

NYCCOLAS EMANUEL DE SOUZA

**CATALISADORES Pt E PtSn MODIFICADOS COM SnO₂
PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

S729c	Souza, Nyccolas Emanuel de Catalisadores Pt e PtSn modificados com SnO₂ para a oxidação eletroquímica de etanol / Nyccolas Emanuel de Souza. – Araraquara : [s.n], 2011 69 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas 1. Eletrocatalise. 2. Nanopartículas. 3. Oxidação de etanol. 4. PtSn. I. Título.
-------	---

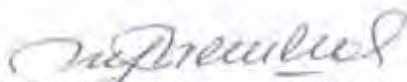
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

NYCCOLAS EMANUEL DE SOUZA

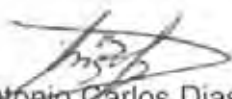
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 25 de fevereiro de 2011.

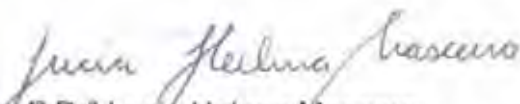
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Hebe de Las Mercedes Villullas (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Profª Drª Lucia Helena Mascaro
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar, São Carlos

À minha mãe, Marinalva,
pela confiança, respeito, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas pela paciência, confiança e grande contribuição à minha formação profissional, se constituindo em um exemplo de ética e profissionalismo a serem exercidos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro e pela bolsa de mestrado (Processo nº 138354/2009-0).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento dos projetos de pesquisa e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte técnico e instrumental.

Ao Instituto de Química de Araraquara (IQ-Unesp).

Agradeço ao Denis Godoi pela amizade e auxílio nos procedimentos experimentais e nas discussões teóricas. À Dra. Joelma Perez pelo apoio e dedicação.

Aos colegas e ex-colegas de trabalho Ana Paula Rogério, Arthur Raposo Malheiro, Felipe Berto Ometto, Felipe Ibanhi Pires, Fernanda Gabriel de Freitas, Nathalia Abe Santos, Ricardo Gentil, Ronan Farias Freire de Souza e Sara Walmsley Frejlich pelo companheirismo, auxílio e apoio.

Aos professores Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno e Dr. Assis Vicente Benedetti pelo aprendizado teórico e Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelo aprendizado experimental.

Aos amigos Antonio Marcos Donizete, Caio Secco, Dilton, Elivelton Alves Ferreira, Guilherme Chinini, Samuel Primo e Wellington Dalaqua pela convivência, confiança e lealdade na cidade de Araraquara.

À minha mãe pelo amor, carinho e apoio.

Agradeço a todos que por ventura não tenha citado, mas que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

E a Deus, sem o qual nada seria possível.

“Há três métodos para ganhar sabedoria: primeiro, por reflexão, que é o mais nobre;
segundo, por imitação, que é o mais fácil; e terceiro, por experiência, que é o mais
amargo.”

(Confúcio)

RESUMO

Com o intuito de avaliar a influência da presença de óxido na resposta eletrocatalítica para a oxidação de etanol, foram preparados quatro materiais constituídos de partículas metálicas de Pt ou liga PtSn, suportados sobre SnO₂ e carbono, ou diretamente sobre carbono (Pt-SnO₂/C, Pt/C, PtSn/C e PtSn-SnO₂/C). As nanopartículas metálicas e as nanopartículas de SnO₂ foram preparadas inicialmente em estado coloidal, em processos de síntese realizados separadamente para garantir bom controle das propriedades dos materiais. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X e espectroscopia de absorção de raios-X dispersivos. Os resultados mostraram que houve formação de liga PtSn nos catalisadores PtSn/C e PtSn-SnO₂/C e a formação de SnO₂ em todos os catalisadores modificados com estanho. Os catalisadores com liga PtSn apresentaram um preenchimento da banda 5d da platina, enquanto que a modificação com SnO₂ ocasionou um esvaziamento da banda. Experimentos de oxidação de CO adsorvido mostraram que os materiais possuem diferentes características superficiais, e que os catalisadores contendo liga PtSn têm menores áreas de Pt eletroquimicamente ativa. A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria, que evidenciaram um melhor desempenho para os materiais PtSn/C e PtSn-SnO₂/C. Os resultados obtidos indicam que a liga PtSn é fundamental para a promoção da atividade catalítica de oxidação de etanol em sistemas PtSn.

Palavras-chave: eletrocatalise, oxidação de etanol, PtSn, óxidos, nanopartículas.

ABSTRACT

Aiming to evaluate the influence of oxides on the electrocatalytic activity for ethanol oxidation, four catalysts containing metallic Pt or PtSn nanoparticles supported either on SnO₂ and carbon; or directly on carbon (Pt-SnO₂/C, Pt/C, PtSn/C, and PtSn-SnO₂/C) were prepared. Metallic nanoparticles and SnO₂ nanoparticles were obtained, initially in colloidal state, in separate synthesis procedures to ensure adequate control of their properties. All catalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and dispersive X-ray absorption spectroscopy. The results showed that a PtSn alloyed phase was formed on the PtSn/C and PtSn-SnO₂/C catalysts and the presence of SnO₂ in all materials containing tin. The two catalysts containing PtSn alloy showed a more filled Pt 5d band, while the addition of SnO₂ produced a vacancy increase of the d band. Experiments of adsorbed CO oxidation showed that the catalysts have different surface characteristics, and that materials containing a PtSn alloyed phase have lower Pt electrochemically active areas. The catalytic activity for ethanol oxidation was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry, evidencing a better performance for PtSn/C and PtSn-SnO₂/C. The results obtained indicate that the presence of PtSn alloy is necessary to enhance the catalytic activity for ethanol oxidation on PtSn systems.

Keywords: electrocatalysis, ethanol oxidation, PtSn, oxides, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do funcionamento de uma célula PEMFC alimentada com hidrogênio/oxigênio, adaptada da referência 4. 21
- Figura 2.** Mecanismo de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido, adaptado da referência 14. 23
- Figura 3.** Oxidação de etanol sobre eletrodos de PtSn. As etapas destacadas não ocorrem em eletrodos de Pt pura. Esquema adaptado da referência 23. 24
- Figura 4.** Diagrama de LaMer⁵⁵ para um sistema monodisperso controlado por nucleação e crescimento homogêneos. I. Etapa de pré-nucleação; II. Etapa de nucleação; III. Etapa de crescimento. 29
- Figura 5.** Mecanismo de proteção promovido pelo PVP (polivinilpirrolidona)⁶⁰. 29
- Figura 6.** Esquema do procedimento adotado para a síntese das nanopartículas metálicas. 32
- Figura 7.** Diagrama representativo do processo de ancoragem das partículas. 34
- Figura 8.** Ilustração da célula espectroeletroquímica utilizada para as análises de DXAS, adaptada da referência 62. 36
- Figura 9.** Padrões de difração dos materiais preparados. As setas indicam a posição dos picos: Grafite [002] (a), SnO₂ [101] (b), Pt [111] (c), Pt [200] (d), SnO₂ [211] (e), Pt [220] (f). 40

Figura 10. Espectros de XPS na região Pt 4f (65-85 KeV) dos catalisadores 44
preparados. As curvas coloridas representam a deconvolução do sinal. A
intensidade tem unidade arbitrária.

Figura 11. Espectros de XPS na região Sn 3d_{5/2} (483-492 KeV) dos catalisadores 46
preparados. As curvas coloridas representam a deconvolução do sinal. A
intensidade tem unidade arbitrária.

Figura 12. Espectros de DXAS dos catalisadores preparados polarizados a 0,6 V 47
vs. ERH. Os valores de absorbância são normalizados.

Figura 13. Valores de Absorbância Máxima Normalizada para cada catalisador 48
preparado.

Figura 14. Voltametria Cíclica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. São mostradas triplicatas 49
(em cores diferentes) do 2º ciclo. O potencial indicado é vs. ERH.

Figura 15. Voltametria Cíclica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. É mostrado o 2º ciclo de 50
cada material, conforme indicado na figura. O potencial indicado é vs. ERH.

Figura 16. Voltametria Cíclica a 50 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. São 50
mostrados os 25 primeiros ciclos do material PtSn-SnO₂/C. O potencial indicado é
vs. ERH.

Figura 17. Curvas de oxidação de CO adsorvido. Curvas registradas a 5 mV s⁻¹ 52
em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. O potencial indicado é vs.
ERH. São mostrados os dois primeiros ciclos completos (a); e os primeiros ciclos
apenas dos materiais que contêm estanho, no intervalo de 0,4 a 1,0V (b).

Figura 18. Voltametria Cíclica a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura e os números indicam a sequência do ciclo. São mostrados os 3 primeiros ciclos para cada catalisador. A densidade de corrente (j) foi normalizada com as áreas obtidas por oxidação de CO adsorvido. O potencial indicado (E) é vs. ERH. 55

Figura 19. Voltametria Cíclica a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. São mostradas as varreduras positivas dos primeiros ciclos para cada catalisador. A densidade de corrente (j) foi normalizada com as áreas obtidas por oxidação de CO adsorvido. O potencial indicado (E) é vs. ERH. 57

Figura 20. Curvas de cronoamperometria a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram realizadas sem agitação mecânica. 58

Figura 21. Densidades de corrente na cronoamperometria a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células a combustível e suas características operacionais, 20 adaptada da literatura⁴.

Tabela 2. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios-X para os 42 catalisadores preparados.

Tabela 3. Porcentagens molares dos diferentes estados de oxidação da Pt e do Sn, 45 determinadas por área gráfica dos espectros de XPS.

Tabela 4. Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) calculada a partir da integração 54 dos picos de oxidação de CO adsorvido, valor do máximo de corrente para cada pico e AEA por grama de platina (a partir da média).

Tabela 5. Valores de densidade de corrente na voltametria cíclica em etanol. Os 56 valores são mostrados em $\mu\text{A cm}^{-2}$.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEMFC	- Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons
DAFC	- Célula a Combustível de Álcool Direto
DEFC	- Célula a Combustível de Etanol Direto
DXAS	- Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivos
HPLC	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DRX	- Difractometria de Raios-X
XPS	- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
LNLS	- Laboratório Nacional de Luz Síncroton
DXAS	- Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivos
ERH	- Eletrodo Reversível de Hidrogênio
AEA	- Área Eletroquimicamente Ativa
ROE	- Reação de Oxidação de Etanol

LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{A cm}^{-2}$	Microampére(s) por centímetro(s) quadrado(s)
$\mu\text{g cm}^{-2}$	Micrograma(s) por centímetro(s) quadrado(s)
μL	Microlitro(s)
μm	Micrômetro(s)
a	Parâmetro de rede experimental
Å	Ângstron(s)
a₀	Parâmetro de rede padrão de Pt/C
a_{liga}	Parâmetro de rede padrão de PtSn/C
B	Largura de pico à meia-altura
cm	Centímetro(s)
cm²	Centímetro(s) quadrado(s)
cm² mg⁻¹	Centímetro(s) quadrado(s) por miligrama
d	Distância entre planos atômicos
E	Potencial
E_{Eq}	Potencial de equilíbrio
eV	Elétron-volt(s)
E_λ	Potencial limite
h	Hora(s)
i	Corrente
j	Densidade de Corrente
keV	Quiloelétron-volt(s)
kW	Quilowatt(s)
min	Minuto(s)
mL	Mililitro(s)
mol L⁻¹	Mol(s) por litro
mV s⁻¹	Milivolt(s) por segundo
MW	Megawatt(s)
n	Ordem de difração

nm	Nanômetro(s)
°C	Grau(s) Celsius
°C min⁻¹	Grau(s) Celsius por minuto
s	Segundo(s)
t	Tempo
V	Volt(s)
vs.	<i>Versus</i>
x_{Sn}	Fração molar de estanho
η	Sobrepotencial
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1. Células a Combustível e Meio Ambiente	18
1.2. Eletrocatalise de oxidação de álcoois	21
1.3. Síntese de Nanopartículas	26
2. Objetivos	29
3. Parte experimental	30
3.1. Preparação dos catalisadores	30
3.1.1. Preparação das nanopartículas metálicas	30
3.1.2. Preparação das partículas de óxido de estanho	32
3.1.3. Ancoragem das partículas sobre o suporte de carbono	32
3.2. Caracterização física	33
3.2.1. Difratometria de raios-X	34
3.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	34
3.2.3. Espectroscopia de absorção de raios-x dispersivos	34
3.3. Medidas eletroquímicas	36
3.3.1. Voltametria cíclica em meio ácido	36
3.3.2. Oxidação de CO adsorvido	37
3.3.3. Voltametria cíclica em soluções contendo etanol	38
3.3.4. Cronoamperometria em soluções contendo etanol	38
4. Resultados e discussão	39
4.1. Caracterização física	39
4.1.1. Difratometria de raios-X	39
4.1.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X	43
4.1.3. Espectroscopia de absorção de raios-X dispersivos	46
4.2. Medidas eletroquímicas	47
4.2.1. Voltametria cíclica em meio ácido	47
4.2.2. Oxidação de CO adsorvido	50
4.2.3. Voltametria cíclica em soluções contendo etanol	53
4.2.4. Cronoamperometria em soluções contendo etanol	57
REFERÊNCIAS	61

1. Introdução

1.1. Células a Combustível e Meio Ambiente

O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas foi responsável por um grande salto na qualidade de vida em todo o mundo, acompanhado do crescimento populacional e das cidades. Este crescimento desenfreado aumentou assustadoramente a demanda de recursos naturais, inclusive o consumo de energia. O quadro levou o planeta a uma condição crítica, com grandes impactos sobre o clima e os ecossistemas¹.

Dentre as fontes de energia, o tipo não renovável, proveniente de combustíveis fósseis, é o mais utilizado em todo o mundo. Incluem-se nesta categoria o carvão e o petróleo. Quando queimados, eles elevam os níveis de CO₂ na atmosfera, pois o carbono desses combustíveis se encontrava armazenado na crosta terrestre. Este fato é, em grande parte, responsável pelo aquecimento global e pelas grandes mudanças climáticas sofridas nos últimos anos².

O problema levou à busca por fontes renováveis de energia, a chamada “energia limpa”, sendo os biocombustíveis uma alternativa já utilizada em larga escala. Neste âmbito, as células a combustível, não apenas podem utilizar combustíveis provenientes de fontes renováveis, como prometem um melhor aproveitamento dos combustíveis já utilizados, melhorando o rendimento e cortando a emissão de gases tóxicos, como SO₂ e NO₂, resultantes do funcionamento dos motores a combustão³.

Uma célula a combustível tem basicamente o mesmo funcionamento de uma pilha de Daniell, porém, os reagentes vão sendo repostos à medida que são consumidos. Oxigênio proveniente do ar é reduzido no catodo, enquanto um combustível é oxidado no anodo. Os compartimentos são separados por um eletrólito⁴. Existem diversos tipos de célula, classificadas de acordo com o eletrólito utilizado. Cada eletrólito exige uma faixa de temperatura para que ocorra a condução iônica, limitando a aplicação de cada tipo de célula. A Tabela 1 mostra alguns dos tipos mais utilizados.

Tabela 1. Tipos de células a combustível e suas características operacionais, adaptada da literatura⁴.

Sigla	Eletrólito	Temperatura de Operação	Eficiência	Potência Elétrica	Possíveis Aplicações
AFC	Hidróxido de Potássio	60°C a 90°C	45-60%	Até 20kW	Submarinos e Espaçonaves
MCFC	Carbonato Fundido e Imobilizado	650°C	45-60%	>1MW	Estacionária
PAFC	Ácido Fosfórico Líquido Imobilizado	200°C	35-40%	>50kW	Estacionária
PEMFC	Membrana de troca protônica	80°C	40-60%	Até 250 kW	Veículos, Eletrônicos
SOFC	Cerâmica	1000°C	50-65%	>200kW	Estacionária

Nas chamadas células PEMFC (do inglês, “*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*”) a separação dos eletrodos é feita pela membrana de troca protônica que funciona como eletrólito. O funcionamento de uma PEMFC abastecida com hidrogênio é ilustrado na Figura 1. Essas células operam em condições favoráveis à aplicação em dispositivos portáteis. Contudo, as mesmas fornecem potências muito inferiores às teóricas, previstas por cálculos termodinâmicos. Os sobrepotenciais necessários para oxidar o combustível (positivo), e para reduzir o oxigênio (negativo) limitam a diferença de potencial. Por outro lado, a corrente é limitada pelas baixas velocidades de reação em ambos os eletrodos⁵.

