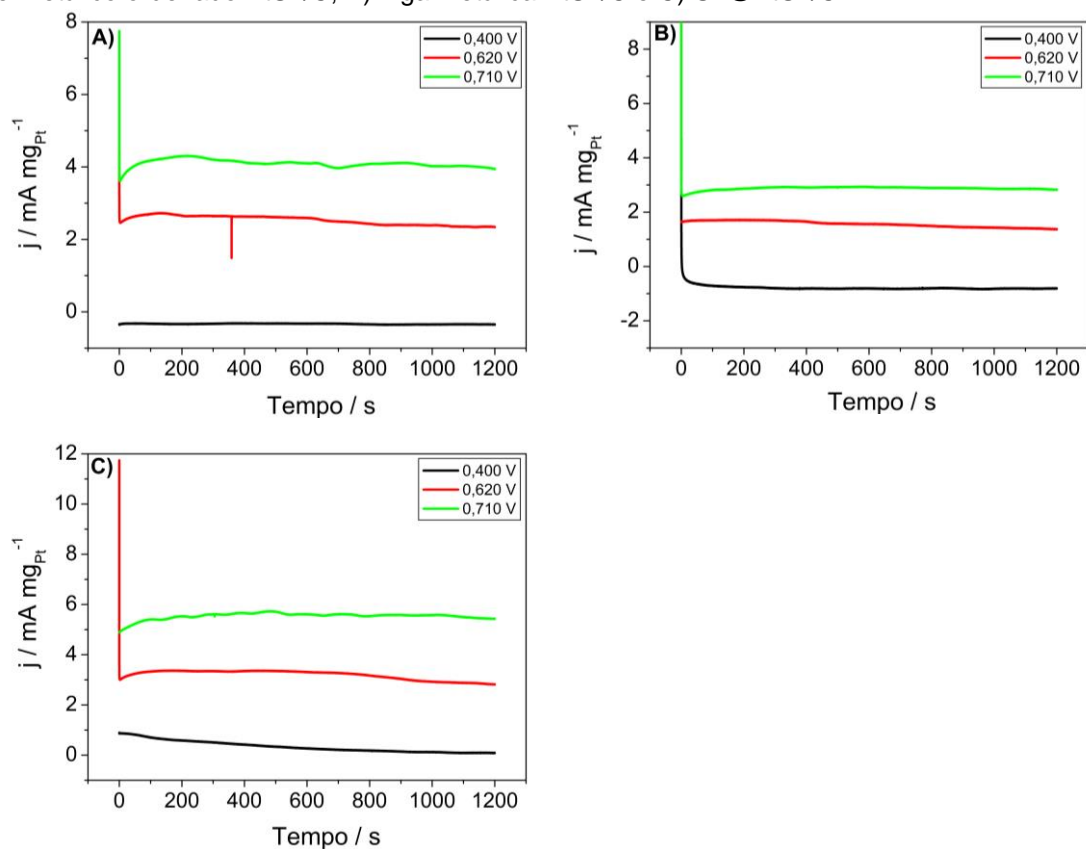


Segundo Vigier e seus colaboradores (Vigier et al., 2004), os intermediários que apresentam CO em PtSn ocorrem em potenciais menos positivos do que a Pt, porque as espécies OH são formadas em potenciais mais baixos pela presença do estanho.

As curvas cronoamperométricas usadas de forma representativa para ilustrar seus perfis, em três dos potenciais citados acima são mostradas na Figura 23. De acordo com os dados de cronoamperometria, os nanomateriais perdem rapidamente o desempenho nos 50 s iniciais, até que atingem um pseudo estado estacionário em 100 s. A diminuição da corrente pode ser atribuída a um rápido aumento da cobertura superficial por espécies parcialmente oxidadas que bloqueiam as superfícies de Pt (Baranova et al., 2012).

Os dados eletroquímicos obtidos a partir das técnicas de VC e Cronoamperometria encontram-se reunidos da Tabela 2.

Figura 23: Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L⁻¹ + etanol 0,5 mol.L⁻¹. A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C.



Elaborado pela autora (2020).

Tabela 2: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de etanol.

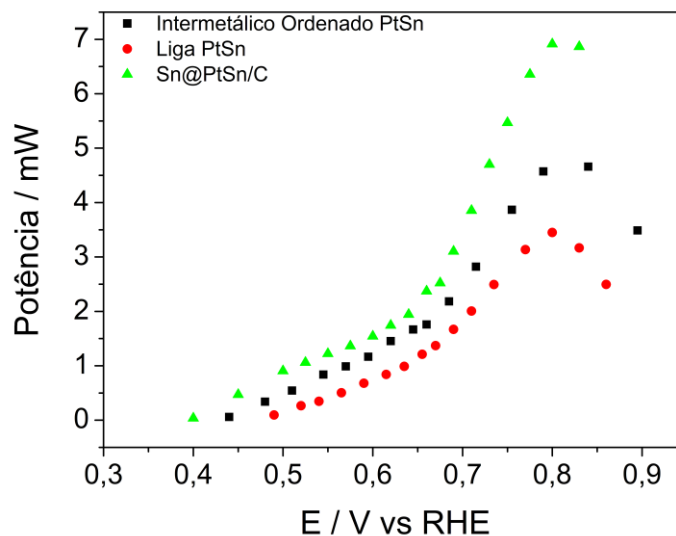
Material	Voltametria Cíclica			Cronoamperometria	
	OP	j_p	E_p	j_p	E_p
	(V)	(mA mg _{Pt} ⁻¹)	(V)	(mA mg _{Pt} ⁻¹)	(V)
PtSn/C – Intermetálico	0,43	56,76	0,72	5,79	0,79
PtSn/C – Liga	0,38	51,83	0,73	4,32	0,80
Sn@PtSn/C	0,47	97,81	0,73	8,64	0,80

Elaborada pela autora (2020).

Para avaliar o desempenho dos catalisadores, os parâmetros a serem analisados, são o potencial de início de oxidação (OP) que está diretamente relacionado com a energia para iniciar a reação de oxidação. A densidade de corrente (j_p) que está associada com a velocidade de transferência de elétrons e o potencial de pico (E_p), energia na qual a densidade de corrente é máxima. Porém antes de avaliar os dados que compõe a Tabela 2, um gráfico de potência com os três materiais é mostrado na Figura 24.

Ao comparar os dados da VC (Tabela 2), para os catalisadores à base de PtSn, a liga se destacaria por apresentar o menor valor de OP, cerca de 50 mV menos positivo que o intermetálico ordenado e 90 mV menos positivo que o *core-shell*. Com relação ao outro fator, a densidade de corrente, quem se destaca é o *core-shell*, com j_p 1,7 e 1,9 vezes maior que o intermetálico ordenado e a liga, respectivamente. O desejável seria que o material apresentasse ambas as características, de menor OP e de maior j_p , porém os valores do potencial de início de oxidação não exibem diferenças tão discrepantes (> 100 mV) entre os três materiais, assim o *core-shell* é o eletrocatalisador que melhor se sobressai. Os dados em estado estacionário, corroboram com os obtidos pela técnica de VC, sendo Sn@PtSn/C, o material que apresenta maior densidade de corrente, conseqüentemente melhor desempenho. Analisando-se ainda a Figura 24, há a confirmação do que foi observado em ambas as técnicas eletroquímicas, o *core-shell* Sn@PtSn/C tem uma maior potência em relação aos demais materiais, sendo que a potência máxima obtida para todos eletrocatalisadores ocorre no mesmo potencial em aproximadamente 0,8 V. Neste potencial, a potência da estrutura *core-shell* é 1,5 e 2 vezes maior que o intermetálico ordenado e a liga, respectivamente. Dessa forma para a reação de oxidação a estrutura que exhibe melhor performance, é o *core-shell* Sn@PtSn.

