



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Preparação de Eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e
Ativação por Processos de *Dealloying* para Aplicação na
Oxidação Eletroquímica do Etanol

Rudy Crisafulli

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador: Estevam Vitório Spinacé

Co-orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2013

Dedico este trabalho à minha mãe, Eldeniza, que nunca poupou esforços para que seus filhos tivessem uma boa educação. Ao meu padrasto Ricardo (in memoriam) que, como um pai, sempre me apoiou de todas as maneiras possíveis. Ao meu pai Rodolfo (in memoriam), pela transmissão de conhecimento, caráter e honra. À minha avó Maria (in Memoriam), pelos ensinamentos de vida, pelo carinho e pelos cuidados. À minha esposa Thais, pela paciência, apoio, compreensão, companheirismo, carinho e pelo maior presente que um homem pode receber, a paternidade. À minha filha Elis, por ter trazido mais alegria e amor a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Estevam Vitório Spinacé pela oportunidade de ingressar no IPEN e realizar meu doutorado, pela orientação, transmissão de conhecimentos, colaboração, apoio, paciência e amizade.

Ao meu co-orientador Dr. Almir Oliveira Neto pela orientação, transmissão de conhecimentos, colaboração, apoio, paciência e amizade.

A todos os amigos do laboratório CCCH pelos momentos de descontração. Em especial aos amigos Michele Brandalise pelas primeiras noções no preparo de eletrocatalisadores, pela familiarização nas técnicas de análise eletroquímica e pela participação efetiva em alguns dos meus resultados; Marcelo Marques Tusi pela transmissão de conhecimentos e pela colaboração em várias etapas deste trabalho; Jamil Mahmoud Said Ayoub pelo socorro prestado em vários momentos de necessidade e Rodolfo Molina Antoniassi pelos testes em células unitárias e análise dos efluentes anódicos.

Aos profissionais Nildemar, Larissa e Vinícius (POLI-METALURGICA) pela realização das análises de EDX, TEM e EDX-VL.

Ao IPEN pela infraestrutura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A minha mãe Eldeniza, minha sogra Luzia e a tia Deti por disponibilizarem seu tempo nos cuidados de minha filha para que eu tivesse tempo de finalizar esse trabalho.

PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PtSnCu/C E PtSn/C E ATIVAÇÃO POR PROCESSOS DE *DEALLOYING* PARA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL

Rudy Crisafulli

RESUMO

Foram preparados eletrocatalisadores PtSnCu/C (com diferentes razões atômicas Pt:Sn:Cu) e PtSn/C (50:50) com 20 % em massa de metais pelos métodos da redução por borohidreto (IRB) e redução por álcool (RA). Utilizou-se $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais, NaBH_4 e etilenoglicol como agentes redutores, 2-propanol e etilenoglicol/água como solventes e carbono como suporte. Numa segunda etapa, estes eletrocatalisadores foram ativados pelos processos de *dealloying* químico (DQ), por tratamento com HNO_3 e *dealloying* eletroquímico (DE), utilizando a técnica de eletrodo de camada fina porosa. Os materiais obtidos foram caracterizados por energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), energia dispersiva de raios-X de varredura linear (EDX-VL) e voltametria cíclica (VC). Estudos eletroquímicos para a oxidação eletroquímica do etanol foram realizados por voltametria cíclica, cronoamperometria e células unitárias (conjunto eletrodos/membrana). Os efluentes anódicos provenientes dos testes em células unitárias foram analisados por cromatografia a gás de alta eficiência (CG). Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados mostraram a típica estrutura cúbica de face centrada (CFC) de liga de platina e após tratamento por *dealloying*, observou-se que a estrutura (CFC) foi preservada. O tamanho de cristalito dos eletrocatalisadores como preparados variou na ordem de ≤ 2 nm a 3 nm e, após processos de *dealloying*, não foram observadas variações de tamanho significativas. Análises por EDX dos eletrocatalisadores como preparados mostraram similaridade entre a razão atômica Pt:Sn e Pt:Sn:Cu obtida e a nominal. Após *dealloying* químico e eletroquímico, observou-se variação nas razões atômicas Pt:Sn e Pt:Sn:Cu, indicando a remoção parcial de Cu e Sn.

Contudo, o processo de *dealloying* químico mostrou-se mais eficiente para a remoção de Cu e o *dealloying* eletroquímico para a remoção de Sn. As análises por EDX-VL mostraram que os processos de *dealloying* foram efetivos na remoção dos átomos mais superficiais de Cu e/ou Sn da estrutura CFC da Pt. Os resultados obtidos por cronoamperometria e voltametria cíclica mostraram que os eletrocatalisadores com teores de Pt maiores ou iguais a 30 %, após *dealloying* químico e eletroquímico apresentaram melhora significativa na atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol no potencial de interesse (0,5 V). Os eletrocatalisadores que apresentaram maior eficiência para oxidação eletroquímica do etanol foram PtSn/C (50:50) – IRB/DE > PtSnCu/C (50:40:10) – RA/DE > PtSnCu/C (50:10:40) – IRB/DQ. Foram testados em células unitárias alimentadas diretamente com etanol os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB/DQ, PtSnCu/C (50:10:40) – IRB/DQ, PtSnCu/C (50:40:10) – RA/DQ e os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF. Os eletrocatalisadores apresentaram a seguinte ordem de desempenho: PtSn/C (50:50) – IRB/DQ > PtSnCu/C (50:40:10) – RA/DQ > PtSn/C (75:25) – BASF > PtSnCu/C (50:10:40) – IRB/DQ > Pt/C – BASF. Análises por cromatografia gasosa dos efluentes anódicos desses eletrocatalisadores mostraram formação de ácido acético e acetaldeído como produtos principais.

PREPARATION OF PtSnCu/C AND PtSn/C ELECTROCATALYSTS AND ACTIVATION BY DEALLOYING PROCESSES FOR ETHANOL ELECTRO-OXIDATION

Rudy Crisafulli

ABSTRACT

PtSnCu/C (with different Pt:Sn:Cu atomic ratios) and PtSn/C (50:50) electrocatalysts were prepared by borohydride (BR) and alcohol-reduction (AR) processes using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as metal sources, NaBH_4 and ethylene glycol as reducing agents, 2-propanol and ethylene glycol/water as solvents and carbon black as support. In a further step, these electrocatalysts were activated by chemical (CD) and electrochemical (ED) dealloying processes through acid treatment and thin porous coating technique, respectively. These materials were characterized by energy dispersive X-ray, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, line scan energy dispersive X-ray and cyclic voltammetry. Electrochemical studies for ethanol electro-oxidation were performed by cyclic voltammetry, chronoamperometry and in single Direct Ethanol Fuel Cell using Membrane Electrode Assembly (MEA). The anodic effluents were analysed by gas chromatography. The X-ray diffractograms of the as-synthesized electrocatalysts showed the typical face-centered cubic structure (FCC) of platinum and its alloys. After dealloying, the X-ray diffractograms showed that the Pt FCC structure was preserved. The crystallite sizes of the as-synthesized electrocatalysts were in the range of ≤ 2 nm to 3 nm and after dealloying there were no significant variations in sizes. The energy dispersive X-ray analysis of the as-synthesized electrocatalysts showed a Pt:Sn and Pt:Sn:Cu atomic ratios similar to the nominal values. After chemical and electrochemical dealloying of the electrocatalysts the ranged Pt:Sn and Pt:Sn:Cu atomic ratios showed that Cu and Sn atoms were removed. However, chemical dealloying process proved to be more efficient for removing Cu and electrochemical dealloying for removing Sn. The line scan energy dispersive X-ray analysis showed that acid and electrochemical treatments were efficient to dealloying Cu and/or Sn superficial atoms of the FCC structure of Pt. The results obtained by

cyclic voltammetry and chronoamperometry showed that electrocatalysts containing 30 at % or more of platinum, after chemical and electrochemical dealloying had significant improvement in electrocatalytic activity for ethanol electro-oxidation in the potential of interest. The electrocatalysts with higher efficiency for electrochemical oxidation of ethanol were PtSn/C (50:50) – BR/ED > PtSnCu/C (50:40:10) – AR/ED > PtSnCu/C (50:10:40) – BR/CD. PtSn/C (50:50) – BR/CD, PtSnCu/C (50:10:40) – BR/CD, PtSnCu/C (50:40:10) – AR/CD electrocatalysts and Pt/C – BASF, PtSn/C (75:25) – BASF commercial electrocatalysts were tested in single Direct Ethanol Fuel Cell. The results showed the following performance for ethanol electro-oxidation: PtSn/C (50:50) – BR/CD > PtSnCu/C (50:40:10) – AR/CD > PtSnCu/C > PtSn/C (75:25) – BASF > PtSnCu/C (50:10:40) – BR/CD > Pt/C – BASF.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Células a combustível: considerações gerais	25
3.2 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) ...28	
3.3 Células a combustível de etanol direto (DEFC)	33
3.4 O mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol (OEE)	35
3.5 Eletrocatalisadores PtSn/C	38
3.6 O processo de <i>dealloying</i>	43
3.7 Eletrocatalisadores ativados por <i>dealloying</i>	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Síntese dos eletrocatalisadores pelo método da impregnação com redução por NaBH₄	50
4.2 Síntese dos eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool ...51	
4.3 Processo dealloying	51
4.3.1 <i>Dealloying</i> químico	51
4.3.2 <i>Dealloying</i> eletroquímico	51
4.4 Caracterização físico-química dos materiais	52
4.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	52
4.4.2 Difração de raios-X (DRX).....	52
4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
4.4.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X de varredura linear (EDX-VL).....	54
4.5 Estudos eletroquímicos: caracterização dos eletrocatalisadores e avaliação de sua atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol	54
4.6 Testes em células unitárias	55

4.7 Avaliação da composição dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Estudo dos eletrocatalisadores preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto	57
5.1.1 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50).....	57
5.1.1.1 Caracterização físico-química	57
5.1.1.2 Caracterização eletroquímica.....	66
5.1.1.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol	69
5.1.2 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50	73
5.1.2.1 Caracterização físico-química	73
5.1.2.2 Caracterização eletroquímica.....	76
5.1.2.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol	78
5.1.3 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50	80
5.1.3.1 Caracterização físico-química	80
5.1.3.2 Caracterização eletroquímica.....	83
5.1.3.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol	85
5.1.4 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C dos grupos Pt-50, Sn-50, Cu-50 e PtSn/C (50:50) ativados por <i>dealloying</i> químico	87
5.1.5 Eletrocatalisadores ativados por <i>dealloying</i> eletroquímico.....	89
5.1.5.1 Caracterização físico química	89
5.1.5.2 Estudo eletroquímico para o processo de <i>dealloying</i> eletroquímico	90
5.1.6 Avaliação eletroquímica da eficiência dos processos de ativação para eletrocatalisadores obtidos por impregnação com redução por borohidreto ...	98
5.2 Estudo dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool	100
5.2.1 Caracterização físico-química	100
5.2.2. Estudos eletroquímicos	106
5.2.2.1 Ativação dos eletrocatalisadores por <i>dealloying</i> eletroquímico	106
5.2.2.2 Caracterização eletroquímica.....	112

5.2.2.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool e ativados por tratamentos químico e eletroquímico	116
5.3 Testes em células unitárias alimentadas com etanol	122
5.4 Avaliação da composição dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol	124
6 CONCLUSÕES.....	127
7 TRABALHOS FUTUROS	129
8 PRODUÇÕES TÉCNICAS E BIBLIOGRÁFICAS.....	130
8.1 Trabalhos publicados	130
8.2 Patente	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Principais células a combustível: célula de membrana trocadora de prótons (PEMFC); célula alcalina (AFC); célula de ácido fosfórico (PAFC); célula de carbonato fundido (MCFC) e célula de óxidos sólidos (SOFC) [20].27
- Figura 2.** Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [20].28
- Figura 3.** Célula a combustível ideal de etanol direto (DEFC) – adaptado de Linardi [20] e Lamy et al. [48].34
- Figura 4.** Modelo multi-etapas para a oxidação eletroquímica do etanol [88].35
- Figura 5.** Modelo computacional de uma estrutura nanoporosa composta basicamente de átomos de Au (Au-skeleton) proveniente de um processo de dealloying [133].44
- Figura 6.** Vias opcionais para a fabricação de materiais metálicos nanoporosos por dealloying [132].46
- Figura 7.** Imagens por microscopia eletrônica de estruturas nanoporosas de Pt₈₀Au₂₀ obtidas por lixiviação de Cu (dealloying) com HNO₃ concentrado a partir de uma liga Pt₁₀Au₁₀Cu₈₀ antes (A) e após (B) tratamento térmico (500 °C) [144].47
- Figura 8.** Ilustração do passo a passo da ativação in-situ de eletrocatalisadores PtCu/C por dissolução voltamétrica seletiva de Cu. **(a)** Eletrocatalisador precursor Pt₂₅Cu₇₅/C utilizado como cátodo de célula unitária. **(b)** Dissolução eletroquímica dos átomos de Cu, por voltametria cíclica, partindo do eletrocatalisador precursor. **(c)** Formação de nanopartículas tipo core-shell ricas em Pt após remoção de átomos de Cu [19].48
- Figura 9.** Difractogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50) como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C. .59
- Figura 10.** Difractogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50), após tratamento ácido.60
- Figura 11.** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas com a distribuição do tamanho de partículas para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.....62
- Figura 12.** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas com a distribuição do tamanho de partículas para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.63

Figura 13. Espectroscopias por energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas micrografias com a região de varredura, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (a) e após (b) tratamento ácido.....	64
Figura 14. Espectroscopias por energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas micrografias com a região de varredura, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (a) e após (b) tratamento ácido.	66
Figura 15. Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s ⁻¹	68
Figura 16. Voltametrias cíclicas para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s ⁻¹	69
Figura 17. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 1,0 mol.L ⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s ⁻¹	70
Figura 18. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 1,0 mol.L ⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s ⁻¹	71
Figura 19. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 1,0 mol.L ⁻¹ de etanol.	72
Figura 20. Difrátogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C.	75
Figura 21. Difrátogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 após tratamento ácido.	76
Figura 22. Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e velocidade de varredura igual a 10 mV.s ⁻¹	77

- Figura 23.** Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹79
- Figura 24.** Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.80
- Figura 25.** Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C.81
- Figura 26.** Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50, após tratamento ácido.....82
- Figura 27.** Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹84
- Figura 28.** Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹86
- Figura 29.** Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.87
- Figura 30.** Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:40:10) do grupo Pt-50, PtSnCu/C (40:50:10) e PtSnCu/C (30:50:20) do grupo Sn-50, PtSnCu/C (40:10:50) e PtSnCu/C (30:20:50) do grupo Cu-50 e PtSn/C (50:50) após sofrerem ativação por dealloying químico, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de etanol.88
- Figura 31.** Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40), após tratamento eletroquímico.90
- Figura 32.** Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹.91
- Figura 33.** Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) durante o processo de ativação

eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.....92

Figura 34. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹.94

Figura 35. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.95

Figura 36. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹.97

Figura 37. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.98

Figura 38. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – TA, PtSn/C (50:50) – TE, PtSnCu/C (50:40:10) – TA, PtSnCu/C (50:40:10) – TE, PtSnCu/C (50:10:40) – TA e PtSnCu/C (50:10:40) – TA, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.99

Figura 39. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) como preparados e para os eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C (50:50) - IRB. 103

Figura 40. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) após tratamento ácido **(a)** e eletroquímico **(b)**. 103

Figura 41. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹. 106

Figura 42. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol. 107

Figura 43. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .
..... 108

Figura 44. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade electrocatalítica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol. 109

Figura 45. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .
..... 111

Figura 46. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade electrocatalítica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol. 112

Figura 47. Voltametrias cíclicas para o electrocatalisador PtSnCu/C (50:50) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o electrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} 113

Figura 48. Voltametrias cíclicas para o electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o electrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} 114

Figura 49. Voltametrias cíclicas para o electrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o electrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} 116

Figura 50. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .
..... 117

Figura 51. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .
..... 118

Figura 52. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .
..... 119

Figura 53. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ 120

Figura 54. Curvas de polarização para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB, PtSnCu/C (50:40:10) – RA e PtSnCu/C (50:10:40) – IRB, e para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF, realizado com cargas de $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo, membrana Nafion 117, solução 2 mol.L^{-1} etanol com fluxo de 2 mL.min^{-1} , pressão de oxigênio igual a 2 bar e temperatura da célula igual a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 123

Figura 55. Concentração dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB, PtSnCu/C (50:40:10) – RA e PtSnCu/C (50:10:40) – IRB e para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF, obtidos em teste de células unitárias com cargas de $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo, membrana Nafion 117, solução 2 mol.L^{-1} etanol com fluxo de 2 mL.min^{-1} , pressão de oxigênio igual a 2 bar e temperatura da célula igual a $100 \text{ }^\circ\text{C}$., a $0,5 \text{ V}$ 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes e após tratamento ácido.....	57
Tabela 2. Razões atômicas para o eletrocatalisador PtSn/C antes e após tratamento ácido.	58
Tabela 3. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50.....	60
Tabela 4. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes e após tratamento ácido.....	74
Tabela 5. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes e após tratamento ácido.....	81
Tabela 6. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSn (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.	89
Tabela 7. Tamanhos médios de cristalito para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.....	90
Tabela 8. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSn/C (50:50).	92
Tabela 9. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40).....	95
Tabela 10. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10).....	98
Tabela 11. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.....	99
Tabela 12. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSn (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.	101
Tabela 13. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamentos químico e eletroquímico.....	104

Tabela 14. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:50).....	108
Tabela 15. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10).....	110
Tabela 16. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40).....	112
Tabela 17. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.....	121

LISTA DE ABREVIACÖES

AR	<i>Alcohol-Reduction</i>
AR/CD	<i>Alcohol-Reduction/Chemical Dealloying</i>
AR/ED	<i>Alcohol-Reduction/Electrochemical Dealloying</i>
BR	<i>Borohydride-Reduction</i>
BR/CD	<i>Borohydride-Reduction/Chemical Dealloying</i>
BR/ED	<i>Borohydride-Reduction/Electrochemical Dealloying</i>
CD	<i>Chemical Dealloying</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
CG	Cromatografia Gasosa
CP	Como Preparado
DE	<i>Dealloying</i> Eletroquímico
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
DOFC	<i>Direct Oxidation Fuel Cell</i>
DQ	<i>Dealloying</i> Químico
DRX	Difração de Raios-X
ED	<i>Electrochemical Dealloying</i>
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EDX-VL	Energia Dispersiva de Raios-X de Varredura Linear
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i>
IRB	Impregnação com Redução por Borohidreto
IRB/DE	Impregnação com Redução por Borohidreto/ <i>Dealloying</i> Eletroquímico
IRB/DQ	Impregnação com Redução por Borohidreto/ <i>Dealloying</i> Químico

MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
OEE	Oxidação Eletroquímica do Etanol
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
RA	Redução por Álcool
RA/DE	Redução por Álcool/ <i>Dealloying</i> Eletroquímico
RA/DQ	Redução por Álcool/ <i>Dealloying</i> Químico
REO	Redução Eletroquímica do Oxigênio
TA	Tratamento Ácido
TE	Tratamento Eletroquímico
VC	Voltametria Cíclica

1 INTRODUÇÃO

Devido a crescente ameaça do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a problemas ambientais, causados em grande parte pelos produtos da queima desses combustíveis [1,2], é que se intensificaram as pesquisas por novas fontes de energia que sejam renováveis e/ou menos poluentes [3].

Como resultado das pesquisas realizadas, surge uma alternativa promissora: as células a combustível. Esses dispositivos apresentam eficiências maiores que as observadas nas máquinas térmicas [4], além de apresentarem várias possibilidades de aplicação, entre elas, o uso como fontes de energia estacionária, em aplicações portáteis e eletrotração [4,5]. Várias são as tecnologias de células a combustível, porém uma das mais promissoras para uso em veículos, por serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além de outras vantagens, são as do tipo eletrólito polimérico sólido (PEMFC – Próton Exchange Membrane Fuel Cell) [4-6].

Estes dispositivos utilizam uma membrana polimérica como eletrólito para realização do transporte de prótons [2,4,6]. O funcionamento destas células consiste na oxidação de um combustível no ânodo, resultando em prótons (H^+) e elétrons [2]. Os elétrons e os prótons gerados no ânodo dirigem-se para o cátodo: os elétrons via um circuito externo, gerando trabalho elétrico, e os prótons, via membrana, que separa os eletrodos, enquanto oxigênio é reduzido no cátodo [2]. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio possui como produtos apenas vapor d'água (H_2O) e energia térmica [4]. Como esse tipo de célula funciona a baixas temperaturas, as reações de oxidação e redução necessitam de um catalisador a base de platina nos eletrodos, tratando-se de uma catálise heterogênea [2,4].

O hidrogênio utilizado como combustível pode ser obtido por reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. Apesar da eletrólise produzir hidrogênio de alta pureza, seu custo é ainda razoavelmente maior do que o obtido pela reforma a vapor. Por outro lado, o hidrogênio obtido do processo de reforma a vapor, além de depender do petróleo e seus derivados, é bastante impuro, contendo vapor d'água, CO_2 e CO . O monóxido de carbono (CO) não é tolerado nas células a combustível de baixa temperatura de operação, pois envenena o

catalisador de platina. Desse modo, é necessário reduzir sua concentração a valores menores que 10 ppm. Além destes inconvenientes operacionais, o uso de hidrogênio como combustível apresenta obstáculos relacionados à infraestrutura como, por exemplo, seu transporte e armazenamento, dificultando o seu uso para certas aplicações, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis [2,4].

Em alternativa à utilização de hidrogênio como combustível, que enfrenta os inconvenientes citados, tem-se estudado a aplicação de álcoois como combustível. As células do tipo PEMFC que empregam a utilização direta de álcoois como combustível (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*) são muito atrativas como fonte de energia, pois podem ser utilizadas naquelas aplicações citadas anteriormente, além de dispensarem qualquer modificação química ou purificação prévia do combustível. Para este tipo de célula o metanol é o combustível com melhores resultados, apresentando maior eficiência com a utilização de eletrocatalisadores PtRu/C. No entanto, o metanol é tóxico e a sua toxicidade é um fator crucial para sua utilização [7-13].

O etanol oferece uma alternativa atrativa como combustível para células de baixa temperatura, pois se trata de um combustível renovável que pode ser produzido em grandes quantidades, sendo o principal biocombustível produzido a partir da fermentação de biomassa e é menos tóxico que o metanol [12]. Além disso, termodinamicamente o etanol possui alto teor energético, sua oxidação completa a CO_2 libera 1368 KJ.mol^{-1} contra 726 KJ.mol^{-1} do metanol [14]. Contudo, a oxidação completa a CO_2 do etanol é mais difícil em células a combustível devido à dificuldade na quebra da ligação C–C, levando à formação majoritária de acetaldeído e ácido acético e diminuindo a eficiência total do sistema [15,16].

Assim, diversos estudos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais catalíticos e novos métodos de preparação de catalisadores têm sido os principais tópicos estudados para oxidação eletroquímica do etanol, na tentativa de tornar mais eficiente seu aproveitamento energético em células a combustível de baixa temperatura de operação [8,11,15]. Atualmente, os eletrocatalisadores PtSn/C têm se mostrado os mais ativos [10,15,17].

Estudos mostram que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é fortemente influenciada pelo método de preparação e conseqüentemente pela sua

morfologia [12,18]. Dessa forma, a metodologia utilizada na preparação do catalisador influencia diretamente sua atividade [12].

Mani et al. [19] apresentaram uma nova classe de eletrocatalisadores (PtCu/C) de alta atividade para a redução do oxigênio em cátodos de células a combustível do tipo PEMFC. Estes eletrocatalisadores de alta atividade foram obtidos pela modificação estrutural da liga PtCu através da remoção parcial de Cu por tratamento eletroquímico (processo de *dealloying*) [19]. A dissolução seletiva (remoção) do componente mais eletroquimicamente reativo (neste caso Cu) de uma liga metálica (precursor), por tratamento químico ou eletroquímico, é denominado "*dealloying*" [19]. Os eletrocatalisadores PtCu/C tratados por este processo e aplicados na redução do oxigênio em células a combustível do tipo PEMFC mostraram uma melhora de quatro vezes em termos de atividade eletrocatalítica por massa de Pt e mais de 10 vezes em termos de atividade específica, se comparados a eletrocatalisadores de Pt/C no estado da arte [19].

O êxito do trabalho de Strasser [19] em obter eletrocatalisadores de alta eficiência para redução do oxigênio por modificação estrutural da liga metálica PtCu, proporciona uma estratégia mais ampla para a modificação deliberada das propriedades de superfícies catalíticas de outros tipos de ligas. Este fator motivou a busca por eletrocatalisadores mais eficientes para a oxidação eletroquímica do etanol por meio de modificações estruturais em ligas PtSn suportadas em carbono pela incorporação de Cu nestas ligas e sua posterior remoção por meio de um processo de lixiviação (*dealloying* químico ou eletroquímico). Com isto, esperamos melhorar a eficiência dos eletrocatalisadores do tipo PtSn/C empregados em ânodos de células do tipo DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores contendo nanopartículas PtSn e PtSnCu suportadas em carbono utilizando diferentes metodologias e, posteriormente, ativá-los por meio dos processos de *dealloying* químico e eletroquímico (remoção do Cu por tratamento ácido e eletroquímico, respectivamente) para a obtenção de eletrocatalisadores mais ativos para a oxidação eletroquímica do etanol, estudando a influência dos processos de *dealloying* na atividade eletrocatalítica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a combustível: considerações gerais

Células a combustível são, em princípio, baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energia elétrica e térmica que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente o hidrogênio. Entretanto, elas diferem das baterias convencionais por possuírem alimentação externa e contínua de um combustível [4,20].

A conversão de energia química em elétrica em uma célula a combustível se dá por meio de uma reação redox que ocorre entre um combustível e o oxigênio (proveniente do ar). Esta reação ocorre na superfície de dois eletrodos: o ânodo – onde ocorre a oxidação do combustível e o cátodo – onde ocorre a redução do oxigênio. Esse processo pode ser descrito por meio de duas semi-reações eletroquímicas e, se tomarmos como exemplo uma célula que utiliza hidrogênio como combustível, teremos as seguintes reações [2,4,6,20]:



A Equação 1 mostra que a oxidação do hidrogênio libera prótons e elétrons. Assim, os elétrons liberados podem gerar trabalho elétrico por meio de um circuito externo. Os prótons produzidos na reação anódica (Equação 1) são conduzidos através de um eletrólito apropriado até o cátodo, onde se combinam ao oxigênio e aos elétrons, formando água (Equação 2) [20]. A Equação 3 mostra que uma célula a combustível alimentada com hidrogênio tem como produto final apenas água, ou seja, sem emissão de poluentes.

As células a combustível atuam como estações de geração de energia distribuída e sua eficiência teórica máxima (η) pode ser obtida pelo quociente entre a energia livre da reação (ΔG_r) e a entalpia da reação (ΔH_r), conforme a Equação 4. Desta forma, se considerarmos a reação de formação da água a 25°C, uma célula a combustível alimentada com hidrogênio apresenta uma eficiência teórica máxima de aproximadamente 83 %. Comparativamente, a

eficiência dada pelo ciclo de Carnot a usinas termo elétricas avançadas chega a aproximadamente 50% e a automóveis a aproximadamente 15 % [4,20].

$$\eta_{\text{Máx (Teórico)}} = \Delta G_r / \Delta H_r \quad (4)$$

Durante os últimos 20 anos, as aplicações das células a combustível destinaram-se principalmente ao fornecimento de energia automotiva, estacionária e portátil [2,4-6]. Mas a história das células a combustível vai além de 20 anos atrás, na verdade, ela abrange quase dois séculos [5].

Há bastante controvérsia sobre quem descobriu o princípio das células a combustível. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi o químico alemão Christian Friedrich Schönbein quem em 1838 conduziu a primeira pesquisa científica sobre uma célula a combustível [5]. Contudo, coube a Sir William Robert Grove o reconhecimento por ser o precursor da célula a combustível [5,20].

Ele descobriu que quando dois eletrodos de platina são imersos em uma solução de ácido sulfúrico e colocados separadamente em dois recipientes selados, um contendo oxigênio e o outro hidrogênio, flui entre eles uma corrente elétrica constante. Ele denominou este sistema de “bateria de gás”, ou seja, a primeira célula a combustível [5].

Posteriormente, Friedrich Wilhelm Ostwald e Walter Nernst demonstram as vantagens da conversão eletroquímica (a frio) em relação às máquinas térmicas (Carnot) [20].

Finalmente, em 1896, William W. Jacques desenvolveu a primeira célula a combustível com aplicações práticas [5].

Atualmente, há um número extenso e diferenciado de aplicações para células a combustível. Elas podem ser encontradas em aeronaves, navios, trêns, ônibus, carros, motos, caminhões, empilhadeiras, máquinas de venda automática, sinais de trânsito, telefones celulares, laptops, dispositivos portáteis elétricos e, em maior escala, em hospitais, delegacias de polícia e em bancos, que se utilizam destes dispositivos, para geração de energia elétrica [5,20].

Fica evidente que para uma gama de aplicação tão extensa e variada devam existir também vários tipos de tecnologias de células a combustível, envolvendo materiais de constituição distintos e técnicas de construção diversas.

Em geral, as células a combustível são classificadas pelo tipo de eletrólito que utilizam e pela sua temperatura de operação. As células que operam entre a temperatura ambiente e 200 °C são classificadas como de baixa temperatura de operação, tendo como principais representantes, as Células Alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cells*), as Células de Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*) e as Células de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Já àquelas que operam a temperaturas superiores a 200 °C são classificadas como células de alta temperatura de operação e as principais representantes dessa classe são as Células de Carbonato Fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*) e as Células de Óxidos Sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cells*) [4,6,21,22]. A Figura 1 mostra o esquema de funcionamento das principais células a combustível, o eletrólito específico utilizado por cada tipo de célula e os respectivos íons transportados [20].

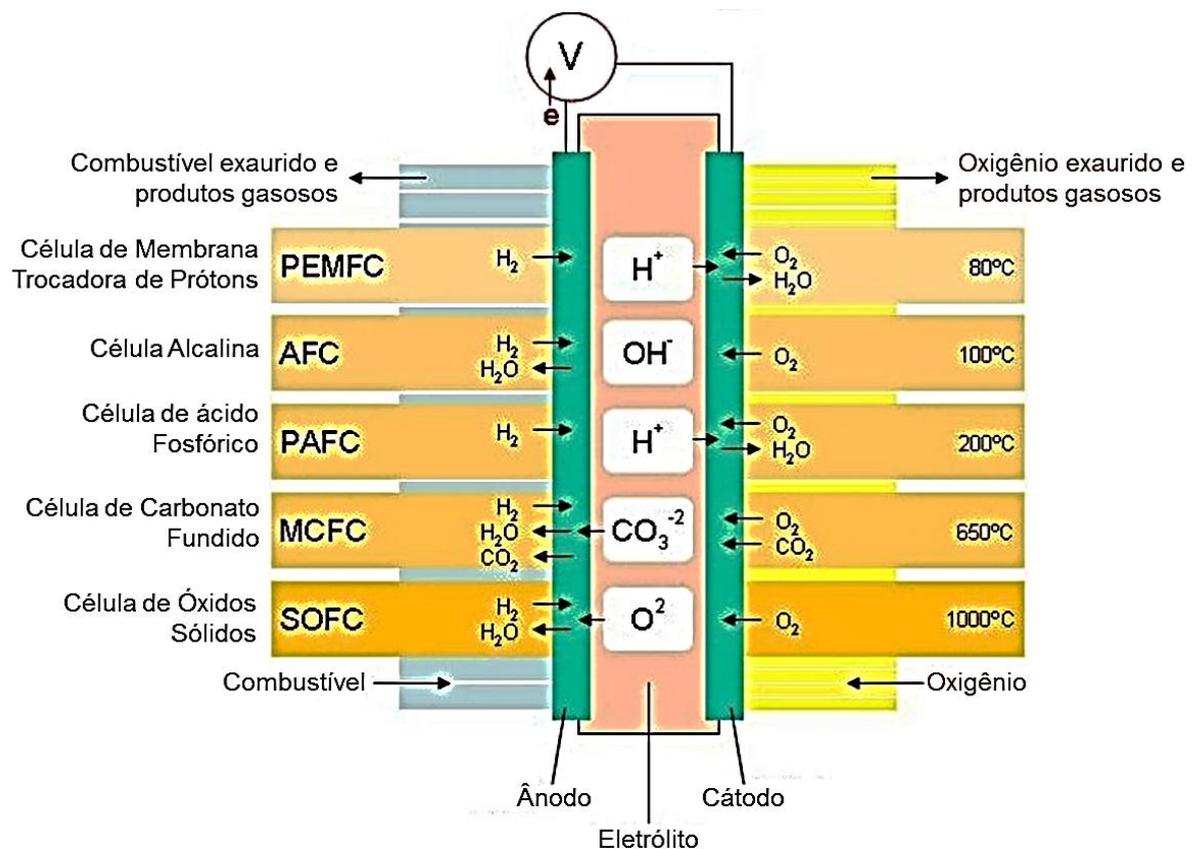


Figura 1. Principais células a combustível: célula de membrana trocadora de prótons (PEMFC); célula alcalina (AFC); célula de ácido fosfórico (PAFC); célula de carbonato fundido (MCFC) e célula de óxidos sólidos (SOFC) [20].

Características como a alta confiabilidade, alta eficiência, baixa emissão de ruídos e baixa ou nenhuma emissão de poluentes são vantagens das células a combustível quando comparadas a outras fontes de energia [6,20]. Entretanto, o atual estágio de desenvolvimento desta tecnologia faz com que esses dispositivos apresentem certas desvantagens como o alto custo de produção e comercialização e problemas de materiais devido às condições de operação [4,6,20].

3.2 Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

As células a combustível do tipo PEMFC (Figura 2) pertencem à classe de células de baixa temperatura de operação (65 °C – 90 °C). Elas utilizam como eletrólito uma membrana polimérica condutora de prótons, o Nafion®, ou outra membrana semelhante [4,6,20].

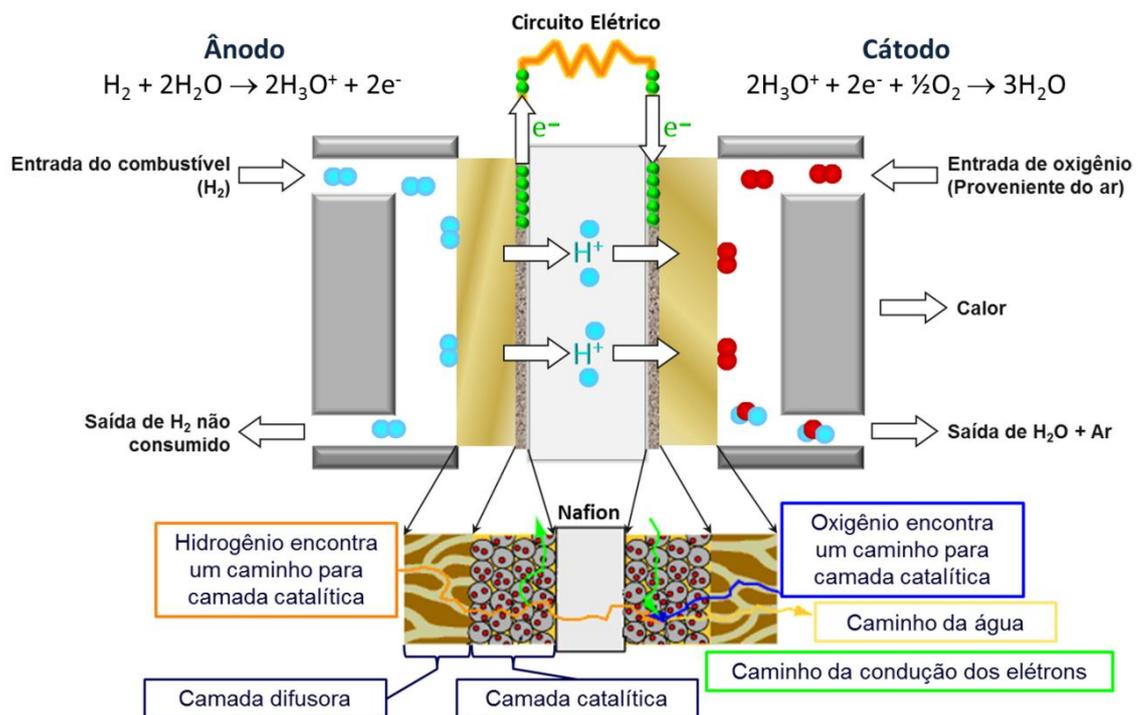


Figura 2. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) [20].

As PEMFCs foram desenvolvidas nos anos de 1960 e 1970, originalmente para operarem utilizando hidrogênio como combustível, portanto, as reações eletroquímicas envolvidas no cátodo e no ânodo, bem como a reação global do sistema, podem ser descritas de acordo com as equações 1, 2 e 3 [20].

São consideradas as mais promissoras como alternativa aos motores a combustão, por apresentarem as maiores densidades de potência, serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência e sem emissão de poluentes [4,6,20]. A PEMFC é também o tipo mais flexível quanto a aplicações, prestando-se para o uso portátil, estacionário e automotivo [20].

Por operar a baixas temperaturas, este tipo de célula necessita de catalisadores a base de platina presentes em ambos os eletrodos, ânodo e cátodo, para realização das reações de oxidação e redução, tratando-se assim, de um sistema de catálise heterogênea (Figura 2) [2,4,20]. O efeito catalítico promove a ruptura da ligação H–H por adsorção química no ânodo e o enfraquecimento da ligação O–O no cátodo [20]. Em geral, os eletrocatalisadores que compõem os eletrodos de uma PEMFC são constituídos por nanopartículas de Pt ou ligas de Pt suportadas em partículas de carbono (negro de fumo) [23]. Estes eletrocatalisadores são constituídos por uma fase ativa (catalisador) dispersa sobre uma fase portadora (suporte) [24]. As funções do suporte são dispersar as nanopartículas impedindo que elas sintetizem e aumentar a superfície ativa do eletrocatalisador [24-26]. A escolha do carbono como suporte para eletrocatalisadores de células PEMFC deve-se ao fato de que ele além de possuir as características intrínsecas de bom um material de suporte, possui características necessárias à aplicação em células, como boa condutividade eletrônica, resistência à corrosão e propriedades superficiais adequadas [27].