As limitações variam de acordo com o combustível empregado. As células mais eficientes são as que utilizam hidrogênio puro. Entretanto, hidrogênio como combustível possui certos inconvenientes. Sua estocagem é dificultada pelo fato de ser gasoso e sua liquefação exigir pressões e temperaturas que estão muito além dos padrões de estocagem comercial. Por ser um gás de baixa densidade, para armazená-lo são necessários recipientes de elevado volume e pressão. Outro fato é que o hidrogênio não é um combustível primário. Sua produção em larga escala é feita a partir de outros combustíveis, por um processo catalítico chamado de reforma a vapor. Além de perder uma parcela de energia do combustível primário, a reforma produz hidrogênio de baixa pureza, contaminado com outros gases, entre eles o CO. Substâncias como o CO

permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo, e são oxidadas somente em potenciais elevados. Este fenômeno produz o bloqueio dos sítios ativos e é chamado de “envenenamento”⁴⁻⁶.

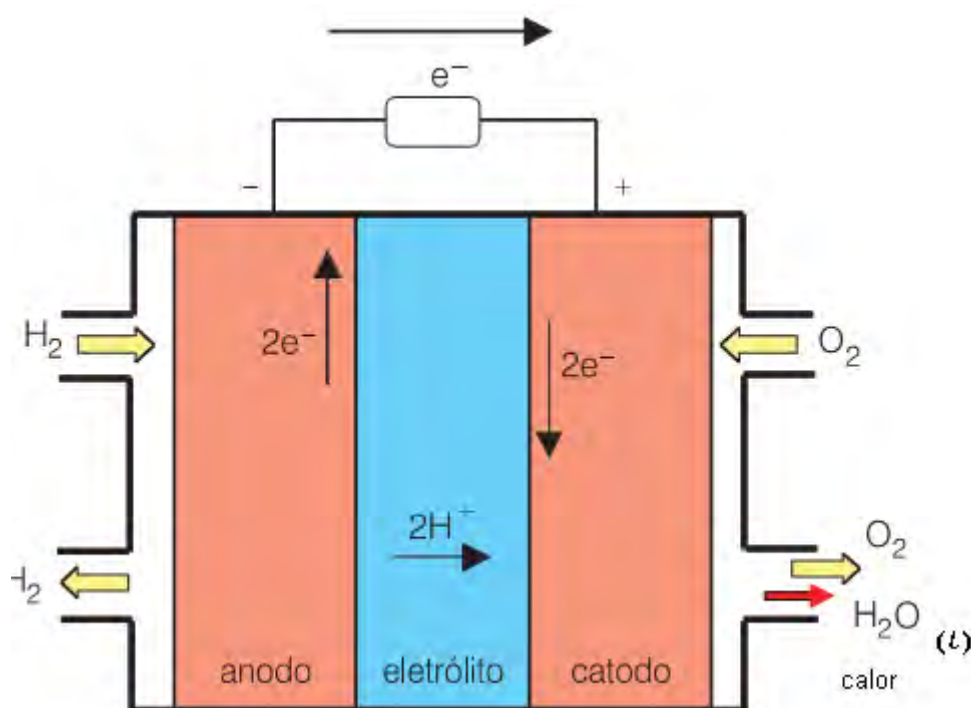
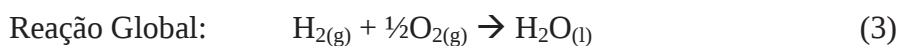
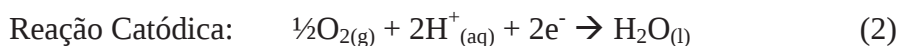
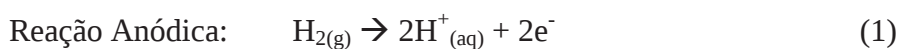


Figura 1. Representação esquemática do funcionamento de uma célula PEMFC alimentada com hidrogênio/oxigênio, adaptada da referência 4.

As reações que acontecem na célula ilustrada na Figura 4 são mostradas nas Equações 1, 2 e 3:



Os inconvenientes da utilização de hidrogênio nas células a combustível impulsionou o desenvolvimento de eletrodos que oxidem outros combustíveis. As células que oxidam álcool, do tipo PEMFC, são chamadas de células a combustível de álcool direto (DAFC). Os álcoois têm sido muito explorados como combustível devido à sua praticidade na produção, estocagem e transporte. Enquanto o hidrogênio ocupa grandes volumes mesmo a altas pressões, sendo um dos gases mais difíceis de se

liquefazer, os álcoois são líquidos, o que facilita sua estocagem. O etanol, proveniente da biomassa, é um combustível que apresenta uma boa rede de produção e distribuição no Brasil⁷. Apresenta vantagens em relação ao hidrogênio, como maior densidade energética e facilidade de estocagem. Em relação ao metanol apresenta como vantagem uma menor toxidez, além de ser uma fonte de energia renovável.

A platina é o metal mais ativo para a oxidação de metanol e outros álcoois, mas estas reações produzem espécies intermediárias, como o CO, que permanecem adsorvidas na superfície. Com o intuito de minimizar o problema do bloqueio da superfície por espécies fortemente adsorvidas, catalisadores bimetálicos, como por exemplo, Pt-Ru^{6,8-10}, Pt-Sn^{11,12}, Pt-Ni¹² e Pt-Mo^{11,12} estão sendo muito estudados. A modificação da platina com um segundo elemento auxilia na oxidação das espécies intermediárias, tornando o eletrodo mais resistente ao envenenamento. Alguns elementos utilizados também aceleram a cinética da reação, diminuindo o sobrepotencial e aumentando a corrente faradaica.

A oxidação eletrocatalítica de pequenas moléculas orgânicas, especialmente do metanol e das espécies intermediárias, tem sido investigada e continua sendo de interesse científico e tecnológico. Essas moléculas orgânicas podem ser consideradas moléculas-modelo, que serviriam para entender o mecanismo de catálise. O entendimento completo poderia levar ao desenvolvimento de eletrodos capazes de oxidar combustíveis quimicamente mais complexos.

1.2. Eletrocatalise de oxidação de álcoois

A reação de oxidação do metanol ocorre por um mecanismo complexo que ainda não foi completamente elucidado. O mecanismo de reação envolve a existência de reações paralelas, sendo os produtos intermediários mais importantes: CO, ácido fórmico e formaldeído¹³. Para que a oxidação completa do metanol possa ocorrer em baixos potenciais, o catalisador deverá ser eficiente para promover a oxidação das espécies intermediárias. A oxidação eletroquímica do etanol é ainda mais complexa, pois para que a molécula possa ser completamente oxidada é necessário que ocorra a quebra da ligação C-C. Sobre eletrodos de platina, o etanol não se oxida totalmente, levando à formação majoritária de acetaldeído em potenciais de até 0,8 V (Figura 2).

Uma pequena fração do acetaldeído se adsorve sobre a platina sob a forma de acetil, e a reação avança por mais algumas etapas. A oxidação do acetil adsorvido só ocorre com a presença de uma espécie oxigenada adsorvida em um sítio vizinho. Uma outra via menos favorecida para oxidar o acetil é a quebra da ligação C-C, que somente pode ocorrer se houver um sítio de platina vizinho disponível. Assim, os adsorbatos contendo apenas um carbono formam CO, que é oxidado a CO₂ em potenciais mais elevados. Excepcionalmente, em potenciais menores que 0,2 V, o metil adsorvido pode levar à formação de metano, pois é nessa faixa de potencial que ocorre a adsorção de hidrogênio sobre a platina. Portanto, para a oxidação eletroquímica de etanol, o eletrocatalisador deve reunir duas características: alta tolerância a CO e outras espécies intermediárias, geradas na oxidação do álcool e, capacidade de quebrar a ligação C-C em condições brandas (baixas temperaturas e baixos potenciais).

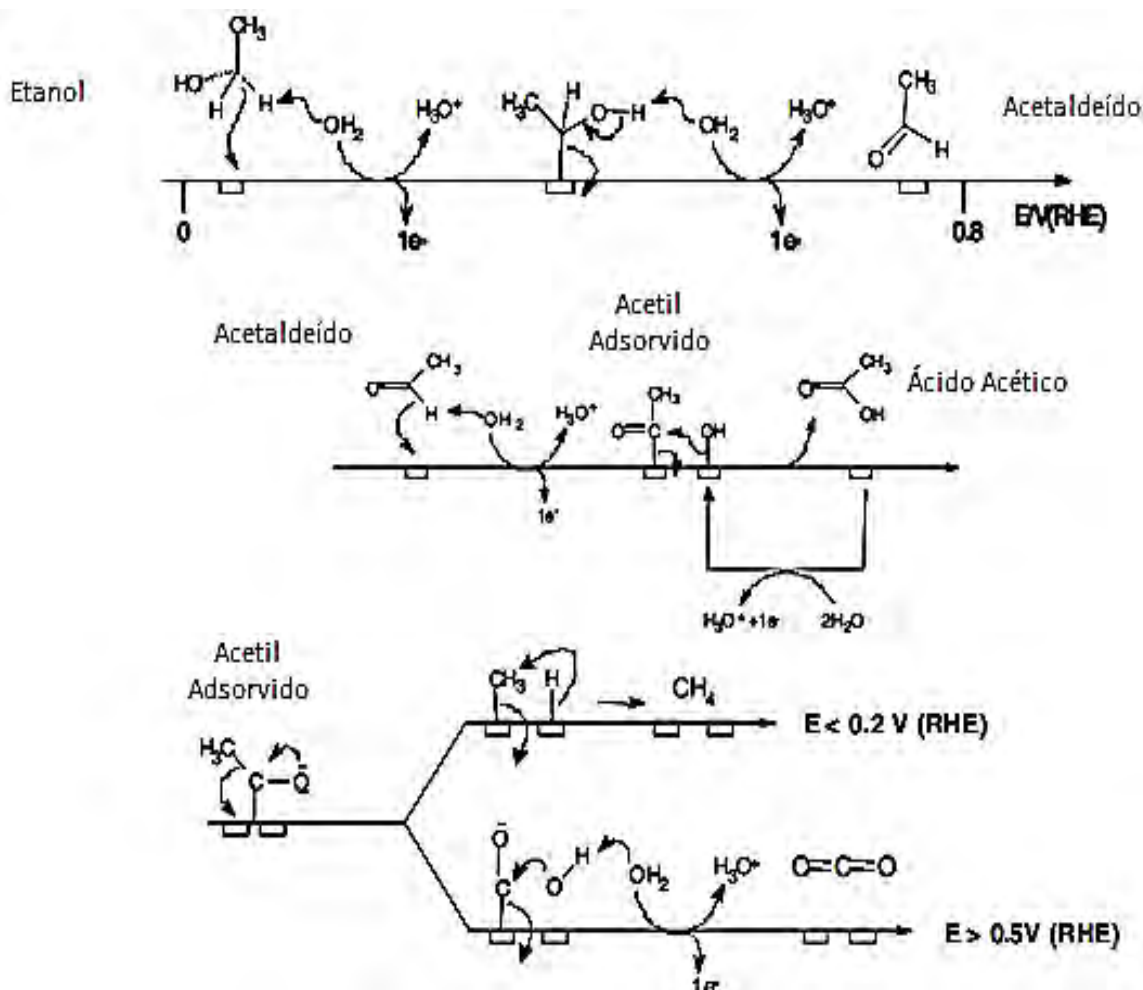


Figura 2. Mecanismo de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido, adaptado da referência 14.

Catalisadores bimetálicos são mais eficientes na oxidação de álcoois e espécies envenenadoras, fato que pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional¹⁵⁻¹⁷. O segundo metal geralmente é oxofílico, adsorvendo espécies oxigenadas a potenciais mais negativos que a platina. A espécie oxigenada auxilia na oxidação de espécies envenenadoras como o CO. Uma evidência do mecanismo é a oxidação de etanol em meio alcalino¹⁸. Eletrodos feitos apenas de Pt (monometálicos) têm atividade catalítica similar a eletrodos feitos de Pt e Sn (bimetálicos). Contudo, em meio ácido, a atividade catalítica de ambos os eletrodos decai e, uma diferença considerável entre os dois materiais se revela¹⁸. Estudos teóricos com clusters de platina, platina-rutênio e platina-estanho mostraram que a adsorção dissociativa de água envolve menores valores de energia livre nos clusters que contêm um segundo metal¹⁹.

Há um consenso geral de que materiais à base de Pt e Sn são os que apresentam melhores resultados como eletrodos de células DEFC (Célula a Combustível de Etanol Direto). A inserção de estanho faz com que a oxidação avance por mais algumas etapas (marcadas com uma estrela na Figura 3). A formação de espécies contendo apenas um carbono, (indicado na Figura 3 como C_{1ads}) pode ocorrer diretamente com a dissociação do etanol adsorvido, levando à formação de metil adsorvido e CH_2OH_{ads} . Estudos de composição²⁰⁻²² sugerem que a razão Pt:Sn deve estar entre 2:1 e 4:1 para um melhor desempenho, variando de acordo com o método de síntese empregado. Ao que tudo indica, a fase Pt_3Sn é a mais ativa para a oxidação de etanol e seus intermediários¹⁸.

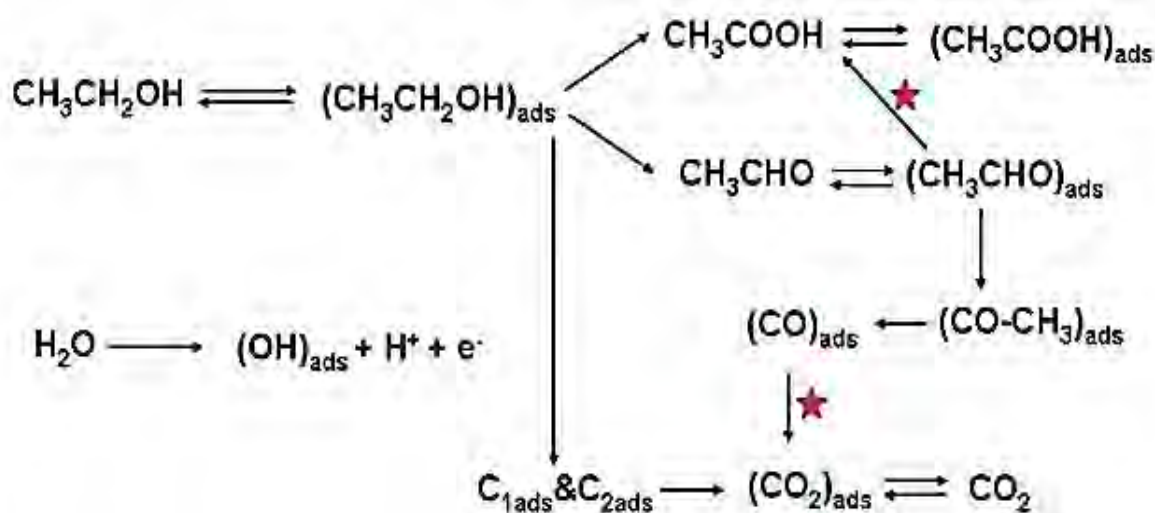
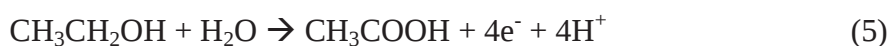
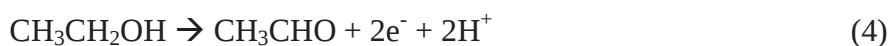


Figura 3. Oxidação de etanol sobre eletrodos de PtSn. As etapas destacadas não ocorrem em eletrodos de Pt pura. Esquema adaptado da referência 23.

A quebra da ligação C-C em eletrodos de platina depende do plano cristalográfico exposto na superfície²⁴. Adição de ródio no material de eletrodo tem sido investigada no intuito de aumentar a taxa de quebra da ligação C-C^{25,26}. A primeira etapa da oxidação gera 2 elétrons por molécula de etanol (Equação 4). Sem a ruptura da ligação entre carbonos, o produto final de oxidação é o ácido acético (Equação 5), totalizando 4 elétrons fornecidos por molécula de etanol, apenas um terço do que é fornecido pela oxidação completa (Equação 6):



Recentemente, reações de oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol e formaldeído, também têm sido estudadas sobre nanopartículas de platina dispersas em matrizes de óxidos²⁷⁻³⁰. Um aumento significativo da atividade eletrocatalítica para a oxidação de formaldeído (um dos intermediários da oxidação de metanol) tem sido encontrado em eletrodos de platina modificados com SnO_2 ²⁹. Efeitos importantes da matriz de óxido também foram observados para eletrodos contendo nanopartículas de Pt dispersas em RuO_2 , IrO_2 e $\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$ ^{4,27,28}. Os efeitos da combinação de outros óxidos como WO_3 com Pt também têm sido estudados³¹. Em todos os casos, atividades catalíticas maiores que a da Pt na ausência destes óxidos têm sido verificadas. Mais recentemente, bons resultados para a oxidação de etanol têm sido encontrados para nanopartículas de Pt suportadas em SnO_2 dopado com In³².