Figura 24: Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do etanol.



Elaborado pela autora (2020).

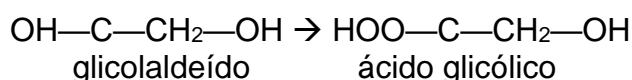
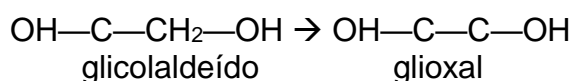
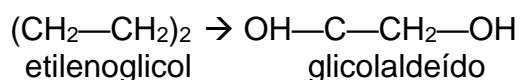
A literatura apresenta dados referentes a liga PtSn/C na eletrooxidação de etanol (Jiang et al., 2010; Kim et al., 2008; Li et al., 2007). Segundo Li e seus colaboradores (Li et al., 2007), em meio ácido ($0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$) o potencial de início de oxidação da reação de etanol para a liga foi de $0,45 \text{ V}$, valor este ligeiramente mais positivo do que o encontrado para a liga PtSn/C neste trabalho ($0,38 \text{ V}$). Este fato pode ser atribuído a adsorção de OH que pode começar na região de hidrogênio em solução alcalina, o que leva o *OP* da EOR ser menos positivo em meios alcalinos do que em meios ácidos (Jiang et al, 2010). Em relação ao potencial de pico (E_p) o valor de $0,73 \text{ V}$ também está muito próximo a $0,70 \text{ V}$ de outro trabalho reportado (Jiang et al., 2010) quando estudada a oxidação de etanol em solução alcalina de NaOH. A densidade de corrente encontrada por Kim e seus colaboradores (Kim et al., 2008) na EOR para liga PtSn/C foi normalizada pela área do eletrodo, não podendo dessa forma ser efetivamente comparada a obtida na Tabela 2. Porém o valor de 73 mAcm^{-2} mostrado em seu artigo se assemelha das unidades obtidas para a liga PtSn/C ($\sim 52 \text{ mAcm}^{-2}$).

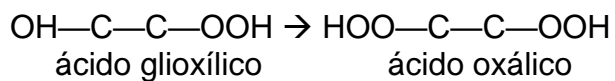
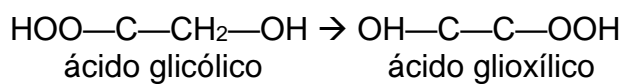
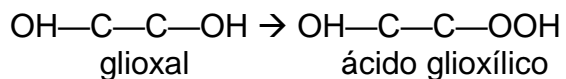
6.3.2 Combustível Etilenoglicol

A Figura 25 mostra as curvas obtidas pelas técnicas de VC e cronoamperometria em meio alcalino para a reação de oxidação do etilenoglicol nos três eletrocatalisadores. Assim como descrito anteriormente, foram realizados 100 ciclos voltamétricos sendo que o voltamograma mostrado na Figura 25 é referente ao último ciclo. Foi observado que as curvas durante as ciclagens apresentaram pequena diminuição em relação as densidades de corrente, porém a partir do 10º ciclo não mais variaram.

A análise da Figura 25 demonstra o mesmo processo descrito anteriormente. As densidades de corrente começam a aumentar até atingirem seu máximo, sendo este aumento atribuído a oxidação do etilenoglicol. Posteriormente a queda da densidade de corrente observada nos potenciais seguintes pode estar relacionada à decomposição oxidativa de subprodutos, como ácido glicólico, ácido oxálico, CO, glicolaldeído, ácido glioxílico, glioxal, oxalato, formato e CO₂ (Mieczkowski, 2020; Sieben e Duarte, 2011; Serov e Kwak, 2010). O pico observado na varredura reversa pode ser atribuído à remoção oxidativa de espécies carbonáceas incompletamente oxidadas formadas na varredura direta (Sieben e Duarte, 2011).

O esquema que reporta a oxidação do etilenoglicol para produtos intermediários pode ser assim representado (Serov e Kwak, 2010):