Existem várias metodologias utilizadas para a obtenção de eletrocatalisadores metálicos suportados:

- Método da impregnação: é o método mais comum de preparação de catalisadores metálicos suportados. Consiste na impregnação dos sais de metais no suporte e posterior redução dos íons metálicos. A redução pode ser química ou eletroquímica. Os redutores químicos mais comuns são a hidrazina, o boroidreto e o hidrogênio, sendo que para este último, é necessário o uso de altas temperaturas. A principal vantagem deste método é a simplicidade do processo de preparo dos eletrocatalisadores. Contudo, esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho e dispersão das partículas metálicas formadas, exceto quando o suporte apresenta poros de tamanho regular. [16,28,29];

- Método de Bönemann ou método coloidal: consiste, numa versão modificada, na preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais de metais anidros. Os sais de metais são dissolvidos em tetraidrofurano (THF) anidro junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ($\text{N}(\text{oct})_4\text{Br}$). A redução dos íons metálicos é obtida pela adição de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ($\text{N}(\text{oct})_4\text{HB}(\text{et})_3$), um forte agente redutor. O resultado é a formação de um colóide pela adsorção do íon $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ na superfície do metal/liga dos metais, o que garante a dimensão nanométrica das partículas. Esta metodologia pode ser aplicada para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais), em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado [16];
- Método da redução por álcool: originalmente nesta metodologia, uma solução alcoólica contendo sais precursores dos metais é aquecida sob refluxo na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas. Este método tem como vantagens a reprodutibilidade, simplicidade de procedimento, obtenção de nanopartículas pequenas e bem distribuídas, controle do tamanho das nanopartículas por alterações nas condições de preparação (escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos), alta atividade catalítica e dispersões bastante estáveis [16]. Muitas vezes esta metodologia é denominada “método do políol”. Isto porque, os álcoois mais comuns utilizados como agentes redutores são polióis (álcoois contendo múltiplos grupos hidroxila) como, por exemplo, o etilenoglicol [30-36]. O aquecimento da mistura reacional no método do políol pode ser por meio de micro-ondas [37-39]. A utilização de um políol elimina a necessidade de um agente estabilizante [30];
- Método do ácido fórmico: consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química. Nesta metodologia, o suporte (pó de carbono de alta área superficial) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80 °C. Uma solução contendo os sais dos metais é adicionada em etapas. Eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido

fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. As principais vantagens deste método são alta atividade catalítica e redução da quantidade dos metais nobres [16];

- Método da deposição espontânea: este método foi inicialmente desenvolvido para preparação do eletrocatalisador Pt:Ru pela deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo. Nanopartículas de rutênio suportadas em carbono foram tratadas em atmosfera de hidrogênio a 300 °C e posteriormente esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons $[PtCl_6]^{2-}$. A deposição espontânea é controlada pela concentração e o volume da solução de imersão, havendo a formação de depósitos de platina desde frações de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo. A aplicação deste método reduz consideravelmente a quantidade de platina empregada [16].

Apesar dos avanços relacionados à confecção de novos eletrocatalisadores para PEMFCs, problemas relacionados ao catalisador de Pt como alto custo e envenenamento por monóxido de carbono (CO) são obstáculos à viabilização comercial destes dispositivos. A Pt é sensível ao CO e a adsorção deste composto sobre sua superfície é fortemente dependente da temperatura. A 100 °C, 10 ppm de CO já seriam prejudiciais em uma célula de baixa temperatura de operação [2,4,20].

Outro problema está relacionado com a utilização do hidrogênio como combustível. Atualmente, a produção de hidrogênio é quase que exclusivamente proveniente de combustíveis fósseis, obtido por meio de reforma a vapor do metano ou oxidação parcial de hidrocarbonetos [40]. O hidrogênio produzido por estes métodos é bastante impuro, contendo vapor d'água, CO₂ e CO [40,41], o qual, prejudica o desempenho da célula e torna necessária uma purificação prévia do combustível [2,4,20]. Além destes inconvenientes operacionais, o uso do hidrogênio como combustível apresenta obstáculos relacionados ao seu armazenamento. Trata-se de um problema tão grave que alguns trabalhos [42,43] o classificam como a maior barreira a ser vencida para o desenvolvimento de automóveis movidos a células a combustível. O hidrogênio, em condições normais, ocupa um espaço muito grande: 11 m³.Kg⁻¹ nas condições normais de

temperatura e pressão [43]. Contudo, ele pode ser armazenado como um gás comprimido em cilindros sob alta pressão, na forma líquida em tanques criogênicos adequados e no estado sólido como hidretos metálicos [43]. Entretanto, as alternativas citadas apresentam problemas como a indisponibilidade comercial de cilindros com estrutura e capacidade adequada de armazenamento [44]; grande quantidade de energia necessária para liquefazer o hidrogênio, somada a inevitável perda de combustível por gaseificação em tanques criogênicos [44]; e baixa capacidade de armazenamento (ou retenção) de hidrogênio dos materiais sólidos [43].

Em alternativa à utilização do hidrogênio como combustível, que enfrenta os inconvenientes citados, tem-se estudado a aplicação de combustíveis líquidos em células do tipo PEMFC [7,8,15,17]. Estes dispositivos são denominados células a combustível de oxidação direta (DOFC – *Direct Oxidation Fuel Cells*) [45], pois oxidam diretamente um combustível líquido no ânodo da célula. As DOFCs compartilham basicamente dos mesmos componentes de uma PEMFC, desta forma, elas podem ser utilizadas naquelas aplicações citadas anteriormente, dispensando qualquer modificação química ou purificação prévia do combustível, além de minimizar a problemática relacionada ao armazenamento e transporte [10,46,47]. Muitos combustíveis como metanol [15,18,20,39,48], etanol [10,40-53], ácido fórmico [48-57], etilenoglicol [20,58,59], hidrazina [60-65], entre outros, têm sido estudados para aplicação em DOFCs.

Nos últimos 10 anos, houve um crescente interesse no desenvolvimento de uma classe de DOFCs, as células a combustível de álcool direto (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*), visando principalmente aplicações veiculares [48]. Neste contexto, as células a combustível que oxidam metanol diretamente (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*) foram as mais estudadas e são as que apresentam os melhores resultados [12], obtendo maior eficiência com a utilização de eletrocatalisadores do tipo PtRu/C [11]. Entretanto, a utilização do metanol como combustível em células do tipo PEMFC apresenta algumas desvantagens: trata-se de um produto tóxico (principalmente neurotóxico); perda de eficiência do combustível e diminuição da voltagem da célula por problemas de *crossover* (permeação do combustível através da membrana polimérica no sentido do ânodo para o cátodo); cinética de oxidação lenta no ânodo; mais de 90 % do metanol obtido hoje vem de fontes fósseis, ou seja, poluente e não

renovável; possíveis problemas ambientais devido a sua grande miscibilidade em água [6,17,20,39,48].

3.3 Células a combustível de etanol direto (DEFC)

As células a combustível de etanol direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*) aparecem como uma alternativa atrativa à utilização das DMFCs, em virtude das vantagens que a utilização do etanol oferece em relação ao metanol [66,67], cuja utilização enfrenta uma série de obstáculos, como citado anteriormente.

O etanol é renovável, podendo ser produzido em grandes quantidades pela fermentação de fontes energéticas renováveis como cana-açúcar, trigo, milho, ou mesmo palha, podendo assim, ser produzido em diferentes países [6,12,68-70]; apresenta baixa toxicidade [12,68]; baixa taxa de crossover através da membrana polimérica, Nafion® [50,71]; o processo de utilização do etanol como combustível em DEFCs pode estabelecer um ciclo fechado de transformação de carbono, no qual as plantas em crescimento utilizadas para a produção do etanol absorvem do ar o dióxido de carbono emitido pelas DEFCs, liberando oxigênio e, assim, tornando desprezível o aumento líquido de CO₂ na atmosfera [66]; possui alta densidade energética (8 kWh.kg⁻¹ versus 6.1 kWh kg⁻¹ para o metanol) [69,72,73] e eletrônica, sua oxidação completa a CO₂ gera 12 elétrons por molécula oxidada e um potencial padrão de 1,145 V [7,13,48].

As células a combustível de etanol direto (DEFC) oxidam etanol no ânodo (Equação 5) e reduzem oxigênio no cátodo (Equação 6). Uma DEFC que oxida completamente o etanol tem como produtos finais água e dióxido de carbono (CO₂), conforme a Equação 7. Nestas DEFCs o etanol sofre sucessivas dehidrogenações no ânodo, produzindo CO₂, 12 elétrons e 12 prótons. Assim como nas PEMFCs, os elétrons são conduzidos por um circuito externo gerando trabalho elétrico e os prótons migram do ânodo para o cátodo através da membrana polimérica (Figura 3). No cátodo, os elétrons e os prótons se combinam com o oxigênio produzindo água [13,20,48,74].



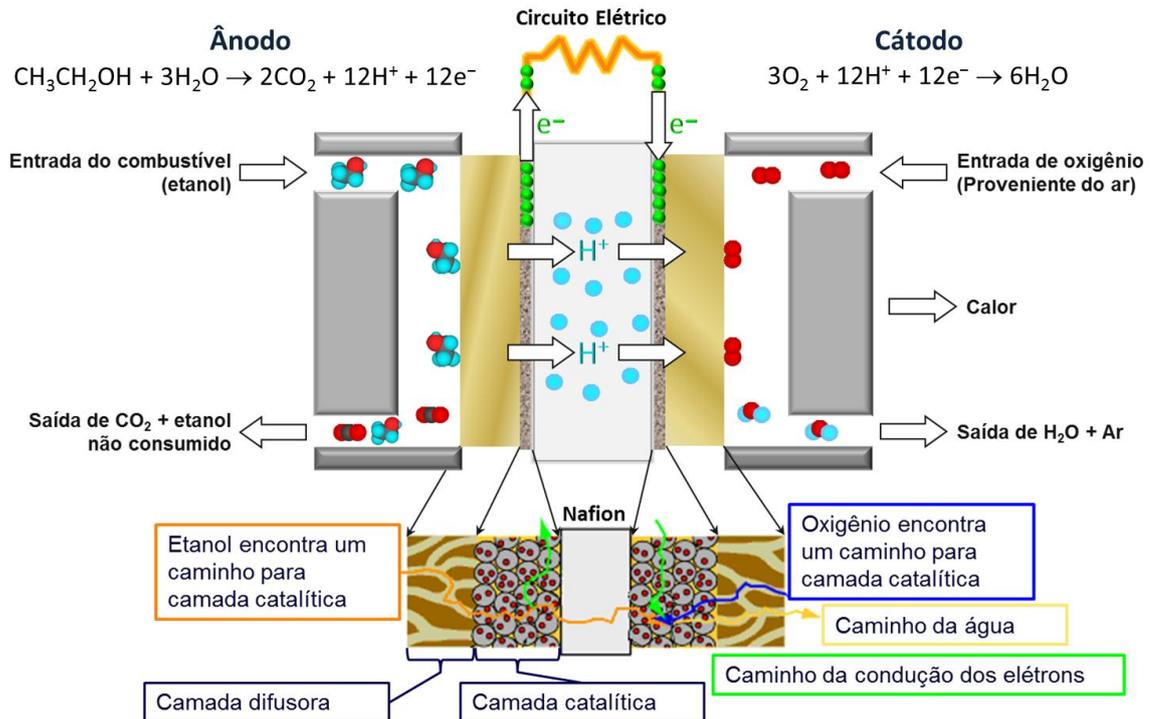


Figura 3. Célula a combustível ideal de etanol direto (DEFC) – adaptado de Linardi [20] e Lamy et al. [48].

Mesmo com tantos atrativos à utilização do etanol em células de baixa temperatura, problemas relacionados à sua oxidação eletroquímica sobre a superfície catalítica em ânodos de DEFCs estão entre os principais obstáculos ao desenvolvimento desta tecnologia como, por exemplo, a dificuldade em oxidar completamente o etanol a CO_2 e, conseqüentemente, obter seu rendimento eletrônico máximo de 12 elétrons por molécula oxidada; cinética de ânodo lenta; envenenamento do catalisador provocado por intermediários provenientes da reação incompleta do etanol (como o CO) [13,47].

Desta forma, fica evidente a necessidade do desenvolvimento de catalisadores anódicos mais ativos e seletivos para a oxidação eletroquímica do etanol como fator fundamental a viabilidade operacional desta tecnologia. Neste contexto, grande parte das investigações recentes no domínio das DEFCs envolve a pesquisa e o desenvolvimento de novos catalisadores anódicos e muito progresso tem sido alcançado neste segmento [13,69,75,76].

3.4 O mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol (OEE)

Um dos principais desafios da pesquisa de células a combustível de etanol direto é compreender, em nível atômico, a reação de oxidação eletroquímica do etanol. A compreensão do mecanismo desta reação permite projetar catalisadores mais ativos, confiáveis e duráveis para a catálise desta reação [77].

Por mais de 20 anos, muitos estudos [78-91] têm se dedicado à investigação do processo de adsorção e oxidação eletroquímica do etanol sobre platina, a qual, do ponto de vista prático, a literatura [69,73,76] aponta como o melhor catalisador para oxidação eletroquímica do etanol, em particular, em meio ácido, onde a platina é o único metal nobre ativo e estável [76]. Contudo, elucidar exatamente o mecanismo de reação de oxidação eletroquímica do etanol é tarefa árdua. Isto porque, a oxidação eletroquímica do etanol é uma reação muito complexa, envolvendo muitas etapas paralelas que competem entre si, além de muitos intermediários possíveis [87,88], como mostra a Figura 4.

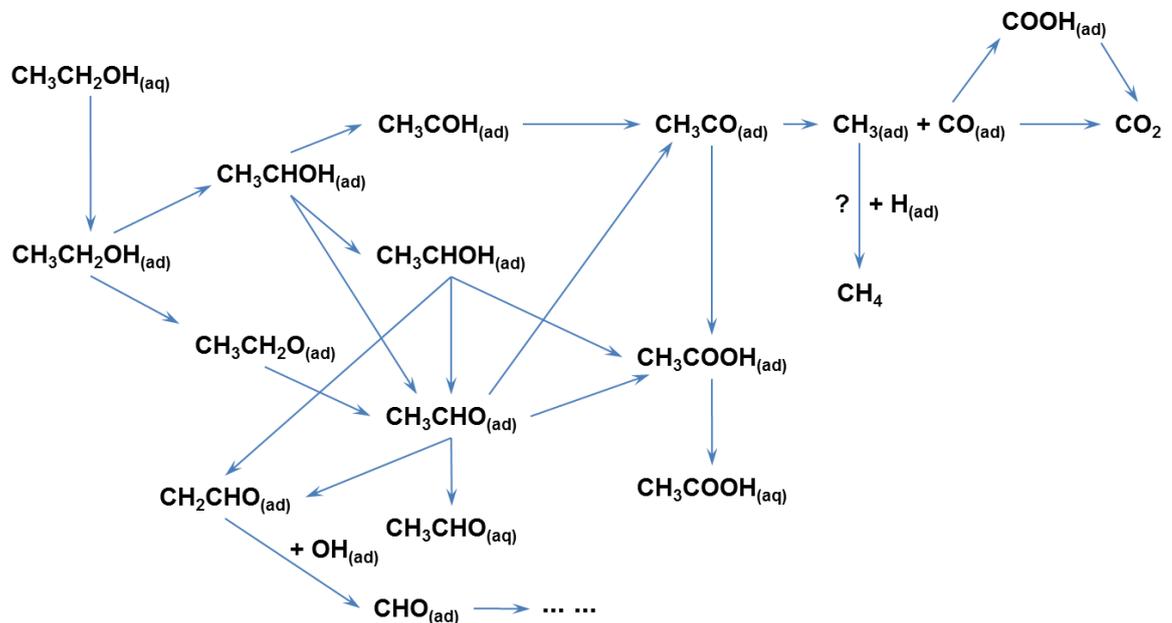
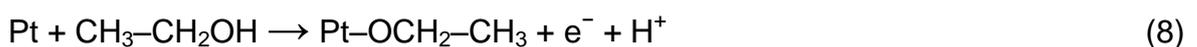
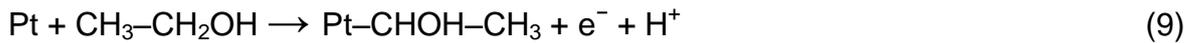


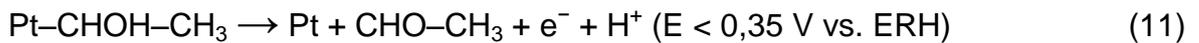
Figura 4. Modelo multi-etapas para a oxidação eletroquímica do etanol [88].

Iwasita e colaboradores [85] mostraram que as etapas iniciais que envolvem a adsorção e a oxidação do etanol sobre a platina podem ocorrer de duas maneiras:

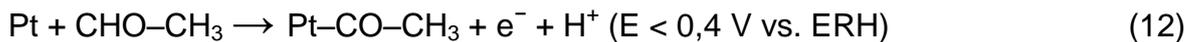




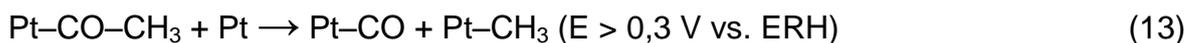
Hitmi et al. [86] mostraram que acetaldeído é formado a potenciais inferiores a 0,6 V vs. ERH, mas estudos [87] recentes mostram potenciais inferiores a 0,35 V vs. ERH para formação de acetaldeído sobre Pt (Equações 10 e 11):



O acetaldeído recém-formado pode adsorver sobre a Pt em potenciais inferiores a 0,4 V vs. ERH (Equação 12) [78,87]:



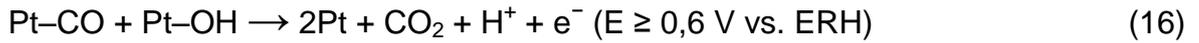
Vigier et al. [87] mostraram que pode haver espécies de CO adsorvidas sobre Pt a partir de 0,3 V vs ERH. Além disso, foram encontrados alguns vestígios de CH₄ em potenciais inferiores a 0,4 V vs. ERH [78,85]:



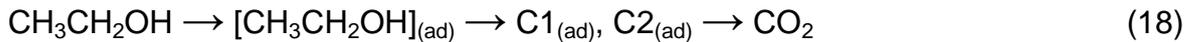
Em potenciais superiores a 0,6 V vs. ERH, a adsorção dissociativa da água ocorre sobre a platina fornecendo espécies -OH adsorvidas [87]:



As espécies OH fornecidas pelo processo de adsorção dissociativa da água são capazes de oxidar os resíduos provenientes da adsorção do etanol. Desta forma, as espécies de CO (Equação 13), previamente adsorvidas sobre a platina, podem então ser oxidadas a CO₂ (Equação 16). Nestas circunstâncias, acetaldeído também pode ser oxidado a CH₃COOH (Equação 17) [87].



De acordo então com a literatura [78,79,85,86,89], o mecanismo de oxidação global do etanol sobre a Pt em solução ácida pode ser resumido no seguinte esquema de reações paralelas:



Conforme a Equação 18, o etanol é oxidado completamente a CO_2 passando por dois intermediários adsorvidos $\text{C1}_{(\text{ad})}$ e $\text{C2}_{(\text{ad})}$, que representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Não existe consenso quanto à natureza das espécies adsorvidas. Para alguns autores [79,85], a ligação carbono-carbono é preservada e uma quantidade maior de intermediários do tipo C2 são formados. Já Gootzen e colaboradores [89] afirmam que os intermediários principais contêm apenas um átomo de carbono e são do tipo C1. A Equação 19 mostra a oxidação parcial do etanol com formação de acetaldeído e ácido acético. Neste caso, existe a controvérsia sobre se o ácido acético é formado em uma etapa ou através do aldeído. A completa oxidação do etanol a CO_2 (Equação 18) é difícil de ser obtida devido à dificuldade na quebra da ligação C-C [13,47]. Assim, rendimentos elevados de produtos da oxidação parcial (CH_3CHO e CH_3COOH) são formados em catalisadores de Pt [90,91], levando a uma diminuição considerável da capacidade do combustível em gerar eletricidade e diminuindo a eficiência global do sistema [13].

Em geral, os catalisadores anódicos utilizados em células a combustível de baixa temperatura são constituídos por platina suportada em carbono (Pt/C) [20,92]. No entanto, a Pt pura não é um catalisador de ânodo eficiente para as células a combustível de etanol direto, pois sua superfície é rapidamente bloqueada (envenenada) por espécies fortemente adsorvidas, provenientes do processo de adsorção dissociativa do etanol como, por exemplo, o CO, o qual pode ser removido somente a altos potenciais (0,5 V – 0,6 V)

[87,92]. O envenenamento da platina pode ser evitado por meio de eletrocatalisadores multifuncionais [92], obtidos pela inclusão de um ou mais metais junto à platina [20,87]. Estes metais, denominados co-catalisadores [93], podem atuar de duas maneiras para impedir o envenenamento da Pt: i) através do mecanismo bifuncional, no qual o co-catalisador fornece a baixos potenciais espécies oxigenadas (como por exemplo -OH) necessárias à oxidação completa das espécies adsorvidas sobre a Pt [87,94,95] e ii) por meio do efeito ligante, em que a presença do co-catalisador promove mudanças na estrutura eletrônica da platina, permitindo o enfraquecimento da ligação Pt-CO [87,95-97].

Atualmente, os esforços para mitigar o envenenamento da Pt têm se concentrado na adição de co-catalisadores para formação de ligas de platina bi e tri-metálicas contendo elementos como Ru, Sn, Mo, W, Ni, Os, Pd, Co, Rh e Au [10,69,98-105]. Os materiais mais estudados são os catalisadores binários PtRu e PtSn e seus correlatos ternários PtRuM e PtSnM [92], sendo que os eletrocatalisadores PtSn têm demonstrado maior eficiência para oxidação eletroquímica do etanol em ânodos de DEFCs [15,69,70,106]. Em termos de potência máxima, a utilização destes materiais como catalisadores de ânodo de DEFCs, leva a valores três vezes maiores que o observado com a utilização de Pt pura [17].

3.5 Eletrocatalisadores PtSn/C

Ligas de platina e estanho formam cinco estruturas de fase Pt_3Sn , PtSn, Pt_2Sn_3 , PtSn_2 e PtSn_4 [107,108]. Em geral, as ligas que compõem os catalisadores PtSn, utilizados em células a combustível, possuem fase Pt_3Sn de estrutura cúbica de face centrada (CFC) e, em alguns casos, fase PtSn de estrutura hexagonal compacta (HC) [92,109]. Difractogramas de raios-X de catalisadores PtSn (CFC) apresentam deslocamento de picos para ângulos menores que a Pt pura e para ângulos maiores que a fase Pt_3Sn [92,109]. Segundo Kuznetsov et al. [110], isto ocorre porque platina e estanho formam quase todos os tipos de ligas possíveis, assim, a mudança nas deflexões de DRX da platina devem-se a formação de uma solução sólida entre Pt e Sn. Por outro lado, Radmilovic et al. [111] e Antolini e Gonzalez [112], atribuem a mudança nas deflexões de DRX a uma mistura de fases Pt_3Sn , Pt_9Sn e [111] ou Pt [112].

Geralmente, os catalisadores PtSn apresentam três tipos de constituição [109]:

- i) Pt e Sn totalmente ligados – o catalisador é totalmente constituído por uma liga de fase Pt_3Sn de estrutura CFC;
- ii) Pt e Sn sem nenhuma formação de liga – os átomos de Sn encontram-se adsorvidos sobre a platina na forma de óxidos ($Pt-SnO_x$);
- iii) Pt e Sn com formação parcial de liga – constituído por espécies de óxido de estanho (SnO_x) e uma liga de fase $Pt_{(1-x)}Sn_{(x)}$ de estrutura CFC com parâmetro de rede inferior a 0,4 nm.

O tipo mais comum de óxido de estanho relatado em catalisadores PtSn é o dióxido de estanho (SnO_2) [109]. O grau de liga e o teor de SnO_2 dependem fundamentalmente da metodologia empregada no preparo desses materiais. Eletrocatalisadores PtSn/C sintetizados pelo método de Bonnemann apresentam pouca ou nenhuma formação de liga [17,113]. Já eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelos métodos da redução por borohidreto [114], redução por álcool [13,115] e ácido fórmico [116] apresentaram formação parcial de liga PtSn (com parâmetro de rede maior que para Pt/C, indicando a expansão do retículo cristalino pela inclusão do Sn) e SnO_2 . O tratamento térmico (200 °C a 500 °C) de eletrocatalisadores PtSn/C constituídos parcialmente por liga PtSn, resulta em eletrocatalisadores PtSn/C constituídos integralmente por liga PtSn composta predominantemente por uma fase Pt_3Sn de estrutura CFC e, em menor quantidade, por fase PtSn de estrutura HC [117]. Uma constituição com fase PtSn (HC) predominante, pode ser obtida pelo aumento da temperatura durante o tratamento térmico [118].

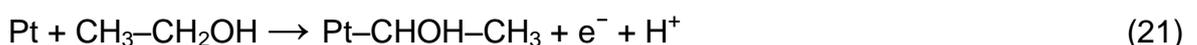
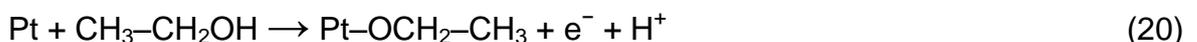
Resultados controversos sobre o efeito do grau de liga na oxidação eletroquímica do etanol foram relatados. Jiang e colaboradores [119] mostraram que a atividade catalítica para oxidação eletroquímica do etanol é melhor sobre um catalisador $Pt-SnO_x$ do que sobre um catalisador com formação parcial de liga PtSn. Eles concluíram que no catalisador $Pt-SnO_x$ o parâmetro de rede da Pt permanece inalterado, favorecendo a adsorção do etanol e que espécies de óxido de estanho presentes nas vizinhanças das nanopartículas de Pt poderiam fornecer espécies oxigenadas para remoção dos resíduos provenientes da oxidação do etanol que permaneciam adsorvidos sobre a Pt. Por outro lado, Colmenares et al. [120] mostraram que eletrocatalisadores PtSn/C com baixo grau

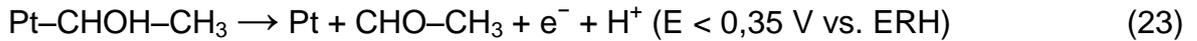
de liga apresentam menor atividade que eletrocatalisadores comerciais (formados por liga PtSn com fase Pt₃Sn/C e estrutura CFC). Colmati et al. [121] estudaram a atividade catalítica para OEE de eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método do ácido fórmico. Eles deduziram que a atividade catalítica de catalisadores PtSn parece depender tanto da quantidade de estanho na forma de liga como na forma de óxido. A baixas temperaturas e/ou a baixas densidades de corrente a oxidação do etanol aumenta com a presença de óxidos de estanho. Por outro lado, a altas temperaturas e altas densidades de corrente a oxidação do etanol aumenta com o aumento do parâmetro de rede.

Também foram relatados resultados controversos sobre a influência da do teor de estanho na atividade catalítica de eletrocatalisadores PtSn/C para a OEE. Lamy et al. [17] e Zhou et al. [69] prepararam eletrocatalisadores PtSn/C com diferentes razões atômicas Pt:Sn pelo método de Bönemann e pelo método do polioliol, respectivamente. Em ambos os casos, os eletrocatalisadores PtSn/C obtidos apresentaram baixo grau de liga. Lamy et al. [17] deduziram que a razão atômica ideal de Sn fica em torno de 10 % a 20 % e Zhou et al. [69], em torno de 33 % a 40 %. Resultados similares aos obtidos por Zhou et al. [69] foram encontrados por Spinacé et al. [10] com eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool. Estas observações indicam que a atividade catalítica de eletrocatalisadores PtSn/C depende, em grande parte, da metodologia utilizada no preparo destes materiais [68].

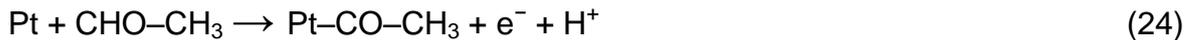
Contudo, independentemente da metodologia de preparo, catalisadores PtSn apresentam maior atividade catalítica para OEE do que a Pt pura [92]. O aumento da atividade catalítica observada em sistemas PtSn pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional (devido principalmente ao estanho não ligado a Pt) e ao efeito ligante (atribuído ao estanho presente na liga PtSn) [87,92,109].

A oxidação eletroquímica do etanol sobre um catalisador PtSn ocorre inicialmente pela adsorção do etanol exclusivamente sobre sítios da Pt para formar acetaldeído [87,123], via átomo de oxigênio ou via átomo de carbono [85], conforme as Equações 20-23 [123].





O acetaldeído recém-formado pode adsorver em sítios da platina, como mostra a Equação 24 [78,87]:



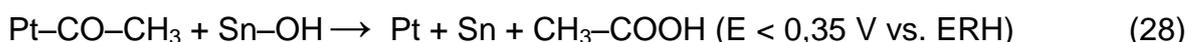
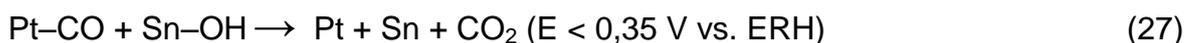
Vigier et al. [87] mostraram que a adsorção dissociativa do etanol sobre um catalisador PtSn para formar espécies de CO adsorvidas ocorre entre potenciais de 0,1 V e 0,3 V vs ERH:



O Sn é capaz de ativar a água em potenciais inferiores à platina, assim algumas espécies -OH adsorvidas podem ser formadas a baixos potenciais em sítios de Sn [87,92,109,123] de acordo com a reação [123]:



Por meio do mecanismo bifuncional, as espécies intermediárias Pt-CO-CH₃ e Pt-CO podem ser oxidadas em potenciais próximos a 0,3 V vs. ERH pela interação com espécies -OH adsorvidas para produzir CO₂ (Equação 27) e ácido acético (Equação 28) [87,123]:



Pode-se observar que as etapas iniciais do processo de OEE sobre Pt (Equações 8-11), que envolve a produção de acetaldeído, são similares às etapas iniciais do processo de OEE sobre eletrocatalisadores PtSn (Equações 20-23).

Em ambos os casos, a formação de acetaldeído ocorre em baixos potenciais ($E < 0,35 \text{ V vs. ERH}$) [87,123].

Já a formação de ácido acético (Equações 28) sobre catalisadores PtSn ocorre em potenciais inferiores a $0,35 \text{ V vs. RHE}$, enquanto que em um catalisador de Pt, o ácido acético é detectado apenas em potenciais superiores a $0,45 \text{ V vs. ERH}$ (Equação 17). Desta forma, para potenciais inferiores a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ o catalisador PtSn exibe maior seletividade para a produção de ácido acético do que a Pt, a qual torna-se mais seletiva à produção de ácido acético somente em potenciais superiores a $0,55 \text{ V vs. ERH}$. Nesta faixa de potencial, a Pt é capaz de ativar a água e isso leva a uma oxidação mais completa das espécies adsorvidas, sem a quebra a ligação C–C [87,123].

As Equações 13 e 25 mostram que a adsorção de espécies de CO sobre catalisadores PtSn ocorrem em potenciais menores do que sobre a Pt, indicando que catalisadores PtSn são mais ativos para adsorção dissociativa do etanol. Este fator poderia ser atribuído a alterações na estrutura eletrônica da platina pela adição do estanho (efeito ligante). Interações eletrônicas em catalisadores PtSn podem estar envolvidas não só na adsorção do etanol, mas também na produção de CO_2 . As Equações 16 e 27 mostram, respectivamente, a formação de CO_2 sobre catalisadores Pt e PtSn, onde, atribuído ao mecanismo bifuncional, potenciais mais baixos ($E < 0,35 \text{ V vs. ERH}$) para a formação de CO_2 são observados sobre catalisadores PtSn. No entanto, mudanças na estrutura eletrônica da platina em ligas PtSn poderiam levar ao enfraquecimento da ligação Pt–CO, aumentando a difusão de CO da Pt para o Sn e permitindo também a formação de CO_2 em potenciais mais baixos que em Pt pura [87,123].

Mesmo oxidando dissociativamente o etanol em potenciais menores que a Pt [87], a produção de CO_2 sobre catalisadores PtSn ainda não é satisfatória. Os produtos principais da OEE sobre catalisadores PtSn são ácido acético e acetaldeído [87,123,124]. A adição de estanho à platina altera a distribuição dos produtos formados pela diminuição da produção de CO_2 e acetaldeído e pelo aumento da produção de ácido acético [123]. Desta forma, o melhor desempenho de DEFCs com catalisadores de ânodo PtSn não pode ser atribuída a uma maior densidade de corrente proveniente da oxidação completa do etanol e sim, a oxidação do etanol a ácido acético em baixos potenciais com uma cinética relativamente rápida [87,123]. A oxidação completa do etanol para o

aproveitamento da sua capacidade energética máxima sobre sistemas PtSn, ainda é um desafio.

3.6 O processo de *dealloying*

Materiais metálicos porosos são considerados um dos materiais funcionais mais promissores, tendo papel crucial em vários campos, tais como energia, meio ambiente, metalurgia, química, indústrias médicas, dentre outros [125-128]. Estes materiais não só herdam as características intrínsecas (por exemplo, condutividade elétrica e térmica, plasticidade e soldabilidade) de suas matérias-primas, mas também exibem novas vantagens: grande área superficial; permeabilidade, tamanho e distribuição dos poros controláveis; composição versátil; capilaridade e outras mais [125-127]. Com base nestas propriedades, eles têm sido amplamente utilizados para a filtração e separação, distribuição de fluxo, permuta de calor, catalisadores, sensores, células a combustível, etc [125-130].

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (com poros menores do que 2 nm), mesoporosos (com poros de 2 nm a 50 nm) e macroporosos (com poros maiores que 50 nm). Quando a dimensão do poro encontra-se em um intervalo de grandeza nanométrica (nm), tais materiais podem ser denominados “nanoporosos” [128].

Um dos procedimentos utilizados na preparação de materiais metálicos nanoporosos é o *dealloying* [130-132]. Trata-se de um processo comum de corrosão, no qual o componente mais eletroquimicamente ativo (metal menos nobre) de uma liga é removido por dissolução seletiva [132-135]. Este processo resulta na formação de uma estrutura *Skeletal-type*, ou seja, uma estrutura nanoporosa (Figura 5) composta quase inteiramente em sua superfície, pelo constituinte mais nobre da liga [132,133,136].

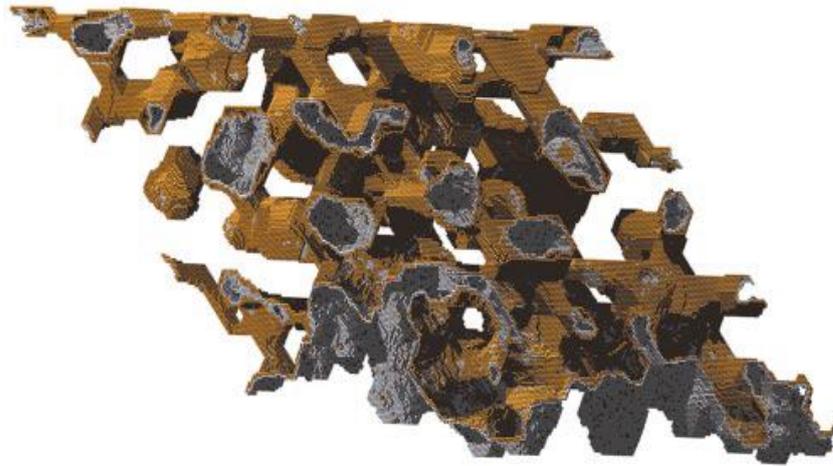


Figura 5. Modelo computacional de uma estrutura nanoporosa composta basicamente de átomos de Au (*Au-skeleton*) proveniente de um processo de *dealloying* [133].

Um modelo para o mecanismo de *dealloying* foi derivado por Erlebacher et al. [137,138] de trabalhos a partir de simulações de Monte Carlo em sistema AgAu. De acordo com esse modelo, o processo de *dealloying* inicia-se com a dissolução de um átomo de prata a partir da superfície plana da liga. Isso deixa um espaço livre na rede e, assim, os átomos de prata vizinhos se tornam mais susceptíveis à dissolução. Sucessivas dissoluções de átomos de prata ocorrem até que se forme uma superfície tomada por cavidades e constituída exclusivamente de átomos de ouro. Flutuações na posição dos átomos de ouro, de acordo com a difusidade da superfície, levam a formação de agrupamentos pela minimização da energia superficial. Dessa forma, outros átomos de prata vão ficando expostos ao eletrólito e, posteriormente, são dissolvidos [137,138].

Metais nobres apresentam diferenças em suas flutuações, por exemplo, o ouro apresenta maior mobilidade que a platina e, portanto, maior flutuação. Quanto maior a mobilidade do metal nobre, maior a tendência à aglomeração e a formação de uma estrutura de filamentos que se conectam com maior largura. Quanto mais largos estes filamentos, maior a tendência no aumento do tamanho do poro. Desta forma, a porosidade das estruturas resultantes do processo de *dealloying* pode ser caracterizada pelo tamanho dos poros (diâmetro) ou dos filamentos (largura), já que ambas as medidas apresentam a mesma taxa de evolução. Assim, apenas uma é listada como escala de comprimento característico ou de tamanho característico [132].

Como consequência do modelo discutido por Erlebacher e colaboradores para o processo de *dealloying*, a escala de comprimento resulta de um equilíbrio entre a taxa de dissolução (k_{diss}) do componente menos nobre e a difusão superficial (k_{DS}). Em suas simulações, eles sugerem a seguinte relação [137,138]:

$$\lambda \propto (k_{\text{diss}} / k_{\text{DS}})^{1/6} \quad (29)$$

Além da escala de comprimento característica existem dois limites característicos para o processo de *dealloying* de uma determinada liga: o limite de separação e o potencial crítico [132]. O limite de separação representa a fração mínima do componente menos nobre da liga para permitir que haja flutuação do metal mais nobre [132]. Uma liga que apresenta um valor inferior ao seu limite de separação sofre dissolução do metal menos nobre nas camadas mais externas sem reorganização do metal mais nobre. Isto também é conhecido como passivação [132]. O potencial crítico representa o potencial elétrico limite que tem de ser superado de modo a permitir a dissolução do componente menos nobre de uma liga. O potencial crítico é muito sensível à composição da liga. Pugh et al. mostraram que para ligas PtCu com pequenas variações em suas razões atômicas, existem diferentes potenciais críticos com variação de até 24 mV entre eles [139]. A determinação do potencial crítico para o processo de *dealloying* de uma dada estrutura pode ser realizada por meio de varredura de potencial [139].

Para algumas estruturas submetidas ao processo de *dealloying*, resíduos de metais menos nobres podem ainda ser detectados por EDX após o processo. Isto é uma consequência de uma lenta difusão superficial do metal mais nobre, o que leva a um *dealloying* incompleto. Consequentemente, invólucros de metais nobres ao redor de frações do metal menos nobre são observados, formando uma estrutura tipo *core-shell* (estrutura com liga no interior, rodeada por metal nobre) [140,141].

Em geral, a fabricação de materiais metálicos nanoporosos por *dealloying* compreende duas etapas: formação da liga e a remoção seletiva de um ou mais componentes da liga (*dealloying*). Para a realização de ambas as etapas, diferentes metodologias podem ser aplicadas, como mostra a Figura 6 [132]. O processo de *dealloying* químico ocorre por meio de lixiviação selectiva em

soluções alcalinas ou ácidas (corrosão livre) [142]. Zhang e colaboradores [142] mostraram que ligas de AuAl e PdAl após processo de *dealloying* químico com solução de HCl a 5 % apresentaram formação de poros significativamente maiores do que com solução de NaOH a 20 %. Eles concluíram que, neste caso, a presença de íons Cl^- acelera a difusão superficial. Desta forma, a escala de comprimento ou de tamanho pode ser ajustada pela solução utilizada no processo de *dealloying* químico [142]. Já o processo de *dealloying* eletroquímico é conduzido sob potencial controlado oferecendo um parâmetro adicional à influência do processo [143]. Neste caso, a escolha do potencial pode ser utilizada para ajustar a velocidade de dissociação do metal menos nobre da liga, o que leva a uma adequação no tamanho dos poros [143]. Parida e colaboradores [143] observaram que após *dealloyed* eletroquímico o tamanho dos poros na estrutura AuAg diminuiu de 20 nm para 4 nm, se o potencial é aumentado de 600 mV para 850 mV vs. Ag/AgCl em solução de HClO_4 1 mol.L⁻¹.