A razão pela qual um determinado óxido de metal de transição pode contribuir ao melhoramento da atividade catalítica para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas depende da natureza química do óxido. Em alguns casos, a existência de grupos OH na superfície permitiria que ocorresse a oxidação do CO para CO_2 pelo mecanismo bifuncional.

Entretanto, tanto as interações entre partículas de platina de dimensões nanométricas e o material em que estão dispersas ou suportadas quanto as interações com outros metais podem induzir efeitos eletrônicos que, pela variação na ocupação das bandas d, modifique as energias de adsorção das espécies envenenadoras. Estudos de

DXAS (Absorção de Raios-X Dispersivo) *in situ* com eletrodos de Pt modificados com Sn mostram diferentes ocupações da banda d da Pt para materiais de composições diferentes³³. Os materiais que mostraram mais eficiência na oxidação de etanol e de CO apresentaram, nos resultados de DXAS, as bandas d menos preenchidas.

Assim, uma outra maneira de abordar o problema da remoção das espécies intermediárias fortemente adsorvidas seria a modificação do material utilizado como suporte, uma vez que os efeitos eletrônicos devido às interações catalisador-suporte podem ter um papel importante nas características dos catalisadores. Considerando que o suporte usualmente utilizado nos catalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação é carbono de alta área de superfície, uma alternativa para estudar os efeitos das interações Pt-óxido é a modificação do suporte com o óxido de interesse.

Mesmo com um grande número de trabalhos na área, não há um consenso geral sobre as diferenças no uso do estanho como liga ou como óxido na atividade catalítica. Eletrodos de platina modificados com estanho metálico^{18,20,22,33} ou com óxido de estanho^{29,30,32,34} apresentam atividade catalítica muito mais elevada que a platina pura ou com outros modificantes. Contudo, poucos trabalhos comparam o efeito do uso de ligas ou óxido^{33,35}. A maior dificuldade é uma metodologia de preparação que permita obter um controle preciso na composição dos materiais.

Segundo Godoi *et. al.*³³, um aumento na fração de estanho na fase liga ocasiona um aumento nas correntes de oxidação de etanol. O efeito é explicado pelo preenchimento dos orbitais 5d da platina promovido pela interação com o estanho na fase liga. Zhu *et. al.*³⁵ chegaram à conclusão de que a presença do estanho na fase liga leva a uma oxidação mais completa que os respectivos óxidos. A explicação foi que o óxido de estanho é responsável pela adsorção de espécies OH, possibilitando a oxidação do etanol pelo mecanismo bifuncional, enquanto que o estanho na fase liga promove a desidrogenação do etanol via efeitos eletrônicos, que seria responsável pela melhora do rendimento. Estudos de distribuição de produtos por HPLC³⁶ mostram que a liga PtSn gera maiores quantidades de ácido acético como produto da oxidação de etanol, se comparado com catalisadores à base de Pt e PtRu. O resultado é explicado em termos do mecanismo bifuncional, onde o estanho na fase liga participa com a dissociação de moléculas de água para a formação de espécies OH.

Por outro lado, alguns trabalhos na literatura encontram resultados mais favoráveis para materiais modificados com estanho na forma oxidada. Sen Gupta *et.*

*al.*³⁷ chegaram à conclusão de que catalisadores PtSn na forma de liga apresentam um menor potencial de início de oxidação de etanol se comparados com PtSn com baixo grau de liga. Antolini *et. al.*³⁸ estudaram sistemas trimetálicos (PtSnPd)_{liga}/SnO₂, variando a composição da liga e fixando a proporção de SnO₂. Encontraram que qualquer inserção de Pd na liga diminui a atividade da oxidação de etanol. Sugeriram que o único meio de aumentar a atividade catalítica seria a inserção de um terceiro metal na forma de óxidos. Em um outro trabalho publicado recentemente³⁹ foi feito um modelo que prevê a máxima densidade de potência de uma célula DEFC, para anodos de PtSn. O estudo foi realizado variando-se as proporções Pt:Sn e Sn(liga):Sn(óxidos) e o modelo foi validado com os resultados experimentais. Os autores concluíram que o melhor catalisador para a oxidação de etanol na DEFC é o sistema Pt₃Sn/C, com a totalidade do estanho na fase liga.

1.3. Síntese de Nanopartículas

O uso de nanopartículas em eletrocatalise tem algumas vantagens em relação ao uso de macroeletrodos. Um aumento significativo no transporte de massa e na área de superfície são encontrados⁴⁰.

As nanopartículas normalmente são imobilizadas em um suporte condutor, que pode ser alumina, óxido de magnésio ou carbono. O carbono é o mais vantajoso para o uso em eletrocatalise. É considerado inofensivo ao meio ambiente, e permite uma fácil recuperação do metal utilizado como matriz, por uma simples combustão⁴¹. Diversas formas de carbono podem ser utilizadas, como nanografite⁴², nanotubo⁴³, fulereno⁴⁴ ou “negro de fumo”^{6,10,18,20,22,25,26,29,32-35,41,42}. O “negro de fumo”, ou “carbon black” é o mais utilizado pela viabilidade econômica. É constituído de carbono amorfo, e normalmente é tratado termicamente antes de ser utilizado para suportar as nanopartículas.

Diferentes metodologias são utilizadas para sintetizar nanopartículas metálicas. Particularmente, em eletrocatalise, métodos de impregnação¹⁸ são muito utilizados. Estes métodos incluem a redução de precursores metálicos em ácido fórmico^{26,45,46}, sob

fluxo de hidrogênio⁴⁷, em álcoois⁴⁸⁻⁵¹, entre outros. A redução ocorre diretamente sobre o suporte onde o metal reduzido se deposita, o que facilita o processo.

Contudo, a morfologia do suporte acaba por afetar as propriedades das nanopartículas sobre ele formadas, tais como tamanho, forma e dispersão e composição no caso de sistemas bimetálicos⁵². Para eliminar a influência das características do suporte na formação das nanopartículas, são preferidos métodos que separam o meio onde as partículas são formadas do suporte empregado. Nestes métodos, as nanopartículas são formadas em um colóide estável e depois impregnadas sobre o suporte. Como as nanopartículas são formadas na ausência do suporte, o mesmo não interfere na morfologia das partículas. Os métodos coloidais incluem o Método de Bönemann⁵³, Microemulsão⁵⁴ e o Método do Poliol⁵⁵.

O método do poliol permite obter partículas metálicas e bimetálicas monodispersas com diâmetro da ordem de 3 nm (platina ou ligas à base de platina), relativamente bem distribuídas sobre o suporte. Comparado à microemulsão, a desvantagem do poliol é o seu limitado controle de tamanho. Entretanto, aplicado para bimetálicos PtSn, o poliol gera uma maior proporção de liga, o que se adapta melhor aos objetivos do trabalho. O fato deve-se à utilização de solventes não aquosos, o que permite uma melhor redução do precursor de estanho.

O método consiste basicamente em dissolver os precursores metálicos em um poliálcool, que é levado a aquecimento e refluxo. A atmosfera em que se encontra o refluxo define se o precursor é reduzido ou oxidado⁵⁵. O poliol (normalmente um diol) pode atuar como solvente, agente protetor e espaçador da reação. Porém, o uso de reagentes específicos para cada tarefa é essencial para a obtenção de partículas nanométricas e monodispersas⁵⁶. O tamanho nanométrico pode ser garantido pelo uso de um agente protetor externo. A monodispersão é assegurada pelo controle do processo de nucleação das partículas, de modo a ser homogêneo e separado da etapa de crescimento⁵⁷.

Estudos acerca do mecanismo da síntese mostram que o poliol tem um papel fundamental na nucleação e crescimento das partículas. A formação de complexos intermediários entre o poliol e o precursor controlam a demanda de precursor metálico, regulando a nucleação⁵⁸, conforme ilustrado no diagrama da Figura 4.

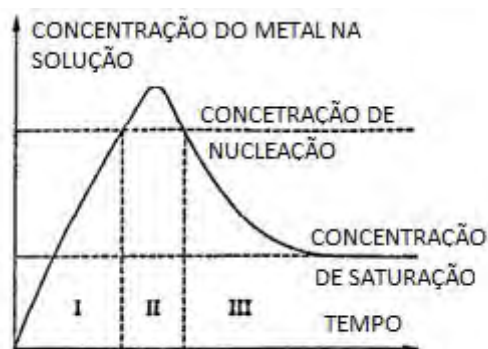


Figura 4. Diagrama de LaMer⁵⁷ para um sistema monodisperso controlado por nucleação e crescimento homogêneos. I. Etapa de pré-nucleação; II. Etapa de nucleação; III. Etapa de crescimento.

O uso de agentes protetores controla o crescimento, favorecendo a monodispersão e influenciando o tamanho médio das partículas, também influenciado pela temperatura⁵⁹. Um dos primeiros agentes protetores utilizados foi a polivinilpirrolidona⁶⁰. O mecanismo de proteção, ilustrado na Figura 5, é basicamente o mesmo promovido por agentes protetores utilizados atualmente.

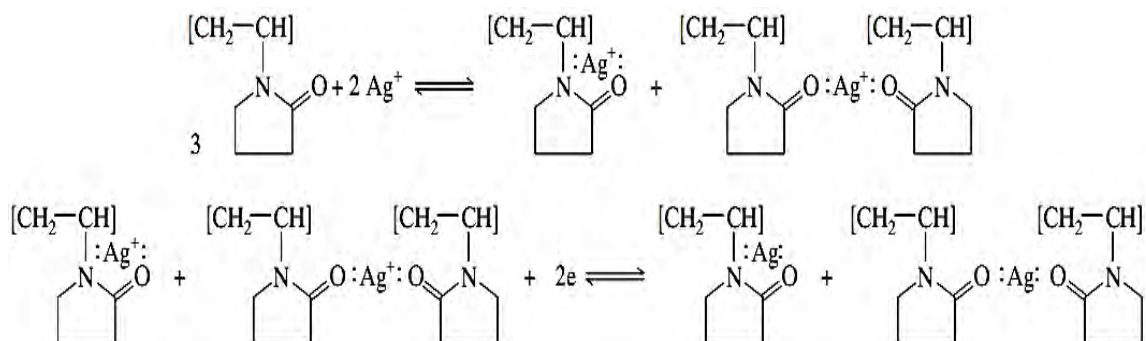


Figura 5. Mecanismo de proteção promovido pelo PVP (polivinilpirrolidona)⁶⁰.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar os efeitos da adição de óxido de estanho em catalisadores de Pt e de PtSn suportados sobre carbono na resposta eletrocatalítica frente à reação de etanol, sendo os objetivos específicos:

- i) Preparar nanopartículas de Pt e PtSn utilizando uma metodologia de síntese que permita obter as nanopartículas metálicas em estado coloidal, como meio de evitar a influência do suporte nos processos de nucleação e crescimento;
- ii) Caracterizar as propriedades físicas dos materiais (estrutura cristalina, estrutura eletrônica e estados de oxidação dos metais) e determinar a área ativa por medidas de oxidação de CO adsorvido (“stripping” de CO);
- iii) Estudar, de maneira comparativa, a atividade catalítica dos materiais frente à reação de oxidação de etanol por voltametria cíclica e cronoamperometria;
- iv) Correlacionar as propriedades físicas e químicas de cada catalisador com sua respectiva atividade catalítica.

3. Parte experimental

3.1. Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos materiais foi utilizada uma metodologia que permite separar a síntese das nanopartículas metálicas da síntese dos óxidos, para poder estudar a diferença dos estados de oxidação do estanho de maneira independente e controlada. Para tanto, foram preparados quatro materiais suportados sobre carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot), constituindo uma série comparativa contendo Pt, Sn e SnO₂:

- i) Pt/C: partículas metálicas de platina suportadas sobre carbono;
- ii) Pt-SnO₂/C: partículas de platina sobre óxido de estanho numa primeira etapa, seguida da adição do carbono;
- iii) PtSn/C: partículas bimetálicas de platina e estanho, suportadas sobre carbono;
- iv) PtSn-SnO₂/C: partículas bimetálicas de platina e estanho suportadas sobre óxido de estanho numa primeira etapa, seguida da adição do carbono.

Todos os catalisadores foram preparados contendo 20% de metais e 80% de suporte, em massa (nominal). O suporte inclui carbono e óxido de estanho. As proporções atômicas Pt:Sn e Pt:SnO₂ foram mantidas em 3:1.

As nanopartículas metálicas foram sintetizadas via método do poliol modificado. As partículas de SnO₂ foram sintetizadas por um método de hidrólise em etilenoglicol, similar ao poliol.

3.1.1. Preparação das nanopartículas metálicas

O método utilizado foi o poliol com algumas alterações. Sun *et al.*⁵⁶ utilizaram acetilacetonado de platina e pentacarbonilferro dissolvidos em dioctiléter para a síntese

de partículas PtFe, utilizando 1,2-hexadecanodiol como redutor e ácido oléico e oleilamina como agentes protetores. No caso das partículas bimetálicas PtSn foi utilizada uma alteração previamente testada no laboratório, que consiste em adicionar acetato de estanho IV como precursor, que possui características químicas similares aos acetilacetatonatos. Outra diferença em relação ao procedimento de Sun *et al.*⁵⁶ foi o meio de dispersão do colóide resultante (hexano), que foi substituído por isopropanol, mais compatível com o meio em que é preparado o colóide de óxido de estanho. As demais condições não foram alteradas.

O procedimento de síntese das nanopartículas de Pt e PtSn foi realizado num balão de três bocas. Quantidades adequadas de acetilacetato de platina (Aldrich[®], pureza: 97%) e 1,2-hexadecanodiol (Aldrich[®], pureza: 100%) foram dissolvidas em 15mL de dioctiléter (Aldrich 99%). Para a síntese de PtSn, foi acrescentado acetato de estanho (Baker[®], pureza: 95%). As quantidades de precursores de platina e estanho foram adaptadas para obter um colóide contendo 40 mg de metais, com composição nominal PtSn 3:1, no caso das partículas bimetálicas. A proporção redutor:platina foi mantida em 3:1. Ao balão foram conectados: sistema de refluxo, aquecimento controlado, agitação magnética e atmosfera inerte (Argônio), conforme a Figura 6.

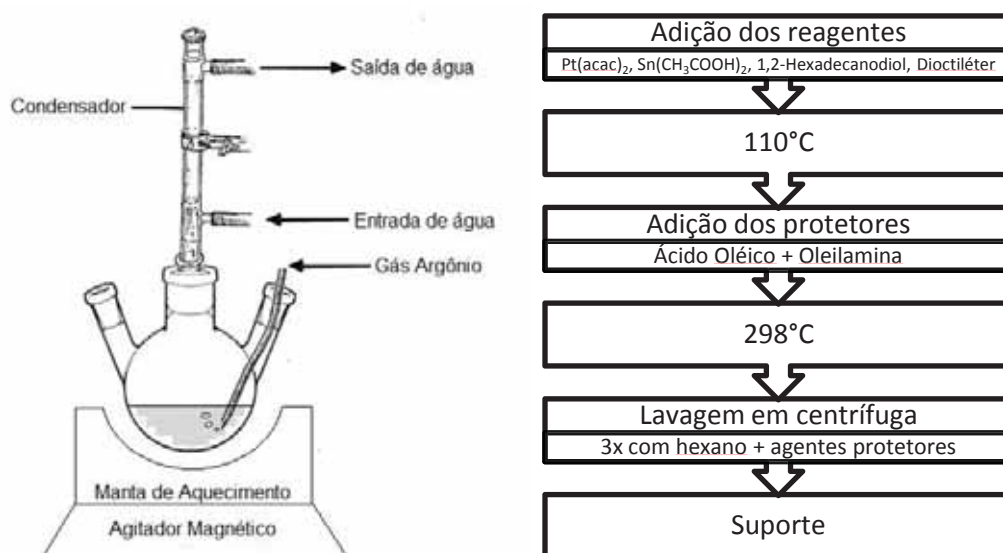


Figura 6. Esquema do procedimento adotado para a síntese das nanopartículas metálicas.