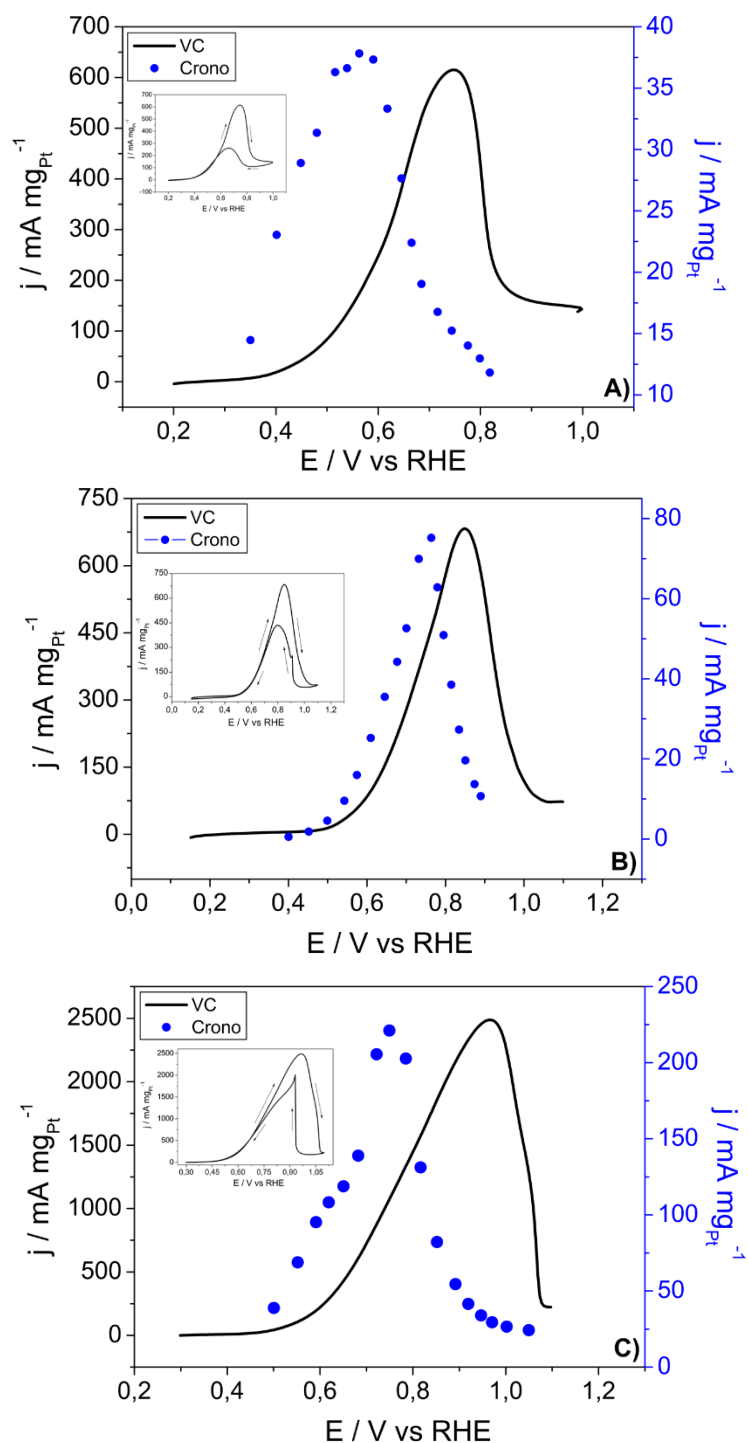




Considerando-se ainda a Figura 25, observa-se que ocorre um deslocamento dos potenciais para valores menos positivos quando analisados os dados da CA em relação a voltametria cíclica. Este fenômeno pode ser possivelmente atribuído aos intermediários que estão sendo formados e acabam bloqueando parcialmente a superfície dos eletrocatalisadores.

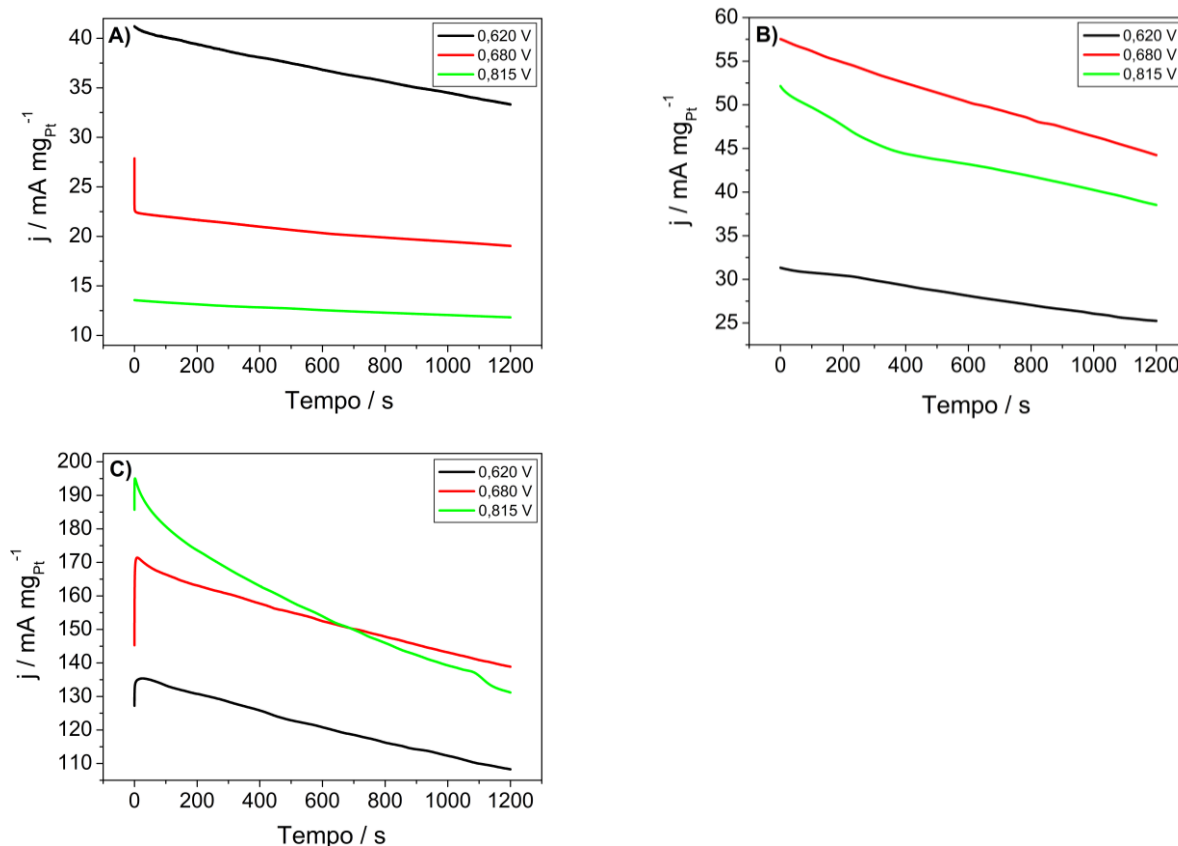
As curvas em estado estacionário são mostradas na Figura 26.

Figura 25: Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do etilenoglicol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) *Core-shell* Sn@PtSn.



Elaborado pela autora (2020).

Figura 26: Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L⁻¹ + etilenoglicol 0,5 mol.L⁻¹. A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C.



Elaborado pela autora (2020).

De acordo com a Figura 26 ocorre a diminuição gradual da corrente nos potenciais demonstrados para todas as nanopartículas parecendo não atingir o estado estacionário. Essa diminuição de corrente pode ser resultado de envenenamentos de sítios ativos de Pt por intermediários orgânicos que possam estar adsorvidos sobre a superfície (Baranova et al., 2012). Todos os catalisadores mostram desativação, pois a disponibilidade de sítios livres para a oxidação diminuiu. Porém o intermetálico ordenado PtSn/C apresentou desempenho mais estável que outros.

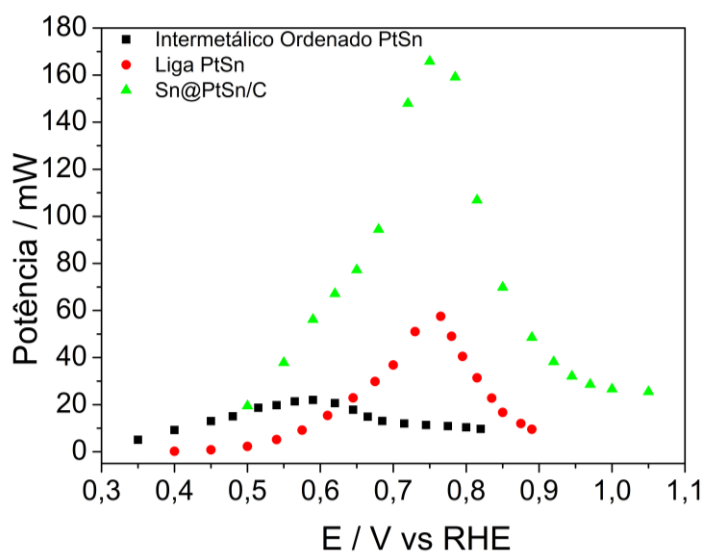
Os dados obtidos por ambas as técnicas, voltametria cíclica e cronoamperometria, estão resumidos na Tabela 3 e o gráfico de potência em relação ao potencial é mostrado na Figura 27.