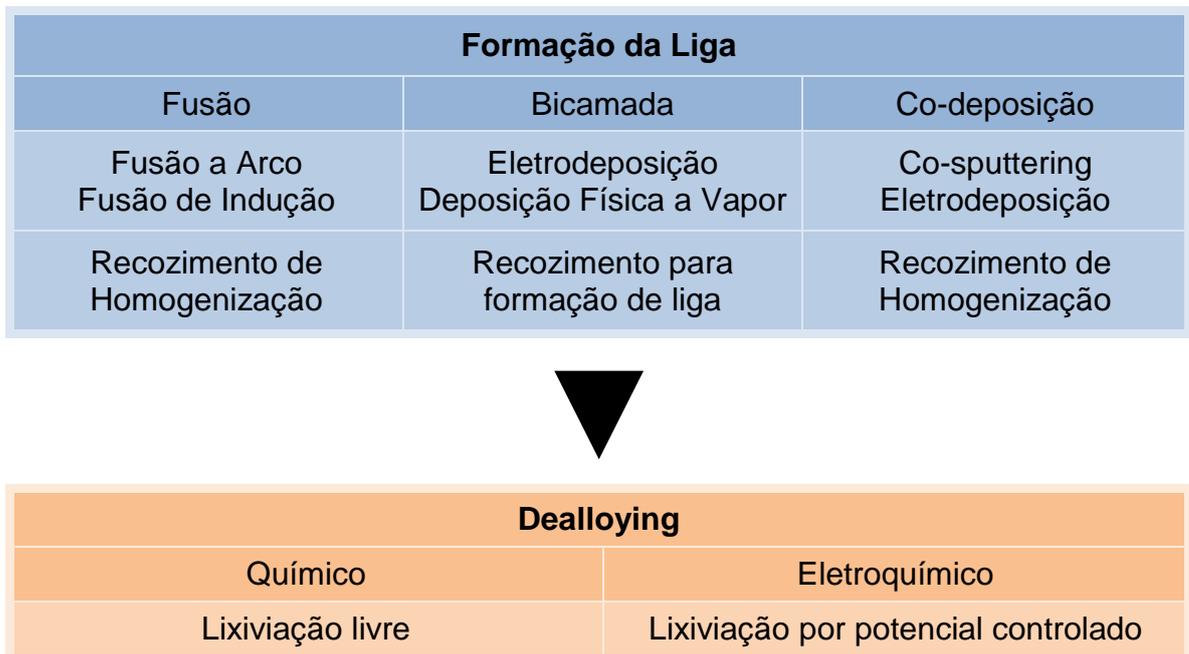


Figura 6. Vias opcionais para a fabricação de materiais metálicos nanoporosos por *dealloying* [132].

Outra forma utilizada para aumentar o tamanho dos poros é realizar um tratamento térmico no material obtido após o processo de *dealloying*. Temperaturas elevadas aumentam a difusividade superficial dos átomos levando ao

engrossamento dos ligamentos e ao aumento no tamanho dos poros (Figura 7). Desta forma, o tamanho característico da porosidade pode ser aumentado de alguns nanômetros a centenas de nanômetros ou, até mesmo, a escalas micrométricas [144,145].

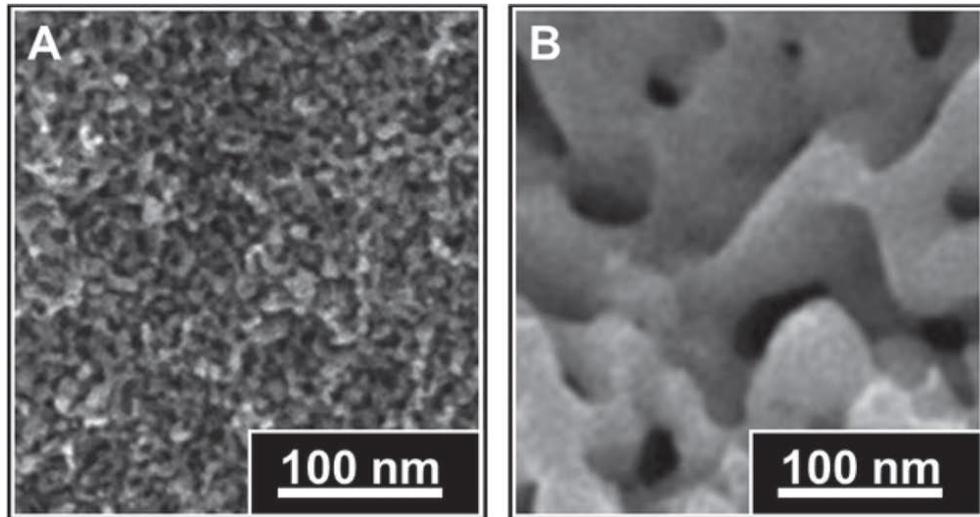


Figura 7. Imagens por microscopia eletrônica de estruturas nanoporosas de $Pt_{80}Au_{20}$ obtidas por lixiviação de Cu (*dealloying*) com HNO_3 concentrado a partir de uma liga $Pt_{10}Au_{10}Cu_{80}$ antes (A) e após (B) tratamento térmico (500 °C) [144].

3.7 Eletrocatalisadores ativados por *dealloying*

Eletrocatalisadores de platina suportada em carbono e ativados por *dealloying* pertencem a uma recente classe de catalisadores nanoestruturados porosos de liga leve [19,150]. Diversos estudos têm mostrado que estes materiais, quando utilizados como catalisadores de cátodos de células a combustível do tipo PEMFC, apresentam alta atividade catalítica para redução eletroquímica do oxigênio (REO) [141,146-155]. O grupo de Strasser [19] mostrou que catalisadores PtCu após *dealloying* eletroquímico apresentaram um aumento na atividade catalítica de até 4 vezes em termos de massa de Pt e mais de 10 vezes em termos de atividade específica em comparação com um catalisador de Pt no estado-da-arte.

A Figura 8, extraída originalmente do trabalho de Strasser e colaboradores [19], ilustra a estratégia sintética e as características estruturais da superfície do eletrocatalisador PtCu/C durante e após o processo de *dealloying* [19]: um precursor PtCu/C contendo nanopáticulas de liga bimetálica ricas em

cobre ($\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$) é aplicado como eletrocatalisador no cátodo de uma célula unitária (Figura 8a). Posteriormente, são aplicados ciclos voltamétricos entre 0,5 e 1,0 V vs. ERH. Devido à grande diferença entre os potenciais de oxidação da platina e do cobre, os átomos de Cu são seletivamente removidos das partículas do precursor e permanecem presas aos grupos SO_3^- do Nafion (Figura 8b). A dissolução eletroquímica seletiva de Cu (*dealloying* voltamétrico de Cu) resulta em uma nanopartícula contendo uma região superficial rica em platina na extremidade circundante e rica em cobre no núcleo (estrutura *core-shell*) (Figura 8c).

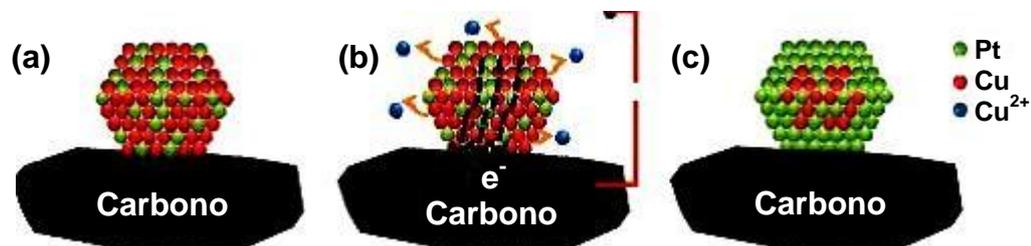


Figura 8. Ilustração do passo a passo da ativação in-situ de eletrocatalisadores PtCu/C por dissolução voltamétrica seletiva de Cu. **(a)** Eletrocatalisador precursor $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{C}$ utilizado como cátodo de célula unitária. **(b)** Dissolução eletroquímica dos átomos de Cu, por voltametria cíclica, partindo do eletrocatalisador precursor. **(c)** Formação de nanopartículas tipo *core-shell* ricas em Pt após remoção de átomos de Cu [19].

De acordo com a seção 3.6, a estrutura tipo *core-shell* resultante do tratamento da liga PtCu por *dealloying*, observada no trabalho de Strasser [19], pode ser atribuída ao fato de que o limite de separação não foi atingido, ou seja, a quantidade de Cu presente na liga não é suficiente para tornar possível a mobilidade e a consequente reorganização dos átomos de platina (passivação) [132]. Sem que isto ocorra, os átomos mais internos de Cu não conseguem ficar expostos ao eletrólito, impedindo a sua dissolução. O resultado final é uma estrutura rica em átomos de Cu em seu interior, cercada por um invólucro composto exclusivamente de átomos de Pt (*core-shell*) [132,137,138].

Catalisadores nanoporosos a base de platina podem ser obtidos por *dealloying* a partir de diferentes precursores binários como PtCo [149], PtNi

[149,150,156], PtAg [154] e ternários como PtNiM (M = Cu, Co, Fe, Cr) [149] e PtCuCo [147]. Todos estes materiais foram estudados na redução eletroquímica do oxigênio em meios ácido [147,149,150,156] e básico [154,156] apresentando altas eficiências com atividades catalíticas superiores aos catalisadores de Pt. [147,149,150,154,156]. Devido a alta atividade eletrocatalítica para redução eletroquímica do oxigênio, estes materiais podem ter a sua quantidade necessária de Pt reduzida em mais de 80 % em cátodos de PEMFCs [157].

Strasser et al. [157] investigaram catalisadores nanoporosos a base de platina obtidos por *dealloying* a partir de precursores PtCu com diferentes razões atômicas a fim de elucidar a origem da alta atividade eletrocatalítica destes materiais. A caracterização estrutural, após processo de *dealloying*, mostrou formação de uma liga PtCu de estrutura tipo *core-shell*. Dada a espessura do invólucro de Pt pura e considerando o limitado alcance de efeitos ligante, eles concluíram que efeitos de tensão compressiva são os responsáveis pela alta reatividade da superfície da partícula. A compressão nas camadas superficiais ricas em platina (invólucro) modifica a estrutura da banda *d* destes átomos, levando ao enfraquecimento da energia de adsorção de intermediários reativos, o que resulta em um aumento na atividade catalítica. Uma característica única dos catalisadores obtidos por *dealloying* é a possibilidade do controle sobre a espessura do invólucro e da composição da liga no núcleo (o limite superior da tensão no invólucro). Os metais nobres e não nobres podem ser ajustados na liga precursora de tal forma que tanto a tensão compressiva como a expansiva possam ser obtidas, de modo a controlar o fortalecimento ou enfraquecimento de ligações superficiais. Isto permite o ajuste contínuo da reatividade catalítica.

O ajuste sobre a tensão compressiva obtida por Strasser et al. [157] para a redução eletroquímica do oxigênio, oferece uma rota de controle sobre a atividade catalítica de outras reações eletrocatalíticas importantes, que requerem alteração da energia de adsorção de intermediários reativos, tais como a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas como metanol, etanol e dentre outras [157].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos eletrocatalisadores pelo método da impregnação com redução por NaBH_4

Foram preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto [158] os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C com diferentes razões Pt:Sn:Cu, divididos em três grupos. No primeiro grupo (Pt-50), manteve-se fixa em 50 % a razão atômica da Pt e variou-se as razões atômicas dos elementos Sn e Cu entre 10 % e 40 % (Pt:Sn:Cu – 50:x:y). No segundo grupo (Sn-50) fixou-se em 50 % a razão atômica de Sn variando as razões atômicas dos elementos Pt e Cu entre 10 % e 40 % (Pt:Sn:Cu – x:50:y) e finalmente no terceiro grupo (Cu-50), manteve-se fixa a razão atômica de Cu em 50 % e variou-se as razões atômicas dos elementos Pt e Sn entre 10 % e 40 % (Pt:Sn:Cu – x:y:50). Todos os eletrocatalisadores foram preparados com 20 % de massa metálica. Utilizou-se 2-propanol (Merck) como solvente, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte dos metais, NaBH_4 (Aldrich) como agente redutor e carbono Vulcan XC72 (Cabot) como suporte. Primeiramente, os sais metálicos foram dissolvidos em 2-propanol e o carbono disperso na solução. Em seguida, foi adicionada, de uma só vez, uma solução de NaBH_4 à mistura, a qual foi mantida sob agitação por 40 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, a mistura foi filtrada e o material obtido lavado com excesso de água, seco a 70 °C por 2 horas, macerado e armazenado.

Os eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C (50:50) foram preparados para fins comparativos.

Todos os eletrocatalisadores PtSnCu/C preparados por esta metodologia foram submetidos a *dealloying* químico e posteriormente testados na oxidação eletroquímica do etanol para se avaliar as razões atômicas Pt:Sn:Cu de melhor atividade eletrocatalítica. Os três eletrocatalisadores que apresentaram as melhores eficiências para oxidação eletroquímica do etanol foram também tratados por *dealloying* eletroquímico, a fim de se avaliar a eficiência de ativação dos processos de *dealloying*. As razões atômicas presentes nos três eletrocatalisadores de maior eficiência foram posteriormente empregadas na preparação dos eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool.

4.2 Síntese dos eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool

Os eletrocatalisadores obtidos pelo método da redução por álcool [12,15] foram preparados com 20 % de massa metálica. Utilizou-se, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte dos metais, etilenoglicol como solvente e agente redutor, água deionizada como solvente e negro de fumo Vulcan XC72 (Cabot) como suporte. Os sais metálicos e o suporte foram adicionados a uma solução de etilenoglicol/água (75/25, V/V) e a mistura foi mantida sob refluxo por 2 horas a 140 °C. Ao final deste processo, a mistura foi filtrada e o material obtido lavado com excesso de água, seco a 70 °C por 2 horas, macerado e armazenado.

4.3 Processo dealloying

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C obtidos pelos métodos da impregnação com redução por borohidreto e da redução por álcool, foram posteriormente ativados por *dealloying* químico e *dealloying* eletroquímico.

4.3.1 Dealloying químico

O *dealloying* químico foi obtido por tratamento ácido utilizando-se ácido nítrico (HNO_3) 65 % da marca Merk. O procedimento adotado consiste em dispersar 150 mg do eletrocatalisador em 15 mL de ácido mantendo a mistura sob agitação por um período de 2 horas, para a lixiviação parcial de Cu e/ou Sn. Em seguida, a mistura é filtrada e o material obtido lavado com excesso de água e seco a 70 °C por 2 horas.

4.3.2 Dealloying eletroquímico

O *dealloying* eletroquímico foi realizado pela técnica de eletrodo de camada fina porosa [2,10,15]. Este eletrodo é preparado pela mistura de 20 mg do eletrocatalisador, 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma dispersão 6 % (V/V) de Teflon. A mistura é submetida a um sistema de ultrassom por 10 minutos e, posteriormente, filtrada. O sólido obtido, ainda úmido, é transferido para a cavidade (0,3 mm de profundidade e 0,36 cm² de área) do eletrodo de trabalho, sendo então compactado de forma que a superfície fique homogênea. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, tendo como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e, como contra-eletrodo,

uma placa de platina. Uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi utilizada como eletrólito suporte. Para execução do experimento, utilizou-se um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. A remoção de Cu e/ou Sn dos eletrocatalisadores foi obtida pela aplicação de um potencial de 0,8 V por subseqüentes períodos de 5 minutos. Ao final de cada período, a atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria [159].

4.4 Caracterização físico-química dos materiais

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C preparados pelos métodos da impregnação com redução por borohidreto e da redução por álcool, antes e após serem submetidos aos processos de *dealloying*, foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), por análise de difração de raios-X, por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X de varredura linear (EDX-VL), a fim de se determinar as razões atômicas Pt:Sn e Pt:Sn:Cu, a composição de fases, o tamanho das nanopartículas metálicas formadas e a eficiência do processo de *dealloying* para remoção das espécies de interesse.

4.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

As razões atômicas Pt:Sn e Pt:Sn:Cu foram obtidas por EDX utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 keV, equipado com microanalisador EDAX, modelo DX-4. As amostras dos eletrocatalisadores foram preparadas pela prensagem do pó em uma fita dupla face de carbono, previamente alocada sobre um suporte de alumínio.

4.4.2 Difração de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Os difratogramas foram registrados em 2θ no intervalo de 20° a 90° com passo de $0,05^\circ$ e 2 s de contagem por passo. As amostras dos eletrocatalisadores

foram preparadas pela compactação do pó em suportes de vidro com auxílio de graxa de silicone.

As análises dos difratogramas de raios-X permitiram a obtenção de informações referentes à estrutura cristalina das partículas presentes nos eletrocatalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio das nanopartículas. Em ambos os casos, utilizou-se o pico correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° , as contribuições do carbono e/ou de outras eventuais fases de outros elementos de liga, são minimizadas [160].

O cálculo para o tamanho médio das nanopartículas foi obtido a partir da equação de Scherrer (Equação 30) [160]:

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (30)$$

onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms (Å); K é a constante que depende da forma dos cristalitos (foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54056 Å); β é a largura a meia altura do pico (220) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, em grau, para o ponto máximo do pico analisado, ou seja, o pico (220).

O parâmetro de rede dos eletrocatalisadores foi calculado a partir da Equação 31:

$$a_{\text{cfc}} = \lambda (2)^{1/2} / \sin \theta \quad (31)$$

Neste caso, θ é o ângulo de Bragg, em grau, para o ponto de maior intensidade do pico correspondente à reflexão do plano (220).

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidos em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 200 kV. As amostras dos eletrocatalisadores foram preparadas por suspensão com álcool isopropílico. Posteriormente, uma alíquota da suspensão é depositada sobre grade de ouro (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono.

Por meio de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foi possível avaliar a dispersão (homogeneidade), o tamanho das nanopartículas e a distribuição de tamanhos das nanopartículas.

4.4.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X de varredura linear (EDX-VL)

Os dados de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X de varredura linear foram obtidos em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 200 kV.

As amostras dos eletrocatalisadores foram preparadas de acordo com o item 4.4.3. As informações obtidas por esta técnica permitiu a detecção da composição das camadas mais superficiais dos sistemas PtSn ou PtSnCu presentes nos eletrocatalisadores. Informações sobre a composição destas superfícies, antes e após processos de *dealloying*, possibilitam a avaliação da eficiência dos processos de *dealloying* em remover a espécie de interesse.

4.5 Estudos eletroquímicos: caracterização dos eletrocatalisadores e avaliação de sua atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol

Estes experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG 01, Brasil) acoplado a um computador usando o software Microquímica para interface. Os eletrocatalisadores obtidos foram eletroquimicamente caracterizados por voltametria cíclica e testados na oxidação eletroquímica do etanol por voltametria cíclica e cronoamperometria [159], utilizando-se a técnica de eletrodo de camada fina porosa [2,10,15]. Estes estudos foram realizados em uma célula eletroquímica de um compartimento, tendo o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho (preparado conforme descrito no item 4.3.2), um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A avaliação da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol foi realizada em uma solução de 1,0 mol.L⁻¹ de etanol em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. As curvas de voltametria foram registradas no intervalo de 0,05 V a

0,8 V com velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As curvas cronoamperométricas foram obtidas pela aplicação de um potencial de 500 mV sobre o eletrocatalisador, durante 30 minutos. Os valores de corrente foram expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina, expressa em gramas ($\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador utilizada no eletrodo de trabalho e sua porcentagem de platina.

4.6 Testes em células unitárias

Para os estudos em célula a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol foi utilizada a membrana Nafion[®] (DuPontTM) cod 117 como eletrólito. As membranas foram pré-tratadas quimicamente de acordo com o procedimento utilizado pelo Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN. Após cortadas nas dimensões desejadas (5 cm x 5 cm), foram inicialmente tratadas com H_2O_2 a 3 % por um período de 1 hora, para remoção de eventuais impurezas orgânicas. A seguir, foram lavadas com água ultrapura para eliminar traços de H_2O_2 . Para eliminação de eventuais impurezas minerais, as membranas foram posteriormente tratadas com H_2SO_4 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 1 hora a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Por fim, foram novamente lavadas com H_2O ultrapura por 1 hora a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após tratamento químico, as membranas foram acondicionadas em água ultrapura e em recipientes selados.

A camada difusora (GDL do inglês Gas Diffusion Layer) empregada na confecção de todos os MEAs foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35 %) fornecido pela ElectroChem Inc.

A camada catalítica do catodo foi preparada utilizando o eletrocatalisador comercial Pt/C BASF (20 % de Pt em massa, lote # F0381022) com $1 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 30 % de Nafion[®], já para a preparação da camada catalítica do ânodo foi utilizado $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB/DQ, PtSnCu/C (50:10:40) – IRB/DQ, PtSnCu/C (50:40:10) – RA/DQ, comercial PtSn/C (75:25) – BASF (20 % de PtSn em massa, lote # F0930209) e 30 % de Nafion[®] (dispersão 5 % DE520 da DuPontTM). As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura, os eletrodos foram colocados em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas para secagem. Em seguida, para

a formação do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion, a 125 °C por 10 minutos a uma pressão de 5 toneladas.

Para a construção da célula unitária, o MEA foi alojado entre placas de grafite (ElectroChem) contendo canais em forma de serpentina responsáveis pela entrada, saída e distribuição uniforme do combustível (etanol) e do oxigênio. As placas de grafite contêm ainda orifícios para entrada de termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle da temperatura.

O oxigênio foi umidificado externamente por meio de câmara de umidificação de temperatura controlada, as quais foram mantidas a 85 °C. A pressão de entrada do oxigênio no cátodo de 2 bar. O ânodo da célula foi alimentado com solução de etanol na concentração de 2 mol.L⁻¹ com um fluxo de 2 mL.min⁻¹. A temperatura da célula foi ajustada para 100 °C.

O sistema foi conectado a um painel de testes (Electrocell) especialmente projetado, contendo carga dinâmica e multímetros, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente.

A avaliação do desempenho das células unitárias e, conseqüentemente da eficiência do eletrodo estudado, foi feito por curvas de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente [163].

4.7 Avaliação da composição dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol

A composição dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol foi obtida por cromatografia a gás (CG). Utilizou-se um cromatógrafo a gás 7890A Agilent GC System equipado com coluna HP/PlotU de 30 m e detector de condutividade térmica.

O efluente anódico da oxidação eletroquímica do etanol, em testes de células unitárias, foi coletado e armazenado em recipientes refrigerados e, em seguida, injetados no cromatógrafo, para análise. A concentração dos produtos formados foi quantificada utilizando curvas de calibração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo dos eletrocatalisadores preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto.

5.1.1 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50)

5.1.1.1 Caracterização físico-química

A Tabela 1 ilustra os resultados das análises de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes e após tratamento ácido. Os resultados indicam similaridade entre as razões atômicas Pt:Sn:Cu dos eletrocatalisadores PtSnCu/C como preparados e suas respectivas razões atômicas nominais. Após tratamento ácido, observou-se variação nas razões atômicas dos eletrocatalisadores, indicando a remoção parcial de Cu e Sn, sendo o Cu removido preferencialmente. Observa-se também um incremento nas proporções de Pt em função da remoção do Cu e Sn.

Tabela 1. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes e após tratamento ácido.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)	
	*CP	*TA
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	58:32:10	67:27:6
Pt ₅₀ Sn ₃₀ Cu ₂₀ /C	59:24:17	72:20:8
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Cu ₃₀ /C	59:18:23	74:14:12
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	58:10:32	81:6:13

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido

O indicativo da remoção de Sn nos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50, após o tratamento ácido, expôs a possibilidade da preparação de eletrocatalisadores PtSn/C ativados por *dealloying*. A partir das observações fornecidas por EDX, o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), previamente preparado para fins comparativos, também foi submetido a *dealloying* químico para ser testado na oxidação eletroquímica do etanol.

Os resultados de energia dispersiva de raios-X (EDX) para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), antes e após tratamento ácido, são apresentados na Tabela 2 e indicam similaridade entre a razão atômica Pt:Sn obtida e a razão nominal. Após tratamento ácido, observou-se uma pequena variação na razão atômica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), indicando que houve remoção parcial do Sn.

Tabela 2. Razões atômicas para o eletrocatalisador PtSn/C antes e após tratamento ácido.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)	
	*CP	*TA
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	53:47	60:40

* CP = Como preparado; TA = Tratamento ácido

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C. Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C (Pt-50) como preparados apresentaram difratogramas de raios-X (Figura 9) com um pico largo em aproximadamente 25°, que é associado ao suporte de carbono Vulcan XC72 e quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 39^\circ$, 46° , 68° e 81° os quais são associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas [18,39,164].

Uma análise comparativa entre os difratogramas de raios-X (Figura 9) dos eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C (50:50) como preparado mostra o deslocamento dos picos do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) para ângulos menores aos do eletrocatalisador Pt/C, indicando formação de liga entre Pt e Sn. Já todos os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 apresentaram picos deslocados para ângulos superiores aos do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), pode ser atribuído a incorporação de Cu à liga PtSn (CFC). O indicativo para a formação da liga PtSnCu é reforçado pelo deslocamento mais pronunciado, para ângulos maiores, dos picos dos eletrocatalisadores PtSnCu/C que possuem carga de Cu mais elevada.

Picos de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , associados respectivamente aos planos (101) e (211) da estrutura tetragonal da cassiterita (SnO_2) [164-166], foram observados nos difratogramas de raios-X (Figura 9) dos eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) e PtSn/C (50:50), muito embora a presença de espécies de óxido de estanho na sua forma amorfa seja possível em eletrocatalisadores que contenham estanho em sua composição [10].

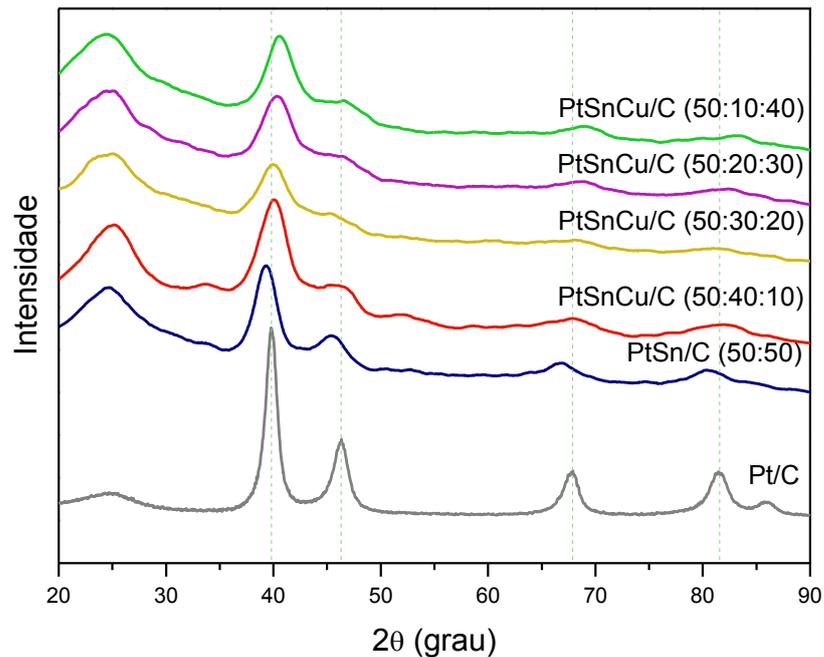


Figura 9. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50) como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C.

Após o tratamento ácido, os difratogramas de raios-X (Figura 10) dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 mostraram que a estrutura CFC da Pt foi preservada.

A Tabela 3 mostra o tamanho médio de cristalito e o parâmetro de rede para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes e após tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, calculados a partir dos difratogramas de raios-X. Os resultados obtidos mostram um decréscimo no tamanho de partícula pela subsequente incorporação dos elementos Sn e Cu à estrutura CFC da Pt, ou seja: Pt/C > PtSn/C > PtSnCu/C. Após tratamento ácido não houve variação significativa no tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C.

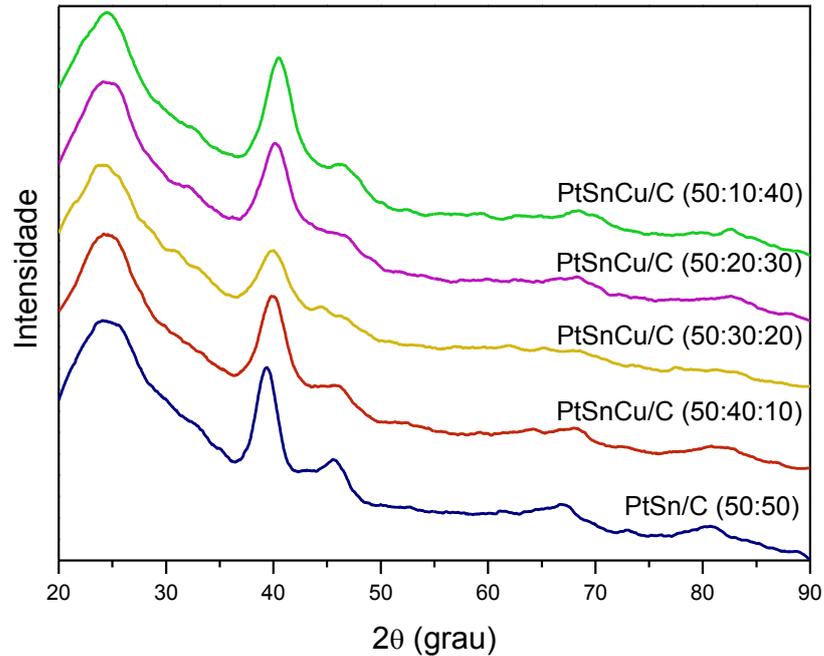


Figura 10. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50), após tratamento ácido.

Tabela 3. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50.

Eletrocatalisador	Tamanho Médio de Cristalito (nm)		Parâmetro de Rede (nm)	
	*CP	*TA	*CP	*TA
Pt/C	5	–	0,390	–
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	3	3	0,396	0,395
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	2	≤ 2	0,390	0,390
Pt ₅₀ Sn ₃₀ Cu ₂₀ /C	≤ 2	≤ 2	0,389	–
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Cu ₃₀ /C	2	≤ 2	0,386	0,388
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	2	≤ 2	0,384	0,387

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido

O valor do parâmetro de rede observado para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (0,396 nm) foi superior ao valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador Pt/C (0,390 nm). O aumento no parâmetro de rede da Pt indica expansão do retículo cristalino pela incorporação de átomos de Sn, evidenciando a existência de formação de liga entre Pt e Sn. Após tratamento ácido, houve leve diminuição no valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador PtSn/C, fato este

que pode ser atribuído a uma leve contração do retículo cristalino pela remoção de átomos de Sn. O eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) apresentou o mesmo valor de parâmetro de rede que o eletrocatalisador Pt/C. Neste caso temos a evidência da incorporação de átomos de Sn e Cu à estrutura CFC da Pt pela contribuição expansiva dos átomos de Sn e contrativa dos átomos de Cu. A inclusão de apenas átomos de Sn levaria a valores de parâmetro de rede próximos ao do eletrocatalisador PtSn (50:50) (0,396 nm) e somente de átomos de Cu, a valores inferiores aos do eletrocatalisador Pt/C (0,390 nm). Após tratamento ácido, não se observou variação significativa no valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), indicando que o retículo cristalino manteve-se inalterado pela remoção sistemática de átomos de Sn e Cu. Conforme aumenta o teor de Cu e diminui o teor de Sn nos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50, observa-se uma sucessiva diminuição nos valores dos parâmetros de rede. Isto indica formação de liga PtSnCu nestes eletrocatalisadores já que há uma progressiva diminuição da contribuição expansiva do Sn e aumento da contribuição contrativa do Cu nos respectivos retículos cristalinos. Após tratamento ácido, não foi possível calcular o parâmetro de rede para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:30:20) devido a má formação do pico (220). Já os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:20:30) e PtSnCu/C (50:10:40) apresentaram aumento em seus parâmetros de rede após tratamento ácido indicando expansão do retículo cristalino pela maior contribuição da remoção de átomos de Cu.

A Figura 11 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamento ácido. Considerando que o método da impregnação com redução por borohidreto não oferece um controle satisfatório do tamanho e dispersão das partículas metálicas formadas [16,38,29], a micrografia (Figura 11a) do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado revela que as nanopartículas metálicas estão razoavelmente bem dispersas no suporte de carbono e, em geral, apresentam formas de padrão único. Contudo, algumas regiões de maior aglomeração são observadas. Após tratamento ácido, a micrografia (Figura 11b) do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) não mostra variação significativa na morfologia das nanopartículas. Os histogramas mostraram que a maioria das nanopartículas metálicas encontram-se na faixa de aproximadamente 2,5 nm a

6,0 nm para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado e de 2,5 nm a 5,5 nm após sofrer tratamento ácido, com valores de tamanho médio de partícula de 3,8 nm antes e após tratamento ácido.

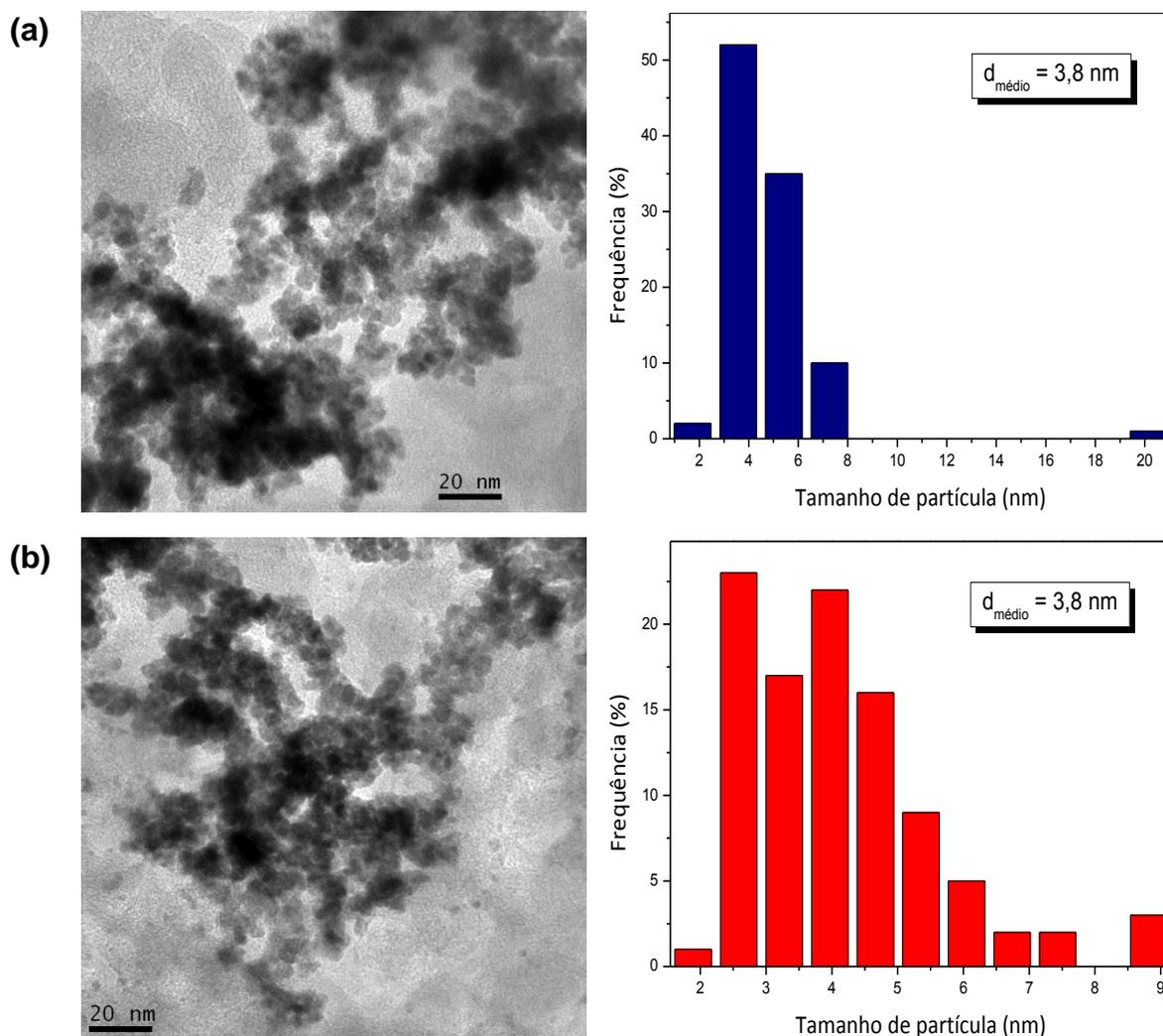


Figura 11. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas com a distribuição do tamanho de partículas para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.

A Figura 12 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes e após tratamento ácido. A micrografia (Figura 12a) do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) como preparado apresentou semelhanças em termos de dispersão e padronização das nanopartículas com àquelas observadas para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40). Neste caso, contudo, observa-se melhor dispersão das nanopartículas

metálicas e menores pontos de aglomeração. Após o tratamento ácido (Figura 12b), mais uma vez não se observou variações significativas na morfologia das nanopartículas.

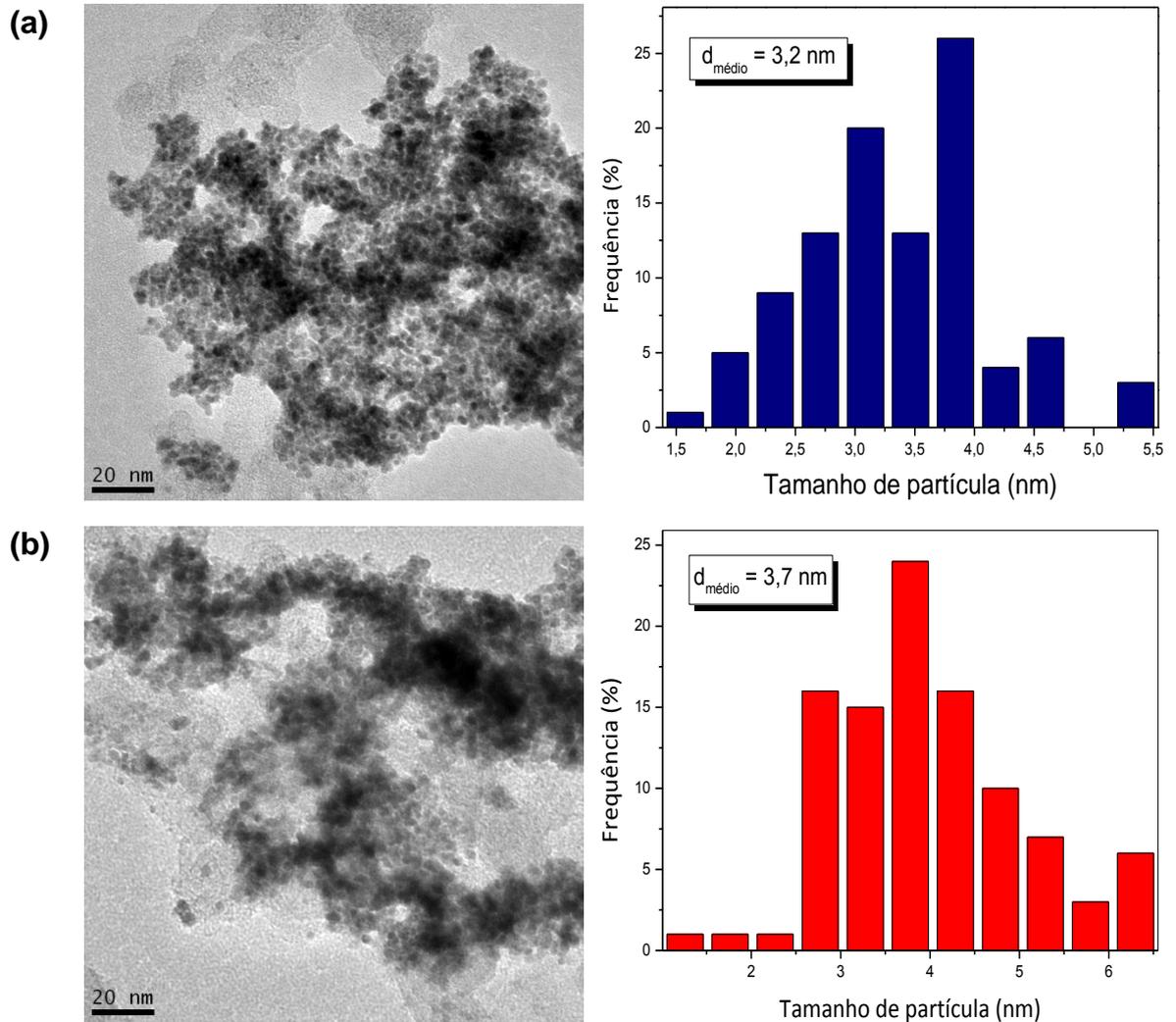


Figura 12. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e respectivos histogramas com a distribuição do tamanho de partículas para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.