A temperatura foi aumentada até 110 °C (em uma taxa de aquecimento de 3° min⁻¹) e mantida por 20 minutos. Seguidamente, foram adicionados ácido oléico (Merck[®] – pureza: 90%) e oleilamina (Merck[®] – pureza: 70%). As proporções agentes

protetores:platina foram de 1:1 (molar) para a síntese de nanopartículas de Pt e 3:1 (molar) para partículas de PtSn. O sistema foi aquecido até 298°C (temperatura de ebulição do dioctiléter), permanecendo em refluxo por 30 minutos. Terminado o refluxo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A dispersão coloidal resultante foi desestabilizada pela adição de etanol e centrifugada. O processo de limpeza consistiu em redispersão das partículas em uma mistura de hexano, ácido oléico e oleilamina, seguida da adição de etanol e posterior centrifugação. Este procedimento foi realizado 3 vezes. Então, as partículas foram redispersas em isopropanol contendo ácido oléico e oleilamina. O resultado foi um colóide homogêneo de cor preta.

3.1.2. Preparação das partículas de óxido de estanho

O óxido de estanho foi sintetizado por um método de hidrólise⁶¹, que consistiu em dissolver o precursor cloreto de estanho (II) (Aldrich®, pureza: 99%), em uma mistura contendo etilenoglicol (Aldrich®, pureza: 99,8%), e água ultra-pura. Foi feita uma adição de solução de KOH em etilenoglicol, até um valor de pH igual a 2,0. O sistema foi aquecido até a temperatura de ebulição do etilenoglicol. A hidrólise foi feita sob refluxo (190°C), num sistema similar ao da Figura 6, em atmosfera de ar, obtendo-se uma suspensão de SnO₂ coloidal de cor amarelada. A cor do colóide pode mudar, dependendo do tamanho médio da partícula.

Diferentes valores de pH levam a diferentes tamanhos de partícula⁶¹. Outro fator crucial é a quantidade relativa de água. Na ausência de água, não acontece formação de partículas. Informações acerca do mecanismo e detalhes da síntese podem ser encontradas no trabalho de Jiang *et. al.*⁶¹.

3.1.3. Ancoragem das partículas sobre o suporte de carbono

Para preparar os materiais contendo óxido e metais, uma alíquota de óxido de estanho coloidal foi adicionada ao colóide que continha as partículas metálicas. A mistura obtida foi mantida sob agitação magnética por pelo menos 12 horas. A cada

colóide resultante, uma massa adequada de carbono disperso em quantidade suficiente de isopropanol foi adicionada, conforme ilustrado na Figura 7. A mistura ficou sob a ação de um ultrassom durante 15 minutos. Em seguida, foi levada à agitação magnética, que prosseguiu por pelo menos 12 horas. A quantidade de carbono adicionada foi a necessária para antender às composições nominais indicadas na seção 3.1.

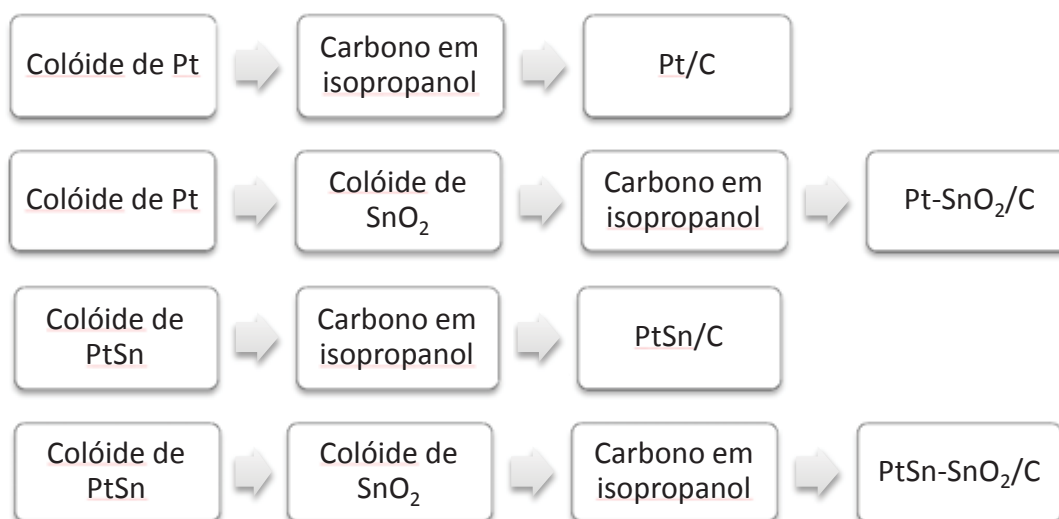


Figura 7. Diagrama representativo do processo de ancoragem das partículas.

Cada material foi filtrado em um sistema de filtração a vácuo. O filtro utilizado foi uma membrana de PVDF (Millipore 0,22 μm). O filtrado foi lavado duas vezes com etanol e uma com água ultra-pura. Em seguida, o catalisador foi seco em estufa a 80°C por 2h. Após a secagem, o pó foi transferido para um dessecador para esfriar até a temperatura ambiente. Uma pequena fração do catalisador preparado foi separada e utilizada para preparar uma suspensão que foi depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo para uma avaliação preliminar do estado de limpeza da superfície ~~testada~~ por voltametria cíclica em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Os resultados dessa análise foram usados para determinar se o restante do material precisava ser re-lavado. Nos casos em que a análise preliminar mostrou uma superfície suja, o restante do catalisador foi novamente lavado e filtrado. Esses processos foram repetidos até a obtenção de uma superfície limpa.

3.2. Caracterização física

3.2.1. Difratometria de raios-X

O método consiste em irradiar a amostra com um feixe de raios-X e registrar o ângulo e a intensidade dos raios difratados. O resultado é um padrão de difração, diretamente relacionado às distâncias entre os planos atômicos. No fenômeno da difração, quanto maior o número de fendas que a radiação atravessa, mais definido fica o padrão de difração, pois é acentuado pela maior ocorrência de interações construtivas e destrutivas. Assim, uma maior cristalinidade da amostra ocasiona um padrão de difração mais definido.

Os materiais preparados foram caracterizados por Difratometria de Raios-X (DRX), com um difratômetro da marca Rigaku, modelo D Max2500 PC. As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 2° min^{-1} , sendo o comprimento de onda da radiação incidente igual a $1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$).

3.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de raios-X e registrar os fotoelétrons emitidos em função de suas respectivas energias cinéticas. A energia cinética que o elétron adquire é a diferença entre a energia do feixe incidente e a energia necessária para a remoção do elétron, particular de um elemento em um determinado estado de oxidação.

Para avaliar as quantidades dos elementos com seus respectivos estados de oxidação, medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) foram realizadas na linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Phoibos modelo HSA3500 150 R6. Foram utilizados passos de energia de 30 eV nos intervalos de 65 a 85 keV, e 483 a 492 keV, regiões que abrangem os fotoelétrons dos elementos utilizados.

3.2.3. Espectroscopia de absorção de raios-x dispersivos

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivos (DXAS) consiste em irradiar a amostra com um feixe de raios-X policromático. O feixe transmitido é registrado em um detector (CCD) e convertido em absorbância. Como a radiação é policromática, as absorbâncias em todos os comprimentos de onda do espectro são obtidas ao mesmo tempo, o que a torna uma técnica mais confiável para aplicações *in situ*.

Todos os catalisadores foram submetidos a uma análise *in situ* de Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivos (DXAS). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) na linha D06A-DXAS. A faixa de energia utilizada foi de 11480 eV a 12180 eV, com passos de 1,5 eV, região que compreende a energia de absorção da banda 5d da Platina.

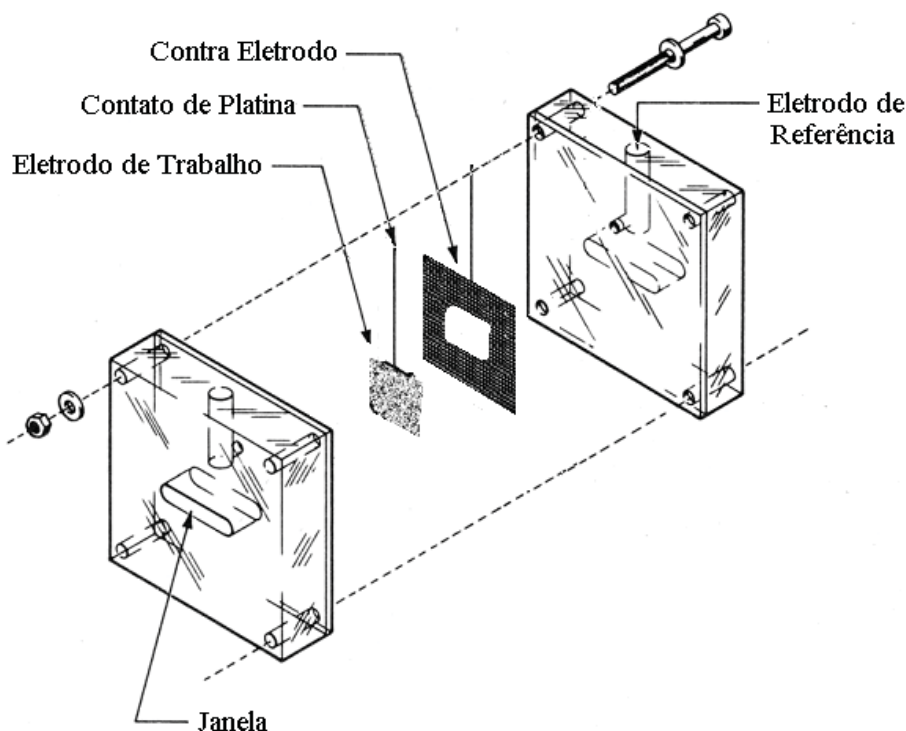


Figura 8. Ilustração da célula espectroeletroquímica utilizada para as análises de DXAS, adaptada da referência 62.

Os espectros foram obtidos em uma célula espectroeletroquímica⁶² de acrílico equipada com 3 eletrodos (Figura 8). Um eletrodo de Reversível de Hidrogênio (ERH) foi utilizado como referência e uma rede de platina como contra eletrodo. O eletrodo de

trabalho consistiu de uma pastilha retangular de 2 cm² (2 x 1 cm) preparada com o catalisador umedecido com Nafion[®] em solução de álcoois alifáticos, prensada em um tecido de carbono. Uma solução de H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ foi utilizada como eletrólito suporte. Para cada catalisador foram obtidos espectros DXAS em potenciais de 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0 V vs. ERH.

3.3. Medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com potenciostatos microquímica modelo MQPG-01, da Microquímica Automação Ltda. As células eletroquímicas empregadas são compostas de três eletrodos, sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência reversível de hidrogênio na mesma solução (ERH) e um eletrodo de trabalho. O compartimento do contra eletrodo é separado por uma placa porosa. O eletrodo de referência fica em um compartimento que se conecta ao trabalho através de um capilar de Luggin. Os eletrodos de trabalho foram preparados utilizando os catalisadores na forma de camada ultrafina sobre um disco de 5 mm (área geométrica 0,196 cm²) de carbono vítreo. O disco de carbono, embutido em Teflon[®] foi previamente polido com α -alumina de 0,3 μ m.

Para a deposição da camada de catalisador, prepara-se uma suspensão contendo uma quantidade adequada de catalisador suportado, de Nafion[®] em solução de álcoois alifáticos, e 1 mL de isopropanol. A mistura permanece em ultrassom por várias horas, até a obtenção de uma suspensão homogênea. Com o auxílio de uma microseringa, uma gota da suspensão preparada é depositada diretamente sobre o eletrodo de carbono. O líquido seca ao ar, restando o pó do material de interesse seco, fixado sobre o eletrodo. A deposição é repetida até completar um volume de 10 μ L de suspensão, garantindo o controle da quantidade de material depositado (29,54 μ g cm⁻² de metais em cada eletrodo). Em seguida, a camada é lavada em jato de água, permanecendo em hidratação por pelo menos 10 minutos antes da realização das medidas. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a 25°C.

3.3.1. Voltametria cíclica em meio ácido

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . O procedimento consiste na aplicação de uma rampa de potencial (E) que varia linearmente com o tempo (t). Atinge-se um potencial-limite (E_λ), no qual o sentido da varredura é invertido, resultando em uma rampa exatamente oposta à primeira. Este processo finaliza um ciclo, que pode ser sucedido por outros. Antes do primeiro ciclo, é mantido um potencial inicial, onde não ocorrem reações de oxidação/redução ou processos de adsorção.

A faixa de potencial escolhida é limitada pela estabilidade eletroquímica do eletrodo e do eletrólito suporte. Como potencial de início, foi escolhido 0,05 V vs. ERH, pois em potenciais menores pode ocorrer desprendimento de hidrogênio em eletrodos à base de platina. O limite superior varia conforme o material empregado, não excedendo 1,4 V vs. ERH, região onde começa o desprendimento de oxigênio a partir da água.

3.3.2. Oxidação de CO adsorvido

Também chamado de “Stripping de CO”, consiste numa varredura de potencial realizada enquanto o eletrodo de trabalho se encontra com uma monocamada de monóxido de carbono (CO) previamente adsorvido. O CO foi adsorvido sobre a superfície do eletrodo mergulhando-o na solução da célula (H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1}), previamente saturada com CO de alta pureza (99,5 % molar) com o potencial de 0,15 V vs. ERH aplicado. Durante esse intervalo, o CO foi continuamente borbulhado na solução. Após 20 min de adsorção, o excesso de CO foi removido da solução borbulhando-se argônio por cerca de 20 min. Em seguida, foram realizadas varreduras de potencial a 5 mV s^{-1} de 0,15 a 1,0 V vs. ERH. Foram registrados dois ciclos para comparar duas varreduras positivas consecutivas.

O objetivo do procedimento é garantir uma monocamada de CO adsorvida sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Assim, quando o CO adsorvido se oxidar, não haverá mais CO disponível na solução para ocupar novamente os sítios. Desta maneira, é possível estabelecer uma relação direta entre a carga de elétrons que passou pelo circuito externo e a quantidade de sítios ativos disponíveis. A verificação de que todo o

CO foi oxidado foi feita observando-se a segunda varredura, constando-se a ausência de picos de oxidação de CO adsorvido.

3.3.3. Voltametria cíclica em soluções contendo etanol

Estas medidas seguem o mesmo padrão das medidas de voltametria cíclica em meio ácido. A diferença é a adição de etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à solução da célula eletroquímica. Assim, os resultados obtidos com o procedimento 3.3.1 servem como um “branco” para a voltametria cíclica na presença de etanol. As diferenças entre as duas medidas são atribuídas a processos de oxidação de etanol.

3.3.4. Cronoamperometria em soluções contendo etanol

A técnica, mais elementar que a voltametria, consiste na aplicação de um salto potencioestático. Inicialmente é mantido um potencial onde não ocorrem processos faradaicos. Em seguida, um potencial onde ocorre o processo de interesse é aplicado. O potencial inicial foi fixado em $0,050 \text{ V vs. ERH}$, com permanência de 90 s. O potencial final escolhido foi de $0,50 \text{ V}$. Potenciais menores registram correntes muito baixas, dificultando a comparação, e potenciais maiores não são de interesse prático.

O tempo total das medidas foi fixado em 2 horas, visando um valor estacionário de corrente. A solução da célula eletroquímica tem a mesma composição da utilizada no procedimento 3.3.2 (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Como “branco”, foram realizadas medidas de cronoamperometria em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem etanol.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização física

4.1.1. Difratometria de raios-X

Os difratogramas obtidos para os materiais à base de platina preparados neste trabalho são apresentados na Figura 9.