Tabela 3: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de etilenoglicol.

Material	Voltametria Cíclica			Cronoamperometria	
	OP (V)	j_p ($\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)	E_p (V)	j_p ($\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$)	E_p (V)
PtSn/C - Intermetálico	0,47	615,2	0,75	37,82	0,56
PtSn/C – Liga	0,57	682,6	0,85	75,19	0,76
Sn@PtSn/C	0,60	2487,7	0,97	202,74	0,75

Elaborada pela autora (2020).

Figura 27: Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do etilenoglicol.



Elaborado pela autora (2020).

Analisando-se os dados da reação de oxidação do etilenoglicol (Tabela 3), verifica-se que o intermetálico ordenado, apresentou OP menos positivos que os demais materiais: cerca de 100 mV em relação a liga e 130 mV em relação ao *core-shell*. Porém novamente Sn@PtSn/C se sobressaiu quando avaliado a densidade de corrente, seja na VC, sendo j_p aproximadamente quatro vezes maior que nas outras

duas nanopartículas, ou na CA, onde se destacou por j_p ser 5,4 vezes maior que o intermetálico ordenado e 2,7 vezes maior que a liga. O potencial de pico (E_p) atingido em ambos os métodos, é também significativamente menor no intermetálico ordenado. Tudo isso, revela que em termos de energia a estrutura intermetálica ordenada de PtSn/C apresentou melhores resultados, por outro lado, em aspectos cinéticos (velocidade da reação), a estrutura *core-shell* exibiu um desempenho extraordinariamente melhor. De acordo com a Figura 27, esses resultados podem ser confirmados, tendo grande destaque o material Sn@PtSn/C apresentando uma potência que sobressaiu em relação aos outros materiais. No potencial de 0,75 V, sua potência é 2,9 e 24,3 vezes maior que a liga e o intermetálico ordenado, respectivamente.

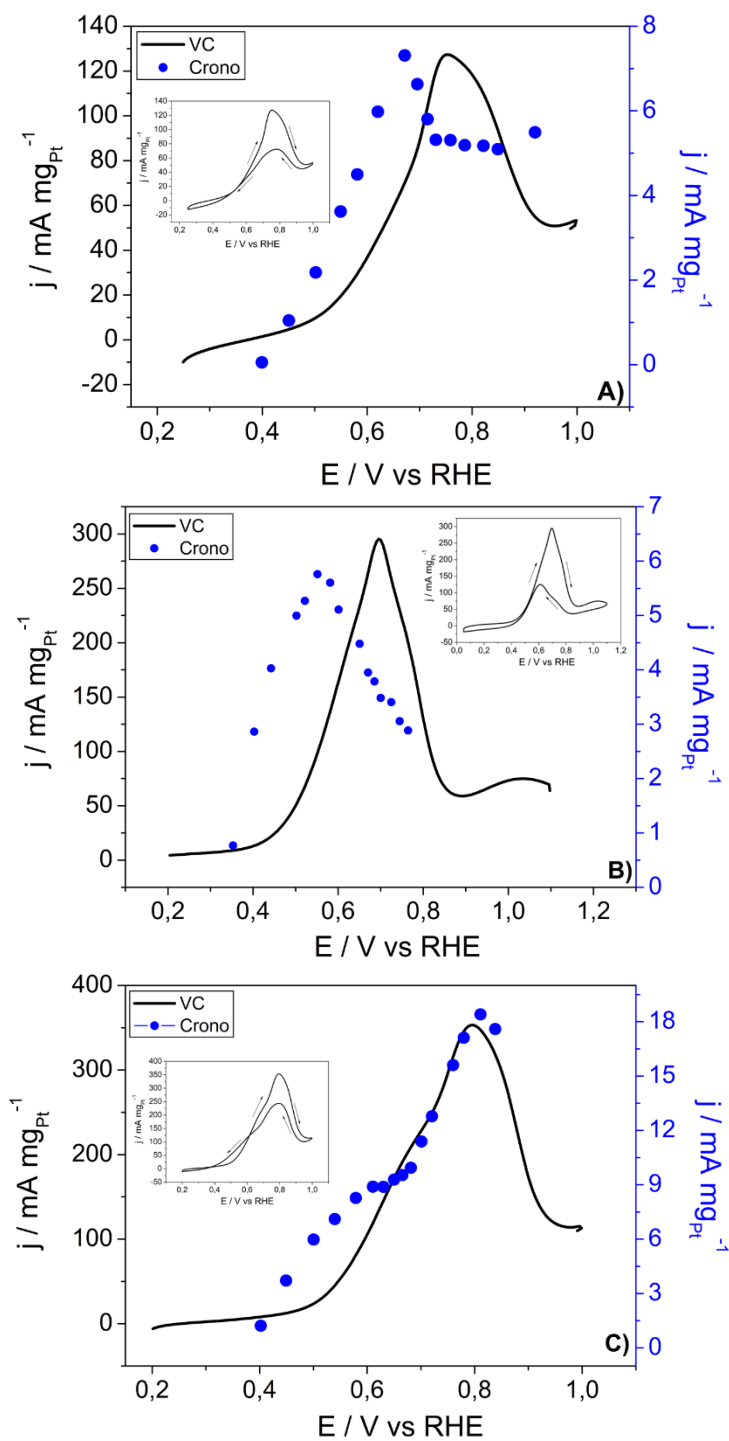
Miecznikowski (Miecznikowski, 2020) investigou a oxidação de etilenoglicol em H_2SO_4 sobre superfícies de ligas PtSn. De acordo com seus resultados a liga PtSn/C apresentou um OP de aproximadamente 0,35 V e um valor de potencial de pico de 0,82 V. Falase e seus colaboradores (Falase et al., 2012) também estudaram ligas para eletrooxidação de etilenoglicol em meio alcalino, porém sua composição era $Pt_{96}Sn_4/C$. Os resultados obtidos mostraram um valor de potencial de início de oxidação de 0,35 V, um E_p de 0,78 V e uma densidade de corrente de $1408 \mu A/cm^2_{BET}$. Comparando-se estes resultados com a liga do presente trabalho, observa-se que os valores reportados de OP são cerca de 200 mV menos negativos que a liga PtSn/C (0,57 V), porém em relação a E_p estes valores são muito semelhantes. O OP é um parâmetro difícil de ser determinado, pois não existe uma metodologia comum a ser adotada para encontrá-lo, assim acaba gerando divergências entre diferentes autores. Ao analisar os voltamogramas de ambos os trabalhos descritos a diferença de OP não parece ser tão significativa.

6.3.3 Combustível Glicerol

A Figura 28 ilustra a avaliação eletroquímica obtida por voltametria cíclica e cronoamperometria nos nanomateriais PtSn/C intermetálico ordenado, liga e Sn@PtSn/C em solução de KOH e glicerol. Os voltamogramas mostrados são referentes ao último ciclo, sendo que a estabilidade foi alcançada a partir do 10º ciclo.