Os histogramas mostraram que o tamanho das nanopartículas variou de 1,5 nm a 5,5 nm para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) como preparado e de 1,5 nm a 6,5 nm após tratamento ácido, com valores de tamanho médio de partícula de 3,15 nm e 3,7 nm, respectivamente. Contudo, dada à dificuldade na seleção e contagem das nanopartículas, um número muito limitado delas pôde ser avaliada. Desta forma, podemos considerar desprezíveis a pequena variação no tamanho

médio das partículas observadas nos histogramas do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes e após tratamento ácido.

A Figura 13 mostra os resultados de energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas regiões de varredura obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamento ácido.

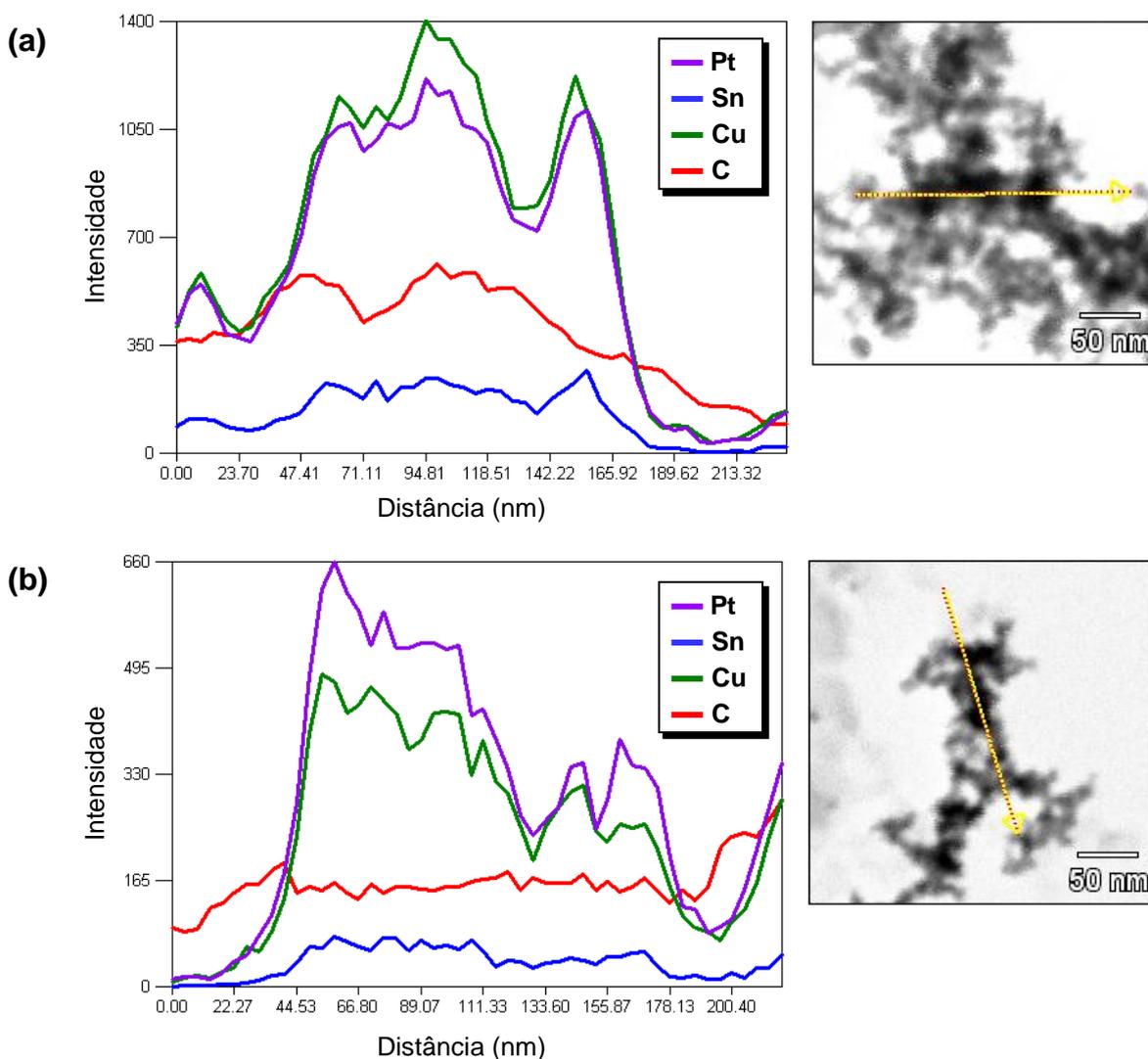


Figura 13. Espectroscopias por energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas micrografias com a região de varredura, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.

As informações obtidas por este experimento fornecem uma idéia da variação na composição da superfície das nanopartículas metálicas antes e após o processo de *dealloying*. Para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado (Figura 13a) observa-se menores teores de Sn na superfície das nanopartículas metálicas, o que está em acordo com a composição da carga metálica do eletrocatalisador. Contudo, pode-se observar que o teor de Cu na superfície das nanopartículas é um pouco superior ao de Pt. Isto pode ocorrer devido a natureza nobre da Pt, que se reduz com mais facilidade que o Cu. Deste modo, a Pt pode ser reduzida com mais rapidez e se alojar nas camadas mais internas das nanopartículas e, nas camadas mais externas, prevalece uma maior concentração de átomos de Cu. Após tratamento ácido (Figura 13b), fica evidente a diminuição expressiva no teor de Cu na superfície das nanopartículas, mostrando a eficiência do tratamento com ácido nítrico 65 % para remoção desta espécie.

A Figura 14 mostra os resultados de energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas regiões de varredura obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes e após tratamento ácido. Para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) como preparado (Figura 14a), observa-se que as concentrações de Sn e Pt são semelhantes na superfície da nanopartículas, o que está em acordo com a composição nominal do eletrocatalisador. Após tratamento ácido (Figura 14b), observa-se uma diminuição significativa no teor de Sn na superfície das nanopartículas, indicando também a eficiência do tratamento com ácido nítrico 65 % para remoção desta espécie.

O processo de *dealloying* químico com ácido nítrico 65 % mostrou-se eficiente para remoção de Cu e Sn, mas não apresentou seletividade específica para a remoção da espécie de interesse no caso dos eletrocatalisadores PtSnCu/C. Contudo, observa-se uma maior afinidade do Cu de lixiviar em ácido nítrico. Desta forma, soluções mais diluídas deste ácido poderiam levar a uma maior seletividade para a remoção de Cu em sistemas PtSnCu.

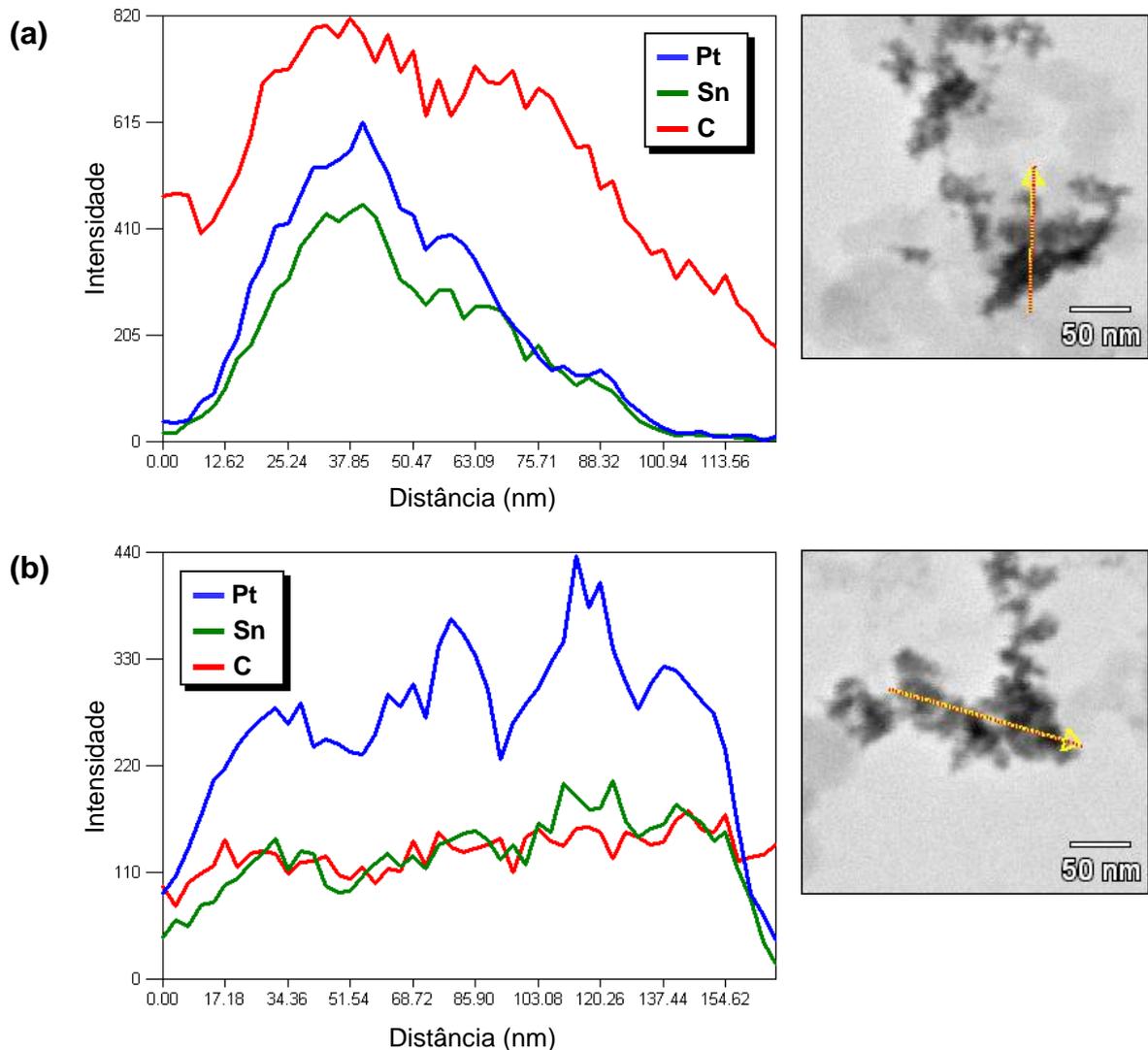


Figura 14. Espectroscopias por energia dispersiva de raios-X de varredura linear e suas respectivas micrografias com a região de varredura, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes **(a)** e após **(b)** tratamento ácido.

5.1.1.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 15 mostra as voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C. Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 como preparados não apresentaram região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V) bem definida, como se observa para a platina pura. A supressão dessa região é consequência direta da inibição da oxidação do hidrogênio sobre a Pt e deve-se, provavelmente, à incorporação

de estanho e cobre à estrutura CFC da platina [10,19]. Conforme aumenta o teor de Cu na composição dos eletrocatalisadores, torna-se ainda menos evidente a presença de processos relacionados à oxidação do hidrogênio sobre a Pt, o que muito provavelmente está relacionado a maior presença de átomos de Cu na superfície da nanopartícula PtSnCu [19]. Esta observação está em acordo com os resultados obtidos por energia dispersiva de raios-X de varredura linear (Figura 13a), onde é possível observar para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), elevado teor de Cu na superfície das nanopartículas. Todos os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 como preparados apresentaram correntes mais elevadas na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) quando comparados a Pt pura, reforçando o indicativo da incorporação de estanho e cobre a estrutura CFC da platina [10,19]. Este aumento de corrente pode ser atribuído a processos de transição entre os estados de oxidação do estanho (2+ e 4+) e/ou do cobre (1+ e 2+) [167] e a possível presença de óxido de estanho em sua forma amorfa.

Após tratamento ácido, todos os eletrocatalisadores apresentaram um incremento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V). Este fator pode ser atribuído a remoção de átomos de Cu e/ou Sn e a consequente exposição da superfície da Pt, facilitando a oxidação do hidrogênio. Esta observação também corrobora os resultados obtidos por energia dispersiva de raios-X de varredura linear (Figura 13b), onde é possível observar para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), após sofrer tratamento ácido, um maior teor de Pt na superfície das nanopartículas. Com exceção do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), todos os outros eletrocatalisadores apresentaram diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada, após tratamento ácido. Isto sugere a remoção de Cu e Sn, já que foram minimizados os processos de transição entre os estados de oxidação dessas espécies. O alargamento diferenciado da região de dupla camada do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) em relação aos demais eletrocatalisadores do grupo Pt-50, após receber tratamento ácido, não está bem claro. Contudo, uma análise comparativa entre as varreduras catódicas deste eletrocatalisador antes e após tratamento ácido, não mostra deslocamento do pico a 0,6 V para potenciais mais baixos, indicando a manutenção da concentração da espécie responsável pelo respectivo processo redox. Isto poderia estar relacionado à presença de SnO₂ na composição deste

eletrocatalisador, já que esta espécie é insolúvel em ácido nítrico, ou seja, inerte ao tratamento ácido [168]. Desta forma, os processos redox referentes à redução do Sn seriam mantidos após tratamento ácido. Esta observação corrobora os resultados de DRX que evidenciam a presença da cassiterita (SnO_2) na composição deste eletrocatalisador.

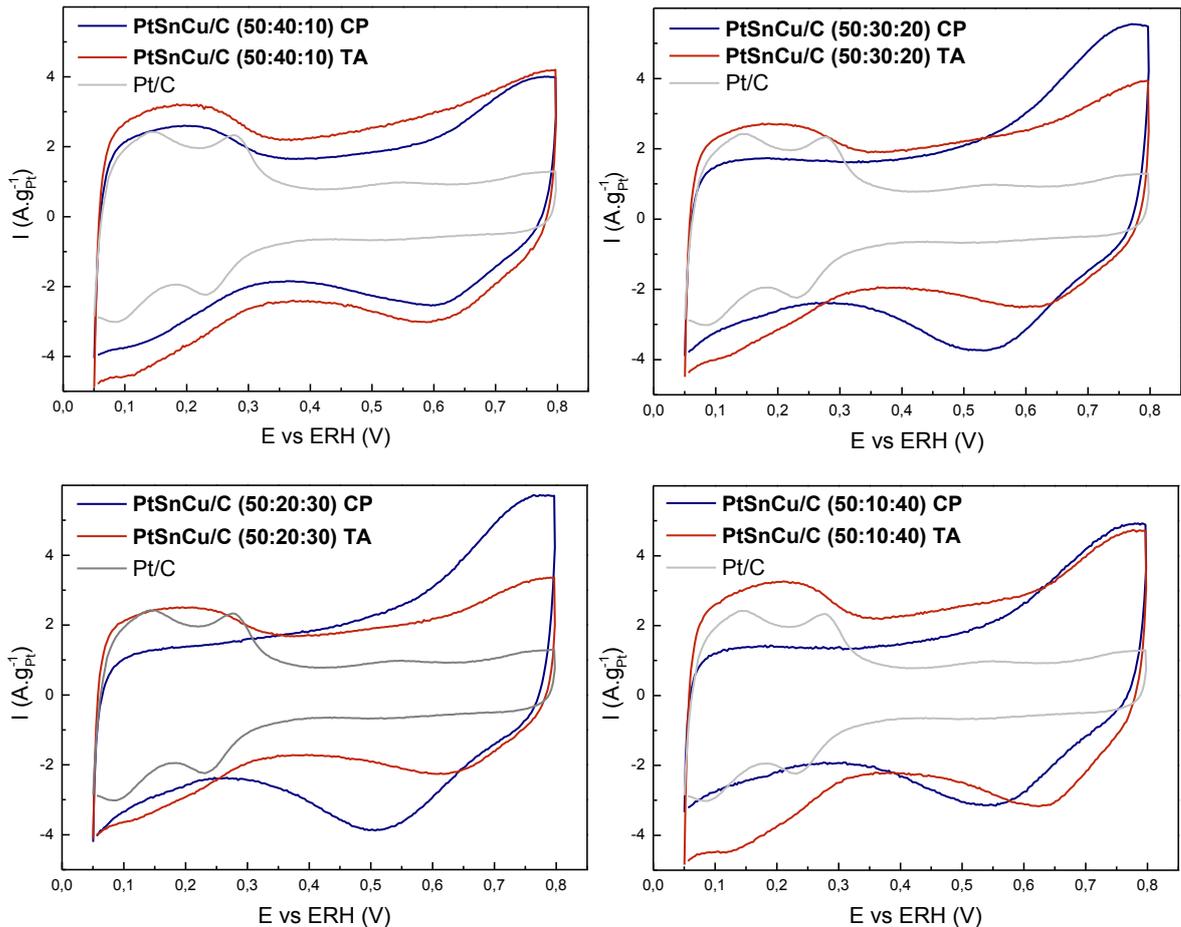


Figura 15. Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após tratamento ácido (TA) e para o eletrocatalisador Pt/C são apresentados na Figura 16. O voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (Figura 16) como preparado apresentou região referente a adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$) pouco definida e um alargamento na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$), o que é característico de ligas PtSn [10]. A

inibição da oxidação do hidrogênio, assim como o aumento nos valores de corrente na região de dupla camada, devem-se provavelmente à incorporação de estanho a estrutura CFC da platina. A inclusão do estanho bloqueia os sítios ativos da Pt dificultando a adsorção do hidrogênio. Já o aumento dos valores de corrente na região de dupla camada pode ser atribuído a transições entre os estados de oxidação do Sn (2+ e 4+) e a possível presença de espécies de óxido de estanho.

Após tratamento ácido, o voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (Figura 16) mostrou leve aumento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio e, principalmente, diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada, fatores que podem ser atribuídos à remoção de átomos de Sn da liga PtSn (CFC).

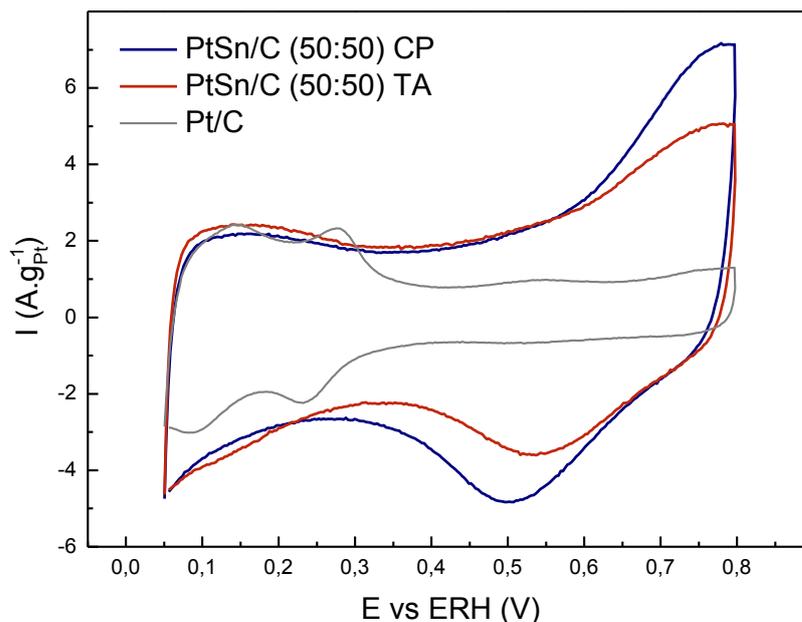


Figura 16. Voltametrias cíclicas para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

5.1.1.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol

Os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 como preparados (CP) e

após tratamento ácido (TA) são apresentados na Figura 17. Para todos os electrocatalisadores antes e após sofrerem tratamento ácido, observa-se que a oxidação do etanol inicia-se a baixos potenciais ($\sim 0,20$ V) e, até aproximadamente 0,3 V, os electrocatalisadores apresentaram eficiências similares entre seu precursor e o tratado com ácido. Em toda faixa de potencial acima de 0,3 V, todos os electrocatalisadores deste grupo, após tratamento ácido, apresentaram eficiência superior para a oxidação electroquímica do etanol em relação a seu precursor.

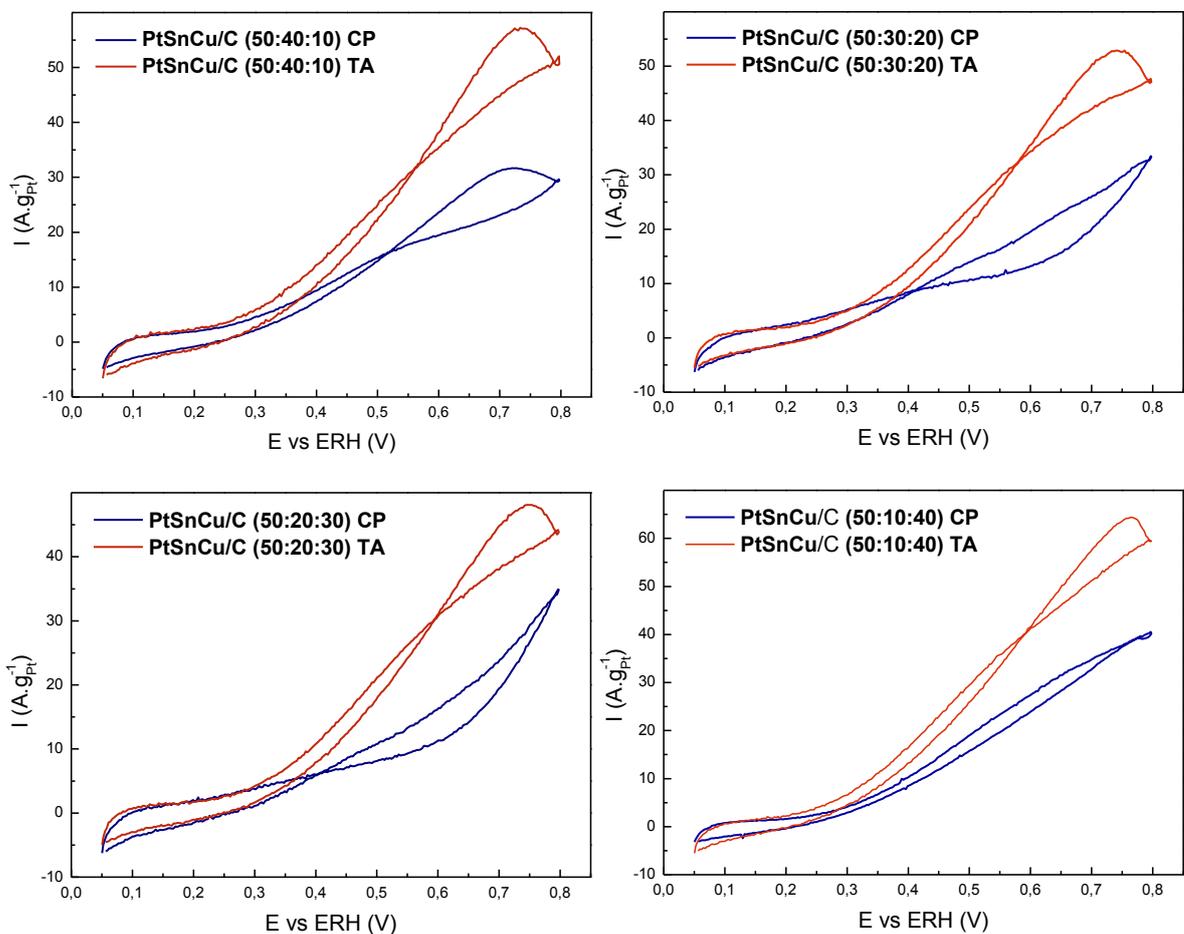


Figura 17. Voltametrias cíclicas para a oxidação electroquímica do etanol sobre os electrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos para a oxidação electroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSn/C (50:50) antes e após tratamento ácido são

apresentados na Figura 18. A varredura anódica mostra que tanto para o precursor PtSn/C (50:50), como para o pós-tratado com ácido, a oxidação do etanol inicia-se em aproximadamente 0,2 V e, acima deste potencial, o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), após sofrer tratamento ácido, teve sua eficiência significativamente melhorada para a oxidação eletroquímica do etanol.

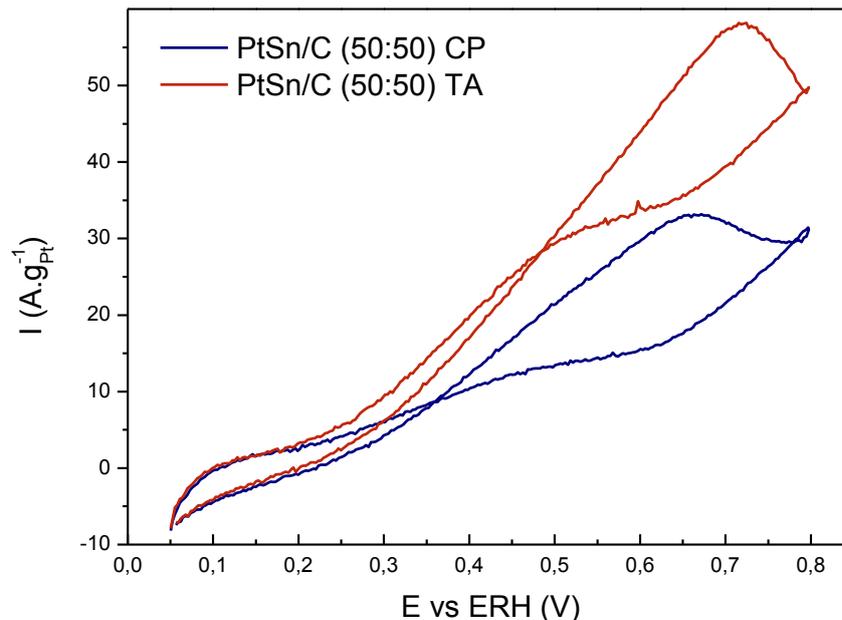


Figura 18. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

O aumento na atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 e PtSn/C (50:50) pode ser atribuído ao processo de *dealloying*. Estudos [81-84,169,170] mostram que em nível atômico, a oxidação eletroquímica do etanol é favorecida sobre determinados planos cristalográficos da estrutura CFC da Pt, ou seja, a OEE é sensível a variação estrutural da superfície do eletrocatalisador. A remoção parcial dos átomos de Cu e/ou Sn das camadas mais superficiais das ligas PtSnCu e PtSn, leva a formação de “defeitos” na estrutura CFC que poderiam favorecer uma maior exposição desses planos cristalográficos e, conseqüentemente, aumentando a eficiência para a oxidação eletroquímica do etanol. Além disso, conforme descrito no item 3.7, Strasser et al. [157] concluíram que efeitos de “tensão compressiva” ocasionados pela remoção

parcial de um dos componentes de ligas Pt-M são os responsáveis pela alta reatividade da superfície da partícula. Segundo Strasser, a compressão nas camadas superficiais ricas em platina modifica a estrutura da banda d destes átomos, levando ao enfraquecimento da energia de adsorção de intermediários reativos, o que resulta em um aumento na atividade catalítica. Dessa forma, os intermediários provenientes da oxidação incompleta do etanol liberariam mais rapidamente os sítios ativos da Pt, resultando no aumento na atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores desenvolvidos.

A Figura 19 apresenta as respostas cronoamperométricas referentes à atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 para a oxidação eletroquímica do etanol, após serem ativados por *dealloying* químico.

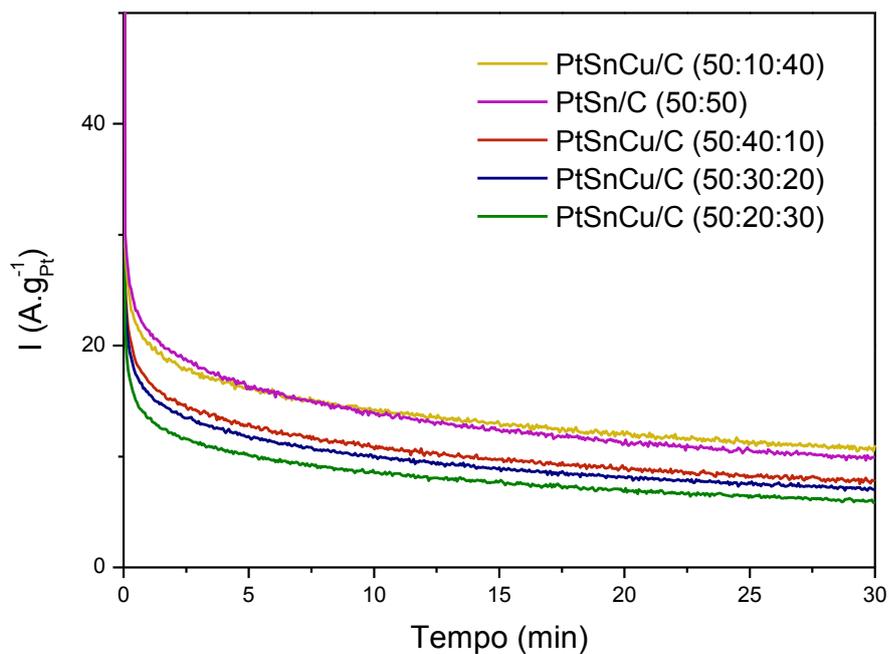


Figura 19. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C do grupo Pt-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol.

Os resultados mostram que os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) e PtSn/C (50:50) obtiveram comportamentos similares e foram os mais eficientes para oxidação eletroquímica do etanol. O eletrocatalisador PtSnCu/C (50:20:30) apresentou a menor atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do

etanol e os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:30:20) apresentaram resultados intermediários e similares. A maior eficiência do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) poderia ser atribuída a uma maior formação de defeitos na estrutura CFC da liga PtSnCu devido ao maior teor de Cu removido, promovendo uma maior exposição de planos cristalográficos mais favoráveis a oxidação do etanol, neste eletrocatalisador. Já para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), análises de EDX (Tabelas 1 e 2) mostraram que o processo de *dealloying* químico não se mostrou tão eficiente para remoção do Sn. Entretanto, os átomos de Sn apresentam raio atômico superior aos de Cu e, no caso de ligas PtSn, o efeito compressivo sobre as camadas mais superficiais de Pt, causado pela remoção de átomos de Sn, poderia ser mais pronunciado. Dessa forma, o aumento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C poderia estar mais relacionado ao enfraquecimento da energia de adsorção dos intermediários provenientes da oxidação incompleta do etanol.

5.1.2 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50

5.1.2.1 Caracterização físico-química

A Tabela 4 mostra os resultados das análises de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes e após tratamento ácido. Os resultados indicam boa similaridade entre a razão atômica de Cu obtida e a nominal. Dada a elevada carga de Sn nestes eletrocatalisadores e a dificuldade em reduzi-lo, somado ainda a extrema facilidade em reduzir a Pt, as razões atômicas obtidas para estas duas espécies apresentaram-se um pouco afastadas das razões atômicas nominais. Contudo, mesmo com os teores de Sn abaixo dos nominais, à faixa de variação da concentração de Sn entre os eletrocatalisadores não foi significativa. Já o decréscimo nos teores de Pt entre os eletrocatalisadores acompanhou o decréscimo de suas respectivas razões nominais. Dessa forma, os padrões observados nos teores de Pt e Sn estão em acordo com a formulação original dos eletrocatalisadores obtidos. Após tratamento ácido, o eletrocatalisador PtSnCu/C (40:50:10) apresentou um leve incremento na razão atômica de Pt, acompanhado de um discreto decréscimo das razões atômicas de Cu e Sn, indicando uma fraca remoção destas duas espécies. Nos demais eletrocatalisadores, observou-se

aumentos nos teores de Pt e Sn e decréscimos significativos nos teores de Cu. Esse fator pode estar relacionado com a presença de teores elevados de Sn na forma de SnO₂, o qual é insolúvel em ácido nítrico [168]. Isto explicaria a alta seletividade na remoção de Cu nestes eletrocatalisadores. Ao contrário dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50, para todos os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50 observou-se uma remoção parcial dos átomos Sn e Cu (Tabela 1), o que pode estar relacionado a uma maior concentração de Sn metálico nos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50, ou seja, uma maior formação de liga entre Pt e Sn. Aparentemente, cargas substanciais de Pt são mais favoráveis à formação da liga PtSnCu em eletrocatalisadores PtSnCu/C. Conforme o observado para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50, teores elevados de Sn e baixos teores de Pt não são favoráveis à formação de liga entre estas duas espécies, mesmo na presença de um forte agente redutor, como o borohidreto de sódio (NaBH₄).

Tabela 4. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes e após tratamento ácido.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)	
	*CP	*TA
Pt ₄₀ Sn ₅₀ Cu ₁₀ /C	51:41:8	55:39:6
Pt ₃₀ Sn ₅₀ Cu ₂₀ /C	43:37:20	56:41:3
Pt ₂₀ Sn ₅₀ Cu ₃₀ /C	33:38:29	46:52:2
Pt ₁₀ Sn ₅₀ Cu ₄₀ /C	18:37:45	29:67:4

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento Ácido

Os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 como preparados apresentaram difratogramas de raios-X (Figura 20) contendo um pico largo em aproximadamente 25°, referente ao suporte de carbono. Picos de baixa intensidade referentes à estrutura CFC de ligas de platina (2θ = 39°, 46°, 68° e 81°) são observados para o eletrocatalisador PtSnCu/C (40:50:10) e tornam-se menos evidentes conforme decresce o teor de Pt nos eletrocatalisadores. Picos de baixa intensidade em aproximadamente 2θ = 34° e 52°, associados respectivamente aos planos (101) e (211) da estrutura tetragonal da cassiterita

(SnO_2) [164-166], podem ser observados no difratogramas de raios-X do eletrocatalisador PtSnCu/C (40:50:10). Não se observa, em nenhum dos difratogramas, a contribuição do Sn no deslocamento dos picos para ângulos menores aos da Pt pura, indicando que houve pouca ou nenhuma inclusão de Sn à estrutura CFC da Pt. Contudo, observa-se um deslocamento desses fracos picos para ângulos maiores que os da Pt pura conforme aumenta a quantidade de Cu nestes materiais, sugerindo alguma formação de liga entre Pt e Cu. No entanto, os materiais obtidos apresentaram baixa cristalinidade.

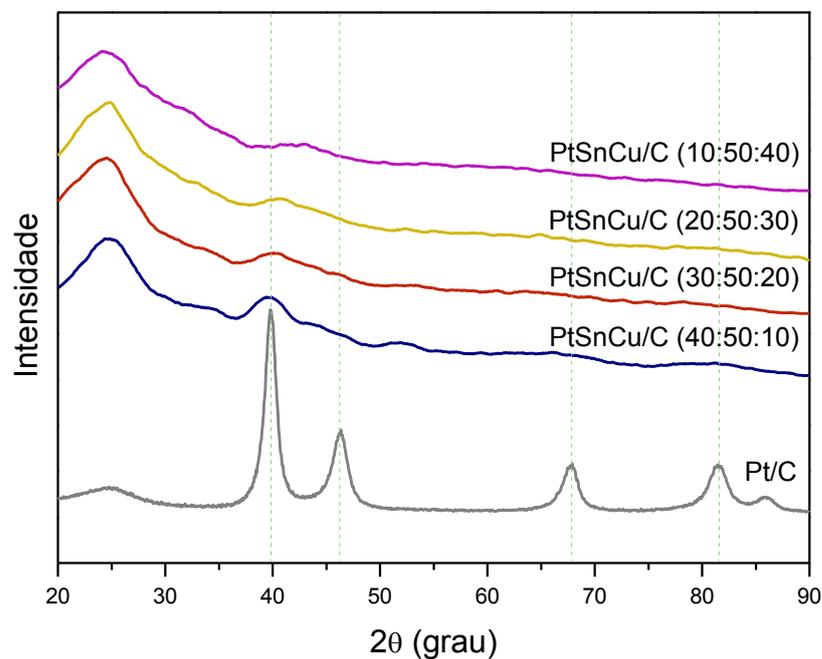


Figura 20. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C.

A presença de espécies de SnO_2 amorfas nestes materiais explicariam o perfil dos difratogramas obtidos. Isto também estaria em acordo com as observações obtidas por EDX (Tabela 4) que mostram que os teores de Sn foram mantidos após tratamento ácido, o que seria possível apenas com o Sn na forma de SnO_2 , o qual é insolúvel em ácido nítrico. Fica também mais evidente pelos difratogramas obtidos, o decréscimo na tendência de formação de liga PtCu conforme decresce o teor de Pt nos eletrocatalisadores, já que se observa uma sucessiva diminuição de cristalinidade pela diminuição do teor de Pt. Devido a baixa cristalinidade destes materiais e a conseqüente má formação dos picos

(220) referente à estrutura CFC da Pt, não foi possível o cálculo de parâmetro de rede, bem como o de tamanho médio de cristalito.

Após tratamento ácido, a análise dos difratogramas de raios-X (Figura 21) torna-se bastante difícil, pois os materiais apresentaram-se praticamente amorfos.

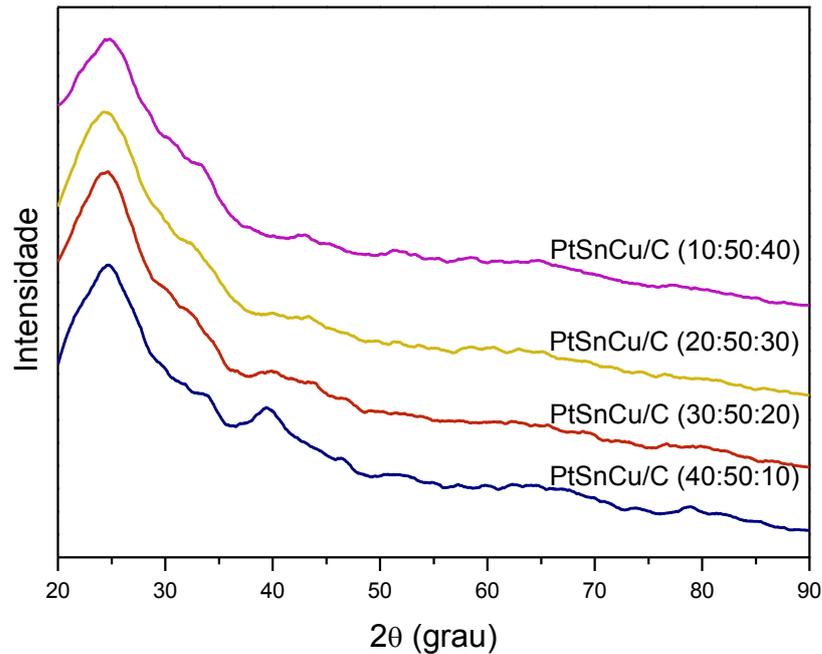


Figura 21. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 após tratamento ácido.

5.1.2.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores do grupo Sn-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C. Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 como preparados não apresentaram região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V) bem definida, como se observa para a platina pura. Conforme aumenta o teor de Cu e decresce o de Pt há uma progressiva supressão da região relacionada aos processos de oxidação do hidrogênio, que pode ser um indicativo da formação de liga entre Pt e Cu. Por outro lado, para os eletrocatalisadores PtSnCu/C (20:50:30) e PtSnCu/C (10:50:40), os quais contém uma carga de Pt muito baixa, a supressão da região de adsorção-dessorção do hidrogênio pode estar relacionada apenas ao

distanciamento do perfil padrão da Pt pura. Observa-se também um aumento significativo nos valores de corrente na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) em relação à Pt pura e aos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Pt-50. O aumento nos valores de corrente na região de dupla camada acompanha, progressivamente, à diminuição do teor de Pt nos eletrocatalisadores. Isto poderia ser explicado pelo progressivo aumento do efeito capacitivo, o qual estaria diretamente relacionado com o aumento na concentração de espécies SnO_2 . Este fator estaria em acordo com os resultados de EDX (Tabela 4) e DRX (Figura 20) que sugerem um aumento na concentração de espécies de SnO_2 pela diminuição do teor de Pt.