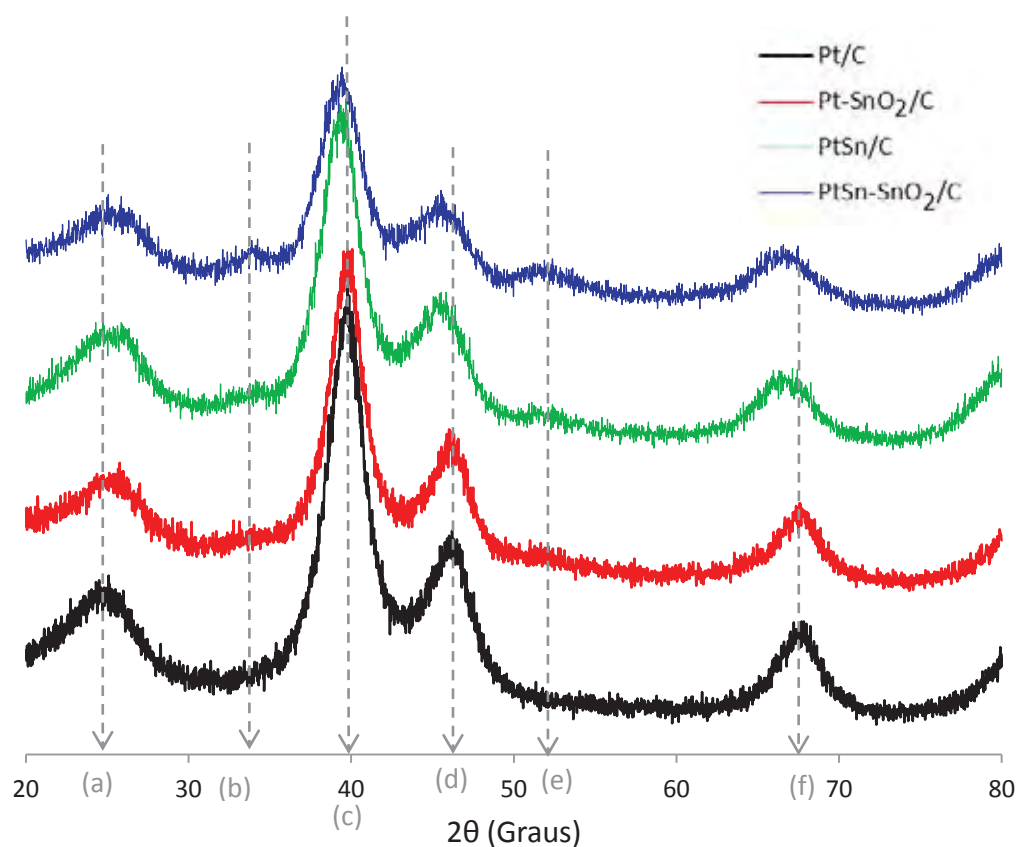


Figura 9. Padrões de difração dos materiais preparados. As setas indicam a posição dos picos: Grafite [002] (a), SnO₂ [101] (b), Pt [111] (c), Pt [200] (d), SnO₂ [211] (e), Pt [220] (f).

Todos os materiais analisados exibiram padrões de difração de uma mistura de grafite e platina cúbica de face centrada (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard* JCPDS 4-802). Os materiais que contêm estanho apresentaram picos de baixa intensidade associados ao SnO_2 . De maneira geral, os picos são largos se comparados com os de amostras macroestruturadas, o que está associado a um reduzido tamanho de cristalito, compatível com um partículas nanométricas. No entanto, picos largos também poderiam ser produzidos se o material não fosse completamente cristalino. Dados de calorimetria exploratória diferencial obtidos em trabalhos do grupo para sistemas Pt, PtRu e PtSn preparados a temperatura ambiente, mostraram para todos os materiais uma nítida transição cristalina em torno de $150^\circ\text{C}^{10,33}$. Lembrando que o método de poliol envolve refluxo em torno de 300°C , o alargamento dos picos de difração pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas, sem contribuições devidas à falta de cristalinidade.

Os catalisadores PtSn/C e PtSn- SnO_2 /C apresentaram picos de difração típicos da estrutura fcc da platina deslocados para menores valores de 2θ , se comparados com Pt/C. O fato geralmente é tido como evidência de formação de liga, não observado para o catalisador Pt- SnO_2 /C. A inserção de átomos de estanho na estrutura cristalina da platina provoca a expansão da rede, pois o estanho tem maior raio atômico. Assim, o deslocamento para maiores valores de 2θ sugere a formação de liga PtSn.

Entretanto, o material PtSn/C também apresentou sinais associados ao SnO_2 , o que indica que parte do estanho se encontra oxidado. Este resultado foi verificado em vários trabalhos envolvendo a síntese de materiais do tipo PtSn^{18,20,33,38,48,63}. A formação do óxido depende da metodologia de síntese empregada. De maneira geral, a maioria dos métodos utilizados para a síntese de nanopartículas a base de PtSn produz materiais contendo SnO_2 . Dentre esses, aqueles que utilizam água no meio reacional produzem materiais com maiores teores de óxido de estanho. Isso pode ser explicado considerando-se que a redução dos precursores de estanho pode ocorrer paralelamente com uma reação de hidrólise, o que leva à formação de espécies oxidadas. Ademais, a presença de água é imprescindível em vários métodos de síntese para a preparação de $\text{SnO}_2^{29,34,61}$, incluindo a metodologia utilizada neste trabalho. A baixa intensidade dos picos relacionados ao SnO_2 pode estar associada a uma pequena quantidade do mesmo, ou ao fato do óxido estar na forma amorfa.

O tamanho médio de cristalito foi estimado utilizando a Equação de Scherrer (7):

$$d = 0,9\lambda/B.\cos \theta \quad (7)$$

onde d é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico à meia altura, e θ é o ângulo correspondente à intensidade máxima do pico. O fator 0,9 é oriundo de uma constante, que depende da morfologia do material analisado. Partículas pequenas são usualmente mais estáveis na forma icosaédrica. Esta morfologia pode ser considerada próxima à de uma esfera. Em sínteses utilizando a mesma metodologia foi verificada a formação de partículas esféricas por Microscopia Eletrônica de Transmissão^{25,34,56}. Considerando-se cristalitos esféricos, o fator é 0,9. O pico escolhido para os cálculos foi o da Pt [220], localizado próximo a 67° [valor indicado como (F) na Figura 9], por ser o que menos sofre influência do sinal do carbono.

Os materiais preparados apresentaram tamanho médio relativamente pequeno, menor que 3 nm, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios-X para os catalisadores preparados.

Amostra	B/graus	2 θ /graus	d/nm	a/nm	% _{Sn}
Pt/C	3,6	67,54	2,7	0,392	-
Pt-SnO ₂ /C	3,7	67,49	2,6	0,392	-
PtSn/C	4,4	66,66	2,2	0,397	15
PtSn-SnO ₂ /C	3,9	66,58	2,5	0,397	15

Os materiais PtSn/C e PtSn-SnO₂/C apresentaram tamanhos médios de cristalito ligeiramente menores que os outros materiais sintetizados, o que pode estar associado a diferentes condições de síntese, pois a síntese de partículas PtSn foi realizada com uma maior quantidade de agentes protetores que a síntese de partículas Pt.

O parâmetro de rede de cada material (Tabela 2) foi calculado pela Equação 8:

$$a = 2^{0,5}\lambda/\sin \theta \quad (8)$$

onde a é o parâmetro de rede, λ o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo correspondente à intensidade máxima. A equação é oriunda da Lei de Bragg, mostrada na Equação 9:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta_B \quad (9)$$

onde n é a ordem da difração (número inteiro), λ o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ_B o ângulo correspondente à intensidade máxima. Ao se substituir a distância entre os planos pelo parâmetro de rede, se faz uso de uma relação mostrada na Equação 10:

$$a = d.(h^2 + k^2 + l^2)^{(0,5)} \quad (10)$$

onde a é o parâmetro de rede; d a distância entre os planos e h, k, l são os índices de Miller. O pico escolhido para os cálculos foi o da Pt [220], assim como para o tamanho médio de cristalito, justamente por ser o que menos sofre influência do sinal do carbono. Substituindo na equação 10, $a = 2.2^{0,5}.d$.

A fração de estanho presente na liga (x_{Sn}), também mostrada na Tabela 2, foi estimada pela Lei de Vegard (Equação 11):

$$x_{Sn} = (a - a_0) / 4(a_{liga} - a_0) \quad (11)$$

onde a é o parâmetro de rede experimental, a_0 é o parâmetro de rede da platina suportada em carbono (0,39206 nm)³⁸, e a_{liga} é o parâmetro de rede da solução sólida PtSn 3:1 (atômico), também suportada em carbono (0,40015 nm)³⁸.

A Lei de Vegard é válida para soluções sólidas de substâncias que apresentam a mesma estrutura cristalina do componente mais abundante. Ela descreve o deslocamento do parâmetro de rede ocasionado pela formação de liga como sendo linear com a composição. Se a liga tem a mesma estrutura cristalina que o elemento mais abundante (no caso Pt), é comumente aceito considerar que o sistema segue a lei de Vegard no intervalo de composições onde se observa a estrutura do elemento predominante. Observa-se na Tabela 2 que os catalisadores PtSn/C e PtSn-SnO₂/C formaram ligas de composição similar, sendo o teor molar de estanho da fase liga

estimado de 15% de estanho. Os resultados em geral indicam que parte do Sn não foi incorporado na liga.

4.1.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

Os espectros de XPS na região Pt 4f de cada amostra são apresentados na Figura 10.

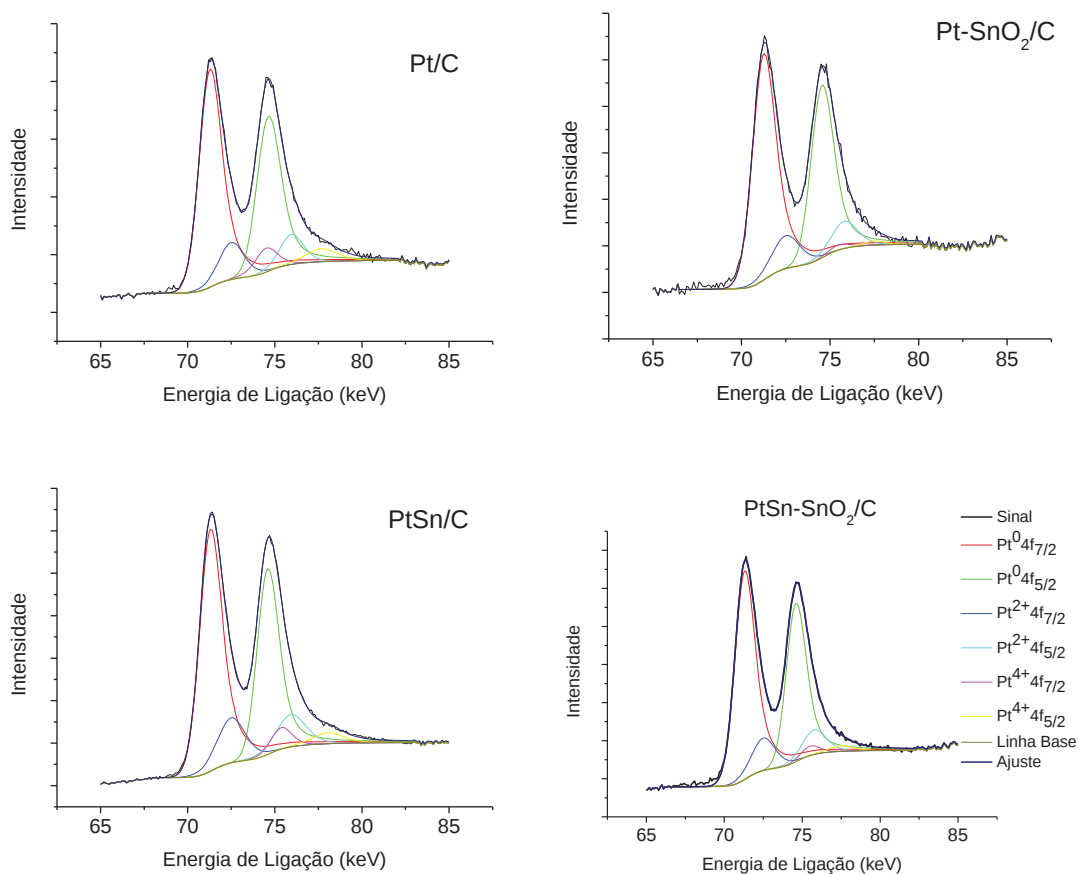


Figura 10. Espectros de XPS na região Pt 4f (65-85 keV) dos catalisadores preparados. As curvas coloridas representam a deconvolução do sinal. A intensidade tem unidade arbitrária.

O melhor ajuste foi obtido com a deconvolução em 3 dubletes. Cada dublete corresponde a Pt 4f_{5/2} e Pt 4f_{7/2} em diferentes estados de oxidação da Pt (Pt⁰, Pt²⁺ e Pt⁴⁺). As atribuições das espécies a cada pico utilizado no ajuste foram realizadas de acordo

com a respectiva energia de ligação, que é maior para maiores estados de oxidação. Todos os picos se encontram deslocados para maiores valores de energia se comparados com a literatura. O pico deconvoluído de maior intensidade, localizado em 72,3 keV pode ser atribuído à Pt^0 , por padrão localizado em 72,8 keV. Deslocamentos similares ocorrem com as demais deconvoluções, sendo atribuídos à estrutura nanoparticulada e interações com o suporte^{33,64}.

Assim, os picos deconvoluídos localizados perto de 72,5 keV podem ser atribuídos à Pt^{2+} , e os localizadas ao redor de 74,5 à Pt^{4+} . À Pt^{2+} é geralmente atribuída à espécie $\text{Pt}(\text{OH})_2$ e a Pt^{4+} à espécie PtO_2 . Estas espécies são mais abundantes na superfície, devido à oxidação da Pt^0 por interações com o ambiente. Por serem espécies mais abundantes na superfície, para materiais nanoparticulados é esperado um alto índice dessas espécies em alto estado de oxidação, devido a uma alta razão entre o número de átomos na superfície em relação ao interior da partícula. O mesmo foi verificado em outros sistemas de nanopartículas à base de platina suportadas em carbono^{20,33,35,64}. As quantidades relativas das espécies são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens molares dos diferentes estados de oxidação da Pt e do Sn, determinadas por área gráfica dos espectros de XPS.

Amostra	Porcentagem molar				
	Pt 4f _{7/2}			Sn 3d _{5/2}	
	Pt	Pt(OH) ₂	PtO ₂	SnO ₂	Sn
Pt/C	79	13	8	-	-
Pt-SnO ₂ /C	85	13	2	100	0
PtSn/C	78	16	6	80	20
PtSn-SnO ₂ /C	84	13	3	95	5

A Figura 11 apresenta os espectros de XPS na região Sn 3d. Assim como no caso da Pt 4f, os sinais do Sn 3d encontram-se deslocados em relação à literatura, pelos mesmos motivos. Diferentemente da Pt, os sinais Sn 3d_{5/2} e Sn_{7/2} encontram-se bem separados no espectro, o que torna possível tratar os dados a partir de apenas um dos sinais. Neste caso, as deconvoluções foram feitas com o sinal do Sn 3d_{5/2}. Na deconvoluções, o sinal menos intenso, localizado em 485,3-485,5 keV pode ser atribuído ao Sn^0 . O sinal majoritário localizado em 487,5 keV pode ser atribuído ao Sn^{2+} ou Sn^{4+} , sinais que se encontram numa mesma região de energia, sendo praticamente

impossível diferenciá-los no XPS. A formação do Sn^{4+} , favorecida termodinamicamente, é mais provável que do Sn^{2+} , além dos dados de DRX mostrarem indícios de SnO_2 (Figura 9). Assim, ao Sn^{4+} é atribuída a espécie SnO_2 . Na amostra Pt- SnO_2/C não aparece indício de sinal do Sn^0 , indicando que não ocorre redução de estanho na síntese do SnO_2 .