Quando analisada a Figura 28, ambas as técnicas apresentaram os mesmos perfis eletroquímicos para os diferentes eletrocatalisadores e estão previamente descritos nos últimos dois tópicos. O aumento da densidade de corrente neste caso é resultado da reação de oxidação do glicerol, já o decréscimo de corrente pode estar relacionado a presença de compostos carbônicos incompletamente oxidados que foram gerados na superfície do eletrocatalisador (Falase et al.; 2012; Lee et al., 2012). Assim como observado para a reação de oxidação do etilenoglicol (Figura 25), a Figura 28 mostra que para a eletrooxidação do glicerol também ocorre um deslocamento dos potenciais (os valores são menos positivos quando comparados os dados da cronoamperometria com a voltametria cíclica). A mesma explicação pode ser dada, pois provavelmente o mesmo fenômeno esteja acontecendo (as espécies intermediárias formadas acabam inibindo a superfície dos eletrocatalisadores).

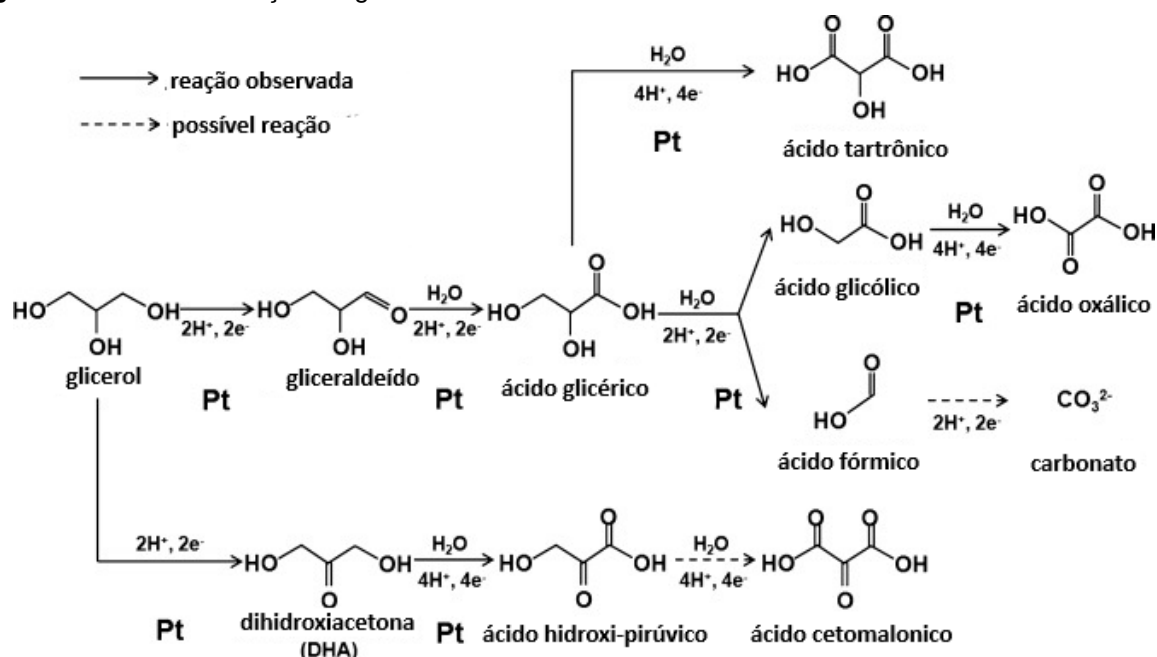
Figura 28: Comparativo dos dados obtidos pela voltametria cíclica e cronoamperometria quando avaliados na oxidação do glicerol. A) Intermetálico ordenado, B) Liga metálica e c) *Core-shell*/Sn@PtSn.



Elaborado pela autora (2020).

A rota completa para oxidação do glicerol sobre a superfície de Pt em meio alcalino foi descrito por Know e colaboradores (Know et al., 2011) e é mostrado na Figura 29.

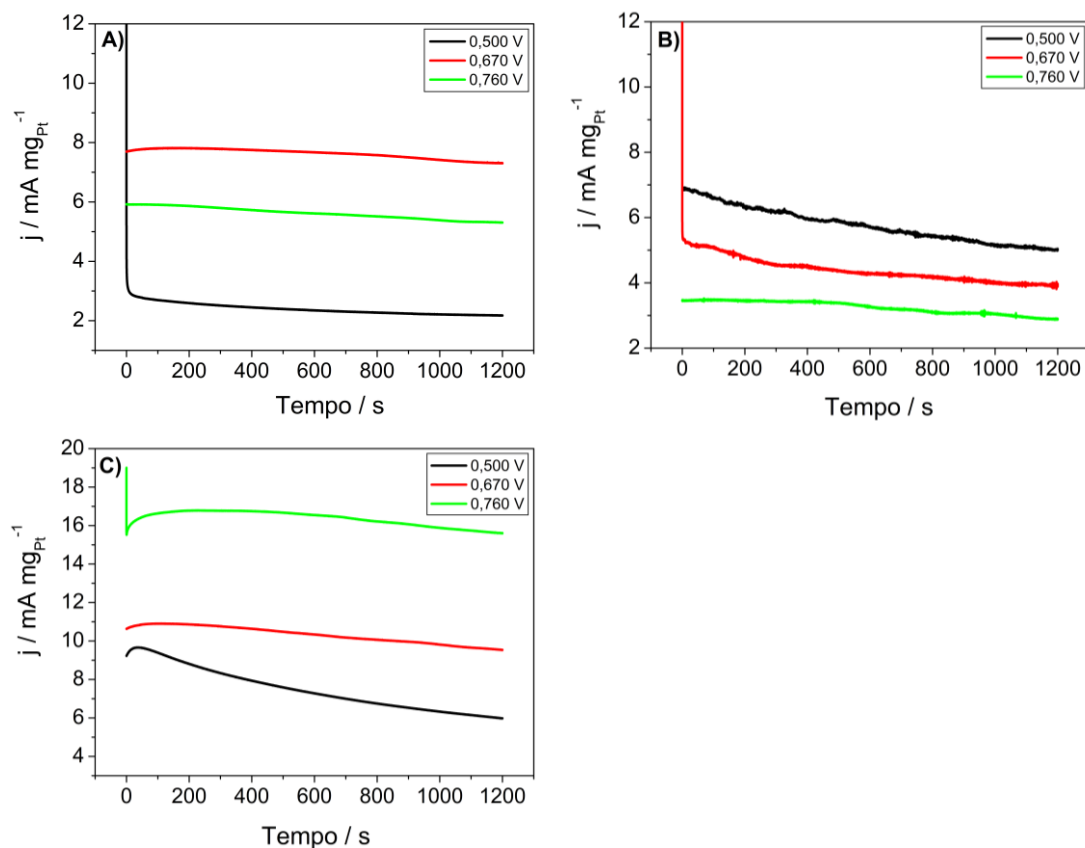
Figura 29: Rota da oxidação do glicerol.



Fonte: Adaptado Know et al. (2011).