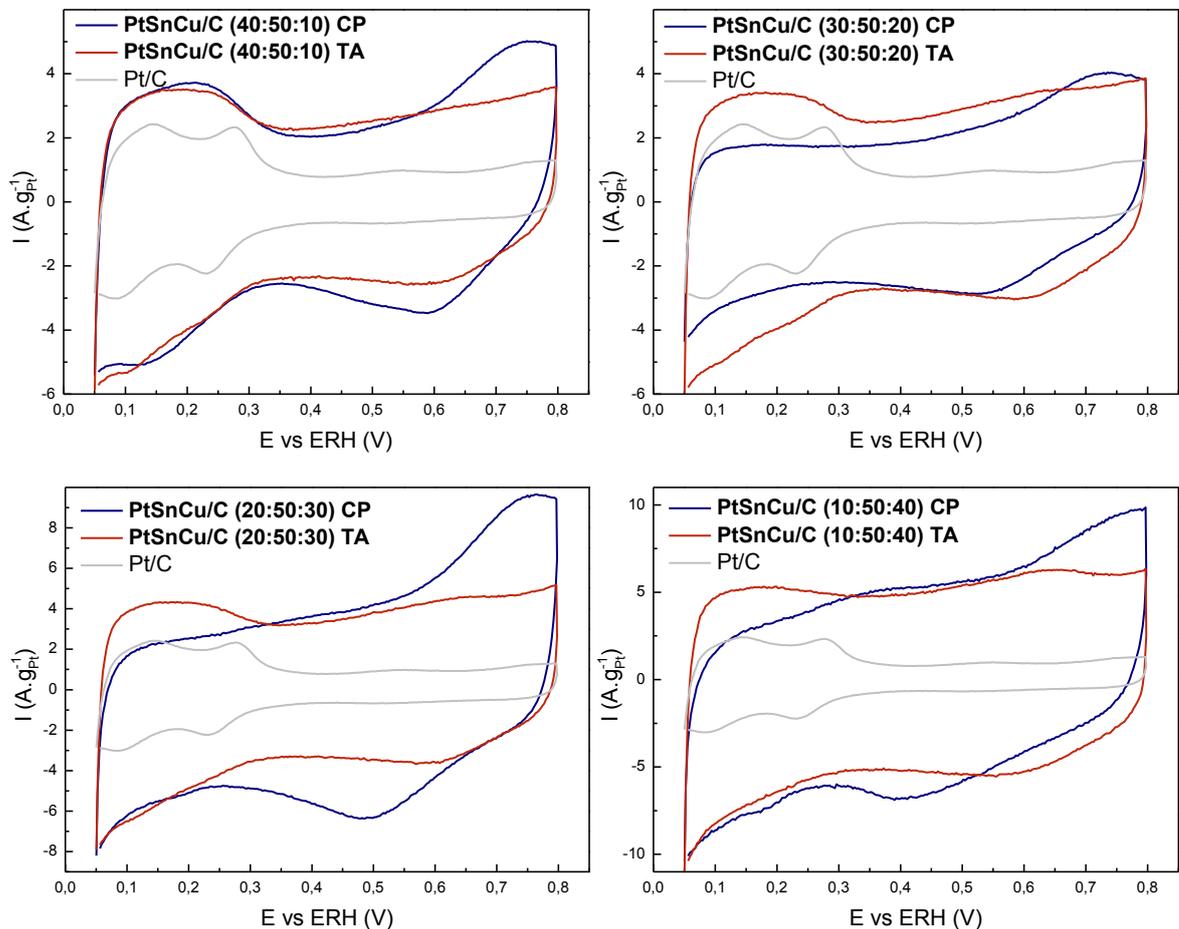


Figura 22. Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

Após tratamento ácido, observa-se um incremento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio para todos os eletrocatalisadores, que pode ser atribuído à remoção de átomos de Cu da superfície da estrutura CFC da Pt, fortalecendo o indicativo da formação de liga entre estas duas espécies. Com exceção do eletrocatalisador PtSnCu/C (30:50:20), todos os outros apresentaram diminuição nos valores de corrente na região da dupla camada o que, muito provavelmente, está relacionado à remoção de átomos de Cu e, conseqüentemente, a supressão dos processos redox referentes a este elemento.

5.1.2.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol

Os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 como sintetizados (CP) e após tratamento ácido (TA) são apresentados na Figura 23. Observa-se que para o eletrocatalisador PtSnCu/C (40:50:10) antes e após receber tratamento ácido, a oxidação do etanol iniciou-se em aproximadamente 0,25 V e, conforme foi diminuindo o teor de Pt nos eletrocatalisadores, a oxidação do etanol foi iniciando-se em potenciais mais altos. Os eletrocatalisadores PtSnCu/C (40:50:10) e PtSnCu/C (30:50:20) apresentaram, após tratamento ácido, valores de corrente superiores aos de seus precursores em toda faixa de potencial superior a 0,45 V e 0,35 V, respectivamente. Os eletrocatalisadores PtSnCu/C (20:50:10) e PtSnCu/C (10:50:40), após tratamento com ácido, não apresentaram alterações significativas nos valores de corrente em toda faixa de potencial compreendida entre 0,05 V e 0,5 V, quando comparados aos seus respectivos precursores. Acima de 0,5 V para o eletrocatalisador PtSnCu/C (20:50:10) e 0,6 V para o PtSnCu/C (10:50:40), estes eletrocatalisadores, após receberem tratamento ácido, apresentaram desempenho inferior aos de seus precursores para a oxidação eletroquímica do etanol.

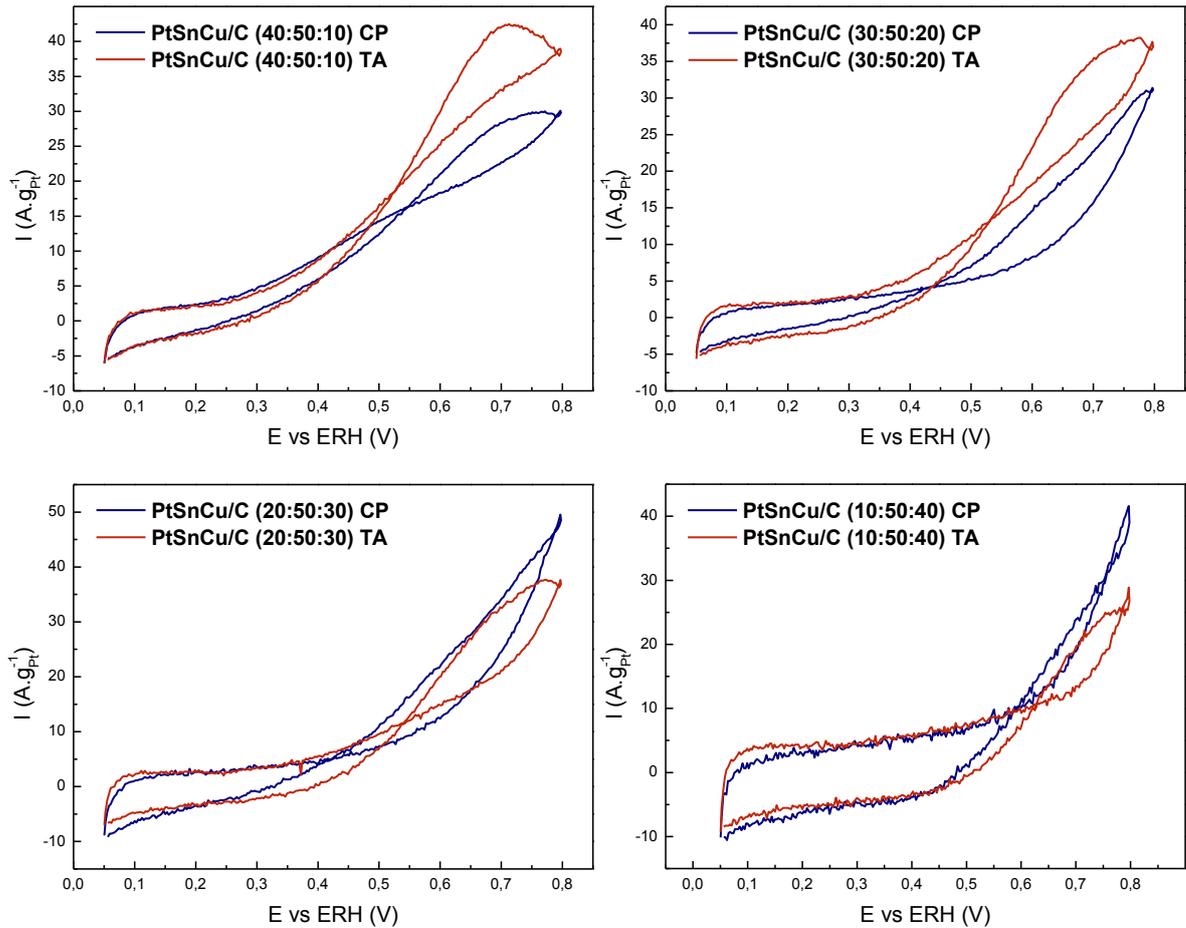


Figura 23. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹.

Os resultados cronoamperométricos para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores do grupo Sn-50 são apresentados na Figura 24. As curvas mostram que os eletrocatalisadores seguem a seguinte sequência de eficiência para oxidação eletroquímica do etanol: PtSnCu/C (40:50:10) > PtSnCu/C (30:50:20) > PtSnCu/C (20:50:30) > PtSnCu/C (10:50:40). Pode-se observar que a atividade eletrocatalítica decresce, progressivamente, conforme diminui o teor de Pt na composição dos eletrocatalisadores. Para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 com pequenas quantidades de Pt, a remoção de Cu não favorece o aumento de suas atividades.

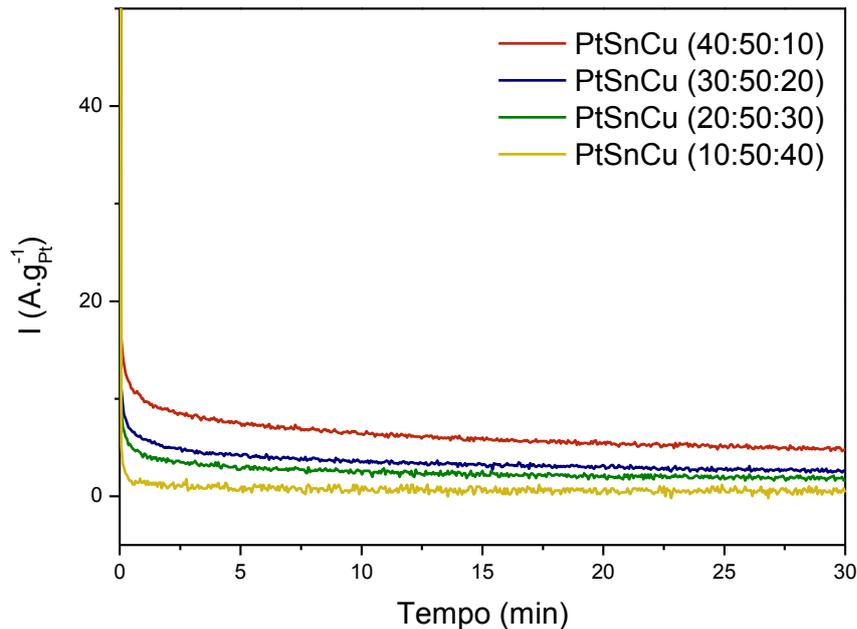


Figura 24. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

5.1.3 Eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50

5.1.3.1 Caracterização físico-química

A Tabela 5 ilustra os resultados das análises de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes e após tratamento ácido. As análises de EDX para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 mostram que, conforme decresce a razão nominal de Pt nos eletrocatalisadores PtSnCu/C, menor é o teor de Sn obtido em relação a sua respectiva razão atômica nominal. Pode-se observar também que, conforme decresce a razão nominal de Pt e aumenta a de Sn, maior é o teor de Cu obtido no eletrocatalisador. Após tratamento ácido, os eletrocatalisadores PtSnCu/C (40:10:50) e PtSnCu/C (30:20:50) apresentaram diminuição na razão atômica de Cu, aumento na razão atômica de Pt e mantiveram a mesma razão atômica de Sn. Já os eletrocatalisadores PtSnCu/C (20:30:50) e PtSnCu/C (10:40:50) apresentaram diminuição na concentração de Cu e incremento na concentração de Pt e Sn. Assim como nos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50,

observa-se uma maior dificuldade para a remoção de Sn nos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50. Nestes dois grupos de eletrocatalisadores, Sn-50 e Cu-50, houve uma alta seletividade para a remoção dos átomos de Cu, o que, muito provavelmente, pode estar relacionado à presença de Sn na forma de SnO₂, o qual é insolúvel em ácido nítrico.

Tabela 5. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes e após tratamento ácido.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)	
	*CP	*TA
Pt ₄₀ Sn ₁₀ Cu ₅₀ /C	48:12:40	72:12:16
Pt ₃₀ Sn ₂₀ Cu ₅₀ /C	38:14:48	72:14:14
Pt ₂₀ Sn ₃₀ Cu ₅₀ /C	28:20:52	58:23:19
Pt ₁₀ Sn ₄₀ Cu ₅₀ /C	19:22:59	50:19:31

* CP = Como preparado; TA = Tratamento ácido

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 como preparados são apresentados na Figura 25.

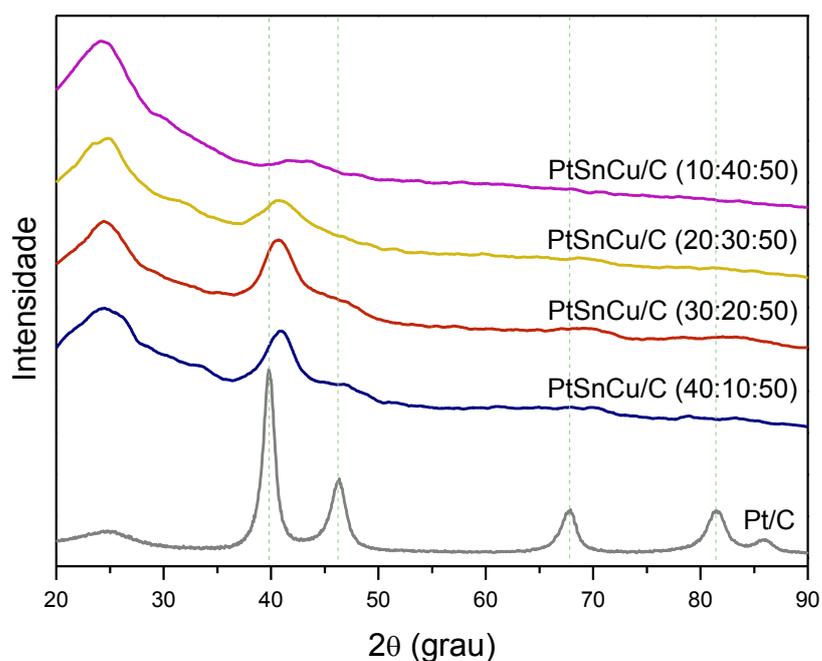


Figura 25. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C.

Todos mostram um pico largo em aproximadamente 25° , referente ao suporte de carbono Vulcan XC72. Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C (10:40:50) e PtSnCu/C (30:20:50) mostram que estes materiais apresentam baixa cristalinidade. Picos de baixa intensidade em $2\theta = 39^\circ$, 46° , 68° e 81° , referentes à estrutura CFC da platina e suas ligas podem ser observados nos difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C (30:20:50) e PtSnCu/C (40:10:50). Todos os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 apresentaram picos deslocados para ângulos superiores aos do eletrocatalisador Pt/C, o que poderia ser atribuído a formação de liga CFC entre Pt e Cu. Assim como para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50, não se observa contribuição mensurável do Sn no deslocamento dos picos para ângulos menores, mesmo no caso do eletrocatalisador PtSnCu/C (10:40:50), com o maior teor de Sn. Isto é um forte indicativo da presença de SnO_2 amorfo nestes eletrocatalisadores. Esta observação está em acordo com as obtidas por EDX (Tabela 5) que mostram que concentração do Sn foi mantida após tratamento ácido, o que seria possível apenas com o Sn na forma de SnO_2 .

Após tratamento ácido, os difratogramas de raios-X (Figura 26) mostraram que apenas o eletrocatalisador PtSnCu/C 40:10:50 manteve sua estrutura CFC preservada.

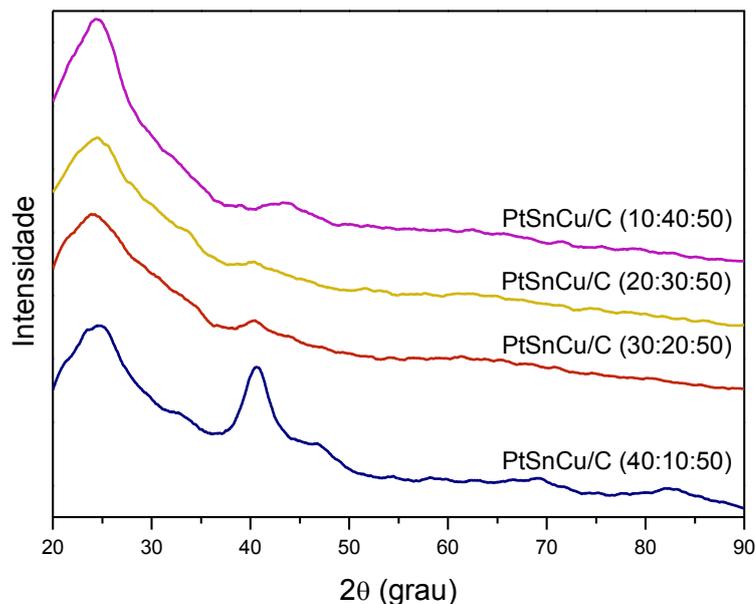


Figura 26. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50, após tratamento ácido.

Os resultados obtidos por EDX e DRX para os eletrocatalisadores PtSnCu/C dos grupos Pt-50, Sn-50 e Cu-50 indicam que a formação de liga PtSnCu, para eletrocatalisadores PtSnCu/C preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto, é favorecida pela presença de altos teores de Pt. Este fator pode ser um indicativo de que a Pt atue como catalisador para a redução de Sn e Cu durante o procedimento de preparo do eletrocatalisador. Para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) houve uma boa formação de liga entre Pt e Sn, conforme mostra o valor de parâmetro de rede (0,396 nm) calculado por DRX. Aparentemente, para sistemas binários, o efeito catalítico redutor da Pt é mais efetivo. Por outro lado, para sistemas ternários, como o PtSnCu, por motivos óbvios de nobreza do metal, o efeito catalítico redutor da Pt favorece a formação da liga PtCu, como observado nos eletrocatalisadores PtSnCu/C dos grupos Sn-50 e Cu-50. Dessa forma, para se obter uma maior formação da liga PtSnCu, pelo método da impregnação com redução por borohidreto, é necessário partir de razões nominais onde os teores de Pt sejam significativamente superiores aos de Sn, para que o efeito redutor da Pt sobre o Sn se torne mais eficiente, como no caso dos eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:30:20), PtSnCu/C (50:20:30) e PtSnCu/C (50:10:40) do grupo Pt-50, os quais não apresentaram sinais da presença de quantidades substanciais de SnO₂. Além disso, os eletrocatalisadores contendo razões atômicas de Pt inferiores a 40 % não são estáveis ao tratamento ácido, como pode ser observado nos difratogramas dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50 (Figuras 21 e 22). Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 também mostraram que elevadas razões atômicas de Sn, associadas a razões atômicas de Pt inferiores a 40 %, levam à formação de materiais com baixa cristalinidade, os quais parecem não ser estáveis ao tratamento ácido realizado.

5.1.3.2 Caracterização eletroquímica

As voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 como preparados (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C são apresentadas na Figura 27. Em nenhum dos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores deste grupo, como preparados, fica evidente a presença de uma região referente à adsorção-dessorção do

hidrogênio (0 V – 0,4 V). Isto possivelmente ocorre devido ao alto teor de Cu presente na composição destes materiais, o que facilita uma maior presença deste elemento na superfície da liga PtSnCu, bloqueando o acesso do hidrogênio à platina. Estes eletrocatalisadores também apresentaram correntes mais elevadas na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) quando comparados a Pt pura e, a exemplo dos eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Sn-50, o aumento de corrente na região de dupla camada é mais acentuado para os eletrocatalisadores com baixos teores de platina, o que poderia ser atribuído ao aumento do efeito capacitivo pela maior presença de espécies de SnO₂ em sua forma amorfa e a transição dos processos redox proveniente da alta concentração de Cu, como indicam os difratogramas de raios-X (Figura 25).

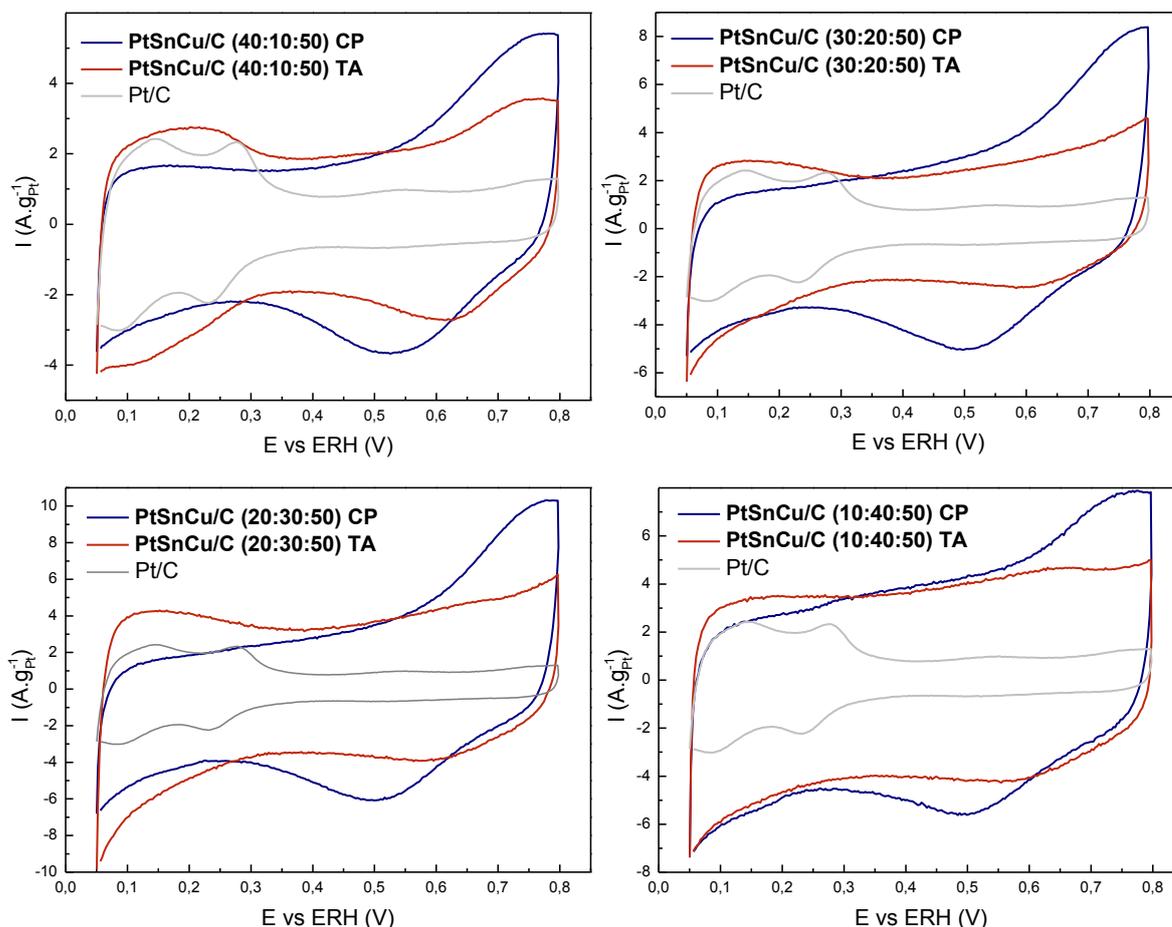


Figura 27. Voltametrias cíclicas para os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹.

Após tratamento ácido, observa-se um incremento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio para todos os eletrocatalisadores. Isto poderia estar relacionado à remoção de átomos de Cu da superfície da estrutura CFC da Pt, liberando os sítios ativos da Pt e favorecendo a oxidação do hidrogênio, o que fortalece o indicativo da formação de liga entre estas duas espécies. Todos os eletrocatalisadores apresentaram diminuição nos valores de corrente na região da dupla camada, o que muito provavelmente está relacionado à remoção de átomos de Cu pela supressão dos processos redox referentes a este elemento.

5.1.3.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol

As voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido são apresentados na Figura 28. O eletrocatalisador PtSnCu/C (40:10:50) apresentou similaridade nos valores de corrente anódica entre seu precursor e o pós-tratado com ácido até aproximadamente 0,17 V. Entre 0,17 V e 0,4 V, o precursor apresentou valores superiores de corrente anódica e em toda faixa acima de 0,4 V, o pós-tratado com ácido foi mais eficiente para oxidação eletroquímica do etanol, principalmente a altos potenciais. A varredura anódica do eletrocatalisador PtSnCu/C (30:20:50) apresentou valores similares de corrente entre seu precursor e o pós-tratado com ácido até aproximadamente 0,25 V. Acima deste potencial, após sofrer tratamento ácido, este eletrocatalisador foi mais eficiente que seu precursor para oxidação eletroquímica do etanol. O eletrocatalisador PtSnCu/C (20:30:50) apresentou similaridade nos valores de corrente anódica entre seu precursor e o pós-tratado com ácido no intervalo de 0,05 V a 0,3 V. Entre de 0,3 V e 0,73 V, o pós-tratado com ácido apresentou varredura anódica com valores de corrente superiores a de seu precursor. Acima de 0,73 V os valores de corrente anódica foram similares entre o precursor e o pós-tratado com ácido. O eletrocatalisador PtSnCu/C (10:40:50), após tratamento com ácido, não apresentou alterações significativas nos valores de corrente anódica no intervalo de 0,05 V a 0,6 V e, acima deste potencial, a eficiência para a oxidação eletroquímica do etanol foi inferior ao do seu precursor.

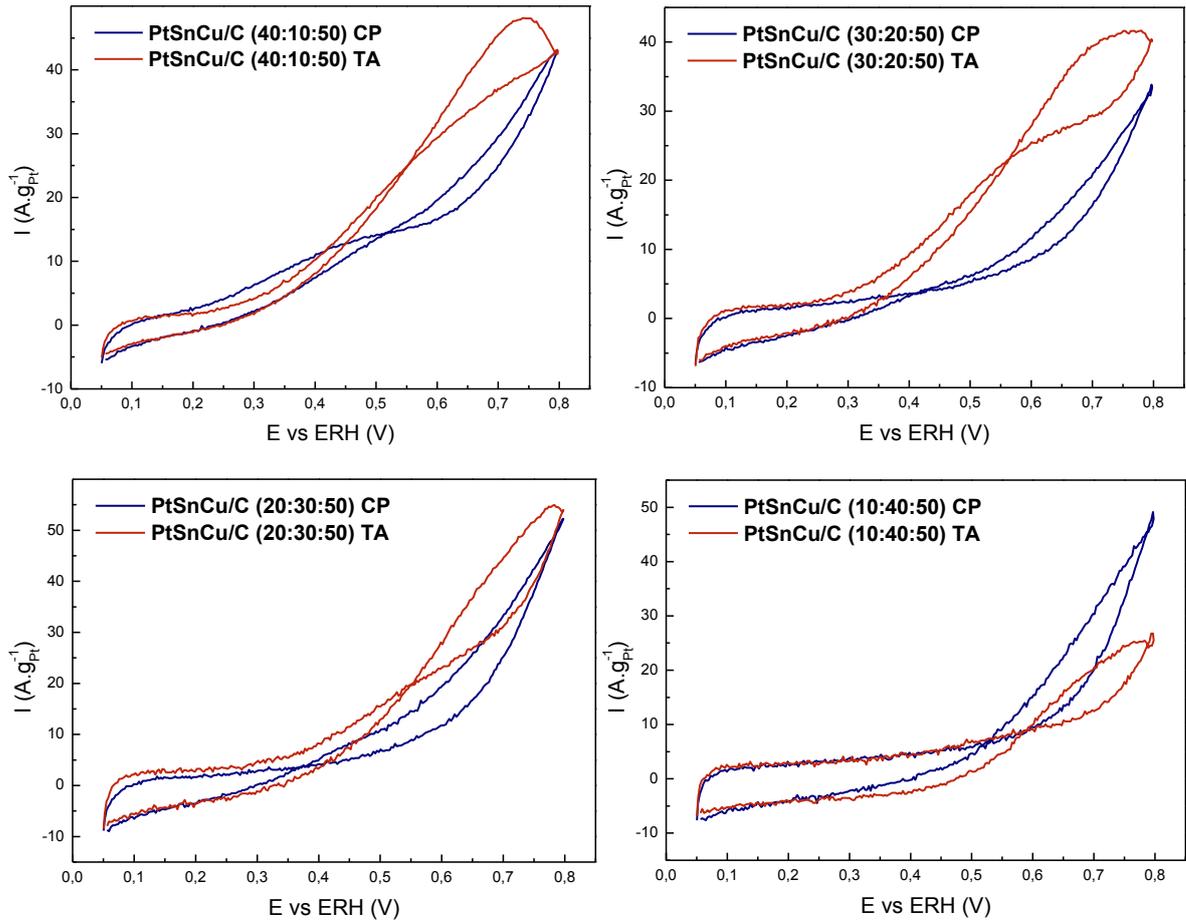


Figura 28. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 antes (CP) e após (TA) tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 29 apresenta as respostas cronoamperométricas para a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores do grupo Cu-50 após tratamento ácido na oxidação eletroquímica do etanol. A exemplo dos eletrocatalisadores do grupo Sn-50, as curvas cronoamperométricas do grupo Cu-50 mostram que, conforme diminui o teor de platina na composição dos eletrocatalisadores, progressivamente também diminui a sua atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol. Desta forma os eletrocatalisadores deste grupo, após tratamento ácido, apresentaram a seguinte ordem de eficiência: PtSnCu/C (40:10:50) > PtSnCu/C (30:20:50) > PtSnCu/C (20:30:50) > PtSnCu/C (10:40:50).

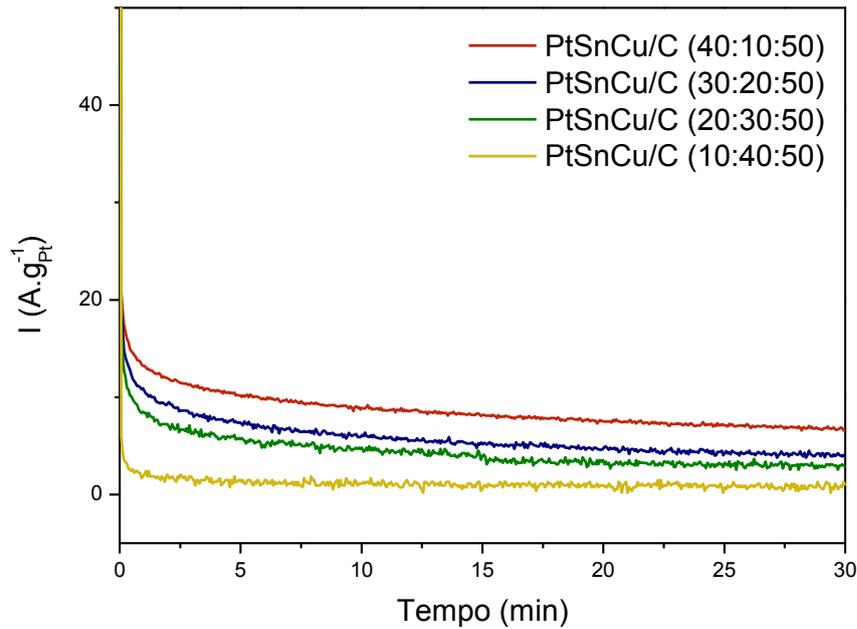


Figura 29. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C do grupo Cu-50 após tratamento ácido, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

5.1.4 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C dos grupos Pt-50, Sn-50, Cu-50 e PtSn/C (50:50) ativados por *dealloying* químico

O estudo comparativo da atividade eletrocatalítica entre os eletrocatalisadores PtSnCu/C dos diferentes grupos e o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) foi realizada por cronoamperometria (Figura 30). Os eletrocatalisadores PtSnCu/C avaliados foram os dois de cada grupo que apresentaram maior atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol. Os resultados mostram que o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) apresentou a maior eficiência para a oxidação eletroquímica do etanol dentre todos os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto e, posteriormente, ativado por *dealloying* químico. Logo em seguida aparece o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), com resultado similar ao PtSnCu/C (50:10:40). Eficiências intermediárias foram apresentadas pelos eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) do grupo Pt-50 e PtSnCu/C (40:10:50) do grupo Cu-50. E por fim, os eletrocatalisadores PtSnCu/C (40:50:10) do grupo Sn-50, PtSnCu/C (30:20:50) do grupo Cu-50 e PtSnCu/C (30:50:20) do grupo Sn-50, apresentaram as mais

baixas atividades eletrocatalíticas para a oxidação eletroquímica do etanol. Desta forma, os eletrocatalisadores avaliados apresentaram a seguinte ordem de eficiência: PtSnCu/C (50:10:40) > PtSn/C (50:50) > PtSnCu/C (50:40:10) > PtSnCu/C (40:10:50) > PtSnCu/C (40:50:10) > PtSnCu/C (30:20:50) > PtSnCu/C (30:50:20). Pode-se observar que os eletrocatalisadores PtSnCu/C com os maiores teores de Pt em suas composições foram os mais eficientes para oxidação eletroquímica do etanol, ou seja, àqueles que apresentaram maior formação de liga PtSnCu. Este fator é um indicativo de que a formação de liga PtSnCu e a preservação da estrutura CFC, após o tratamento ácido, é bastante importante para a atividade eletrocatalítica de sistemas PtSnCu submetidos a processo de *dealloying*. A mesma observação pode ser estendida para o sistema PtSn. Já que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), apesar do indicativo da presença de SnO₂, apresentou boa formação de liga CFC entre Pt e Sn e, após tratamento ácido, a estrutura foi preservada.

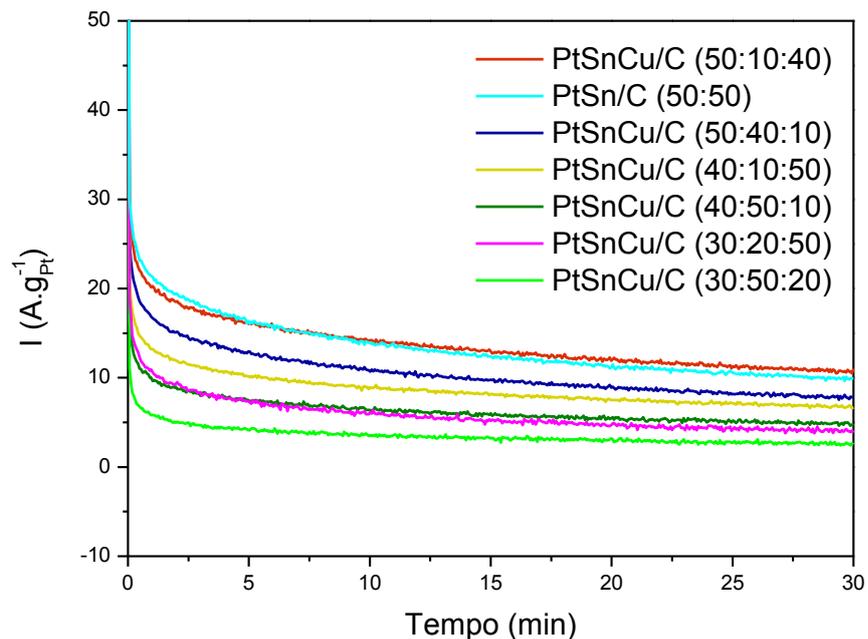


Figura 30. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:40:10) do grupo Pt-50, PtSnCu/C (40:50:10) e PtSnCu/C (30:50:20) do grupo Sn-50, PtSnCu/C (40:10:50) e PtSnCu/C (30:20:50) do grupo Cu-50 e PtSn/C (50:50) após sofrerem ativação por *dealloying* químico, obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol L⁻¹ de etanol.

5.1.5 Eletrocatalisadores ativados por *dealloying* eletroquímico

Os três eletrocatalisadores que obtiveram os melhores resultados para oxidação eletroquímica do etanol também receberam tratamento eletroquímico a fim de se avaliar a eficiência entre os dois processos de ativação. Foram então ativados eletroquimicamente os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10).

5.1.5.1 Caracterização físico química

A Tabela 6 mostra os resultados das análises de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para os eletrocatalisadores PtSn (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) como preparado, após tratamento ácido e após tratamento eletroquímico. Observou-se que para todos os eletrocatalisadores o tratamento ácido mostrou-se mais eficiente na remoção dos átomos de Cu. Os resultados de EDX para os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) indicam que ambos os processos de *dealloying* não apresentaram seletividade na remoção do elemento cobre, sendo que o tratamento eletroquímico mostrou maior propensão a remoção do estanho.

Tabela 6. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSn (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)		
	*CP	*TA	*TE
PtSn/C (50:50)	53:47	60:40	58:42
PtSnCu/C (50:10:40)	58:10:32	81:6:13	71:7:22
PtSnCu/C (50:40:10)	58:32:10	67:27:6	59:30:11

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento eletroquímico

Após o tratamento eletroquímico, os difratogramas de raios-X (Figura 31) dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) mostraram que a estrutura CFC da Pt foi preservada.

A Tabela 7 mostra o tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40), calculados a partir dos difratogramas de raios-X. Os resultados obtidos mostram que após tratamento eletroquímico, também não houve variação significativa no

tamanho médio de cristalito dos electrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40). Já o electrocatalisador PtSn/C (50:50), após tratamento electroquímico, apresentou diminuição no tamanho médio de cristalito de 3 nm para 2 nm em relação ao seu precursor e ao tratado com ácido.

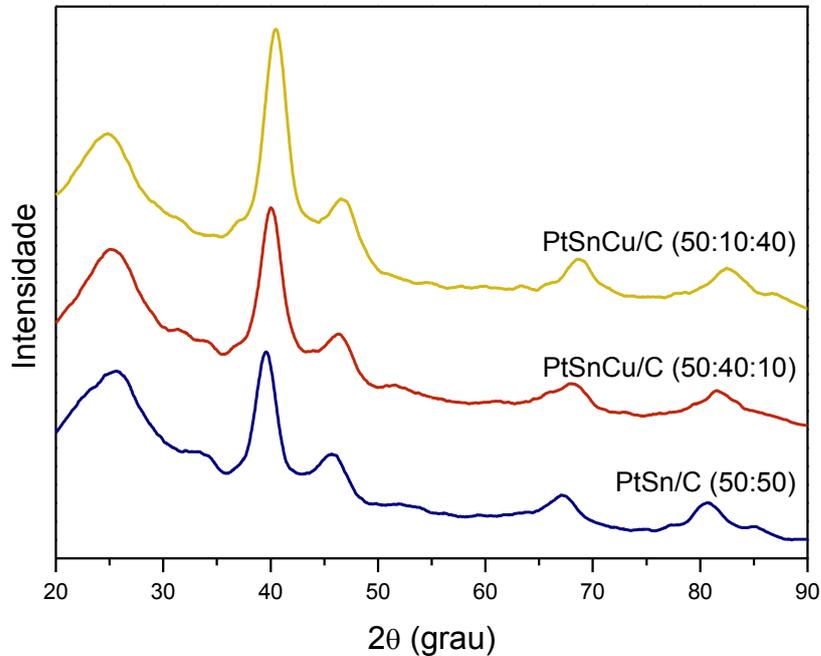


Figura 31. Difractogramas de raios-X para os electrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40), após tratamento electroquímico.