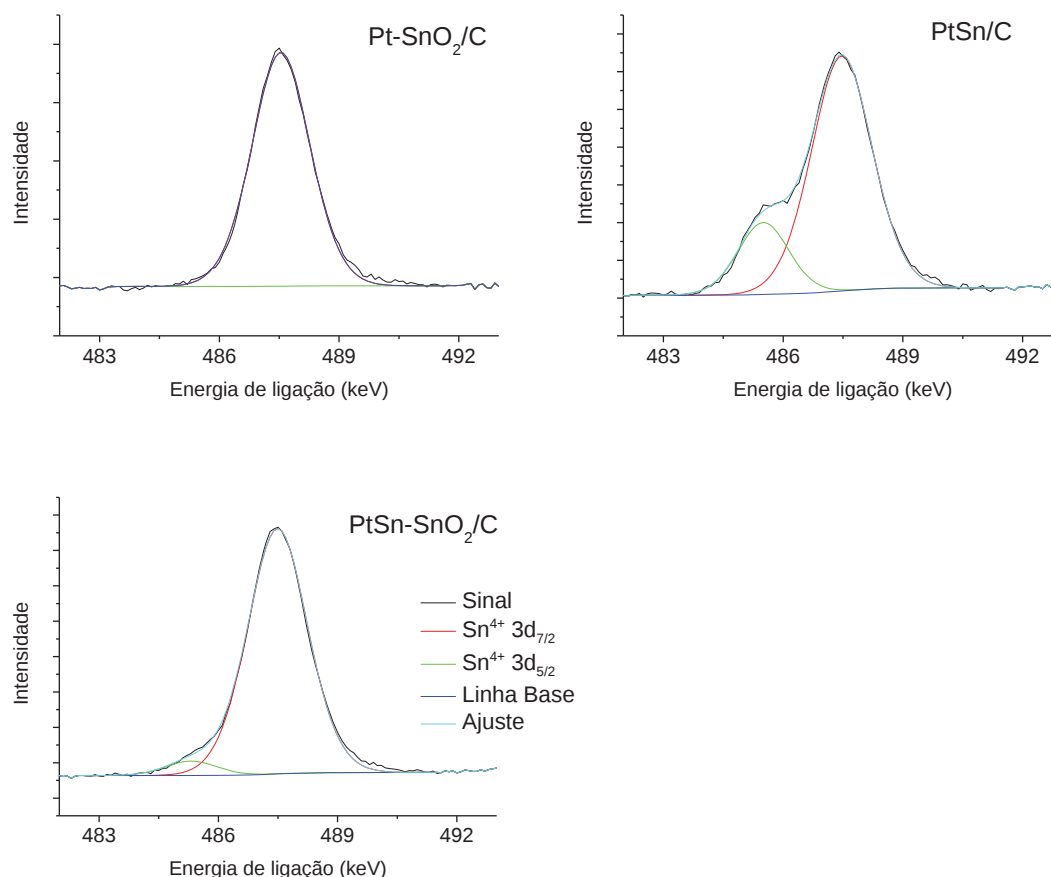


Figura 11. Espectros de XPS na região Sn 3d_{5/2} (483-492 KeV) dos catalisadores preparados. As curvas coloridas representam a deconvolução do sinal. A intensidade tem unidade arbitrária.

Como o Sn é um metal menos nobre que a Pt, a proporção de óxidos é maior, pois é mais difícil reduzi-lo a partir do precursor e, uma vez formado estanho metálico, é mais facilmente oxidado. As proporções são mostradas na Tabela 3.

Comparando-se os dados de XPS com os de DRX, os sinais de difração atribuídos ao óxido de estanho, pouco intensos na DRX, estariam indicando que ele se encontra predominantemente em estado amorfo. Na síntese de partículas bimetálicas, parte do estanho é convertido em óxido, e outra parte forma uma solução sólida com a platina, deslocando o parâmetro de rede.

Com cristalitos menores que 3 nm e energias de ligação deslocadas para maiores valores, pode-se constatar que as partículas metálicas são pequenas, com dimensões da ordem de unidades de nanômetros. A alta área superficial fornecida com as medidas eletroquímicas também estão associadas a um sistema nanoparticulado.

4.1.3. Espectroscopia de absorção de raios-X dispersivos

As medidas de DXAS permitem avaliar as características eletrônicas da platina em cada catalisador. Qualitativamente, a intensidade da linha branca normalizada aumenta com um menor preenchimento da banda “d”. Em todas as amostras foi verificado um aumento da intensidade da linha branca com o aumento do potencial aplicado. O aumento de intensidade, que evidencia uma diminuição na ocupação da banda 5d da platina, está de acordo com a adsorção de espécies oxigenadas³³.

A intensidade das linhas brancas observadas para os diferentes catalisadores apresentou a mesma tendência nos diferentes potenciais de polarização utilizados. Os espectros obtidos a 0,6 V e a intensidade da linha branca para cada catalisador são mostrados nas Figuras 12 e 13 respectivamente.

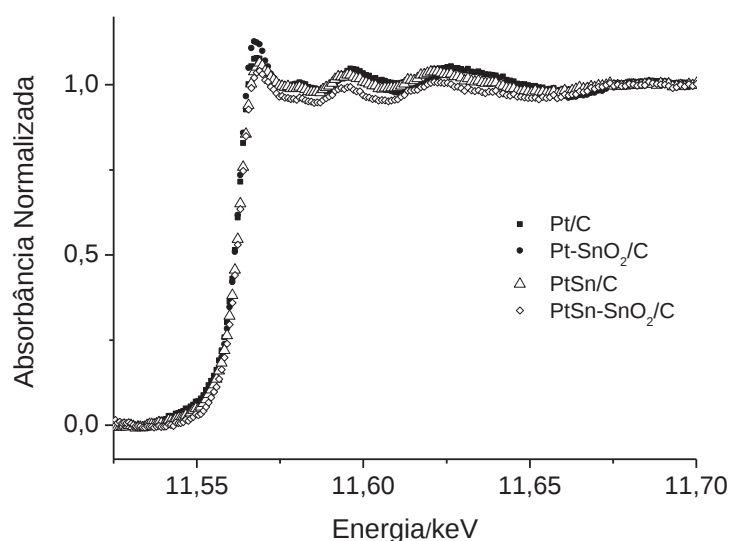


Figura 12. Espectros de DXAS dos catalisadores preparados polarizados a 0,6 V vs. ERH. Os valores de absorbância são normalizados.

Os materiais com óxido apresentaram maiores intensidades da linha branca. O fato é compatível com a interação da partícula metálica com o SnO_2 , pois a presença de oxigênio, mais eletronegativo, diminui o preenchimento da banda 5d da platina, mais eletropositiva.

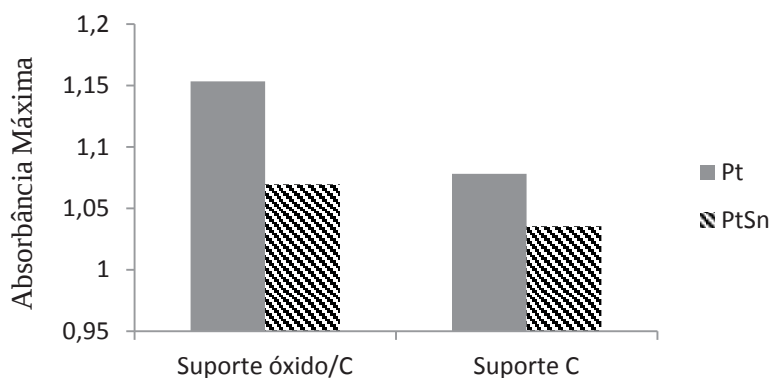


Figura 13. Valores de Absorbância Máxima Normalizada para cada catalisador preparado.

Por outro lado, os catalisadores PtSn/C e PtSn-SnO₂/C, que contêm uma fase liga -evidenciada nos dados de DRX (Tabela 2) e XPS (Tabela 3)- exibem uma menor intensidade da linha branca se comparados com os materiais sem liga (Pt/C e Pt-SnO₂/C). Foi verificado para outros sistemas à base de liga PtSn³³ uma menor intensidade na linha branca, associada ao preenchimento dos orbitais 5d da platina pela interação com o estanho na fase liga.

De maneira geral, os dados de DXAS mostram duas tendências opostas para as propriedades eletrônicas da platina quando modificada com liga ou com óxido. Enquanto o óxido favorece uma depleção de elétrons na banda 5d da platina, o estanho na fase liga favorece um preenchimento.

4.2. Medidas eletroquímicas

4.2.1. Voltametria cíclica em meio ácido

O estudo dos catalisadores por voltametria cíclica em meio ácido permite avaliar diretamente alguns parâmetros, tais como adsorção de hidrogênio e carga capacitiva.

Indiretamente podem indicar condições de limpeza da superfície e estabilidade em meio ácido. Os respectivos voltamogramas são mostrados em triplicata na Figura 14.

Para todos os materiais preparados foram observados os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio (região entre 0,05 e 0,3V), além do início da oxidação da platina (região próxima de 0,8V, na varredura positiva).

As cargas de adsorção de hidrogênio são elevadas para a quantidade de platina empregada, indicando uma alta área superficial de platina. Isso indica que a síntese produziu materiais limpos, nanoparticulados e bem dispersos sobre o suporte. Os materiais Pt/C e Pt-SnO₂/C apresentaram cargas similares para a adsorção de hidrogênio, superiores à dos materiais PtSn/C e PtSn-SnO₂/C, o que é compatível com a maior quantidade de platina empregada. Este resultado pode ser mais claramente observado na Figura 15.

Na literatura, praticamente em todos os trabalhos da área, são encontradas cargas de adsorção de hidrogênio menores quando se modificam eletrodos de platina com um segundo metal. O fato geralmente é atribuído a uma menor concentração de átomos de platina na superfície.

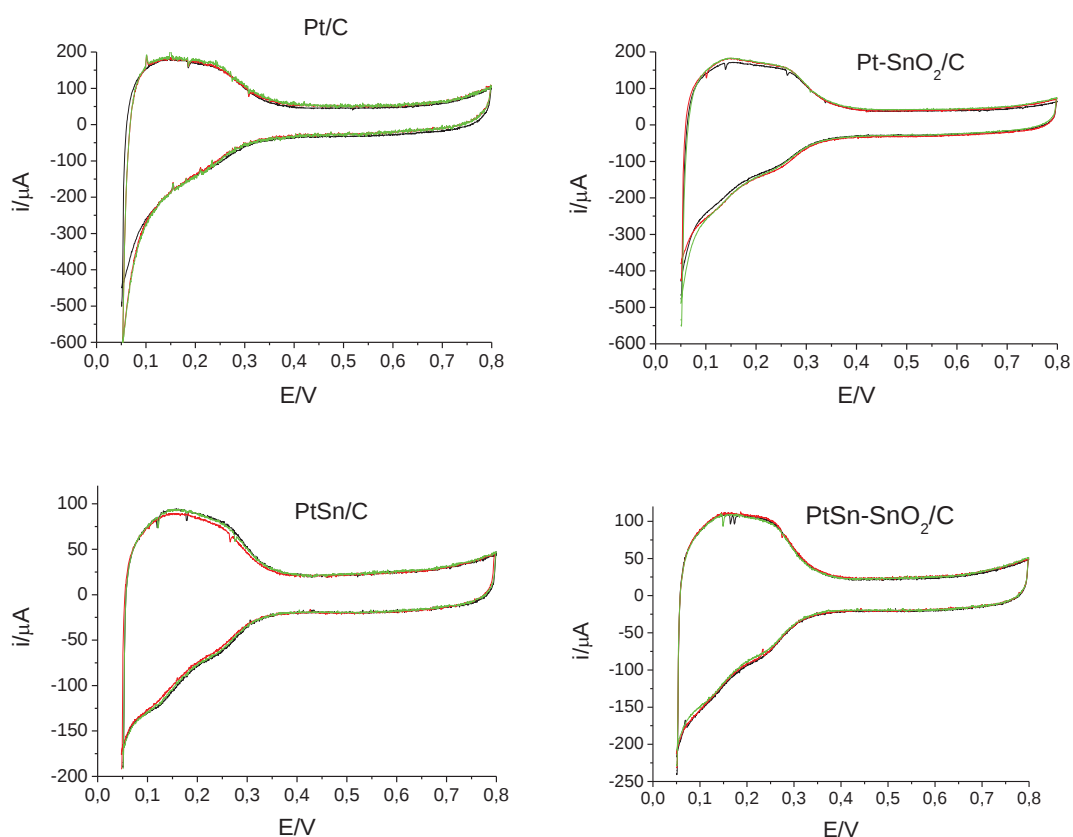


Figura 14. Voltametria cíclica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. São mostradas triplicatas (em cores diferentes) do 2º ciclo. O potencial indicado é vs. ERH.

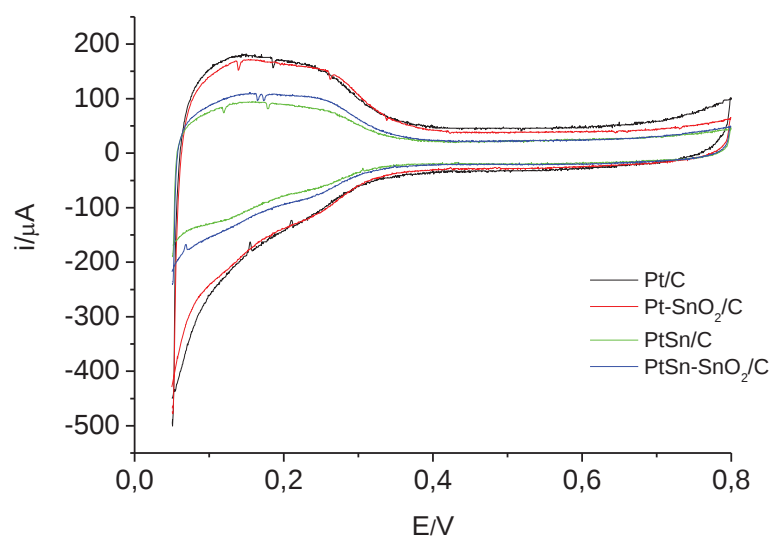


Figura 15. Voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. É mostrado o 2º ciclo de cada material, conforme indicado na figura. O potencial indicado é vs. ERH.

A Figura 16 mostra o catalisador $\text{PtSn-SnO}_2/\text{C}$ após vários ciclos na região de potencial de $0,05 \text{ V} - 1,00 \text{ V}$. Resultados similares foram encontrados para os demais catalisadores.

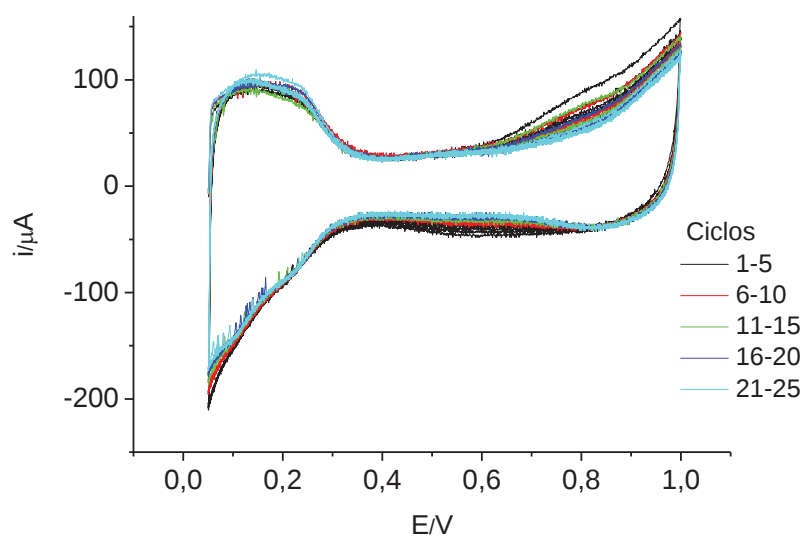


Figura 16. Voltametria Cíclica a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. São mostrados os 25 primeiros ciclos do material $\text{PtSn-SnO}_2/\text{C}$. O potencial indicado é vs. ERH.

A voltametria até 1,0 V mostra mais claramente a região inicial de oxidação da platina (0,7 a 1,0 V na varredura positiva). De maneira geral, os catalisadores são estáveis em meio ácido na faixa de potencial empregada. O leve aumento na região de adsorção de hidrogênio e a diminuição das correntes em potenciais entre de 0,7 e 1,0 V podem ser atribuídos a uma limpeza da superfície e/ou lixiviação de estanho. À medida que a superfície é limpa, os sítios ativos de platina são descobertos. Contudo, não se pode afirmar a natureza das impurezas. Pode ter origem no Nafion empregado nas suspensões, uma vez que ele contém uma pequena quantidade de álcoois alifáticos, podem ser traços de isopropanol, ou até mesmo lixiviação de estanho da superfície. Entretanto, este fenômeno não tem uma amplitude considerável, modificando pouco a intensidade das cargas de adsorção de hidrogênio.

4.2.2. Oxidação de CO adsorvido

A determinação da Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) de eletrodos de platina normalmente é realizada a partir das medidas de voltametria em meio ácido, com a integração das cargas de oxidação de hidrogênio adsorvido. A medida é bem mais simples que a oxidação de CO, porém, inadequada para algumas ligas à base de platina, como PtSn. Vários elementos utilizados nas ligas, incluindo o estanho, adsorvem espécies OH e oxidam na mesma região de potencial da oxidação de H sobre a Pt. Como é impossível separar a contribuição de cada evento, a determinação de área ativa por este método não fornece um valor confiável.