As medidas de cronoamperometria fornecem informações adicionais sobre a atividade eletrocatalítica e estabilidade dos catalisadores para a eletro-oxidação do glicerol. A Figura 30 mostra os gráficos de densidade de corrente pelo tempo. Exceto pela *core-shell* Sn@PtSn/C, os materiais atingem o pseudo estado estacionário próximo aos primeiros 200 s iniciais, apresentando um comportamento bem estável.

Figura 30: Curvas cronoamperométricas obtidas em KOH 0,5 mol.L⁻¹ + glicerol 0,5 mol.L⁻¹. A) Intermetálico ordenado PtSn/C, B) Liga metálica PtSn/C e C) Sn@PtSn/C.



Elaborado pela autora (2020).

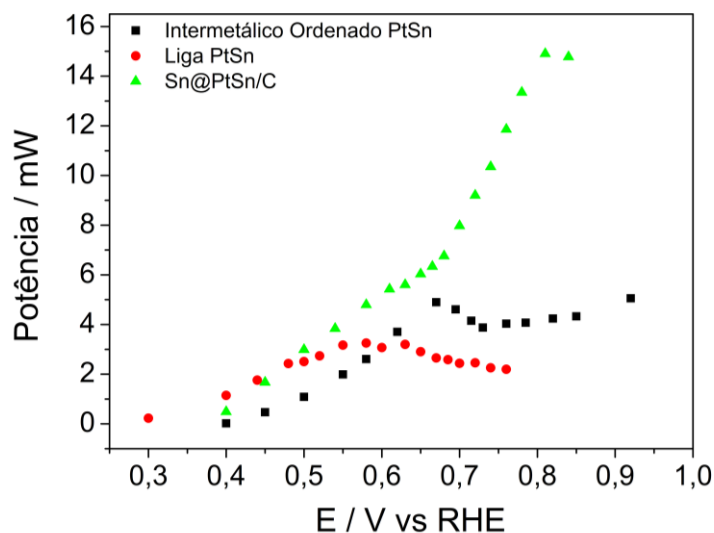
O desempenho de todos os eletrocatalisadores examinados foram avaliados pelos parâmetros: OP, indicativo da atividade catalítica sobre a oxidação do álcool, densidade de corrente de pico, mostrando o desempenho máximo do catalisador e estão descritos na Tabela 4, bem como a potência obtida nos potenciais estudados (Figura 31).

Tabela 4: Dados eletroquímicos obtidos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria para a reação de oxidação de glicerol.

Material	Voltametria Cíclica			Cronoamperometria	
	OP	j_p	E_p	j_p	E_p (V)
	(V)	($\text{mA}_{\text{mgPt}}^{-1}$)	(V)	($\text{mA}_{\text{mgPt}}^{-1}$)	
PtSn/C - Intermetálico	0,52	127,3	0,75	7,3	0,67
PtSn/C - Liga	0,48	295,1	0,70	5,8	0,55
Sn@PtSn/C	0,52	353,2	0,79	18,4	0,81

Elaborado pela autora (2020).

Figura 31: Potência dos materiais PtSn em relação ao potencial aplicado para a reação de oxidação do glicerol.



Elaborado pela autora (2020).

Ao se analisar os dados obtidos (Tabela 4), a liga apresenta um OP cerca de 40 mV menos positivos que os outros dois materiais, mas ao se avaliar a densidade de corrente, a *core-shell* exibe um melhor desempenho. O valor de j_p é cerca de 1,2 e 2,8 vezes maior que a liga e o intermetálico ordenado, respectivamente, quando

considerado a técnica de VC. Pela cronoamperometria este valor é 3,2 e 2,5 vezes maior que os materiais na mesma ordem descrita acima. Dessa forma, pode-se inferir que para a reação de oxidação do glicerol, o material que exibe melhor performance é o *core-shell*, uma vez que os dados de OP não proporcionaram diferenças significativas, estando os valores muito próximos uns dos outros. Porém o parâmetro j_p foi determinante para esta afirmação, já que tanto pela VC quanto pela técnica em estado estacionário (que reflete as condições mais próximas de uma célula a combustível), a densidade de corrente foi superior as outras estruturas. Analisando-se ainda a Figura 31, pode-se observar este excelente desempenho do Sn@PtSn/C em relação as outras estruturas. Sua potência é cerca de 3,5 vezes e 7,2 vezes maior que o intermetálico ordenado e a liga metálica no potencial próximo a 0,8 V.

Falase e colaboradores (Falase et al., 2012) utilizando a liga Pt₉₆Sn₄ também estudaram a reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. O resultado obtido para o potencial de início de oxidação foi de 0,34 V, 0,85 V foi o valor encontrado para o potencial de pico e a densidade de corrente igual a 1045 $\mu\text{Acm}^{-2}_{\text{BET}}$. Comparando-se estes valores com o deste trabalho, novamente o que se observa é que o OP da liga PtSn/C é 100 mV mais positivo do que o artigo reportado, porém o valor de E_p da liga PtSn é 150 mV menos positivo que a liga Pt₉₆Sn₄.

7. ELETROCATÁLISE X ESTRUTURA

De acordo com a resposta eletroquímica obtida em cada uma das estruturas Pt-Sn, intermetálico ordenado, liga e *core-shell* Sn@PtSn/C, foi observado que para os diversos álcoois etanol, etilenoglicol e glicerol, o *core-shell* Sn@PtSn/C apresentou superior atividade. Com isso, pode-se sugerir que apesar das moléculas combustíveis serem diferentes, a maneira como irão se adsorver sobre a superfície do eletrodo e conseqüentemente levar a sua oxidação, é claramente favorecida pela configuração eletrônica e geométrica adquirida pelo Sn@PtSn. Este fato está relacionado com os resultados obtidos por XAS, onde o *core-shell* foi a partícula que apresentou uma ocupação da banda *d* da Pt diferente (aumento da vacância), ou seja, neste material, provavelmente o núcleo de Sn pode estar exercendo um efeito eletrônico adicional que captura a densidade eletrônica da Pt, diferentemente do que foi observado para a estrutura do intermetálico ordenado PtSn puro. Na liga e no intermetálico ordenado a ocupação foi muito parecida (diminuição da vacância), assim quando comparadas suas atividades eletroquímicas frente à reação de oxidação dos combustíveis, o mesmo foi observado. Dessa forma, possivelmente a energia envolvida na interação Pt-Sn, que é diferente para as estruturas distintas, foi o principal fator que influenciou a densidade eletrônica ao redor dos átomos de Pt. Como para cada processo heterogêneo, a etapa de adsorção geralmente assume um papel importante na transformação do reagente em produtos e depende crucialmente da condição eletrônica do sítio de adsorção superficial, a interação de Pt-Sn influenciou fortemente o processo heterogêneo. Então, pode-se concluir que uma estrutura adequada com propriedades eletrônicas e geométricas, pode favorecer a adsorção de combustíveis orgânicos resultando em sua oxidação, aumentando assim sua

eficiência eletroquímica. Isto é confirmado por Kim e co-autores (Kim et al., 2008), que reporta que modificações eletrônicas e geométricas em estruturas de PtSn, com o conteúdo otimizado de Sn obtém-se melhores resultados para a oxidação de álcoois. Pois favorece o tamanho do parâmetro de rede que é capaz de auxiliar a clivagem da ligação C-C e espécies suficientes contendo oxigênio para oxidar intermediários carbonáceos adsorvidos nos sítios de Pt. Por outro lado, não se deve descartar também a interferência de processos adsorptivos de intermediários e produtos das reações.