Tabela 7. Tamanhos médios de cristalito para os electrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e electroquímico.

Electrocatalisador	Tamanho Médio de Cristalito (nm)		
	*CP	*TA	*TE
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	3	3	2
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	2	≤ 2	≤ 2
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	2	≤ 2	2

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento electroquímico

5.1.5.2 Estudo electroquímico para o processo de *dealloying* electroquímico

O procedimento de ativação dos electrocatalisadores seleccionados, obtido por meio da remoção electroquímica dos átomos de Cu e/ou Sn, foi

realizado pela técnica de eletrodo de camada fina porosa. A remoção da camada mais superficial dos átomos de Cu e/ou Sn e a consequente ativação do eletrocatalisador foram obtidas pela aplicação de um potencial igual a 0,8 V, por subsequentes períodos de 5 minutos. Para o eletrocatalisador como preparado e ao final de cada procedimento de ativação foram realizados ensaios por voltametria cíclica, para o acompanhamento do processo de remoção e por cronoamperometria, para o acompanhamento da variação da atividade eletrocatalítica referente à oxidação eletroquímica do etanol.

A Figura 32 apresenta os resultados por voltametria cíclica referentes ao processo de ativação do eletrocatalisador PtSn/C (50:50).

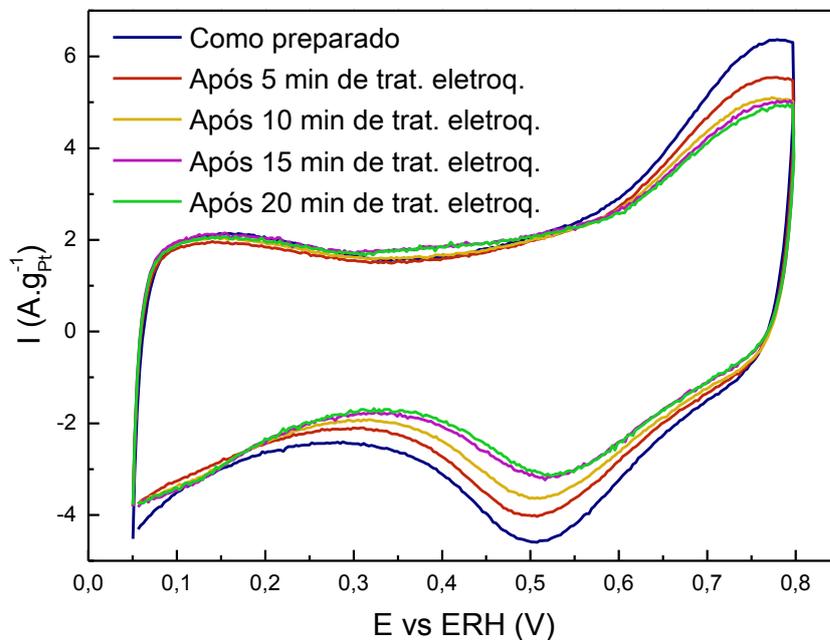


Figura 32. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

Os resultados mostram uma progressiva diminuição de corrente na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$), acompanhada de um leve aumento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$). A diminuição de corrente e o consequente estreitamento da região de dupla camada, pode ser atribuída à supressão dos processos redox referentes à transições entre os estados de oxidação do Sn ($2+$ e $4+$), pela remoção de átomos deste elemento. O leve incremento observado na região de adsorção-dessorção do hidrogênio

(0 V – 0,4 V) pode ser atribuído ao aumento dos processos relativos a oxidação do hidrogênio sobre a superfície da Pt, pela desobstrução de seus sítios ativos, após a remoção parcial de átomos de Sn.

As curvas cronoamperométricas (Figura 33) mostram um progressivo aumento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), conforme átomos de Sn são removidos das camadas mais superficiais do eletrocatalisador.

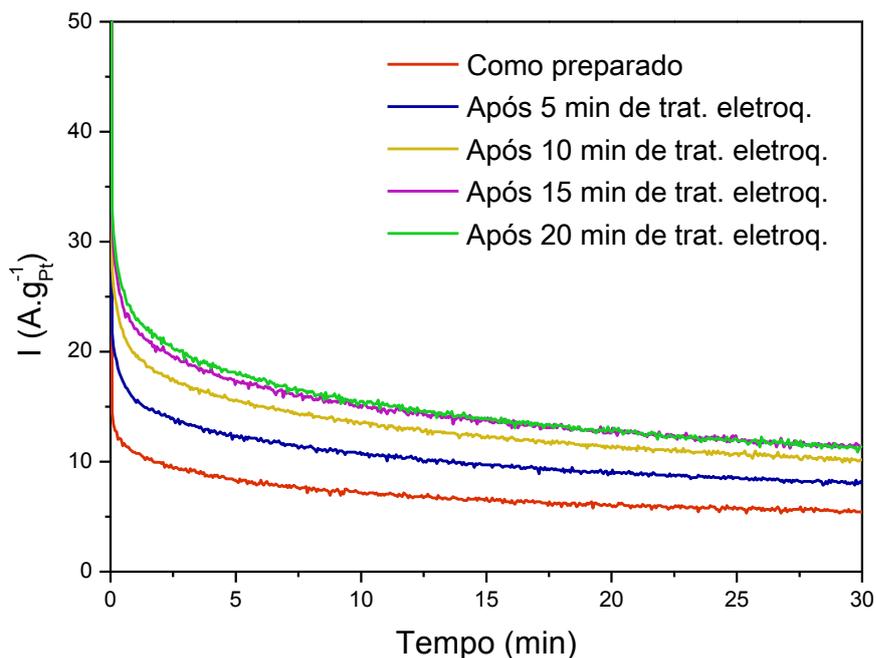


Figura 33. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Por meio de uma análise comparativa entre os voltamogramas cíclicos e as curvas cronoamperométricas obtidas do processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), verifica-se que o aumento da atividade eletrocatalítica está intimamente relacionada ao teor de Sn removido da liga PtSn. Observa-se por voltametria cíclica que após os dois primeiros períodos de tratamento eletroquímico, 5 e 10 minutos, o processo de remoção dos átomos de Sn é mais vigoroso e nos períodos subsequentes, 15 e 20 minutos, bem mais ameno. Da mesma forma, as curvas cronoamperométricas mostram que após 5 e 10 minutos de tratamento eletroquímico, houve um aumento substancial da

atividade eletrocatalítica e após 15 minutos, não se observa variação na atividade eletrocatalítica. Este fato mostra com clareza que o aumento da atividade eletrocatalítica observado para os eletrocatalisadores tratados por *dealloying*, está diretamente relacionado ao processo de remoção parcial de átomos de Cu e/ou Sn e a consequente modificação estrutural proveniente desse processo. As curvas cronoamperométricas mostram ainda que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), após 15 minutos de tratamento eletroquímico, atinge sua atividade máxima. Os valores de corrente final obtidos por cronoamperometria (Tabela 8) mostram que o eletrocatalisador passou de $5,43 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, como preparado, para $11,44 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, após ativação eletroquímica. Valores de corrente final para períodos de tratamento superiores a 15 minutos mostram que não há mais variação na atividade do eletrocatalisador PtSn/C (50:50).

Tabela 8. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSn/C (50:50).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtSn/C (50:50)	0	5,43
	5	7,97
	10	10,17
	15	11,44
	20	11,44

O estudo eletroquímico referente ao processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) é apresentado nas Figura 34 e 35 e na Tabela 9.

Os voltamogramas cíclicos (Figura 34), a exemplo do eletrocatalisador PtSn (50:50), mostram uma progressiva diminuição de corrente na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V), acompanhada de um incremento na região de adsorção-dessorção do hidrogênio. Dado o alto teor de Cu presente na composição do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), pode-se inferir que a diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada deve-se principalmente a supressão dos processos redox referentes à transições entre os

estados de oxidação do Cu (1+ e 2+) pela remoção de átomos deste elemento. Contudo, mesmo com a diminuta presença de átomos de Sn na superfície do eletrocatalisador, existe também possibilidade da remoção parcial destes átomos, já que por ser menos nobre que o Cu, ele seria mais susceptível ao potencial aplicado. De fato, os resultados obtidos por EDX mostram uma leve diminuição no teor de Sn, após tratamento eletroquímico. Dessa forma, o sucessivo incremento observado na região de adsorção-dessorção do hidrogênio, após as etapas de tratamento eletroquímico, pode ser atribuído à desobstrução dos sítios ativos da Pt pela remoção majoritária de átomos de Cu presentes na superfície das nanopartículas.

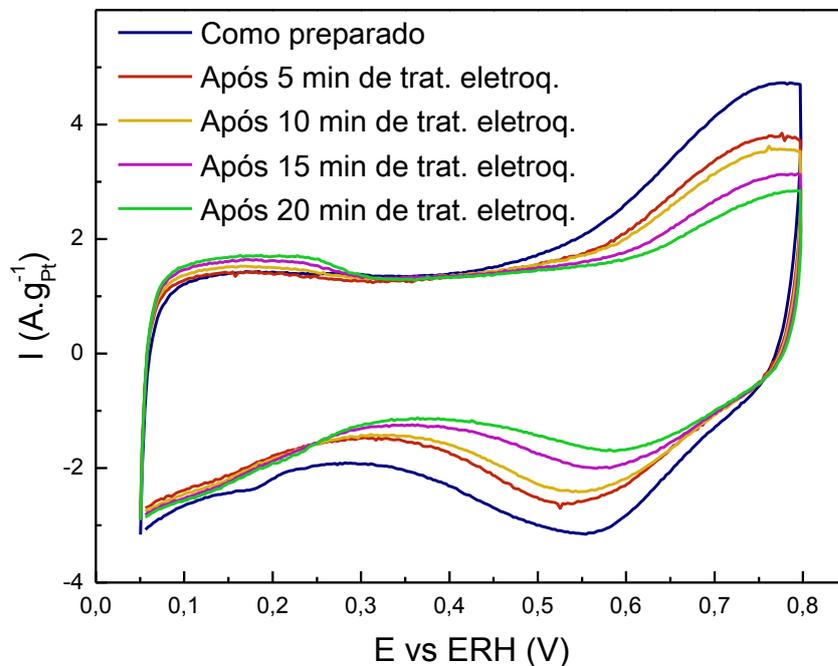


Figura 34. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

A Figura 35 apresenta as curvas cronoamperométricas referentes ao processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40). Assim como para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50), a análise comparativa entre os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria para o processo de ativação eletroquímico do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) mostra uma estreita relação entre o teor de Cu e/ou Sn removido com aumento da atividade

eletrocatalítica para OEE. Este fator reforça o indicativo de que o aumento na atividade dos eletrocatalisadores produzidos deve-se às mudanças causadas pelo processo de *dealloying*. Após 15 minutos de tratamento eletroquímico, o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) atinge sua atividade máxima.

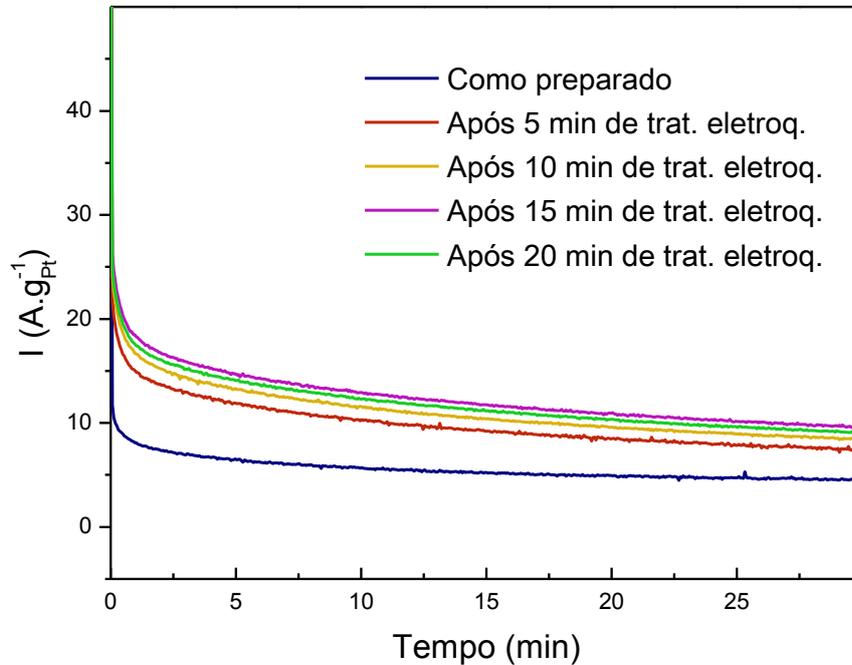


Figura 35. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Os valores de corrente final obtidos por cronoamperometria estão na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtSnCu/C (50:10:40)	0	4,58
	5	7,39
	10	8,42
	15	9,55
	20	9,05

Observa-se que a corrente final do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado foi de $4,58 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, passando para $9,55 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, após ativação eletroquímica. Para períodos de tratamento superiores a 15 minutos, os resultados mostram que a atividade do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) tende a diminuir. Essa diminuição deve-se, muito provavelmente, à remoção excessiva de átomos de Sn, fazendo com que o eletrocatalisador perca suas propriedades catalíticas.

As Figuras 36 e 37 e a Tabela 10 apresentam os resultados do estudo eletroquímico referente ao processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10).

Os voltamogramas cíclicos (Figura 36) mostram que após os primeiros 5 minutos de tratamento eletroquímico, houve uma diminuição acentuada nos valores de corrente na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$) e, após 10 minutos de tratamento eletroquímico, uma diminuição menos expressiva. Contudo, ao contrário dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C (50:10:40), não se observa um aumento da região de adsorção-dessorção do hidrogênio, mas sim, uma tendência de melhor definição dos picos referentes ao processo de oxidação do hidrogênio. Estes fatores poderiam estar relacionados a uma maior presença de espécies SnO_2 neste eletrocatalisador. Dessa forma, a remoção do Sn seria inviável pela aplicação de potenciais e, como consequência, a supressão dos processos redox estaria relacionada basicamente à remoção de uma pequena parcela de átomos de Cu presentes na superfície do eletrocatalisador, promovendo uma rápida e baixa diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada, como observado nos voltamogramas. Devido ao indicativo da presença de SnO_2 neste eletrocatalisador, pode-se inferir também que boa parte da liga metálica que compõe as nanopartículas é formada apenas de Pt e Cu. Assim, com a remoção da diminuta parcela de Cu, o voltamograma assumiria características mais próximas da Pt pura e os picos referentes a adsorção-dessorção do hidrogênio tornariam-se mais evidentes. Estes fatores corroboram mais uma vez àqueles observados por difração de raios-X (Figura 9) para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) como preparado, que indica a presença de espécies de SnO_2 .

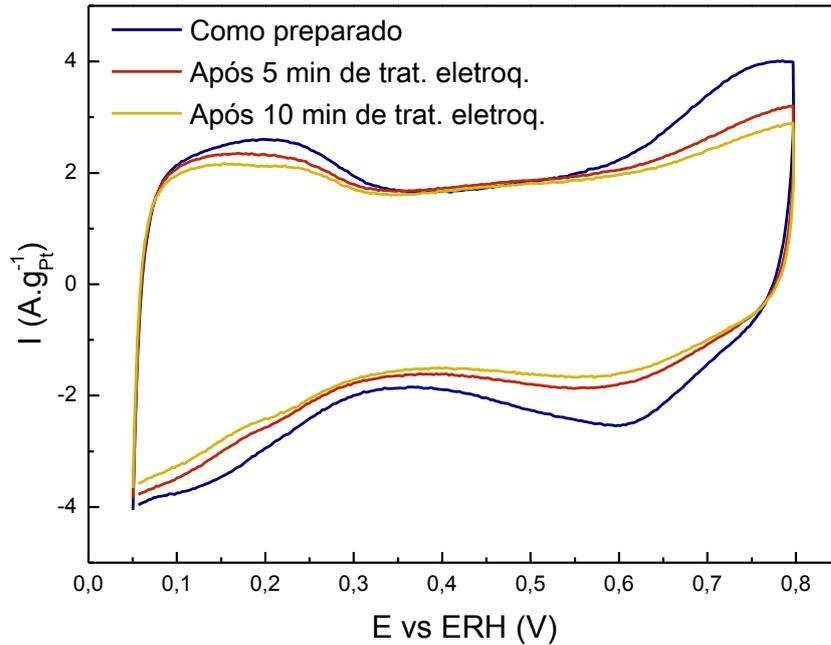


Figura 36. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

As curvas cronoamperométricas (Figura 37) mostram um expressivo aumento na atividade electrocatalítica do electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) após ser tratado por um período de 5 minutos. Contudo, observa-se que a atividade electrocatalítica permanece praticamente inalterada após 10 minutos de tratamento electroquímico. Mais uma vez, uma análise comparativa entre as voltamogramas cíclicos e as curvas cronoamperométricas do processo de ativação do electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) mostra a direta relação entre a remoção dos átomos de Cu e/ou Sn com o aumento da atividade electrocatalítica. Os voltamogramas mostram que após os primeiros 5 minutos de tratamento electroquímico houve uma acentuada remoção dos átomos de Cu e/ou Sn e, após 10 minutos de tratamento electroquímico, a remoção destes átomos foi pouco pronunciada. Da mesma forma, as curvas cronoamperométricas mostram um aumento significativo da atividade electrocatalítica para OEE após os primeiros 5 minutos de tratamento electroquímico e um aumento pouco expressivo, após 10 minutos de tratamento. Os valores de corrente final (Tabela 10) de cada etapa do processo de ativação, obtidos por cronoamperometria, mostram que o

eletrocatalisador passou de $4,52 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, como preparado, para $6,66 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, depois de ser tratado por um período de 10 minutos.

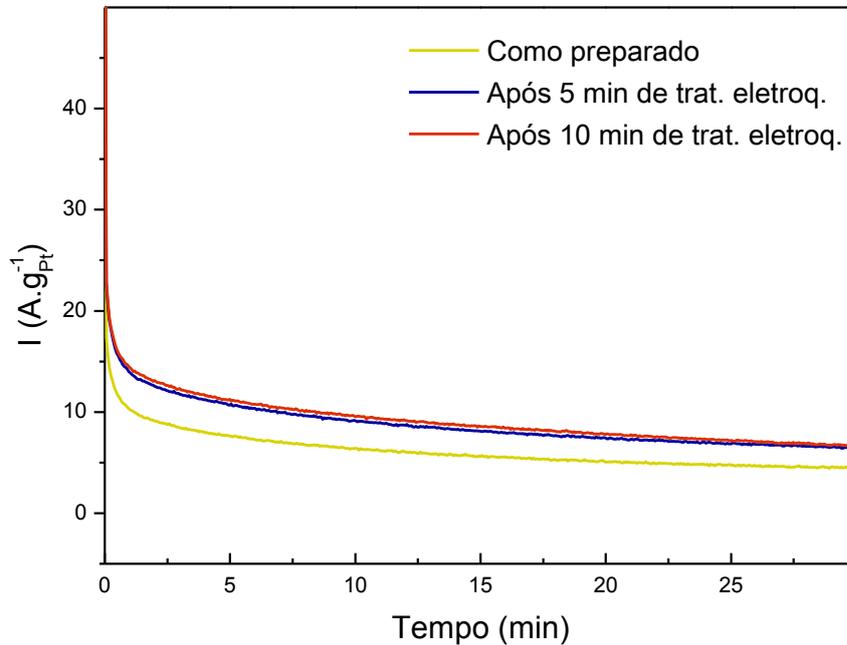


Figura 37. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Tabela 10. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtSnCu/C (50:40:10)	0	4,52
	5	6,42
	10	6,66

5.1.6 Avaliação eletroquímica da eficiência dos processos de ativação para eletrocatalisadores obtidos por impregnação com redução por borohidreto

A avaliação comparativa entre a eficiência dos processos de ativação por *dealloying* químico (TA) e *dealloying* eletroquímico (TE), para oxidação eletroquímica do etanol, foi realizado sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50),

PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) por cronoamperometria (Figura 38) e encontram-se descritos em termos de corrente final, na Tabela 11.

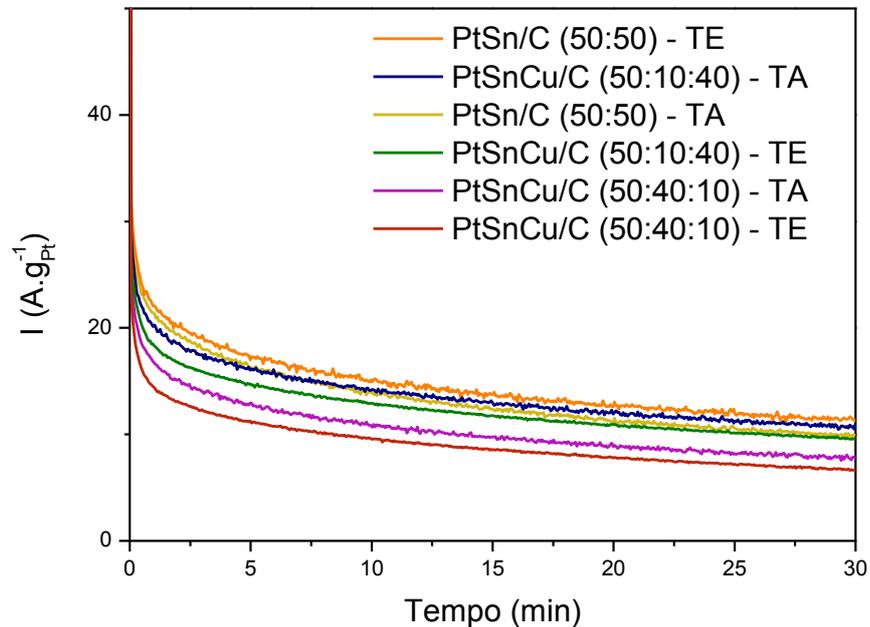


Figura 38. Curvas cronoamperométricas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – TA, PtSn/C (50:50) – TE, PtSnCu/C (50:40:10) – TA, PtSnCu/C (50:40:10) – TE, PtSnCu/C (50:10:40) – TA e PtSnCu/C (50:10:40) – TA, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Tabela 11. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.

Eletrocatalisador	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)			Aumento na Atividade (%)	
	CP*	TA*	TE*	TA*	TE*
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	5,43	9,92	11,44	82,7	110,7
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	4,58	11,02	9,55	140,6	108,5
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	5,09	7,9	6,66	55,2	30,8

* CP = Como preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento eletroquímico

Os resultados mostram a seguinte ordem de eficiência para os eletrocatalisadores avaliados (Figura 38): PtSn/C (50:50) TE > PtSnCu/C (50:10:40) TA > PtSn/C (50:50) TA > PtSnCu/C (50:10:40) TA > PtSnCu/C (50:40:10) TA > PtSnCu/C

(50:40:10) TE. O eletrocatalisador PtSn/C (50:50) obteve melhor eficiência após tratamento eletroquímico e os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10), após tratamento ácido. Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C (50:10:40) tratados respectivamente por *dealloying* eletroquímico e *dealloying* ácido, apresentaram eficiências similares para oxidação eletroquímica do etanol, sendo estes, os que obtiveram as maiores atividades eletrocatalíticas para OEE, atingindo $11,44 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ de corrente final o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) tratado eletroquimicamente e $11,02 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ o PtSnCu/C (50:10:40) tratado com ácido. Isto corresponde, respectivamente, a um aumento de 110,7% e 108,5% em termos de atividade eletrocatalítica, ou seja, ambos, mais que dobraram suas atividades, após a ativação. Dessa forma, para eletrocatalisadores preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto, o processo de *dealloying* químico se mostrou mais eficiente para a ativação de eletrocatalisadores do tipo PtSnCu/C e o processo de *dealloying* eletroquímico para ativação de eletrocatalisadores do tipo PtSn/C.

5.2 Estudo dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool

Foram preparados pelo método da redução por álcool [10,12,14] os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40). As razões atômicas empregadas no preparo destes eletrocatalisadores foram àquelas presentes nos eletrocatalisadores obtidos por impregnação com redução por borohidreto que obtiveram as melhores atividades eletrocatalíticas para OEE. Todos os eletrocatalisadores obtidos por redução por álcool foram submetidos posteriormente a *dealloying* químico e eletroquímico.

5.2.1 Caracterização físico-química

A Tabela 12 ilustra os resultados das análises de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após *dealloying* químico e eletroquímico. Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) e PtSnCu/C (50:10:40) apresentaram similaridade entre as razões atômicas obtidas e as respectivas nominais. O eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) como preparado apresentou

uma carga de Cu duas vezes maior do que a nominal. Após tratamento ácido, o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) não apresentou variação relevante em relação à composição de seu precursor. Após tratamento ácido, o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) apresentou pouca diminuição na razão atômica de Cu, acompanhada de um leve incremento na razão atômica de Pt.

Tabela 12. Razões atômicas para os eletrocatalisadores PtSn (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.

Eletrocatalisador	Razão Atômica (EDX)		
	*CP	*TA	*TE
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	53:47	54:46	58:42
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	44:35:21	47:35:18	54:37:9
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	47:10:43	70:12:18	64:10:26

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento eletroquímico

Já o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), após tratamento ácido, apresentou variação significativa em relação à sua composição original pela diminuição do teor de Cu e incremento nos teores de Pt e Sn. O tratamento eletroquímico também apresentou baixa eficiência para lixiviação do Sn no eletrocatalisador PtSn/C (50:50), contudo, foi mais eficiente que o tratamento ácido. Para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) o tratamento eletroquímico mostrou-se mais efetivo na remoção dos átomos de Cu do que o tratamento ácido. O oposto foi observado para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), no qual o tratamento ácido foi mais efetivo para remoção dos átomos de Cu. Ao contrário da falta de seletividade para remoção da espécie de interesse (Cu) apresentada pelos processos de *dealloying* químico e eletroquímico, em relação aos eletrocatalisadores PtSnCu/C preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto, para os eletrocatalisadores PtSnCu/C obtidos pelo método da redução por álcool ambos os processos de *dealloying* apresentaram ótima seletividade para a remoção de Cu. Em geral, eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool apresentam baixa formação de liga entre Pt e Sn e altos teores de SnO₂ [92,109]. Tal fato poderia explicar a maior seletividade para remoção do Cu, já que SnO₂ não solubiliza na presença de ácido nítrico [168], bem como pela aplicação de potenciais. Isto poderia

explicar também a ineficiência dos processos de *dealloying* químico e eletroquímico em remover átomos de Sn do eletrocatalisador PtSn (50:50). A baixa eficiência do processo de *dealloying* químico em relação à lixiviação do Cu no eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) poderia também ser atribuída a teores elevados de espécies de SnO₂ na superfície das nanopartículas, o que dificultaria a lixiviação dos átomos de Cu por tratamento ácido.

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) como preparados e para o eletrocatalisador Pt/C. Todos os eletrocatalisadores apresentaram difratogramas de raios-X com um pico largo em aproximadamente 25° associado ao suporte de carbono Vulcan XC72 e quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 39^\circ$, 46° , 68° e 81° , os quais são associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas [18,39,164]. Uma análise comparativa entre os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), Pt/C e PtSn/C (50:50) preparado pelo método da impregnação com redução por borohidreto (IRB), mostra um fraco deslocamento dos picos do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) para ângulos menores aos do eletrocatalisador Pt/C e para ângulos maiores aos do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) – IRB, indicando pouca formação de liga entre Pt e Sn, o que é esperado para eletrocatalisadores do tipo PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool [15,92,109]. Picos de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° associados respectivamente aos planos (101) e (211) da estrutura tetragonal da cassiterita (SnO₂) [164-166], também foram observados no difratograma de raios-X do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), reforçando o indicativo de pouco Sn ligado à Pt. O difratograma de raios-X do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) apresentou deslocamento dos picos para ângulos superiores aos do eletrocatalisador Pt/C, um indicativo da inclusão de átomos de Cu à estrutura CFC da Pt. Também para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) foram observados picos de baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° , indicando que o Sn encontra-se na forma de SnO₂. Já o difratograma de raios-X do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) mostrou forte deslocamento dos picos para ângulos superiores aos do eletrocatalisador Pt/C, indicando a formação de liga entre Pt e Cu. Um pico de

baixa intensidade em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ dá indicativo da formação de SnO_2 neste eletrocatalisador.

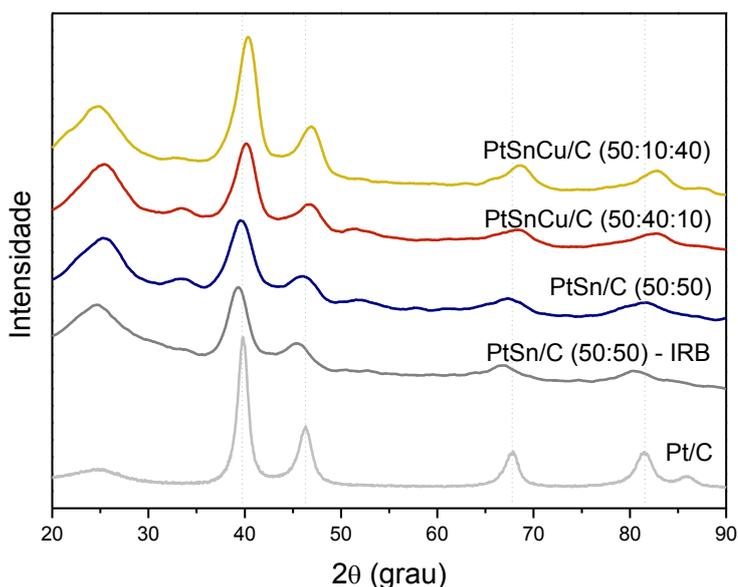


Figura 39. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) como preparados e para os eletrocatalisadores Pt/C e PtSn/C (50:50) - IRB.

Após *dealloying* químico e eletroquímico, os difratogramas de raios-X (Figura 40) dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) mostraram que a estrutura CFC da Pt foi preservada.

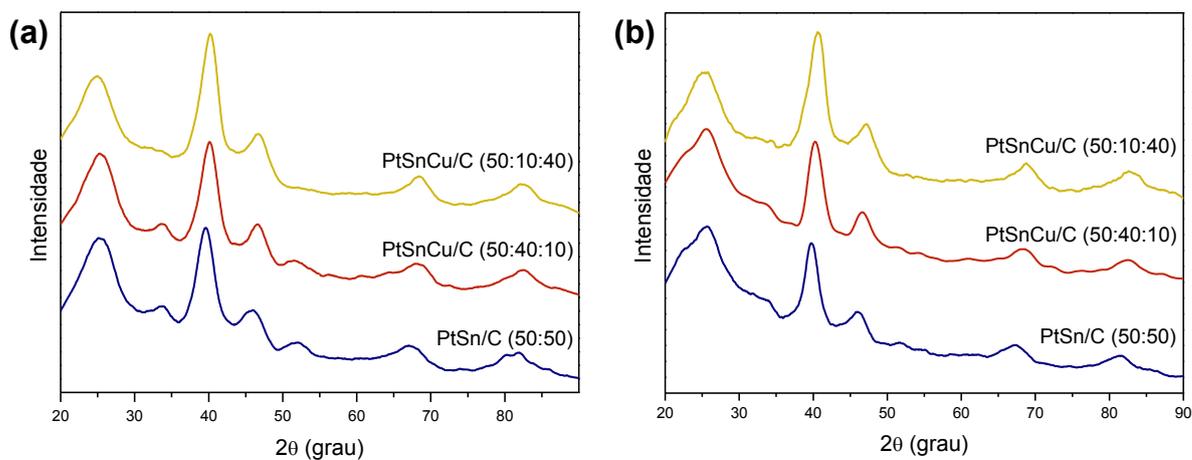


Figura 40. Difratogramas de raios-X para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) após tratamento ácido (a) e eletroquímico (b).

A Tabela 13 mostra os valores de tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.

Tabela 13. Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) antes e após tratamentos químico e eletroquímico.

Eletrocatalisador	Tamanho Médio de Cristalito (nm)			Parâmetro de Rede (nm)		
	*CP	*TA	*TE	*CP	*TA	*TE
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	2	2	2	0,392	0,392	0,392
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	2,5	2,5	–	0,388	0,389	–
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	3	3	3	0,386	0,389	0,387

* CP = Como Preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento eletroquímico

Os resultados mostram que o tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores ficou entre 2 nm e 3 nm. Diferentemente dos eletrocatalisadores de mesma composição preparados pelo método IRB, os quais apresentaram diminuição do tamanho médio de cristalito pela sucessiva incorporação de elementos à estrutura CFC da Pt (Tabela 3), os eletrocatalisadores preparados pelo método RA apresentaram um aumento do tamanho médio de cristalito pela incorporação e aumento do teor de Cu à estrutura CFC da Pt. Após tratamentos ácido e eletroquímico não houve variação significativa no tamanho médio de cristalito entre os eletrocatalisadores ativados e seus respectivos precursores. Devido a má formação do pico (220) no difratograma de raios-X do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) tratado com ácido, não foi possível o cálculo do tamanho médio de cristalito e do parâmetro de rede.

O valor do parâmetro de rede observado para o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (0,392 nm) foi pouco superior ao valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador Pt/C (0,390 nm) preparado pelo método IRB (Tabela 3) e inferior ao do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (0,396 nm) preparado pelo método IRB (Tabela 3), indicando baixa formação de liga entre Pt e Sn, o que é esperado para eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool [15,92,109]. Após tratamentos ácido e eletroquímico não se observou variação

significativa no valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), o que indica pouca variação na contração da estrutura CFC e, conseqüentemente, baixa ou nenhuma remoção de átomos de Sn presentes na rede cristalina. Estes resultados corroboram àqueles obtidos por EDX (Tabela 9) que mostram pouca variação nas razões atômicas Pt:Sn antes e após tratamentos ácido e eletroquímico. Já eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) apresentou valor de parâmetro de rede (0,388 nm) inferior ao valor observado para os eletrocatalisador Pt/C (0,390 nm) preparado pelo método IRB (Tabela 3), indicativo da incorporação de átomos de Cu à estrutura CFC da Pt. O valor do parâmetro de rede do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) (0,388 nm) também foi inferior ao valor observado para o eletrocatalisador de mesma razão atômica, PtSnCu/C (50:40:10) (0,389 nm), preparado pelo método IRB (Tabela 3), indicando uma menor contribuição dos átomos de Sn à expansão da rede cristalina no eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) preparado pelo método da redução por álcool, ou seja, uma menor incorporação de Sn à estrutura CFC. Após tratamento ácido, observa-se um incremento no valor do parâmetro de rede, que passa de 0,388 nm para 0,389 nm, indicando expansão da rede cristalina pela remoção de átomos de Cu. Isto também está em acordo com os resultados obtidos por EDX (Tabela 9). Como mencionado anteriormente, não foi possível uma análise do parâmetro de rede eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) após o tratamento eletroquímico, pela má formação do pico (220). O eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) apresentou valor de parâmetro de rede (0,386 nm) bem inferior ao valor observado para o eletrocatalisador Pt/C (0,390 nm) preparado pelo método IRB (Tabela 3), indicativo da forte incorporação de átomos de Cu a estrutura CFC da Pt. Contudo, o valor do parâmetro de rede foi superior ao do eletrocatalisador de mesma razão atômica, PtSnCu/C (50:10:40) (0,384 nm), preparado pelo método IRB (Tabela 3). Este fator pode ser um indicativo da maior eficiência do método IRB para a formação de liga entre Pt e Cu. Após tratamentos ácido e eletroquímico observa-se um aumento no valor do parâmetro de rede que passa de 0,386 nm para 0,389 nm e 0,387 nm, respectivamente, indicando a expansão do retículo cristalino pela remoção de átomos de Cu. Entretanto, há um aumento mais pronunciado no valor do parâmetro de rede após tratamento ácido, que indica uma remoção mais efetiva de átomos de Cu por *dealloying* químico. Estas observações estão em acordo com áquelas obtidos por EDX (Tabela 9) que

mostram uma diminuição mais pronunciada, após tratamento ácido, na razão atômica de Cu.

5.2.2. Estudos eletroquímicos

5.2.2.1 Ativação dos eletrocatalisadores por dealloying eletroquímico

Os processos de *dealloying* eletroquímico dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool foram acompanhados por voltametria cíclica e o comportamento das respectivas atividades eletrocatalíticas, por cronoamperometria.

Os voltamogramas cíclicos referentes ao processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) é apresentado na Figura 41.

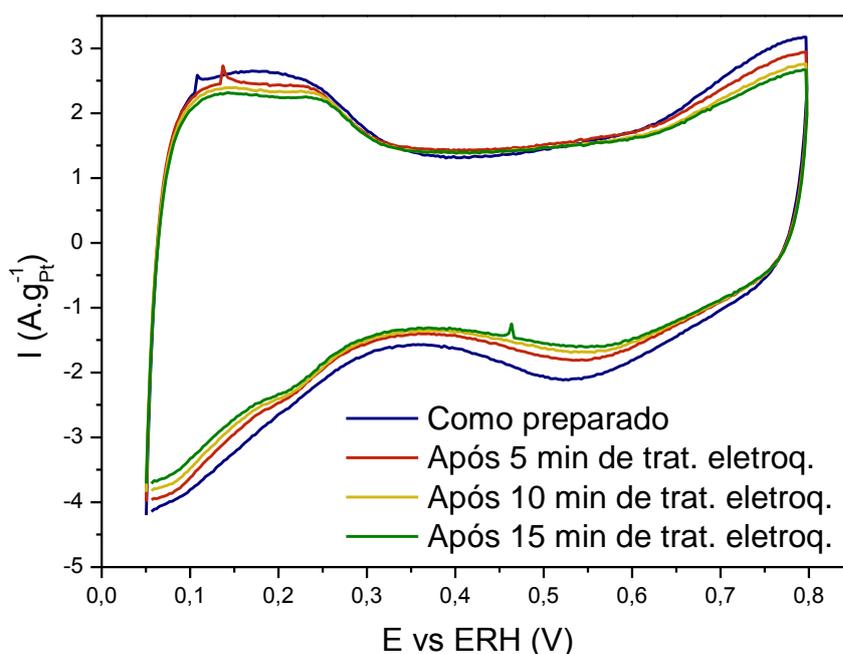


Figura 41. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

Eles mostram uma progressiva diminuição de corrente na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$), acompanhada de um progressivo aumento na definição da região de adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$). Estes fatores podem ser atribuídos, respectivamente, a uma menor contribuição dos processos redox provenientes das transições entre os estados de oxidação do Sn ($2+$ e $4+$) e a

maior facilidade da chegada do hidrogênio à superfície da Pt pela remoção de átomos de Sn de uma pequena parcela de liga PtSn formada.

As curvas cronoamperométricas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) (Figura 42) mostram um progressivo aumento na atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol conforme Sn é removido. Após 10 minutos de tratamento eletroquímico o eletrocatalisador atinge sua atividade máxima e após 15 minutos de tratamento, há uma diminuição na atividade eletrocatalítica. Os valores de corrente final (Tabela 14) obtidos por cronoamperometria mostram que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) passou de $7,02 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, como preparado, para $8,9 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$ após ativação eletroquímica.