O “Stripping de CO”, além de fornecer um valor mais preciso da AEA, permite avaliar a resistência do catalisador ao envenenamento, visto que o monóxido de carbono (CO) é a principal espécie envenenadora na oxidação de álcoois em eletrodos à base de platina. Ademais, a oxidação de CO para CO₂ exige a contribuição de uma espécie oxigenada, característica almejada na catálise de oxidação de álcoois, de acordo com o mecanismo bifuncional¹⁷. A oxidação da monocamada se inicia com o deslocamento de um CO_{ads} por OH_{ads} (etapa inicial da oxidação da platina). Um CO_{ads} vizinho é oxidado a CO₂ por um processo Langmuir-Hinselwood, liberando sítios de platina. Esses sítios, por sua vez, adsorvem mais OH gerando uma reação em cadeia. O processo continua até que todo o CO tenha sido oxidado. Características como potencial de início e potencial

de pico podem ser utilizados para diferenciar o desempenho de diferentes catalisadores para a oxidação de CO. As curvas de “Stripping de CO” são mostradas na Figura 17.

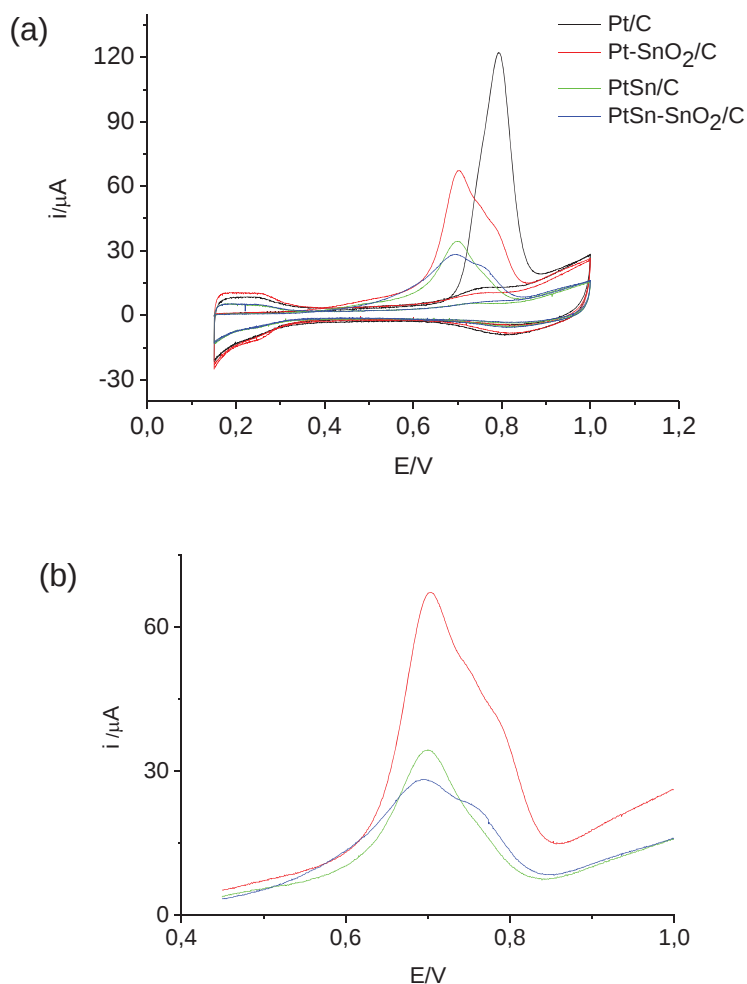


Figura 17. Curvas de oxidação de CO adsorvido. Curvas registradas a 5 mV s^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio. O potencial indicado é vs. ERH. São mostrados os dois primeiros ciclos completos (a); e os primeiros ciclos apenas dos materiais que contêm estanho, no intervalo de 0,4 a 1,0V (b).

Na varredura positiva, foram observadas regiões de dessorção de hidrogênio (0,15 a 0,30 V), o pico de oxidação de CO (entre 0,6 e 0,9 V), juntamente com a oxidação de platina (0,8 a 1,0 V). Na varredura negativa pode-se observar a região de redução dos óxidos de platina (0,9 a 0,7 V) e de adsorção de hidrogênio (0,30 a 0,15 V).

Na segunda varredura, não aparecem picos de oxidação de CO, o que indica que todo o CO adsorvido está sendo oxidado logo na primeira varredura. Nos materiais

modificados com estanho (liga e/ou óxido), além da oxidação da platina, os picos estão sobrepostos com um “pré-pico” (entre 0,4 e 0,6V), comumente atribuído à oxidação de CO adsorvido em ponte⁶⁵.

Todos os catalisadores modificados com estanho (óxido e/ou liga) apresentaram picos de oxidação de CO alargados e deslocados em relação à platina. O deslocamento dos picos para menores valores de potencial (E) está relacionado com uma diminuição no sobrepotencial (η), pois o potencial de equilíbrio (E_{Eq}) de um processo em particular depende apenas na natureza do processo (Equação 12), e se a contribuição do deslocamento ôhmico (E_{Ω}) for desprezado:

$$E = E_{Eq} + \eta \quad (12)$$

Um cálculo preciso do potencial de início da reação fica comprometido, entre outros, por causa da convolução de picos relacionados com outros eventos. Na platina (Pt/C), pode-se observar que o pico de oxidação do CO ocorre na mesma região da oxidação de platina, observada isoladamente na segunda varredura (Figura 17a).

O potencial de pico pode ser facilmente obtido, e seu valor não tem interferência pela sobreposição com outros picos. Estes valores são mostrados na Tabela 4. Para todos os materiais modificados foi encontrado um deslocamento dos picos de oxidação em cerca de 90 mV, em relação à platina. Resultados similares são encontrados em outros trabalhos envolvendo modificação de platina com estanho^{18,33,45,46}. Neste aspecto, o óxido e a liga têm um papel similar na diminuição do sobrepotencial da oxidação de CO.

Apenas o mecanismo bifuncional não é suficiente explicar a grande diminuição do sobrepotencial para o material Pt-SnO₂/C. Isto porque SnO₂ e Pt são partículas discretas, ou seja, a existência de sítios de Pt e SnO₂ vizinhos, condição requerida para o mecanismo bifuncional, é desfavorecida. A vizinhança entre Pt e SnO₂ ocorre apenas na interface entre as partículas. Assim, a diminuição do sobrepotencial pode ser devida aos efeitos eletrônicos do SnO₂ sobre a partícula metálica (dados de DXAS), que induzem diferentes energias de adsorção/dessorção²⁰.

Nos materiais Pt-SnO₂/C e PtSn-SnO₂/C é observada a presença de dois picos sobrepostos de oxidação de CO (Figura 17b). O fato está relacionado com dois sítios de natureza diferente, cada um oxidando CO a um determinado potencial. Esta característica dos picos de “Stripping de CO” normalmente é associada à segregação de

fases³³. No caso do material Pt-SnO₂/C, as partículas são monometálicas, ou seja, apresentam apenas uma fase metálica Pt. Como o pico minoritário está na mesma região que Pt/C, a existência de dois sítios diferentes pode estar associada à existência de uma fração partículas metálicas suportadas diretamente sobre o carbono e outra sobre o óxido de estanho. Assim, a oxidação de CO nas partículas suportadas sobre o SnO₂ mostraria uma diminuição no sobrepotencial, enquanto que para as partículas suportadas diretamente sobre o carbono haveria uma condição similar à Pt/C. Porém, o mesmo não poderia ser aplicado ao material PtSn-SnO₂/C, que também apresentou um pico sobreposto. As partículas são de liga PtSn, o que não explica um pico convoluído na mesma região da Pt/C. A segregação de fases, que poderia explicar o fato, não foi verificada no PtSn/C, que possui partículas PtSn sintetizadas pelo mesmo procedimento.

Tabela 4. Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) calculada a partir da integração dos picos de oxidação de CO adsorvido, valor do máximo de corrente para cada pico e AEA por grama de platina (a partir da média).

Amostra	AEA/cm ²	Potencial de pico/mV	AEA por m _{Pt} / cm ² mg ⁻¹
Pt/C	4,3	793	756
Pt-SnO ₂ /C	4,0	710	701
PtSn/C	2,1	703	446
PtSn-SnO ₂ /C	2,1	696	452

O cálculo de Área Eletroquimicamente Ativa (AEA) foi realizado a partir da integração dos picos de oxidação de CO adsorvido. Como linha base foi utilizada uma voltametria cíclica feita sob as mesmas condições do Stripping de CO, mas sem o borbulhamento de CO. Os resultados são mostrados na Tabela 4. No cálculo das AEA fica mais claro o efeito de diminuição da concentração de platina na superfície das partículas quando se acrescenta estanho, especulado nos resultados de voltametria em meio ácido. Porém, mesmo com redução da área ativa, a modificação com estanho melhora a atividade da oxidação de CO, seja na forma de SnO₂ ou de liga PtSn.

4.2.3. Voltametria cíclica em soluções contendo etanol

Estas são medidas que podem mostrar qualitativamente o desempenho dos materiais preparados para a reação de oxidação eletroquímica de etanol (ROE). Com elas podem-se comparar os respectivos potenciais de início da reação. As ciclagens podem trazer informações relacionadas ao envenenamento por espécies intermediárias. Como são realizadas nas mesmas condições que as medidas de voltametria cíclica em meio ácido, estas podem servir de “branco”, uma vez que a única diferença no procedimento é a presença de etanol na solução da célula. Assim, as diferenças observadas podem ser atribuídas à ROE. As curvas de voltametria cíclica com etanol são mostradas na Figura 18.

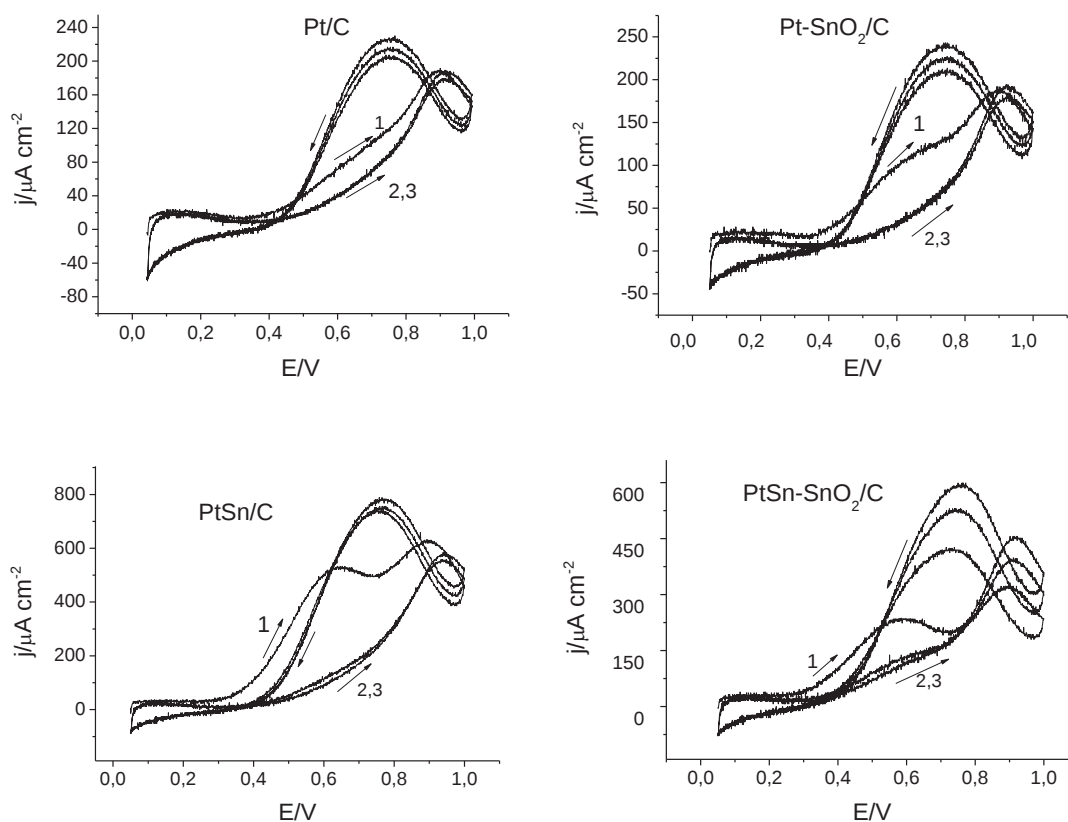


Figura 18. Voltametria Cíclica a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura e os números indicam a sequência do ciclo. A densidade de corrente (j) foi normalizada com as áreas obtidas por oxidação de CO adsorvido. O potencial indicado (E) é vs. ERH.

Os valores de corrente são muito maiores que os encontrados nas medidas de voltametria em meio ácido. Assim, os picos observados podem ser diretamente

atribuídos à oxidação eletroquímica de etanol. Os valores de corrente de pico são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de densidade de corrente na voltametria cíclica em etanol. Os valores são mostrados em $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Amostra	1º Ciclo			2º Ciclo			3º Ciclo		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Pt/C	91	188	206	58	179	214	59	187	226
Pt-SnO ₂ /C	114	188	209	47	181	224	49	190	240
PtSn/C	528	630	737	143	553	751	121	577	782
PtSn-SnO ₂ /C	234	321	422	129	391	525	116	453	592

Foi verificada uma inibição da adsorção de hidrogênio (região entre 0,05 e 0,3 V), se comparadas as curvas em etanol com o branco em ácido (Figuras 14 e 15). Após 0,3 V a oxidação de etanol se inicia gerando dois picos sobrepostos, na varredura positiva, em potenciais próximos de 0,6 V e 0,9 V (picos 1 e 2, respectivamente, Figura 19). Na varredura negativa é detectada a presença de mais um pico de oxidação de etanol próximo de 0,8 V (pico 3, Figura 19). Em eletrodos à base de platina é conhecido que não ocorre redução de etanol e/ou espécies como acetaldeído e ácido acético. Desta maneira, na varredura negativa não são verificados picos catódicos, mas sim anódicos, referentes à oxidação de etanol e espécies intermediárias. Como a oxidação de etanol acontece em várias etapas, com vários intermediários, não é trivial atribuir um processo a cada pico.

As curvas exibem um perfil altamente irreversível para a ROE. Além do pico anódico na varredura positiva, o segundo ciclo, que mostra os mesmos picos, é diferente do primeiro nas densidades de corrente, exibindo menores valores para o primeiro pico e maiores para o segundo e terceiro picos (Tabela 5). Esse fato pode estar relacionado à adsorção de espécies envenenadoras em potenciais menores, que são oxidadas em potenciais mais elevados.

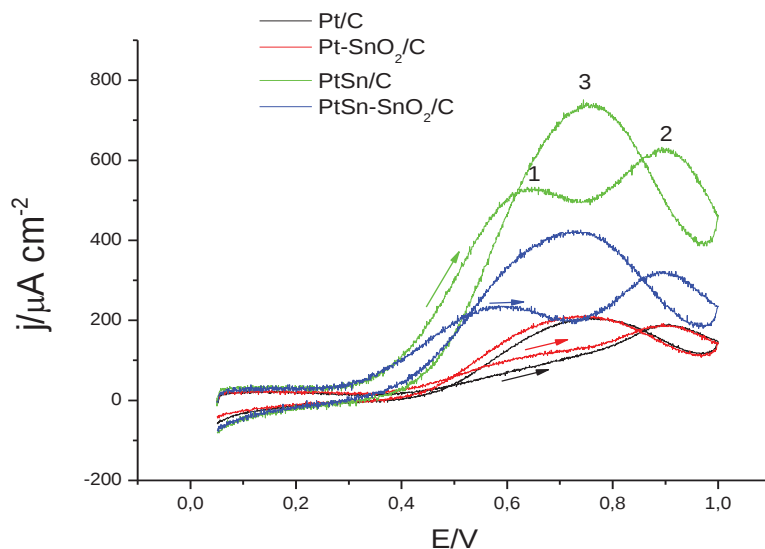


Figura 19. Voltametria Cíclica a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. São mostradas as varreduras positivas dos primeiros ciclos para cada catalisador. A densidade de corrente (j) foi normalizada com as áreas obtidas por oxidação de CO adsorvido. O potencial indicado (E) é vs. ERH.