8. CONCLUSÃO

As nanopartículas com diferentes estruturas Pt-Sn, intermetálico ordenado, liga metálica e *core-shell* Sn@PtSn/C foram obtidas com êxito como mostraram as técnicas de caracterização física. As análises de DRX revelaram o perfil cristalino dos materiais e diferenciaram a fase intermetálica ordenada da liga metálica (que apresentou estrutura cristalina da Pt (FCC) com modificação no parâmetro de rede). A obtenção da estrutura *core-shell* Sn@PtSn/C somente foi confirmada através das análises das imagens de difração de elétrons e também pelos espectros de absorção de raios X. Os espectros de EDX comprovaram a estequiometria na proporção desejada. Os nanomateriais apresentaram tamanhos semelhantes de aproximadamente 2 nm para o intermetálico ordenado e a liga, e próximo de 5 nm para o *core-shell*, conforme as imagens de TEM.

A resposta eletroquímica das estruturas Pt-Sn frente a reação de oxidação dos combustíveis, etanol, etilenoglicol e glicerol mostraram que todas as nanopartículas foram ativas independentemente do álcool utilizado. Além disso, o eletrocatalisador que apresentou melhor desempenho eletroquímico foi à estrutura Sn@PtSn/C. Essa excelente performance pode ser atribuída as mudanças estruturais e geométricas obtidas nesta configuração, o que favoreceu a adsorção e oxidação de tais combustíveis.

Assim materiais de mesma identidade química e composição (PtSn) com arranjos cristalinos distintos apresentaram propriedades eletrônicas e respostas eletroquímicas diferentes.

9. PERSPECTIVAS

As teorias são estabelecidas a partir de testes exaustivos para que possa ser considerada de aplicação geral e não somente para um determinado sistema. Neste sentido, as perspectivas futuras de desenvolvimento são de testar novos materiais com sistemas distintos de bimetálicos, como por exemplos, PtNi, PtSb, para consolidar esta tese da influência do ambiente químico no sítio de adsorção da Pt.

10. REFERÊNCIAS

ANTOLINI, E.; COMALTI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported $(\text{PtSn})_{\text{alloy}}/\text{SnO}_2$ and $(\text{PtSnPd})_{\text{alloy}}/\text{SnO}_2$ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. Journal of Power Sources, v. 193, p. 555-561, 2009.

ARAN-AIS, R. M.; VIDAL-INGLESIAS, F. J.; SOLLON-GULLON, J.; HERRERO, H.; FELIU, J. M. Electrochemical Characterization of Clean Shape-Controlled Pt Nanoparticles Prepared in Presence of Oleylamine/Oleic Acid. Electroanalysis, v. 27, p. 945-956, 2015.

BARANOVA, E. A.; PADILLA, M. A.; HALEVI, B.; AMIR, T.; ARTYUSSHKOVA, K.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties. Electrochimica Acta, v. 80, p. 377-382, 2012.

BNDES – A energia solar no Brasil. 2018. Disponível em <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/energia-solar>>. Acesso em: 20 jan 2020.

BORTOLOTTI, F.; ISHIKI, N. A.; DELLA-COSTA, M. L. F.; ROCHA, K. O.; ANGELO, A. C. Influence of Pt–Sn System Nanostructure on the Electronic Conditions at a Pt Adsorption Surface Site. Journal of Chemistry C, v. 122, p. 11371-113777, 2018.

CABLE, R.E.; SCHAAK, R.E. Low-Temperature Solutions Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process. Chemistry of Materials, v. 17, n. 26, p. 6835-6841, 2005.

CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 2000.

CALVO, F. Thermodynamics of nanoalloys. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 17, p. 27922-27939, 2015.

CARDOSO, E. S. Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/C, PtAu/C e PtAuBi/C pelo método de redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol. 2012. 61f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

- Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN) – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CEZAR, J. C.; VICENTIN, F. C.; TOLENTINO, H. C. N. Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, p. 363-377, 2000.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. Chemical Reviews, v. 112, p. 2373-2433, 2012.

CHEN, Y.; YANG, F.; DAI, Y.; WANG, W.; CHEN, S. Ni@Pt Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties. Journal of Physical Chemistry C, v. 112, p. 1645-1649, 2008.

CHO, S. J.; RYOO, R. Characterization of PtSn nanoparticles in KL zeolite and n-hexane aromatization activity. Catalysis Letters, v. 97, p. 71-75, 2004.

COLMATI, F.; ANTONILI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt–Sn/C Electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. Electrochimica Acta, v. 50, p. 5496-5503, 2005.

DESARIO, D. Y.; DISALVO, F. J. Ordered Intermetallic Pt-Sn Nanoparticles: Exploring Ordering Behavior Across the Bulk Phase Diagram. Chemical of Materials, v. 26, p. 2750–2757, 2014.

DIAS, R. Conjuntura energética global – Insights em demanda de energia (2/3). Cubi Energia. 2018. Disponível em <<https://www.cubienergia.com/insights-demandadeenergia/>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Matriz Energética e Elétrica. 2019. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

FALASE, A.; MAIN, M.; GARCIA, K.; SEROV, A.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. Electrochimica Acta, v. 66, p. 295-301, 2012.

FENG, J-J.; CHEN, S-S.; CHEN, X-L.; ZHANG, X-F.; WANG, A-J. One-pot fabrication of reduced graphene oxide supported dendritic core-shell gold@gold-palladium nanoflowers for glycerol oxidation. Journal of Colloid and Interface Science, v. 509, p. 73-81, 2018.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. Chemical Reviews, v. 8, p. 846-910, 2008.

GARCIA, A. C.; BIRDJA, Y. Y.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOPER, M. T. M. Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. Journal of Catalysis, v. 346, p. 117-124, 2017.

GHAVIDEL, M. R. Z.; EASTON, E. B. Thermally induced changes in the structure and ethanol oxidation activity of Pt_{0.25}Mn_{0.75}/C. Applied Catalysis B: Environmental, v. 176-177, p. 150-159, 2015.

GHAVIDEL, M. R. Z.; VIDELA, A. H. A. M.; SPECCHIA, S.; EASTON, E. B. The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts. Electrochimica Acta, v. 230, p. 58-72, 2017.

GOMES, J. F.; PAULA, F. B. C.; GASPAROTTO, L. H. S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. Electrochimica Acta, v. 76, p. 88-93, 2012.

GROLLEAU, C.; COUTANCEAU, C.; PIERRE, F.; LÉGER, J. M. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. Electrochimica Acta, v.53, p. 7157-7165, 2008.