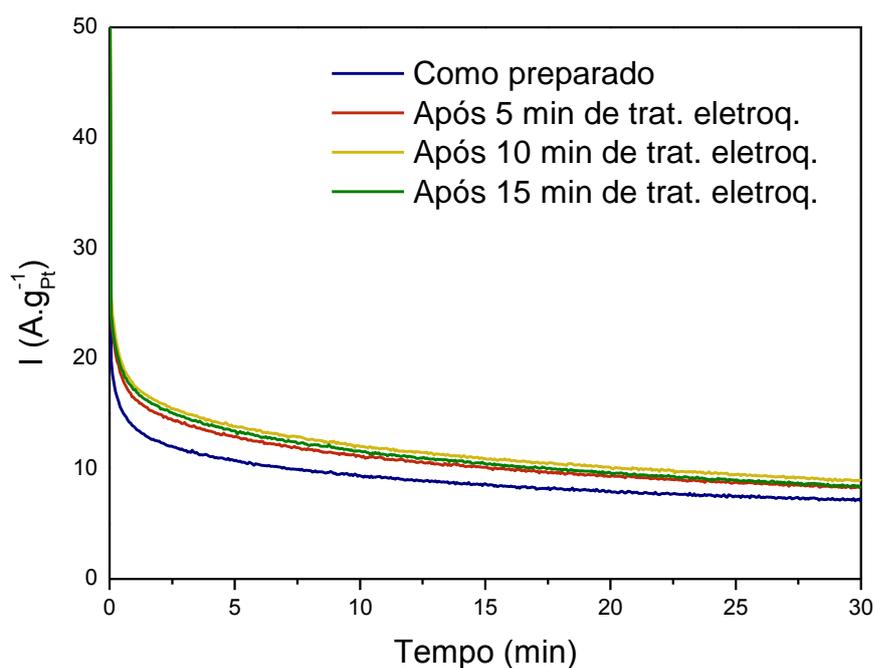


Figura 42. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSn/C (50:50) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Tabela 14. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:50).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($A \cdot g_{Pt}^{-1}$)
PtSn/C (50:50)	0	7,02
	5	8,25
	10	8,9
	15	8,4

Os voltamogramas cíclicos (Figura 43) para o processo de remoção do Cu no eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) mostram uma forte diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) após os primeiros 5 minutos de tratamento eletroquímico, acompanhado de um discreto melhora na definição da região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V).

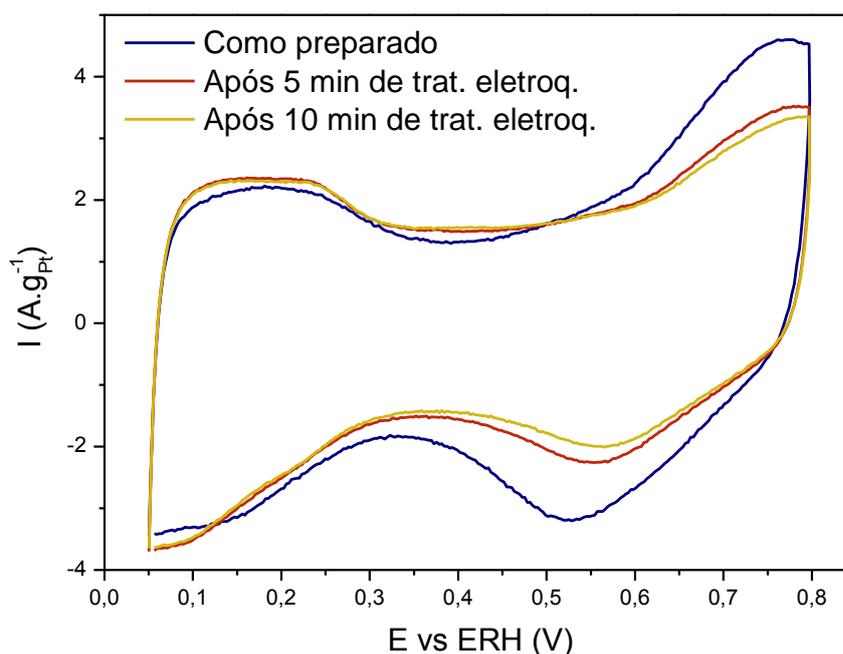


Figura 43. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

Após 10 minutos de tratamento, observa-se apenas uma diminuição pouco expressiva nos valores de corrente na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V). Esta diminuição pode ser atribuída a uma menor contribuição dos processos

redox provenientes das transições entre os estados de oxidação do Cu (1+ e 2+) pela remoção parcial dos átomos deste elemento da liga PtCu. A melhora na definição da região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V) deve-se, provavelmente, a maior facilidade da chegada do hidrogênio à superfície da Pt pela remoção parcial dos átomos de Cu. Devido ao indicativo da baixa incorporação de átomos de Sn à estrutura CFC da Pt, obtidos por DRX, não se considerou contribuições anódicas representativas referentes as transições entre os estados de oxidação deste elemento no processo de *dealloying* eletroquímico.

As curvas cronoamperométricas para o processo de ativação eletroquímico do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) são apresentadas na Figura 44.

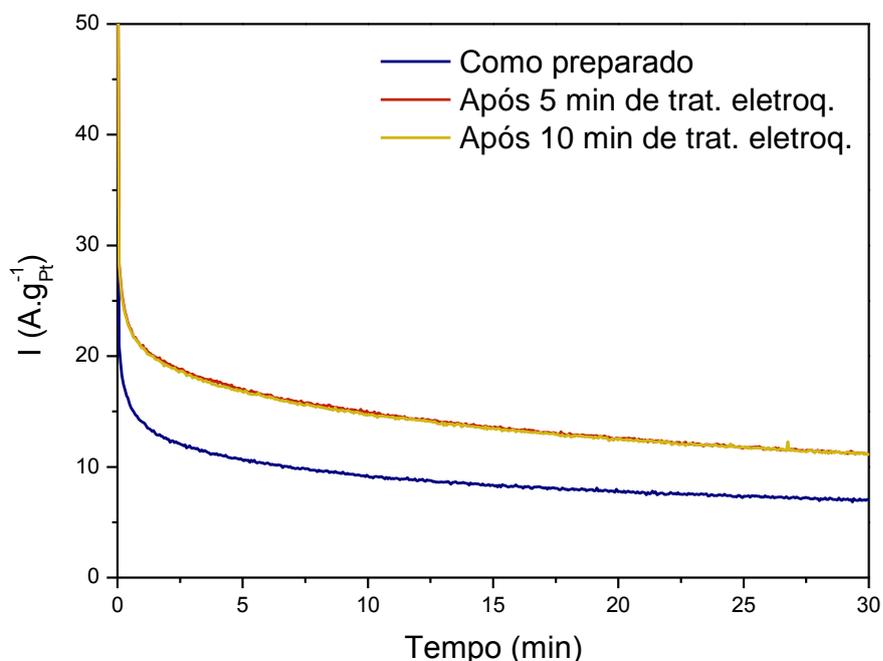


Figura 44. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Elas mostram um forte aumento na atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol após 5 minutos de tratamento eletroquímico e, neste ponto, o eletrocatalisador atinge sua atividade máxima. Após 10 minutos de tratamento eletroquímico, não observa-se variação significativa na atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador. Uma análise entre as curvas voltamétricas e

cronoamperométricas mostram que, após 5 minutos de tratamento eletroquímico, houve uma remoção significativa de átomos de Cu acompanhada de um forte aumento na atividade eletrocatalítica e, após 10 minutos de tratamento eletroquímico, não se observa variações significativas em termos de remoção de átomos de Cu, como também, de atividade eletrocatalítica. Este fator é uma clara evidência de que o aumento da atividade eletrocatalítica está diretamente relacionada às mudanças estruturais provenientes do processo de *dealloying*. Os valores de corrente final (Tabela 15) obtidos por cronoamperometria mostram que o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) passou de $7,05 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, como preparado, para $11,24 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, após ativação eletroquímica.

Tabela 15. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtSnCu/C (50:40:10)	0	7,05
	5	11,24
	10	11,03

A Figura 45 apresenta os voltamogramas cíclicos referentes ao processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40). Bem como o observado para os voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) (Figura 43), houve uma forte diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$) após os primeiros 5 minutos de tratamento eletroquímico. Contudo, neste caso, há uma definição um pouco mais acentuada dos picos referentes ao processo de adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$). Após 10 minutos de tratamento eletroquímico, observa-se uma pequena diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$), acompanhada de uma pequena melhora na definição dos picos da região de adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$), levando o perfil do voltamograma a assumir características mais próximas aos da Pt pura. Considerando apenas a remoção de átomos de Cu após tratamento eletroquímico, como sugere os resultado obtidos por EDX (Tabela 12). Este fator

indica uma baixa incorporação de átomos de Sn à estrutura CFC da Pt, estando em acordo com os resultados obtidos por DRX (Figura 39). Já a acentuada diminuição dos valores de corrente na região de dupla camada pode ser atribuído a uma menor contribuição dos processos redox provenientes das transições entre os estados de oxidação do Cu (1+ e 2+) pela remoção dos átomos mais superficiais deste elemento.

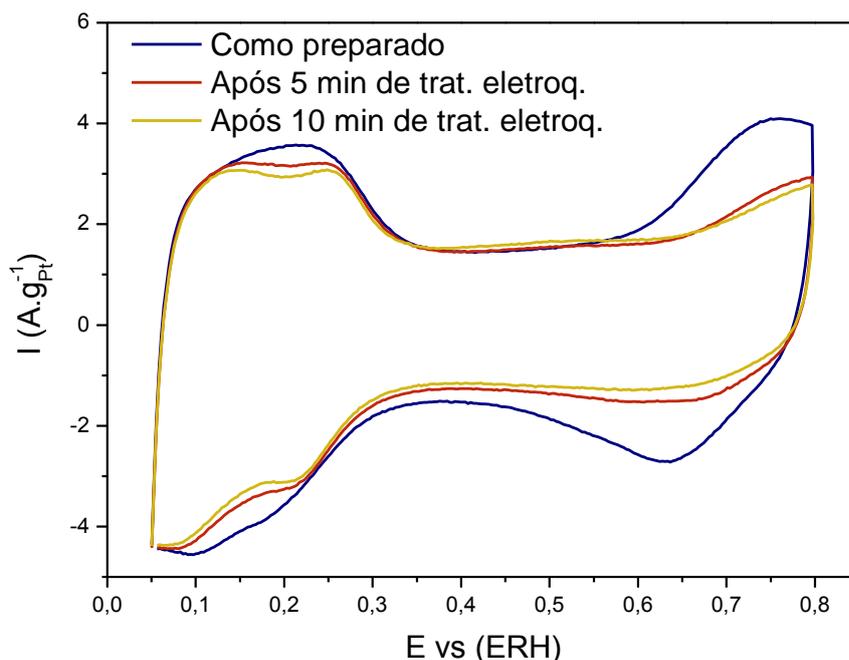


Figura 45. Voltametrias cíclicas para o processo de ativação eletroquímica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

A exemplo do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), as curvas cronoamperométricas (Figura 46) obtidas após as etapas de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) mostram um forte aumento na atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol após 5 minutos de tratamento eletroquímico e, neste ponto, o eletrocatalisador atinge sua atividade máxima. Após 10 minutos de tratamento eletroquímico, observa-se uma pequena diminuição na atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador. Os valores de corrente final (Tabela 16) obtidos por cronoamperometria mostram que o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) passou de $4,51 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, como preparado, para $8,1 \text{ A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$, após ativação eletroquímica.

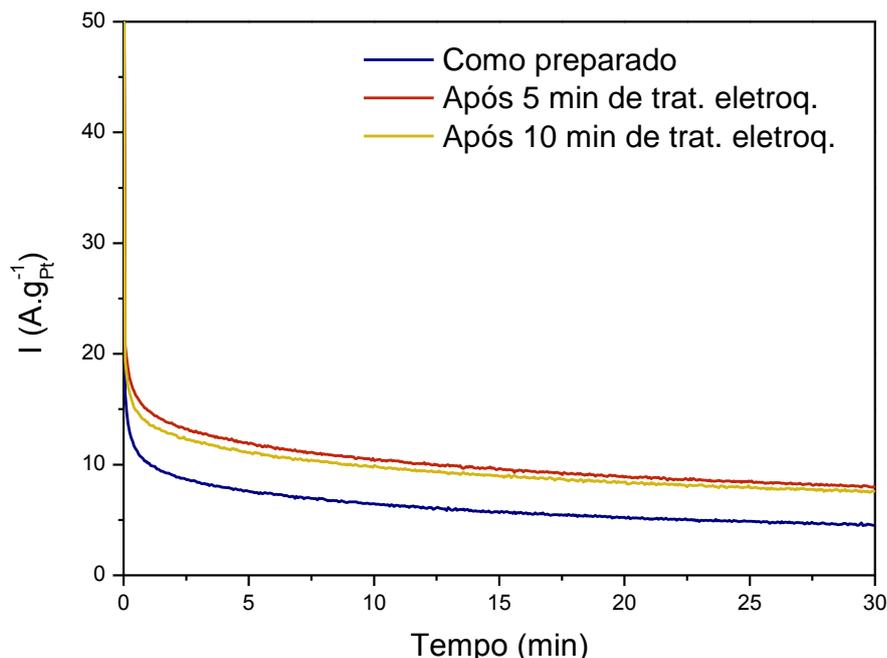


Figura 46. Curvas cronoamperométricas para o acompanhamento da atividade eletrocatalítica do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) durante o processo de ativação eletroquímica, obtidas a temperatura ambiente e em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol.

Tabela 16. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para o processo de ativação do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40).

Eletrocatalisador	Tempo de Tratamento Eletroquímico (min)	Corrente Final ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
PtSnCu/C (50:10:40)	0	4,51
	5	8,1
	10	7,54

5.2.2.2 Caracterização eletroquímica

Todos os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica antes e após sofrerem tratamentos ácido e eletroquímico. Os voltamogramas cíclicos apresentados para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40), após sofrerem tratamento eletroquímico, reference àqueles que obtiveram os melhores resultados para oxidação eletroquímica do etanol após um determinado período de tratamento, conforme ilustrado no ítem 5.2.2.1.

Os voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador PtSn/C (50:50) como preparado (CP), após tratamentos ácido (TA) e electroquímico (TE) e para o electrocatalisador Pt/C são apresentados na Figura 47.

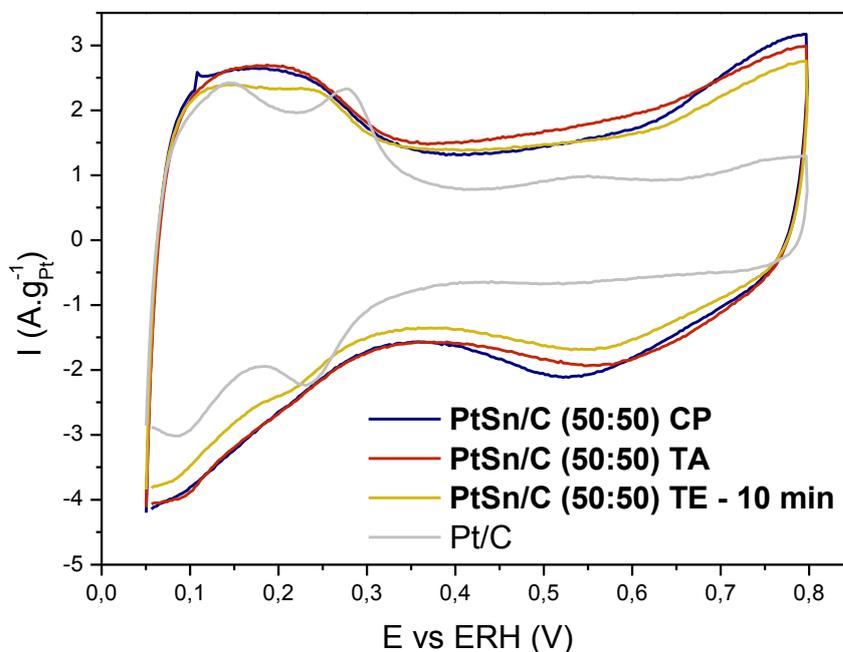


Figura 47. Voltametrias cíclicas para o electrocatalisador PtSnCu/C (50:50) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e electroquímico (TE) e para o electrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

O voltamograma cíclico do electrocatalisador PtSn/C (50:50) como preparado apresentou região referente a adsorção-dessorção do hidrogênio ($0 \text{ V} - 0,4 \text{ V}$) pouco definida, mas não suprimida. Isto pode indicar o bloqueio do hidrogênio aos sítios ativos da Pt pela presença de espécies de dióxido de Sn (SnO_2), estando em acordo com os resultados obtidos por DRX que mostram um pequeno aumento do parâmetro de rede em relação a Pt pura, bem como, a presença de picos referentes a estrutura tetragonal da cassiterita. Observa-se também um alargamento na região de dupla camada ($0,4 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$), que pode ser atribuído a uma pequena contribuição das transições entre os estados de oxidação do Sn ($2+$ e $4+$) ligado à Pt e, principalmente, a efeitos capacitivos provenientes do dióxido de Sn (SnO_2). Após tratamentos ácido e electroquímico, observa-se uma fraca diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada, indicando uma supressão dos processos redox referentes a transições entre os estados de

oxidação do Sn, pela remoção de átomos deste elemento da liga PtSn. Contudo, menores valores de corrente na região de dupla camada podem ser observados após o tratamento eletroquímico, indicando uma maior eficiência deste processo para remoção do Sn. Este resultado corrobora os obtidos por EDX que mostram um menor teor de Sn após o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) sofrer tratamento eletroquímico. Devido ao fato do SnO_2 ser insolúvel em ácido nítrico e em soluções de ácido sulfúrico [148], não se considerou a remoção desta espécie por tratamentos ácido e eletroquímico.

A Figura 48 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) como preparado (CP), após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o eletrocatalisador Pt/C.

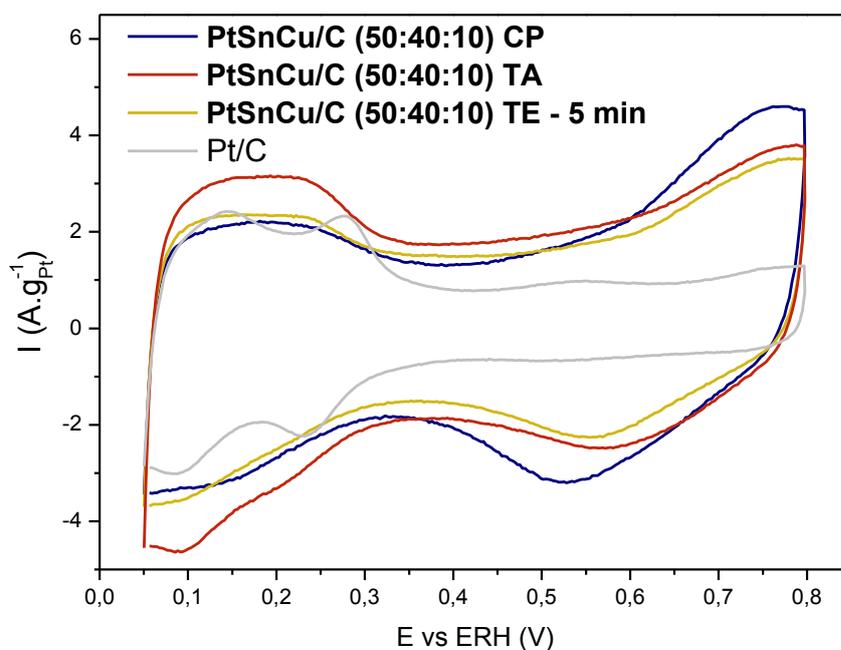


Figura 48. Voltametrias cíclicas para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

O voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) como preparado apresentou região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V) pouco definida em relação ao eletrocatalisador Pt/C. A supressão da oxidação do hidrogênio sobre a Pt deve-se, provavelmente, a inibição dos sítios ativos da Pt pela incorporação de cobre à estrutura CFC, além da presença de espécies de

SnO_2 , conforme indicam os resultados obtidos por DRX. Observa-se também um alargamento na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) atribuído a transições entre os estados de oxidação do Cu (1+ e 2+) e a efeitos capacitivos referentes a espécies SnO_2 . Após tratamentos ácido e eletroquímico, observa-se uma diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada atribuída a uma menor contribuição dos processos redox referentes a transições dos estados de oxidação do Cu (1+ e 2+), devido a remoção parcial de átomos deste elemento. Contudo, uma diminuição um pouco mais pronunciada nos valores da região de dupla camada pode ser observada após o tratamento eletroquímico, indicando uma maior eficiência deste processo para remoção do Cu, neste eletrocatalisador. Este resultado está em acordo com àqueles obtidos por EDX que mostram uma maior diminuição no teor de Cu, após tratamento eletroquímico. No entanto, trata-se de um resultado diferenciado, já que o tratamento com ácido nítrico tem se mostrado mais eficiente para a remoção do Cu nos eletrocatalisadores desenvolvidos pelo método IRB, inclusive para àquele de mesma razão atômica, conforme ilustra a Tabela 6.

Os voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado (CP), após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o eletrocatalisador Pt/C são apresentados na Figura 49. O voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) como preparado apresentou um aumento significativo nos valores de corrente na região de dupla camada (0,4 V – 0,8 V) atribuído principalmente à transições entre os estados de oxidação do Cu (1+ e 2+), devido ao teor elevado deste elemento no eletrocatalisador e a efeitos capacitivos pela provável presença de espécies SnO_2 . Observa-se também uma região de adsorção-dessorção do hidrogênio (0 V – 0,4 V) pouco definida em relação ao eletrocatalisador Pt/C, muito provavelmente devido à inibição dos sítios ativos da Pt pela forte incorporação de Cu à estrutura CFC. Após tratamentos ácido e eletroquímico, observa-se uma diminuição significativa nos valores de corrente na região de dupla camada, que possivelmente está relacionada a uma menor contribuição dos processos redox referentes aos estados de transição do Cu pela sua remoção parcial. Esta diminuição nos valores de corrente na região de dupla camada foi mais pronunciada após o tratamento ácido, indicando uma maior eficiência deste processo para remoção do Cu, neste eletrocatalisador. Este resultado está em

acordo com aqueles obtidos por EDX, que mostram uma diminuição mais pronunciada no teor de Cu, após tratamento ácido.

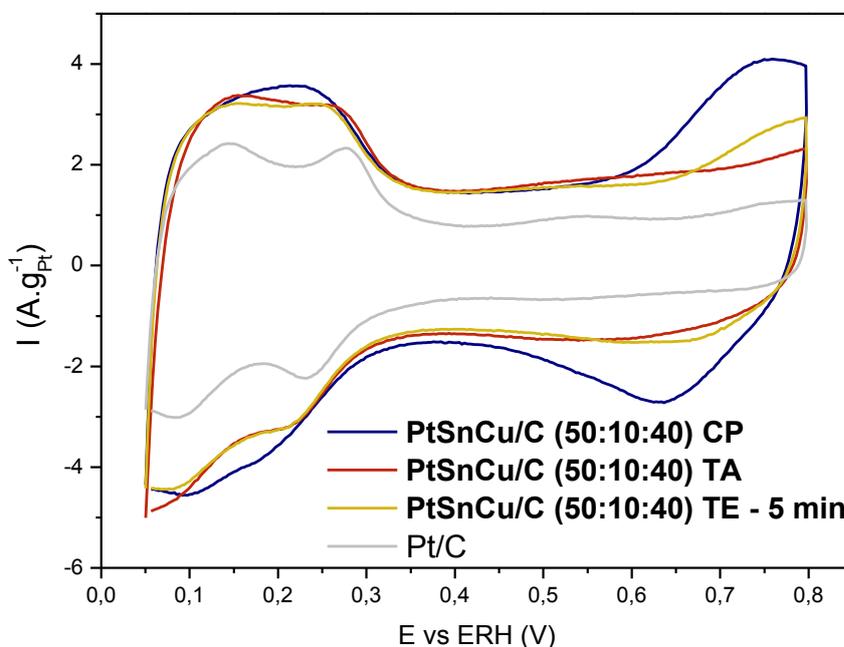


Figura 49. Voltametrias cíclicas para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) e para o eletrocatalisador Pt/C, obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

5.2.2.3 Avaliação da atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool e ativados por tratamentos químico e eletroquímico

As avaliações das atividades eletrocatalíticas para oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores preparados pelo método RA foram realizadas por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos referentes aos processos de tratamento eletroquímico são aqueles que, após um determinado período de tratamento, apresentaram as melhores atividades eletrocatalíticas.

Os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE) são apresentados na Figura 50.

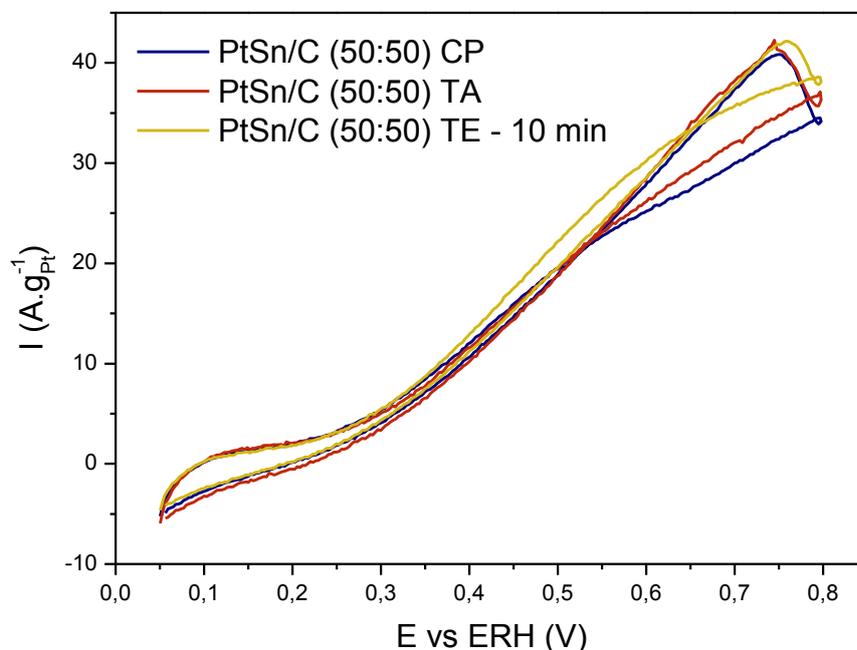


Figura 50. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o electrocatalisador PtSn/C (50:50) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

A varredura anódica mostra que tanto para o precursor PtSn/C (50:50), como para o pós-tratado com ácido, a oxidação do etanol inicia-se em aproximadamente $0,23 \text{ V}$ e, até aproximadamente $0,37 \text{ V}$, todas as formas do electrocatalisador PtSn/C (50:50) apresentam valores de corrente similares. Entre $0,37 \text{ V}$ e $0,65 \text{ V}$ o electrocatalisador tratado eletroquimicamente apresentou os maiores valores de corrente, sendo este, o mais ativo para a oxidação eletroquímica do etanol no potencial de interesse ($0,5 \text{ V}$). Acima de $0,65 \text{ V}$, todas as formas do electrocatalisador PtSn/C (50:50) apresentaram valores de corrente similares. Os resultados obtidos por voltametria cíclica para OEE mostram que os tratamentos ácido e eletroquímico não apresentaram uma resposta significativa para o aumento da atividade do electrocatalisador. Isto pode ser atribuído a uma baixa incorporação de Sn à estrutura CFC da Pt, conforme indicam os resultados obtidos por voltametria cíclica (figura 47) e DRX (Tabela 12). Após tratamento

ácido, a variação na atividade foi ainda menor do que a observada após o tratamento eletroquímico, isto pode estar relacionado a uma menor eficiência do ácido nítrico em remover o Sn ligado à Pt. Desta forma, pode-se inferir que eletrocatalisadores PtSn/C preparado pelo método da redução por álcool não são viáveis a ativação por *dealloying* pela baixa formação de liga entre Pt e Sn, impossibilitando a formação de uma estrutura nanoporosa.

A figura 51 apresenta os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE).

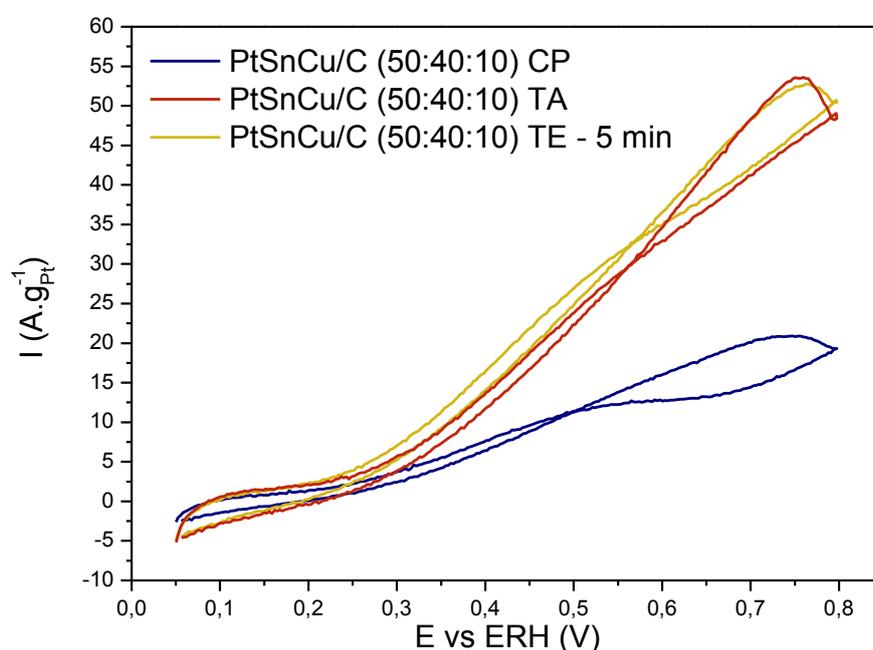


Figura 51. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} .

A varredura anódica mostra que para todas as formas do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10), a oxidação eletroquímica do etanol inicia-se em aproximadamente $0,2 \text{ V}$ e, para toda faixa de potencial acima deste valor, os eletrocatalisadores tratados com ácido e eletroquimicamente foram mais ativos que o seu precursor. Uma análise comparativa entre a varredura anódica dos materiais ativados mostra que entre $0,05 \text{ V}$ e $0,23 \text{ V}$, ambos apresentaram valores de corrente similares. Em toda a faixa de potencial acima de $0,23 \text{ V}$, o

eletrocatalisador tratado eletroquimicamente apresentou os maiores valores de corrente, sendo ele, o mais ativo para oxidação eletroquímica do etanol, inclusive no potencial de interesse (0,5 V).

A Figura 52 apresenta os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE).

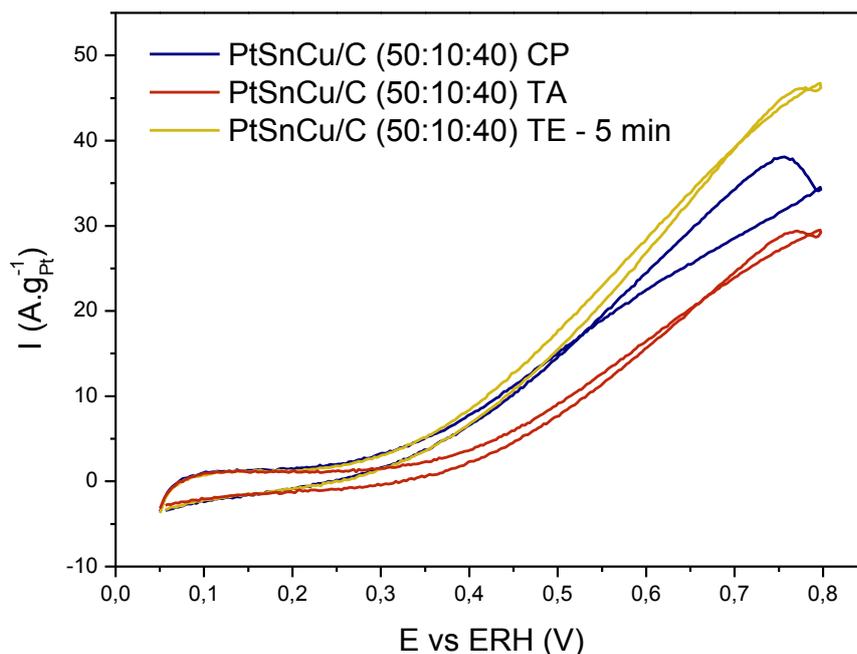


Figura 52. Voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) antes (CP) e após tratamentos ácido (TA) e eletroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹ de etanol e com velocidade de varredura igual a 10 mV.s⁻¹.

Para duas formas do eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40), a oxidação eletroquímica do etanol inicia-se a baixos potenciais (~ 0,2 V) e, até aproximadamente 0,37 V, ambas as formas do eletrocatalisador apresentaram eficiências similares. Em toda faixa de potencial compreendida acima de 0,37 V, o eletrocatalisador obtido após tratamento eletroquímico apresentou maior eficiência para a oxidação eletroquímica do etanol em relação a seu precursor. Um comportamento diferenciado foi observado para o eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) obtido após tratamento ácido. Neste caso, a oxidação eletroquímica do etanol inicia-se em aproximadamente 0,27 V e, em praticamente toda faixa de

potencial (0,2 V – 0,8 V), o electrocatalisador foi menos eficiente que o seu precursor para OEE.

O estudo comparativo entre as atividades electrocatalíticas dos electrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40), após receberem tratamentos ácido e electroquímico, foi realizado por cronoamperometria (Figura 53) e encontram-se descritos em termos de corrente final, na Tabela 17.

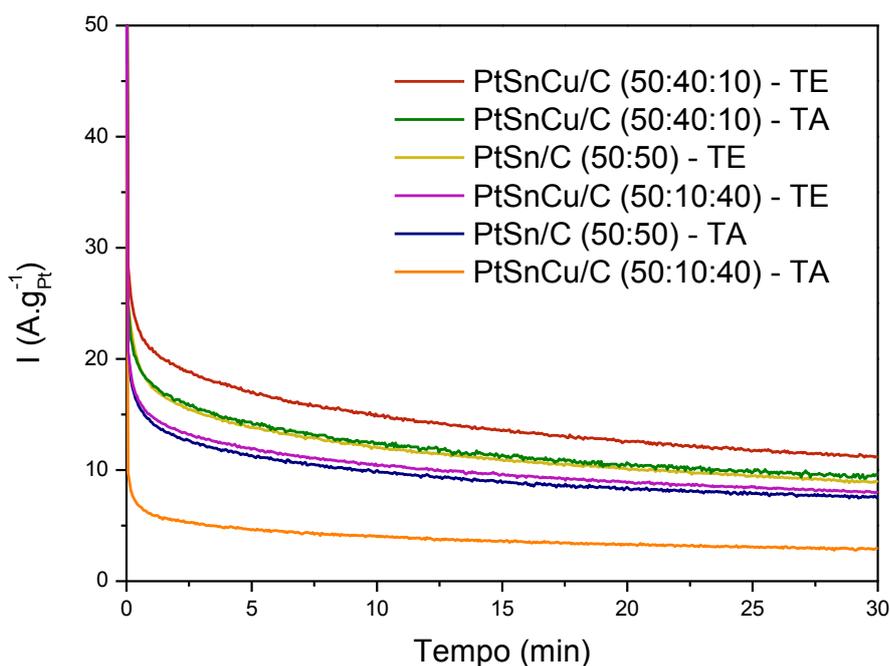


Figura 53. Curvas cronoamperométricas para oxidação electroquímica do etanol sobre os electrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:40:10) e PtSnCu/C (50:10:40) após tratamentos ácido (TA) e electroquímico (TE), obtidas a temperatura ambiente e em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol.L⁻¹.

Os resultados mostram que o electrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) após receber tratamento electroquímico apresentou a maior eficiência para a oxidação electroquímica do etanol dentre todos os electrocatalisadores preparados pelo método da redução álcool e posteriormente ativados por processos de *dealloying* químico e electroquímico. Em seguida, com resultados similares, aparecem os electrocatalisadores PtSnCu/C (50:40:10) tratado com ácido e PtSn/C (50:50) tratado electroquimicamente. Posteriormente, também com resultados similares, estão os electrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) tratado electroquimicamente e PtSn/C (50:50) tratado com ácido. Por fim, aparece o electrocatalisador PtSnCu/C

(50:10:40), o qual apresentou a mais baixa atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol. Desta forma, os eletrocatalisadores avaliados apresentaram a seguinte ordem de eficiência: PtSnCu/C (50:40:10) – TE > PtSnCu/C (50:40:10) – TA > PtSn/C (50:50) – TE > PtSnCu/C (50:10:40) – TE > PtSn/C (50:50) – TA > PtSnCu/C (50:10:40) – TA . Pode-se observar que para os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool, nos quais não há uma formação significativa de liga entre Pt e Sn, é necessária a incorporação de átomos de Cu a estrutura CFC da Pt, para que se obtenha uma produção de nanoporos e a consequente ativação dos eletrocatalisadores.

Uma análise comparativa entre os valores de correntes finais obtidos por cronoamperometria, entre os eletrocatalisadores preparados pelo método da impregnação com redução por borohidreto (Tabela 11) e os eletrocatalisadores obtidos pelo método da redução por álcool (Tabela 17), mostrou que o aumento na atividade eletrocatalítica para os eletrocatalisadores obtidos pelo método IRB, após tratamentos ácido e eletroquímico, foi maior que para os eletrocatalisadores obtidos pelo método RA. Este fator pode ser atribuído a uma maior formação de liga nos eletrocatalisadores preparados pelo método IRB que, por consequência, após sofrerem processos de *dealloying*, fornecem materiais com uma estrutura mais rica em defeitos.

Tabela 17. Valores de corrente final obtidos por cronoamperometria para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50), PtSnCu/C (50:10:40) e PtSnCu/C (50:40:10) antes e após tratamentos ácido e eletroquímico.

Eletrocatalisador	Corrente Final ($A \cdot g_{Pt}^{-1}$)			Aumento na Atividade (%)	
	CP*	TA*	TE*	TA*	TE*
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	7,02	7,42	8,9	5,7	26,8
Pt ₅₀ Sn ₁₀ Cu ₄₀ /C	4,51	3	8,1	- 33,5	79,6
Pt ₅₀ Sn ₄₀ Cu ₁₀ /C	7,05	9,6	11,24	36,2	59,4

* CP = Como preparado; TA = Tratamento ácido; TE = Tratamento eletroquímico

Todos os eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool, após serem tratados química e eletroquimicamente, mantiveram suas estruturas CFC preservadas, reforçando o fato de que a preservação desta

estrutura é bastante importante para a atividade eletrocatalítica de sistemas PtSnCu e PtSn submetidos a processos de *dealloying*.

5.3 Testes em células unitárias alimentadas com etanol

Os três eletrocatalisadores que após tratamento ácido apresentaram nos ensaios eletroquímicos as maiores eficiências para a oxidação eletroquímica do etanol foram selecionados para serem testados em condições reais de operação. Desta forma, foram testados em células unitárias alimentadas diretamente por etanol os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) preparado pelo método IRB, PtSn/C (50:50) preparado pelo método IRB e PtSnCu/C (50:40:10) preparado pelo método RA. Para fins comparativos, foram testados também os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF.

Os resultados (Figura 54) mostram que os eletrocatalisadores PtSn/C (75:25) – BASF, PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10) – RA apresentaram valores de potencial de circuito aberto similares ($\sim 0,75$ V). Contudo, os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10) – RA superaram o desempenho do eletrocatalisador comercial (PtSn/C (75:25) – BASF). Os valores de densidade de potência mostram que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) – IRB apresentou o melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do etanol, atingindo $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de potência máxima. O eletrocatalisador PtSnCu/C (50:40:10) – RA apresentou o segundo melhor desempenho para oxidação eletroquímica do etanol, atingindo uma densidade de potência máxima de $53 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Já o eletrocatalisador comercial PtSn/C (75:25) – BASF apresentou uma potência máxima de $42,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para os eletrocatalisadores PtSnCu/C (50:10:40) – IRB e Pt/C – BASF foram observados valores de circuito aberto iguais a 0,71 V e 0,56 V, respectivamente, e potências máximas de $40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dessa forma, os eletrocatalisadores avaliados seguem a seguinte sequência de desempenho como ânodo de DEFC: PtSn/C (50:50) – IRB > PtSnCu/C (50:40:10) – RA > PtSn/C (75:25) – BASF > PtSnCu/C (50:10:40) – IRB > Pt/C – BASF. Os desempenhos obtidos por célula unitária para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10) – RA estão em acordo com as eficiências observadas para esses dois eletrocatalisadores por meio de ensaios eletroquímicos. Contudo, um resultado controverso referente ao eletrocatalisador PtSnCu/C (50:10:40) – IRB foi encontrado.