A forma das curvas, diretamente relacionada ao mecanismo da ROE, tem perfil similar entre Pt/C e Pt-SnO₂/C, bem como entre PtSn/C e PtSn-SnO₂/C (Figura 19). Isto indica que a presença de liga é fundamental para uma mudança no mecanismo da ROE. O potencial de início da oxidação diminui significativamente com a presença de liga, acerca de 0,1 V (Figura 19). Este potencial está diretamente relacionado com o sobrepotencial. A diminuição de sobrepotencial é benéfica para a ROE, uma vez que materiais com menor potencial de início podem oferecer uma maior diferença de potencial em células unitárias. Neste âmbito, os catalisadores PtSn/C e PtSn-SnO₂/C mostraram melhores resultados

Apesar de as partículas de SnO₂ estarem separadas partículas metálicas, a interação com o óxido conta com evidências de efeitos eletrônicos sobre a platina⁶⁶. A depleção da banda 5d da platina promovida pelo SnO₂ (dados de DXAS) tem uma contribuição desprezível no caso das partículas de Pt (comparando Pt/C com Pt-SnO₂/C) e negativa para as partículas PtSn (comparando PtSn/C com PtSn-SnO₂/C). Contudo, o preenchimento da banda 5d, promovido pela formação da liga, acarreta uma melhora considerável na ROE, aumentando as correntes e diminuindo os sobrepotenciais.

A separação das partículas diminuiria a contribuição do mecanismo bifuncional via interação com o óxido, pois apenas os átomos de Pt que estão em contato com o

SnO_2 possuem vizinhança com os grupos OH presentes na superfície do óxido. Por outro lado, com a formação de uma solução sólida é possível, em princípio, obter uma superfície rica em sítios de platina adjacentes a sítios de estanho, condição necessária para uma oxidação via mecanismo bifuncional por um processo do tipo Langmuir-Hinselwood.

4.2.4. Cronoamperometria em soluções contendo etanol

A medida de cronoamperometria nada mais é do que uma eletrólise a potencial constante. Assim, é uma medida que se aproxima da condição de funcionamento de uma célula unitária. A única diferença é que na eletrólise o processo ocorre de maneira forçada, enquanto que numa célula DEFC a reação ocorre espontaneamente. Porém, a atividade intrínseca de um determinado eletrodo pode responder de maneira similar em ambos os processos. As curvas de cronoamperometria para cada catalisador são mostradas na Figura 20.

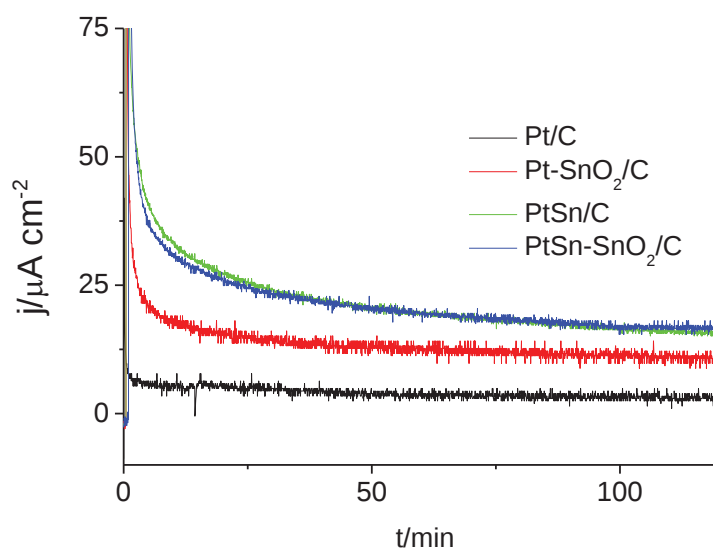


Figura 20. Curvas de cronoamperometria a 0,5 V vs. ERH em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + Etanol 0,5 mol L^{-1} . As medidas foram realizadas sem agitação mecânica.

Foi feito um experimento idêntico na ausência de etanol, porém, não foram observadas correntes na extensão da cronoamperometria. Ocorre apenas um pico no momento do salto de potencial, seguido de corrente nula. Desta maneira, as correntes observadas são atribuídas à oxidação de etanol e seus subprodutos. O pico que ocorre durante o salto de potencial é atribuído ao carregamento da dupla camada elétrica. O fenômeno dura menos de 1 ms, enquanto o potenciostato registra um ponto a cada ~ 3 s. Desta maneira, a corrente atribuída a este processo constitui apenas um ponto na curva.

Após o salto de potencial, o eletrodo se encontra com a superfície rica em etanol, com concentração igual ao do seio da solução. A oxidação começa, junto com o processo de difusão dos produtos do eletrodo para a solução e de etanol da solução para a superfície do eletrodo. Os dois processos continuam gerando uma camada de difusão, onde a concentração de etanol é menor que no seio da solução. Esta camada vai aumentando e, como a disponibilidade de etanol vai diminuindo, a corrente diminui, até atingir um patamar quase estacionário. Além disso, com a oxidação de etanol, os eletrodos vão se envenenando, acarretando num bloqueio gradativo da superfície do eletrodo.

Como a concentração de etanol é elevada, as limitações pelo transporte de massa podem ser desprezadas, e as diferenças de corrente observadas são atribuídas a diferentes velocidades da ROE. Em tempos curtos, o catalisador PtSn/C se mostra superior ao PtSn-SnO₂/C. Porém, em tempos mais prolongados, os catalisadores bimetalícos (PtSn/C e PtSn-SnO₂/C) apresentaram atividade similar, superior ao Pt-SnO₂/C, que, por sua vez, se mostrou melhor que Pt/C (Figura 21).

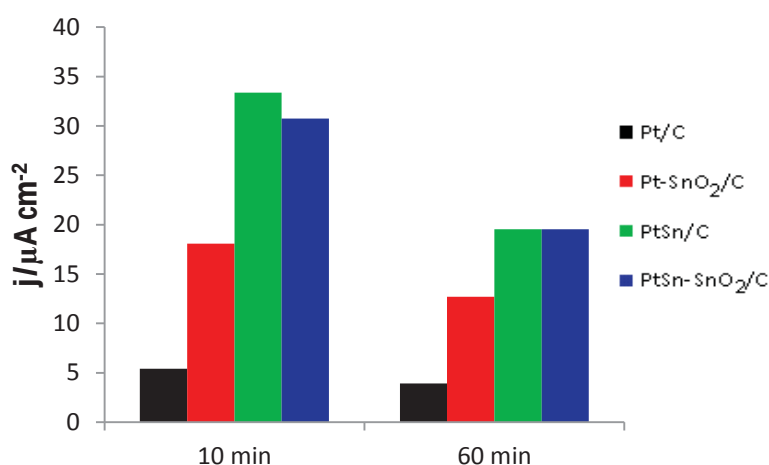


Figura 21. Densidades de corrente na cronoamperometria a 0,5 V vs. ERH em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + Etanol 0,5 mol L⁻¹.

Nos catalisadores PtSn/C e PtSn-SnO₂/C as partículas metálicas são idênticas, com a mesma composição na fase liga, mas contêm diferentes quantidades de óxidos de estanho. Resumidamente, os estudos realizados nesse trabalho indicam que a presença de estanho na fase liga parece ser fundamental para um aumento significativo da atividade catalítica para a ROE. Assim, esses resultados estão de acordo com a proposta de vários autores em relação à necessidade da presença de liga para aumentar a atividade catalítica de sistemas PtSn. Em um artigo publicado recentemente³⁹, o uso de um modelo que calcula a densidade máxima de potência da DEFC indicou que um eletrodo PtSn/C (razão atômica Pt:Sn 3:1) com o estanho inteiramente na fase liga apresentaria o melhor desempenho para a ROE.

A inserção de óxido de estanho como suporte se mostrou benéfica para a ROE em partículas de Pt, mas quando as partículas são de liga PtSn (que também contém uma quantidade de óxidos) a inserção de mais SnO₂ como suporte não acarretou em um aumento da atividade catalítica da ROE.

A controvérsia em relação aos efeitos de liga PtSn e de óxidos de estanho parece consequência de que a presença de óxidos nos catalisadores de PtSn tem sido sempre verificada nos trabalhos da literatura, independentemente da metodologia utilizada na preparação dos materiais. Apenas uma metodologia que permitisse sintetizar partículas PtSn com a totalidade do estanho na fase liga poderia esclarecer o papel do SnO₂ no aumento da atividade catalítica da ROE.

5. Conclusões

- Os resultados de difração de raios-X mostraram picos referentes à platina cúbica de face centrada para todos os materiais. O deslocamento dos picos para menores valores de 2θ indica que houve a formação de uma solução sólida PtSn nos materiais PtSn/C e PtSn-SnO₂/C, embora o teor de estanho na fase liga indique que parte do estanho não foi incorporado na liga. Os tamanhos médios de cristalito estimados foram da ordem de 2 a 3 nm.

- Com dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foi possível constatar a presença de Sn⁰ nos materiais PtSn/C e PtSn-SnO₂/C, embora os dados mostrem claramente que a superfície de todos os materiais é rica em óxidos.

- Os espectros de absorção de raios-X dispersivos sugerem diferentes propriedades eletrônicas da platina para os diferentes materiais preparados. A inserção de óxido de estanho parece aumentar a vacância da banda 5d da platina, enquanto que a modificação com liga ocasiona um preenchimento da banda.

- Todos os materiais modificados com estanho (liga e/ou óxido) apresentaram deslocamento no pico de oxidação de CO adsorvido para menores valores de potencial em relação à Pt/C. Os dois picos sobrepostos na oxidação de CO adsorvido sugerem que parte das partículas metálicas se encontraram suportadas sobre o óxido de estanho e outra diretamente sobre o carbono.

- Os materiais contendo liga PtSn apresentaram o melhor desempenho na oxidação eletroquímica de etanol. A modificação com óxido de estanho aumentou a atividade catalítica da Pt, mas teve efeito desprezível quando combinado com as partículas bimetálicas PtSn (que já contêm uma fração de SnO₂). Assim, a inserção de mais SnO₂ não acarretou num aumento da atividade catalítica da ROE.

REFERÊNCIAS

- 1 ARNELL, N. W. Climate change and global water resources: SRES emissions and socio-economic scenarios. **Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions**, v. 14, n. 1, p. 31-52, 2004.
- 2 SAHIN, Y. Environmental impacts of biofuels. **Energy Education Science and Technology Part a-Energy Science and Research**, v. 26, n. 2, p. 129-142, 2011.
- 3 FARRAUTO, R.; HWANG, S.; SHORE, L.; RUETTINGER, W.; LAMPERT, J.; GIROUX, T.; LIU, Y.; ILINICH, O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: generating hydrogen for the PEM fuel cell. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 1-27, 2003.
- 4 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E.; GONZÁLEZ, E. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 5 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 6 IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W. F.; VIELSTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 522-529, 2000.
- 7 BASSO, L. C.; AMORIM, H. V.; OLIVEIRA, A. J.; LOPES, M. L. Yeast selection for fuel ethanol production in brazil. **Fems Yeast Research**, v. 8, n. 7, p. 1155-1163, 2008.

-
- 8 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3715-3722, 2002.
- 9 SELLER, T.; SAVINOVA, E. R.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3927-3936, 2004.
- 10 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. B474-B479, 2007.
- 11 GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998.
- 12 CHOI, J. H.; PARK, K. W.; KWON, B. K.; SUNG, Y. E. Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 7, p. A973-A978, 2003.
- 13 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- 14 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.
- 15 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms .1. Enhancement of oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 259-266, 1975.

- 16 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms .2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.
- 17 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms .3. Enhancement of oxidation of carbon-monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 275-283, 1975.
- 18 GARCIA-RODRIGUEZ, S.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; ROJAS, S. Controlled synthesis of carbon-supported Pt₃Sn by impregnation-reduction and performance on the electrooxidation of CO and ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5564-5572, 2010.
- 19 WANG, Y. X.; MI, Y. J.; REDMON, N.; HOLIDAY, J. Understanding electrocatalytic activity enhancement of bimetallic particles to ethanol electro-oxidation. 1. Water adsorption and decomposition on Pt_nM (n=2, 3, and 9; M = Pt, Ru, and Sn). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 317-326, 2010.
- 20 KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C-1-C-3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.
- 21 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 4, p. 439-446, 2004.
- 22 COLMATI, F. **Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo de célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**. 2007. 92 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

- 23 SONG, S. Q.; TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3-4, p. 187-193, 2006.
- 24 COLMATI, F.; TREMILIOSI, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 40, p. 9114-9123, 2009.
- 25 BONESI, A.; GARAVENTA, G.; TRIACA, W. E.; LUNA, A. M. C. Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3499-3501, 2008.
- 26 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt-Sn-Rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, n. 1-2, p. 264-270, 2008.
- 27 PARK, K. W.; SUNG, Y. E. Modulation of electrode performance and *in situ* observation of proton transport in Pt-RuO₂ nanocomposite thin-film electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 11, p. 7276-7280, 2003.
- 28 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.
- 29 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3909-3916, 2004.
- 30 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S. Sol-gel prepared Pt-modified oxide layers: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, p. 5563-5570, 2006.

- 31 PARK, K. W.; AHN, K. S.; NAH, Y. C.; CHOI, J. H.; SUNG, Y. E. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation at Pt-wox nanophase electrodes and *in situ* observation of hydrogen spillover using electrochromism. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 18, p. 4352-4355, 2003.
- 32 MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432-10436, 2006.
- 33 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- 34 LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331-4338, 2010.
- 35 ZHU, M. Y.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, 2009.
- 36 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LEGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18-24, 2006.
- 37 SEN GUPTA, S.; SINGH, S.; DATTA, J. Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol electro-oxidation on Sn modified Pt catalyst through voltammetry and impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2-3, p. 682-690, 2010.
- 38 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)_(alloy)/SnO₂ and (PtSnPd)_(alloy)/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 555-561, 2009.

- 39 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. A simple model to assess the contribution of alloyed and non-alloyed platinum and tin to the ethanol oxidation reaction on Pt-Sn/C catalysts: application to direct ethanol fuel cell performance. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 22, p. 6485-6490, 2010.
- 40 WELCH, C. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, p. 601-619, 2006.
- 41 DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.
- 42 CHU, Y. Y.; TENG, Z. H.; WU, B.; TANG, Y. W.; LU, T. H.; GAO, Y. Effect of mixed support of carbon black and nanographite on the activity of Pt catalyst for ethanol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1357-1362, 2008.
- 43 LI, W. Z.; LIANG, C. H.; ZHOU, W. J.; QIU, J. S.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 26, p. 6292-6299, 2003.
- 44 VINODGOPAL, K.; HARIA, M.; MEISEL, D.; KAMAT, P. Fullerene-based carbon nanostructures for methanol oxidation. **Nano Letters**, v. 4, n. 3, p. 415-418, 2004.
- 45 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B39-B47, 2007.
- 46 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 28, p. 5496-5503, 2005.

- 47 YANG, B.; LU, Q. Y.; WANG, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. T.; LIU, P. F. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 18, p. 3552-3557, 2003.
- 48 OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACE, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- 49 SPINACE, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17-23, 2004.
- 50 SARMA, L. S.; LIN, T. D.; TSAI, Y. W.; CHEN, J. M.; HWANG, B. J. Carbon-supported Pt-Ru catalysts prepared by the nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 139, n. 1-2, p. 44-54, 2005.
- 51 WU, G.; SWAIDAN, R.; CUI, G. F. Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 1, p. 180-188, 2007.
- 52 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, 2003.
- 53 BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; JOUSSEN, T.; KORALL, B. Formation of colloidal transition-metals in organic phases and their application in catalysis. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 30, n. 10, p. 1312-1314, 1991.
- 54 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 5, n. 3, p. 209-225, 1982.

- 55 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M.
Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, p. 198-205, 1989.
- 56 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A.
Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 57 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- 58 VIAU, G.; FIEVETVINCENT, F.; FIEVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3-4, p. 259-270, 1996.
- 59 SILVERT, P. Y.; TEKAIAELHSISSEN, K. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. **Solid State Ionics**, v. 82, n. 1-2, p. 53-60, 1995.
- 60 ZHANG, Z. T.; ZHAO, B.; HU, L. M. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 105-110, 1996.
- 61 JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; ZHOU, Z. H.; SUN, S. G.; WANG, Q.; YAN, S. Y.; LI, H. Q.; TIAN, J.; GUO, J. S.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8774-8778, 2005.
- 62 McBREEN, J.; OGRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, n. 6, p. 931-931, 1987.

- 63 SPINACE, E. V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Ionics**, v. 16, n. 1, p. 91-95, 2010.
- 64 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, 2009.
- 65 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 617-625, 1994.
- 66 ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; SUN, G. Q.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, 2003.