GUNJI, T.; TANABE, T.; JEEVAGAN, A. J.; USUI, S.; TSUDA, T.; KANEKO, S.; SARAVANAN, G.; ABE, H.; MATSUMOTO, F. Facile route for the preparation of ordered intermetallic Pt₃Pb-PtPb core-shell nanoparticles and its enhanced activity for alkaline methanol and ethanol oxidation. Journal of Power Sources, v.273, p. 990 – 998, 2015.

GUO, Y.; ZHENG, Y. HUANG, M. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. Electrochimica Acta, v. 53, p. 3102-3108, 2008.

JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, Q.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. Journal of Physical Chemistry B, v.109, p. 8774-8778, 2005.

JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 365-372, 2010.

JOUBE, A.; NAGY, G.; SOMODI, F.; TIOZZO, C.; VILLA, A.; BALERNA, A. BECK, A.; EVANGELISTI, C.; PRATI, L. Gold-silver catalysts: Effect of catalyst structure on the selectivity of glycerol oxidation. Journal of Catalysis, v. 368, p. 324-335, 2018.

KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, S. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C₁–C₃ alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, p. 89-102, 2008.

KNOW, Y.; SCHOUTEN, K. J.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. Chemcatchem, v.3, p. 1176-1185, 2011.

LEE, S.; KIM, H.J; CHOI, S.M.; SEO, M.H.; KIM, W.B. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. Applied Catalysis A: General, v. 429-430, p. 39-47, 2012.

LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q.; Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. Electrochimica Acta, v. 52, p. 6622-6629, 2007.

LIU, C. T.; KUMAR, K. S. Ordered intermetallic alloys, part I: Nickel and iron aluminides. JOM, v. 45, p. 38-44, 1993.

LIU, Y.; QIU, X.; CHEN, Z.; ZHU, W. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. Electrochemistry Communications, v. 4, p. 550-553, 2002.

LIU, Z.; LEE, J. Y.; HAN, M.; CHEN, W.; GAN, L. M. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions. Journal of Materials Chemistry, v. 12, p. 2453-2458, 2002.

LIU, Z.; JACKSON, G. S.; EICHHORN, B.W. PtSn Intermetallic, Core–Shell, and Alloy Nanoparticles as CO-Tolerant Electrocatalysts for H₂ Oxidation. Angewandte Chemie International Edition, v.49, p. 3173 –3176, 2010.

LUNA, A. M. C.; BONESI, A. R.; MORENO, M. S.; ZAMPIERI, G.; BENGIO, S.; TRIARCA, W. E. Influence of metallic oxides on ethanol oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39 p. 8690-8696, 2014.

MAUMAU, T. R.; MODIBEDI, R. M.; MATHE, M. K. Electro-oxidation of alcohols using carbon supported gold, palladium catalysts in alkaline media. Materials Today: Proceedings, v. 5, p. 10542-10550, 2018.

MIECZNIKOWSKI, K. WO₃ decorated carbon nanotube supported PtSn nanoparticles with enhanced activity towards electrochemical oxidation of ethylene glycol in direct alcohol fuel cells. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, p. 1020-1031, 2020.

MILAZZO, G.; CAROLI, S.; SHARMA, V. K. Tables of Standard Electrode Potentials. Chichester .Wiley, 1978.

MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts Part I. Journal Electrochemica Society, v. 146, p. 600–606, 1999.

NASCIMENTO, L. Produção de energia eólica no país atinge marca de 14 gigawatts. 2018. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-11/producao-de-energia-eolica-no-pais-atinge-marca-de-14-gigawatts>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

OKAMOTO, H. Pt-Sn Phase Diagram. VILLARS, P. (Editor-in-Chief), OKAMOTO, H., CENZUAL, C. (Section Editors). ASM Alloy Phase Diagrams Center; ASM International: Materials Park, OH, 2013.

PINTO, L. M. C.; SILVA, E. R.; CARAM, R.; TREMILIOSI-FILHO, G. ÂNGELO, A. C. D. Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. Intermetallics, v. 16, p. 246-254, 2008.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. Revista Chemkeys, n.2, p. 1-23, 2003.

ROMAN-MARTINEZ, M. C.; CARZOLA-AMOROS, D.; YAMASHITA, H.; MIGUEL, S.; SCELZA, O. A. XAFS Study of Dried and Reduced PtSn/C Catalysts: Nature and Structure of the Catalytically Active Phase. Lagmuir, v. 16, p. 1123-1131, 2000.

ROMERO-CANO, L. A.; ROSADO-ORTIZ, G.; VALENZUELA-MUNIZ, A. M.; ORDONEZ, L. C.; GAUVIN, R.; GOMEZ, Y. V. Solvent effect in the synthesis of nanostructured Pt-Sn/CNT as electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 12430-12438, 2019.

SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). Applied Catalysis B: Environmental, v. 97, p. 1-12, 2010.

SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 3313-3321, 2011.

SILVA, L. S. R.; ALMEIDA, C. V. S.; MENESES, C. T.; BATISTA, E. A.; SANTOS, S. F.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. AuPd/C core-shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. Applied Catalysis B: Environmental, v. 251, p. 313-325, 2019.

SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D. Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation. Electrocatalysis, v. 1, p. 95-103, 2010.

SONG, H.; LUO, M.; QUI, X.; CAO, G. Insights into the endurance promotion of PtSn/CNT catalysts by thermal annealing for ethanol electro-oxidation. Electrochimica Acta, v. 213, p. 578-586, 2016.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2 ed. São Paulo. Editora Universidade de São Paulo, 2005.

VIGIER, F. COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 563, p. 81-89, 2004.

WANG, C.; WU, Y.; WANG, X.; ZOU, L.; ZOU, Z.; YANG, H. Low temperature and surfactant-free synthesis of Pd₂Sn intermetallic nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Electrochimica Acta, v. 220, p. 628-634, 2016.

WHITE, P.S.; RODGERS, J.R.; PAGE, Y.L. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. Acta Crystallographica Section B Structural Science, v. B58, p. 343-348, 2002.

WILLIS, J. Frank Group – Soft Matter Laboratory. 2017. Disponível em: < https://web.stanford.edu/group/frankgroup/research_topic_3.html > Acesso em: 01 mai. 2019.

XIE, A.; TAO, F.; HU, L.; LI, Y.; SUN, W.; JIANG, C.; CHENG, F.; LUO, S.; YAO, C. Synthesis and enhanced electrochemical performance of Pt-Ag/porous polyaniline composites for glycerol oxidation. Electrochimica Acta, v. 231, p. 502-519, 2017.

YU, T.; MOON, J.; PARK, J.; II PARK, Y.; NA, H. B.; KIM, B. H.; SONG, I. C.; MOON, W. K.; HYEON, T. Various-Shaped Uniform Mn₃O₄ Nanocrystals Synthesized at Low Temperature in Air Atmosphere. Chemical of Materials, v. 21, p. 2272-2279, 2009.

ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation. Electrochemistry Communications, v. 34, p. 335-338, 2013.

ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. Electrochimica Acta, v. 176, p. 705-717, 2015.

ZHONG, C-J.; MAYE, M. M. Core-Shell Assembled Nanoparticles as Catalysts. Advanced Materials, v. 13, p.1507-1511, 2001.