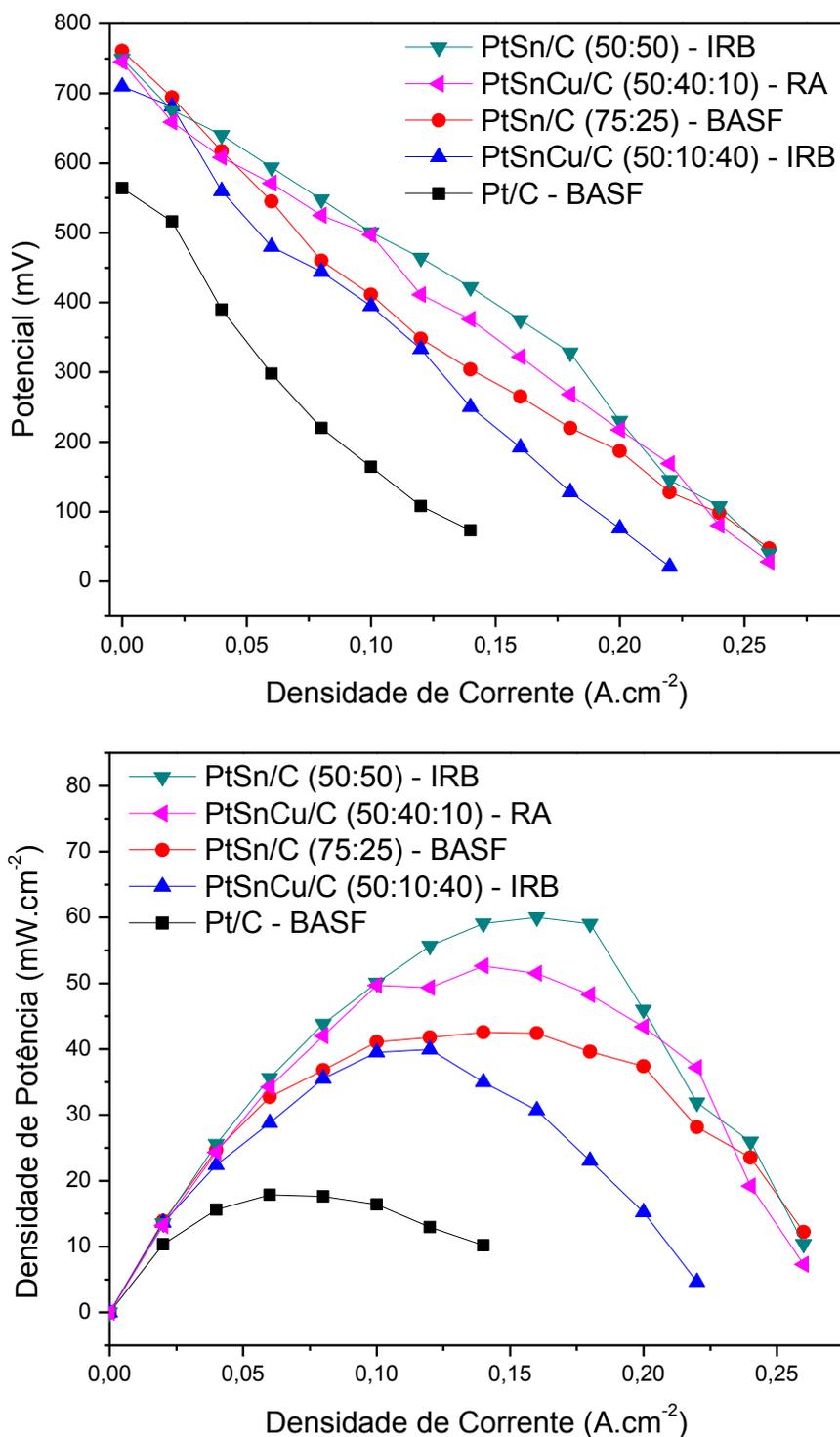


Figura 54. Curvas de polarização para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB, PtSnCu/C (50:40:10) – RA e PtSnCu/C (50:10:40) – IRB, e para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF, realizado com cargas de $1,0 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo, membrana Nafion 117, solução $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ etanol com fluxo de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pressão de oxigênio igual a 2 bar e temperatura da célula igual a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria sugeriam um provável melhor desempenho para este eletrocatalisador. No entanto, seu desempenho foi inferior aos dos eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB, PtSnCu/C (50:40:10) – RA e PtSn/C (75:25) – BASF. Este fator pode estar relacionado às condições reais de operação de uma célula unitária, como por exemplo, temperatura mais elevada (100 °C), a qual não foi utilizada nos processos eletroquímicos.

5.4 Avaliação da composição dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol

Os efluentes anódicos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol, coletados em testes de células unitárias, reference ao potencial de 0,5 V. A concentração dos produtos formados foi quantificada utilizando curvas de calibração e encontram-se descritos na Figura 55. Os resultados mostram que todos os efluentes anódicos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol dos eletrocatalisadores testados tiveram como produtos principais o ácido acético e o acetaldeído, o qual foi o produto majoritário. Apenas o eletrocatalisador Pt/C – BASF apresentou formação considerável de CO₂, sendo portanto, o mais seletivo para a oxidação completa do etanol. Contudo, as curvas de polarização mostraram que este mesmo eletrocatalisador obteve o menor desempenho dentre os eletrocatalisadores testados. Os resultados obtidos para o eletrocatalisador Pt/C – BASF estão em acordo com àqueles informados pela literatura [92,109]. Os efluentes anódicos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol dos demais eletrocatalisadores testados, não apresentaram formação considerável de CO₂. No entanto, foram observadas variações significativas entre as proporções de ácido acético e acetaldeído. Os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10), os quais possuem os maiores teores de Sn, apresentaram maior formação de ácido acético (30 %). Já os eletrocatalisadores PtSn/C (75:25) – BASF e o PtSnCu/C (50:10:40) apresentaram, respectivamente, percentuais de 25 % e 15 % de ácido acético na composição dos produtos formados. Aparentemente, a produção de ácido acético está relacionada ao teor de Sn na composição do eletrocatalisador e não ao método de preparo. Observa-se também que os desempenhos dos eletrocatalisadores avaliados estão diretamente relacionados à produção de ácido acético e acetaldeído.

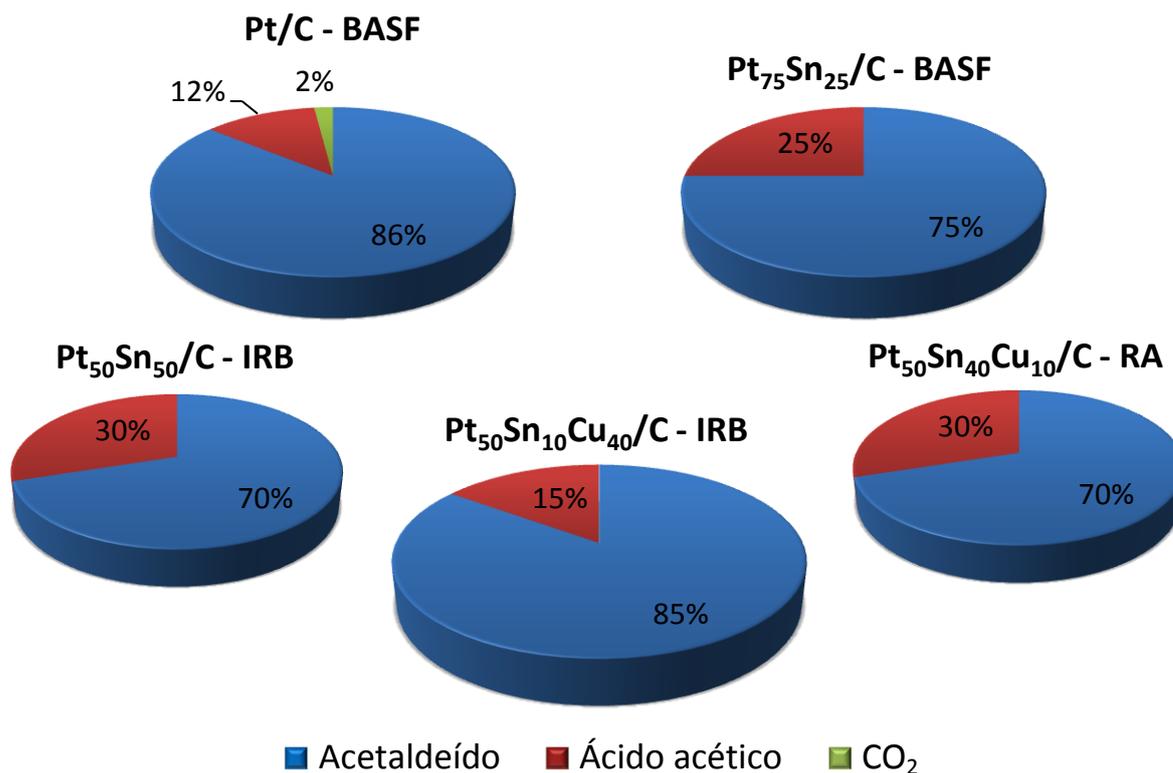


Figura 55. Concentração dos produtos provenientes da oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB, PtSnCu/C (50:40:10) – RA e PtSnCu/C (50:10:40) – IRB e para os eletrocatalisadores comerciais Pt/C – BASF e PtSn/C (75:25) – BASF, obtidos em teste de células unitárias com cargas de $1,0 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo, membrana Nafion 117, solução 2 mol.L^{-1} etanol com fluxo de 2 mL.min^{-1} , pressão de oxigênio igual a 2 bar e temperatura da célula igual a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a $0,5 \text{ V}$.

Os dois eletrocatalisadores de melhor desempenho, PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10) – RA, foram àqueles que também apresentaram as maiores concentrações de ácido acético em seus efluentes anódicos. Posteriormente, aparecem por ordem de desempenho e produção de ácido acético, os eletrocatalisadores PtSn/C (75:25) – BASF, PtSnCu/C (50:10:40) e Pt/C, respectivamente. A relação entre o desempenho dos eletrocatalisadores e as respectivas concentrações de ácido acético produzidas pode ser explicada pela densidade de corrente obtida. Como mostra o item 3.4, a oxidação do etanol a ácido acético leva a produção de 4 e^{-} por molécula de etanol oxidada, já a oxidação do etanol a acetaldeído produz apenas 2 e^{-} por molécula de etanol oxidada. Desta forma, aqueles eletrocatalisadores que foram mais seletivos à

formação de ácido acético são capazes de produzir maiores densidades de corrente. Entretanto, para os eletrocatalisadores PtSn/C (50:50) – IRB e PtSnCu/C (50:40:10), os quais apresentaram uma composição do fluxo anódico semelhante, ou seja, com o mesmo teor de ácido acético, observa-se uma diferença significativa entre os seus desempenhos. Neste caso, a diferença de desempenho entre esses dois eletrocatalisadores pode ser atribuída à capacidade em converter mais rapidamente o etanol a acetaldeído e ácido acético. Pode-se inferir então que este fator está diretamente relacionado ao método de preparo e ao processo de *dealloying* aplicado. Infelizmente, não temos como afirmar se o processo de *dealloying* influencia também na seletividade do eletrocatalisador, por não terem sido realizados testes em células unitárias para os eletrocatalisadores antes de sofrerem tratamento por *dealloying*. Contudo, se considerarmos, como mencionado acima, que a concentração de ácido acético está relacionada apenas ao teor de Sn presente no eletrocatalisador, podemos afirmar que eficiência observada para os eletrocatalisadores, após serem submetidos a processos de *dealloying*, refere-se apenas à obtenção de uma maior cinética da reação de conversão do etanol a ácido acético e acetaldeído e não, a uma maior seletividade em oxidar com maior eficiência o etanol.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que os processos de *dealloying* químico e eletroquímico aplicados a eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C obtidos pelos métodos da redução por borohidreto são eficazes para promoção do aumento da atividade eletrocatalítica destes materiais, tornando-os uma alternativa promissora para a oxidação eletroquímica do etanol.

Os resultados de análise por EDX e DRX mostram que o tratamento químico remove mais Cu e o eletroquímico mais Sn, assim o tratamento químico é mais indicado para à ativação de eletrocatalisadores contendo ligas PtSnCu e o tratamento eletroquímico para a ativação de eletrocatalisadores contendo ligas PtSn.

Os resultados obtidos por EDX-VL e voltametria cíclica evidenciam que o processo de ativação dos eletrocatalisadores está diretamente relacionado à remoção de átomos de Cu e/ou Sn presentes nas camadas mais superficiais das nanopartículas presentes nos eletrocatalisadores.

Para a ativação de eletrocatalisadores aplicados na oxidação eletroquímica do etanol é possível optar por dispensar a utilização de cobre na composição do eletrocatalisador, já que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) apresentou resultados favoráveis, após os processos de *dealloying* químico e eletroquímico.

Para o método da impregnação com redução por borohidreto, empregado no preparo dos eletrocatalisadores obtidos neste trabalho, a Pt parece atuar como um catalisador no processo de redução do Cu e Sn. Contudo, em ligas PtSnCu seu efeito catalítico é mais eficiente para a redução do Cu, por motivo de nobreza deste metal. Assim, para que haja formação da liga PtSnCu, os eletrocatalisadores PtSnCu/C devem ser preparados com razões nominais de Pt superiores a 40 % e de Sn inferiores a 30 %. Já para o sistema bimetálico PtSn, a metodologia empregada apresentou resultados satisfatórios para uma boa formação de liga entre Pt e Sn. É de extrema importância que haja formação de liga para que os eletrocatalisadores possam ser ativados por *dealloying* e que a estrutura da liga (CFC) não seja comprometida após o processo de tratamento ácido ou eletroquímico.

Eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool, não são viáveis à ativação por *dealloying* devido à baixa formação de liga entre a Pt e o Sn. Por este motivo, os eletrocatalisadores preparados por esta metodologia devem incorporar Cu à estrutura CFC da Pt, para que após tratamentos ácido ou eletroquímico, haja ativação.

A seletividade dos eletrocatalisadores produzidos, relativa à produção de ácido acético, está diretamente relacionada ao teor de Sn presente nos eletrocatalisadores.

O procedimento de preparo do eletrocatalisador influencia diretamente na cinética da reação de conversão do etanol a ácido acético e acetaldeído. Já o aumento da eficiência do eletrocatalisador, após processo de *dealloying*, está diretamente relacionada à maximização dessa cinética.

Os resultados obtidos em testes com células unitárias alimentadas diretamente com etanol mostraram que o eletrocatalisador PtSn/C (50:50) – IRB além de superar o desempenho do eletrocatalisador comercial (PtSn/C (75:25) – BASF), levou a DEFC a atingir valor de potência máxima semelhantes a de DMFCs no estado da arte.

7 TRABALHOS FUTUROS

Estudos estruturais em eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C para que se possa tentar estabelecer uma relação entre o aumento da atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol e as modificações estruturais provenientes dos processos de *dealloying*.

Zhang et al. [142] mostraram que o processo de *dealloying* químico com diferentes soluções promovem diferentes resultados em termos de atividade. Dessa forma, poderia-se testar diferentes solventes para o processo de *dealloying* químico, principalmente no caso de eletrocatalisadores PtSn/C, já que o estanho apresenta boa solubilidade em certas soluções alcalinas.

Emprego de outras metodologias no preparo de eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C e submetê-los posteriormente a processos de *dealloying* químico e/ou eletroquímico.

Aplicar a metodologia empregada neste trabalho no preparo e ativação de eletrocatalisadores aplicados à oxidação de outros combustíveis como, por exemplo, o metanol. Neste caso, poderiam ser preparados eletrocatalisadores PtRuCu/C e, posteriormente, ativá-los pela lixiviação do Cu por *dealloying* químico e/ou eletroquímico.

Produzir eletrocatalisadores livres de Pt com alta atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica do etanol, ou de outro combustível, por meio de ativação por *dealloying*. Estes materiais poderiam conter ligas PdCu e, posteriormente, serem ativados pela remoção de um metal menos nobre, como o cobre.

Estudar, por meio de testes em células unitárias, a contribuição dos processos de *dealloying* para a seletividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnCu/C em relação a oxidação do etanol à ácido acético.

8 PRODUÇÕES TÉCNICAS E BIBLIOGRÁFICAS

8.1 Trabalhos publicados

CRISAFULLI, R.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Preparation of PtSn/C skeletal-type electrocatalyst for ethanol oxidation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v 175, p. 559-562, 2010.

CRISAFULLI, R.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Preparation of PtSn/C skeletal-type electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *ECS Transactions*, v. 43 (1), p. 319-323, 2012.

8.2 Patente

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. E. V. SPINACÉ; A. OLIVEIRA NETO; M. LINARDI; R. CRISAFULLI. Ligas metálicas para uso como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação. INPI/RJ PI Pat. 0903038-7, 19 ago. 2009.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WITHAGEN, C. Pollution and exhaustibility of fossil fuels. **Resource and Energy Economics**, v. 16, n. 3, p. 235-242, 11094.
- [2] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e a poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- [3] ASMUS, P. Power to the people: Local governments go green. **The Electricity Journal**, v. 10, n. 9, p. 78-82, 1997.
- [4] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [5] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
- [6] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2430-2440, 2009.
- [7] LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001.
- [8] ZHOU, W.J.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p.16-22, 2004.
- [9] LÉGER, J.M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, n. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, 2005.
- [10] SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
- [11] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-120, 2006.
- [12] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; 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.

- [13] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z. ; ZHOU, Z.H. ; SUN, G.Q. ; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, n. 140, p. 50-58, 2005.
- [14] ATIKINS, P. W. **Físico-Química**. 6.ed. Rio de Janeiro, R.J.: LTC, 1999.
- [15] NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, 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**, n. 166, p. 87-91, 2007.
- [16] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- [17] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- [18] LUHUA, J.; HAIXIA, Z.; GONGQUAN, S.; QIN, X. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 15-19, 2006.
- [19] MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 2770-2778, 2008.
- [20] LINARDI, M. **Introdução a Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. 1.ed. São Paulo, S.P.:Artliber Editora, 2010.
- [21] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
- [22] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Célula a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v.12, n.3, p. 268-272, 1989.
- [23] BRUJIN, F.A.; DAM, V.A.T.; JASSEN. G.J.M. REVIEW: Durability and degradation issues of PEM Fuel Cell Components. **Fuel Cells**, v. 8, p 3-22, 2008.

- [24] CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
- [25] PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 281-305, 1997.
- [26] ANDREW, S.P.S. Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 9, p. 1431-1445, 1981.
- [27] PARK, K.W.; SUNG, Y.E.; HAN, S.; YUN, Y.; HYEON, T. Origin of the Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanocoil-Supported PtRu Alloy Electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 3, p. 939-944, 2004.
- [28] ANTOLINI, E. Review. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 2995-3005, 2003.
- [29] CHAN, K.-Y.; DING, J.; REN, J.; CHENG, S.; TSANG, K.Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505-516, 2004.
- [30] OH, H.-S.; OH, J.-G.; HONG, Y.-G.; KIM, H. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7278-7285, 2007.
- [31] LEE, D.; HWANG, S.; LEE, I. One-step preparation and characterization of PtRu (1:1)/C electrocatalysts by polyol method for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 155-60, 2006.
- [32] CHU, Y.-Y.; WANG, Z.-B.; GU, D.-M.; YIN, G.-P. Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1799-1804, 2010.
- [33] GUO, J.; SUN, G.; SUN, S.; YAN, S.; YANG, W.; QI, J.; YAN, Y.; XIN, Q. Polyol-synthesized PtRu/C and PtRu black for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 168, p. 299-306, 2007.
- [34] LEE, W.-D.; LIM, D.-H. CHUN, H.-J. LEE, H.-I. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 12629-12638, 2012.
- [35] LU, C.-Y.; TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y.; HSUEH, T.-W. The comparison between the polyol process and the impregnation method for the preparation of CNT-supported nanoscale Cu catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 461-467, 2009.

- [36] GUO, J.; SUN, G.; WU, Z.; SUN, S.; YAN, S.; CAO, L.; YAN, Y.; SU, D.; XIN, Q. The durability of polyol-synthesized PtRu/C for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 666-675, 2007.
- [37] SAKTHIVEL, M.; SCHLANGE, A.; KUNZ, U.; TUREK, T. Microwave assisted synthesis of surfactant stabilized platinum/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 7083-7089, 2010.
- [38] ZHU, H.; LIU, Y.; SHEN, L.; WEI, Y.; GUO, Z.; WANG, H.; HAN, K.; CHANG, Z. Microwave heated polyol synthesis of carbon supported PtAuSn/C nanoparticles for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3125- 3128, 2010.
- [39] LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T.H. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 83-90, 2006.
- [40] HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.
- [41] BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4013-4029, 2008.
- [42] ROSS, D.K. Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. **Vacuum**, v. 80, n. 10, p. 1084-1089, 2006.
- [43] PRINCIPI, G.; AGRETI, F.; MADDALENA, A.; RUSSO, S.L. The problem of solid state hydrogen storage. **Energy**, v. 34, n. 12, p. 2087-2091, 2009.
- [44] ZHOU, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 4, p. 395-408, 2005.
- [45] AN, L.; ZHAO, T.S.; SHEN, S.Y.; WU Q.X.; CHEN, R. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4329-4335, 2010.
- [46] BERGAMASKI K.; PINHEIRO A.L.N.; TEIXEIRA-NETO E.; NART F.C. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 19271-19279, 2006.
- [47] GOMES J.F.; BUSSON B.; TADJEDDINE A.; TREMILIOSI-FILHO G.; Ethanol electro-oxidation over Pt (h k l): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6899-6905, 2008.

- [48] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, 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.
- [49] XU, C.; FAGHRI, A.; LI, X.; WARD, T. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1769-1777, 2010.
- [50] GUO, Y.; ZHENG, Y.; HUANG M., Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3102-3108, 2008.
- [51] JIANG L.; HSU A.; CHU D.; CHEN R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365-372, 2010.
- [52] CRISAFULLI R.; NETO A.O.; LINARDI M.; SPINACÉ E.V. Preparation of PtSn/C skeletal-type electrocatalyst for ethanol oxidation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 559-562, 2010.
- [53] PURGATO, F.L.S.; PRONIER S.; OLIVI, P.; DE ANDRADE A.R.; LÉGER, J.M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K.B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90°C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 95-99, 2012.
- [54] BAIK, S.M.; HAN J.; KIM, J.; KWON, Y. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14719-14724, 2011.
- [55] HA, S.; DUNBAR, Z.; MASEL, R.I. Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell, **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 129-136, 2006.
- [56] SÁEZ, A.; EXPÓSITO, E.; SOLLA-GULLÓN, J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Bismuth-modified carbon supported Pt nanoparticles as electrocatalysts for direct formic acid fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 105-111, 2012.
- [57] YU, X.; PICKUP, P.G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 124-132, 2008.
- [58] PELED, E.; LIVSHITS V.; DUVDEVANI, T. High-power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous proton-conducting membrane (NP-PCM), **Journal of Power Sources**, v. 106, ns. 1-2, p. 245-248, 2002.
- [59] LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 1187-1191, 2006.

- [60] YIN, W.X.; LI, Z.P.; ZHU, J.K.; QIN, H.Y. Effects of NaOH addition on performance of the direct hydrazine fuel cell. **Journal of Power Sources**. v. 182, n. 2, p. 520-523, 2008.
- [61] SEROV, A.; KWAK, C.; Direct hydrazine fuel cells: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p. 1-9, 2010.
- [62] YAMADA, K.; ASAZAWA, K.; YASUDA, K.; IOROI, T.; TANAKA, H.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T.; Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 115, n. 2, p. 236-242, 2003.
- [63] LAO, S.J.; QIN, H.Y.; YE, L.Q.; LIU, B.H.; LI, Z.P. A development of direct hydrazine/hydrogen peroxide fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 4135-4138, 2010.
- [64] YAMADA, K.; YASUDA, K.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; TANAKA, H.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Potential application of anion-exchange membrane for hydrazine fuel cell electrolyte. **Electrochemistry Communications**. v. 5, n. 10, p. 892-896, 2003.
- [65] YAMADA, K.; YASUDA, K.; TANAKA, H.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Effect of anode electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell using proton exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 122, n. 2, p. 132-137, 2003.
- [66] SONG, S.; WANG, Y.; SHEN, P. Thermodynamic and Kinetic Considerations for Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, n. 9, p. 752-754, 2007.
- [67] WANG, Q.; SUN, G.Q.; CAO, L.; JIANG, L.H.; WANG, G.X.; WANG, S.L.; YANG, S.H.; XINA, Q. High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 142-147, 2008.
- [68] SONG, S.Q.; ZHOU, W.J.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 30, n. 9, p. 995-1001, 2005.
- [69] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 46, n. 2, p. 273-285, 2003.
- [70] Ribadeneira, E.; Hoyos, B.A. Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 238-242, 2008.
- [71] Basu, S.; Agarwal, A.; Pramanik, H. Improvement in performance of a direct ethanol fuel cell: Effect of sulfuric acid and Ni-mesh. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 1254-1257, 2008.

- [72] RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D.M.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007.
- [73] CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochimica Acta**. V. 52, n. 12, p. 4073-4081, 2007.
- [74] SONG, S.; TSIKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 63, ns. 3-4, p. 187-193, 2006.
- [75] ZHAO, X.; LI, W.; JIANG, L.; ZHOU, W.; XIN, Q.; YI, B.; SUN, G. Multi-wall carbon nanotube supported Pt–Sn nanoparticles as an anode catalyst for the direct ethanol fuel cell. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3263-3265, 2004.
- [76] ZHOU, W.J.; LI, W.Z.; SONG, S.Q.; ZHOU, Z.H.; JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 131, ns. 1-2, p. 217-223, 2004.
- [77] GOMES, J.A. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequência**. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP.
- [78] WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 194, p. 27-35, 1985.
- [79] HOLZE, R. On the adsorption and oxidation of ethanol on platinum as studied with in-situ IR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 246, p. 449-455, 1988.
- [80] LEUNG, L.-G.H.; CHANG, S.-C.; WEAVER, M.J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, p. 317-336, 1989.
- [81] CASES, F.; LOPEZ-ATALAYA, M.; VIZQUEZ, J.L.; ALDAZ, A. Dissociative adsorption of ethanol on Pt (h,k,l) basal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 278, p. 433-440, 1990.
- [82] MORIN, M.-C.; LAMY, C.; TIGER, J.-M.; VASQUEZ, J.-L.; ALDAZ, A. Structural effects in electrocatalysis. Oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 283, p. 287-302, 1990.
- [83] CASES, F.; VÁZQUEZ, J.L.; PEREZ, J.M.; ALDAZ, A. Voltammetric behaviour in perchloric acid of adsorbed residues formed at open circuit from

- the adsorption of acetaldehyde and ethanol on a Pt(111) electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 310, p. 403-415, 1991.
- [84] CASES, F.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J.L.; PEREZ, J.M.; ALDAZ, A. Voltammetric study of the nature of adsorbed residues arising from irreversible adsorption of acetaldehyde and ethanol on Pt(111) in acid media: first oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 350, p. 267-277, 1993.
- [85] IWASITA, T.; PASTOR, E.; A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- [86] HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 407-415, 1994.
- [87] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.
- [88] HAN, L.; JU, H.; XU, Y. Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15156-15163, 2012.
- [89] GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Characterization of Ethanol and 1,2-Ethenediol Adsorbates on Platinized Platinum with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Differential Electrochemical Mass Spectrometry. **Langmuir**, v. 12, p. 5076-5082, 1996.
- [90] DE SOUZA, J.P.I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F.C. Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using EMS and in-Situ FTIR Techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.
- [91] CHANG, S.C.; LEUNG, L.W.H.; WEAVER, M.J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 94, p. 6013-6021, 1990.
- [92] ANTOLINI, E. Review. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [93] WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.

- [94] MARKOVI, N.M.; GASTEIGER, H.A.; JR P.N.R.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 91-98, 1995.
- [95] GOJKOVIC, S.LJ.; VIDAKOVIC, T.R.; DUROVIC, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3607-3614, 2003.
- [96] IWASITA, T.; Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [97] CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G.L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, p. 207-218, 1993.
- [98] ANDERSON, A.B.; SEONG, S.; GRANTSCHAROVA, E. Molecular orbital investigation of water reactions with tin hydroxide complexes in association with platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 17535-17538, 1996.
- [99] ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E.R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 398-404, 2007.
- [100] BARROSO DE OLIVEIRA, M.; PROFETI, L.P.R.; OLIVI, P. Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x (M = Sn, Mo, Os ou W) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 703-709, 2005.
- [101] TSIAKARAS P.E.; PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: structural characteristics and cell performance. **Journal of Power Source**, v. 171, p. 107-112, 2007.
- [102] KADIRGAN, F.; KANNAN, A.M.; ATILAN, T.; BEYHAN. S.; OZENLER, S.S.; SUZER S.; YÖRÜR, A.; Carbon supported nano-sized Pt-Pd and Pt-Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, 9450-9460, 2009.
- [103] LOPES, T.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.5563-5570, 2008.
- [104] Zhu, H.; Liu, Y.; Shen, L.; Wei, Y.; Guo, Z.; Wang, H.; Han, K.; Chang, Z. Microwave heated polyol synthesis of carbon supported PtAuSn/C nanoparticles for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3125-3128, 2010.
- [105] Shen, S.Y.; Zhao, T.S.; Xu, J.B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12911-12917, 2010.

- [106] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98-103, 2006.
- [107] HARRIS, I.R.; NORMAN, M.; BRYANT, A.W. A study of some palladium-indium, platinum-indium and platinum-tin alloys. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 16, p. 427-440, 1968.
- [108] CHARLTON, J.S.; CORDEY-HAYES, M. A Study of the ¹¹⁹Sn Mössbauer isomer shifts in some platinum-tin and gold-tin alloys. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 20, p. 105-112, 1970.
- [109] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Review. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, p. 28-38, 2011.
- [110] KUZNETSOV, V.I.; BELYI, A.S.; YURCHENKO, E.N.; SMOLIKOV, M.D.; PROTASOVA, M.T.; ZATOLOKINA, E.V.; DUPLYAKIN, V.K. Mössbauer spectroscopic and chemical analysis of the composition of Sn-containing components of Pt–Sn/Al₂O₃(Cl) reforming catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 99, n. 1, p. 159-170, 1986.
- [111] RADMILOVIC, V.; RICHARDSON, T.J.; CHEN, S.J.; ROSS JR, P.N. Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 1, p. 199-209, 2005.
- [112] 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, p. 6485-6490, 2010.
- [113] JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G.Q.; BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.
- [114] 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 C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, 2008.
- [115] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46 p. 273-285, 2003.
- [116] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5496-5503, 2005.

- [117]COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.
- [118]COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 591-599, 2008.
- [119]JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5384-5389, 2005.
- [120]COLMENARES, L.; WANGA, H.; JUSYS, Z.; JIANG, L.; YANB, S.; SUNB, G.Q.; BEHMA, R.J. Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts – Model studies under defined diffusion conditions. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 221-233, 2006.
- [121]COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, 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.
- [122]ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 797-803, 2004.
- [123]ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, 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, p. 18-24, 2006.
- [124]WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 351-359, 2006.
- [125]ABURADA, T.; FITZ-GERALD, J.M.; SCULLY, J.R. Synthesis of nanoporous copper by dealloying of Al-Cu-Mg amorphous alloys in acidic solution: The effect of nickel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1627-1632, 2011.
- [126]LIU, W.B.; ZHANG, S.C.; LI, N.; ZHENG, J.W.; AN, S.S.; XING, Y.L. A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions. **Corrosion Science**, v. 58 p. 133-138, 2012.
- [127]YUAN, W.; TANG, Y.; YANG, X.; WAN, Z. Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. **Applied Energy**, v. 94, p. 309-329, 2012.

- [128] DAI, Z.; JU, H. Bioanalysis based on nanoporous materials. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 149-162, 2012.
- [129] LIU, H.; HE, P.; LI, Z.; LI, J. High surface area nanoporous platinum: facile fabrication and electrocatalytic activity. **Nanotechnology**, v. 17, p. 2167-2173, 2006.
- [130] ZHANG, C.; SUN, J.; XU, J.; WANG, X.; JI, H.; ZHAO, C.; ZHANG, Z. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 302-311, 2012.
- [131] ZHANG, Q.; WANG, X.; QI, Z.; WANG, Y.; ZHANG, Z. A benign route to fabricate nanoporous gold through electrochemical dealloying of Al–Au alloys in a neutral solution. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6190-6198, 2009.
- [132] KLOKE, A.; VON STETTEN, F.; ZENGERLE, R.; KERZENMACHER, S. Strategies for the Fabrication of Porous Platinum Electrodes. **Advanced Materials**, v. 23, p. 4976-5008, 2011.
- [133] ERLEBACHER, J.; AZIZ, M.J.; KARMA, A.; DIMITROV, N.; SIERADZKI, K. Evolution of nanoporosity in dealloying. **Nature**, v. 410, p. 450-453, 2001.
- [134] CHEN, S.; CHU, Y.; ZHENG, J.; LI, Z. Study on the two dealloying modes in the electrooxidation of Au–Sn alloys by in situ Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1102-1108, 2009.
- [135] Zhao, C.; Wang, X.; Qi, Z.; Ji, H.; Zhang, Z. On the electrochemical dealloying of Mg–Cu alloys in a NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3962-3972, 2010.
- [136] J. ZHANG. **Catalyst synthesis techniques in pem fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications**. Vancouver, B.C.: Springer, 2008.
- [137] ERLEBACHER, J.; AZIZ, M.J. KARMA, A.; DIMITROV, N.; SIERADZKI, K. Evolution of Nanoporosity in Dealloying. **Nature**, v. 410, p. 450-453, 2001.
- [138] ERLEBACHER, J. An atomistic description of dealloying : porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 10, p. C614-C626, 2004.
- [139] PUGHA, D.V.; DURSUNB, A.; CORCORAN, S.G. Electrochemical and Morphological Characterization of Pt–Cu Dealloying. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. B455-B459, 2005.
- [140] SNYDER, J.; ASANITHI, P.; DALTON, A.B.; ERLEBACHER, J. Stabilized nanoporous metals by dealloying ternary alloy precursors. **Advanced Materials**, v. 20, p. 4883-4886, 2008.

- [141] KOH, S.; STRASSER, P. Electrocatalysis on Bimetallic Surfaces: Modifying Catalytic Reactivity for Oxygen Reduction by Voltammetric Surface Dealloying. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 12624-12625, 2007.
- [142] ZHANG, Z.; WANG, Y.; QI, Z.; ZHANG, W.; QIN, J.; FRENZEL, J. Generalized Fabrication of Nanoporous Metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through Chemical Dealloying. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 12629-12636, 2009.
- [143] PARIDA, S.; KRAMER, D.; VOLKERT, C. A.; RÖSNER, H.; ERLEBACHER, J.; WEISSMÜLLER, J. Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 035504(1)-035504(4), 2006.
- [144] XU, C. X.; WANG, R. Y.; CHEN, M. W.; ZHANG, Y.; DING, Y. Dealloying to nanoporous Au/Pt alloys and their structure sensitive electrocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 239-246, 2010.
- [145] LI, R.; SIERADZKI, K. Ductile-Brittle Transition in Random Porous Au. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 8, p. 1168-1171, 1992.
- [146] KOH, S.; YU, C.; STRASSER, P. De-alloyed Pt-M nanoparticle electrocatalysts for efficient electroreduction of oxygen: structural-activity-stability relationship. **ECS Transactions**, v. 11, n. 1, p. 205-215, 2007.
- [147] NEYERLIN, K.C.; SRIVASTAVA, R.; YU, C.; STRASSER, P. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Journal of Power Sources**, v. 186, p. 261-267, 2009.
- [148] SRIVASTAVA, R.; MANI, P.; STRASSER, P. In situ voltammetric de-alloying of fuel cell catalyst electrode layer: a combined scanning electron microscope/electron probe micro-analysis study. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 40-47, 2009.
- [149] MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 666-673, 2011.
- [150] GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Core-shell compositional fine structures of dealloyed Pt_xNi_{1-x} nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis. **Nano Letters**, v. 12, p. 5423-5430, 2012.
- [151] WANG, D.; YU, Y.; XIN, H.L.; HOVDEN, R.; ERCIUS, P.; MUNDY, J.A.; CHEN, H.; RICHARD, J.H. MULLER, D.A.; DISALVO, F.J. ABRUÑA, H.D. Tuning oxygen reduction reaction activity via controllable dealloying: a model study of ordered Cu₃Pt/C intermetallic nanocatalysts. **Nano Letters**, v.12, 5230-5238, 2012.

- [152] DUTTA, I.; CARPENTER, M.K.; BALOGH, M.P.; ZIEGELBAUER, J.M.; MOYLAN, T.E.; ATWAN, M.H.; IRISH, N.P. Electrochemical and structural study of a chemically dealloyed PtCu oxygen reduction catalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 16309-16320, 2010.
- [153] YANG, R.; LEISCH, J.; STRASSER, P.; TONEY, M.F. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 4712-4720, 2010.
- [154] FENG, Y.-Y.; MA, J.H.; ZHANG, G.-R.; LIU, G.; XU, B.-Q. Dealloyed carbon-supported PtAg nanostructures: enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1191-1194, 2010.
- [155] OEZASLAN, M.; STRASSER, P. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 12, p. 5240-5249, 2011.
- [156] ZHANG, K.; YUE, Q.; CHEN, G.; ZHAI, Y.; WANG, L.; WANG, H.; ZHAO, J.; LIU, J.; JIA, J.; LI, H. Effects of acid treatment of Pt-Ni alloy nanoparticles@graphene on the kinetics of the oxygen reduction reaction in acidic and alkaline solutions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 379-389, 2011.
- [157] STRASSER, P.; KOH, S.; ANNIYEV, T.; GREELEY, J.; MORE, K.; YU, C.; LIU, Z.; KAYA, S.; NORDLUND, D.; OGASAWARA, H.; TONEY, M.F.; NILSSON, A. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. **Nature Chemistry**, v. 2, p. 454-460, 2010.
- [158] SHEN, S.; LI, Z.; YAN, Q.; CHEN, Y. Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 8504-8511, 1993.
- [159] WU, J.; YUAN, X.Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p. 1735-1746, 2008.
- [160] RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- [161] ANTOLINI, E.; CARDELLINI, F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1-2, p. 118-122, 2001.
- [162] ONODERA, T.; SUZUKI, S.; TAKAMORI, Y.; DAIMON, H. Improved methanol oxidation activity and stability of well-mixed PtRu catalysts

- synthesized by electroless plating method with addition of chelate ligands. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, n. 1-2, p. 69-76, 2010.
- [163] CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.
- [164] LI, H.; A,B, SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6622-6629, 2007.
- [165] GRŽETA, B.; TKALČEC, E.; GOEBBERT, C.; TAKEDA, M.; TAKAHASHI, M.; NOMURA, K.; JAKŠIĆ, M. Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 63, n. 5, p. 765-772, 2002.
- [166] 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, p. 555-561, 2009.
- [167] LEE, J.D. **Química inorgânica não tão consisa**. 4.ed. São Paulo, Sp.: Edgard Blucher, 1997.
- [168] Haynes, W.M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 93 ed., Internet Version, 2013.
- [169] TARNOWSKI, D.J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 253-258, 1997.
- [170] TIAN, N.; ZHOU, Z.-Y.; SUN, S.-G.; DING, Y.; WANG Z.L. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. **Science**, v. 316, p. 732-735, 2007.