



CCNH – Centro de Ciências Naturais e Humanas
BACHARELADO EM QUÍMICA

TRABALHO CONCLUSÃO DE CURSO

**ANÁLISE DE ELETROCATALISADORES
TERNÁRIOS BASEADOS EM PtSnIr/C PARA
OXIDAÇÃO DE ETANOL**

ALUNA: Mayara Araujo Romano
ORIENTADOR: Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos

Santo André, 29 de abril de 2014

SUMÁRIO

Resumo	03
Introdução	04
Objetivos Gerais	07
Materiais e Métodos	07
Preparação de Eletrocatalisadores	07
Preparação dos Eletrodos	08
Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores de PtSnIr/C	08
Caracterização física do eletrocatalisador de PtSnIr/C 1:1:1	08
Resultados e Discussão	08
Caracterização física do eletrocatalisador de PtSnIr/C 1:1:1	11
Conclusões	16
Referências Bibliográficas	17
Assinaturas	21

RESUMO

Este trabalho busca encontrar um eletrocatalisador que possa ser equiparado com os de uso comercial na oxidação de etanol em célula combustível. Os eletrocatalisadores testados foram preparados pelo método dos precursores poliméricos com o uso de platina, estanho e irídio em diferentes proporções, suportados em carbono. Com a caracterização física, eletroquímica, e com os experimentos de célula a combustível de etanol direto, o eletrocatalisador de proporção PtSnIr/C 1:1:1 foi o mais promissor quando em teste em célula a combustível unitária e, com 50% ($0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt}$) da quantidade de platina do material comercial apresentando a mesma densidade de potência máxima (33 mW cm^{-2}). O efeito eletrônico da presença de Sn e o mecanismo bifuncional pela presença do Ir são provavelmente os responsáveis pelos resultados obtidos.

INTRODUÇÃO

A quantidade de energia que um país consome indica sua prosperidade econômica e o aumento da necessidade energética implica na busca por fontes geradoras mais eficientes. Países e empresas que pretendem consolidar seus conhecimentos em tecnologia de ponta no desenvolvimento de matrizes energéticas altamente rentáveis tem a busca por essas novas fontes de energia como prioridade.

As fontes de energia renovável são uma alternativa aos combustíveis fósseis, afinal sua produção limpa e eficiente de energia reduz a emissão de gases que intensificam o efeito estufa. Com esse objetivo, as células a combustível, principalmente as baseadas em produtos de biomassa, são opções viáveis [ZHOU, 2004], já que não liberam NO_x e SO_x e apresentam alta eficiência, diminuindo as emissões de CO_2 [SONG, 2006; YU, 2006].

As células a combustível convertem a energia química das ligações em energia elétrica [MOREIRA, 2009]. As mais promissoras fontes (tanto portáteis como estacionárias), e assim mais estudadas, são as células que operam em baixa temperatura e utilizam membrana polimérica como eletrólito (chamadas Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC) [BAGLIO, 2009; CARMO, 2009].

Um tipo de PEMFC é a célula combustível de oxidação direta de líquido (Direct Liquid Fuel Cell - DLFC), que é vantajosa, pois utiliza combustível líquido à temperatura ambiente, o que facilita o seu transporte e a armazenagem, geralmente não são explosivos e tem baixo custo [BERGAMASKI, 2006]. Além disso, os combustíveis nestes tipos de célula são em sua maioria moléculas orgânicas pequenas (MOPs).

Dentre as principais MOPs utilizadas, destacam-se o metanol e o etanol. O álcool etílico apresenta maior densidade energética se comparado ao metanol ($8,01 \text{ kWh kg}^{-1}$ versus $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$) e é, também, menos tóxico [XU, 2005; COLMATI, 2007]. A grande produção e distribuição deste combustível por todo o país contribuíram para que ele seja o preferido no cenário atual [SILVA, 2008]. No entanto, uma desvantagem do etanol, se comparado ao metanol, é a enorme quantidade de intermediários gerada durante sua oxidação eletroquímica [RIBEIRO, 2007; SUN, 2007; CAMARA, 2005].

A figura 1 exemplifica as reações que ocorrem na célula combustível de etanol direto. Na célula, os elétrons gerados no ânodo devido á oxidação do etanol são levados ao cátodo e reduzem o oxigênio do ar à água. As semirreações e reação global são:

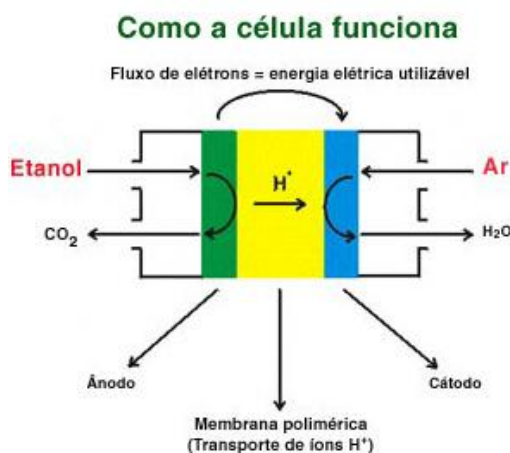
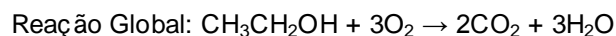
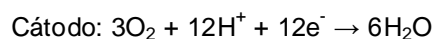
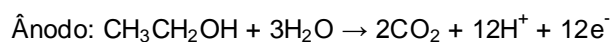


Figura 1. Célula combustível de etanol direto.

A semirreação de oxidação apresentada é a ideal, mas ocorrem muitas reações paralelas, com intermediários e subprodutos, de acordo com o esquema da figura 2. O rendimento máximo da reação ocorre com a conversão do combustível a CO₂ e uso de 12 elétrons, mas a formação de acetaldeído, ácido acético e monóxido de carbono não podem ser descartadas.

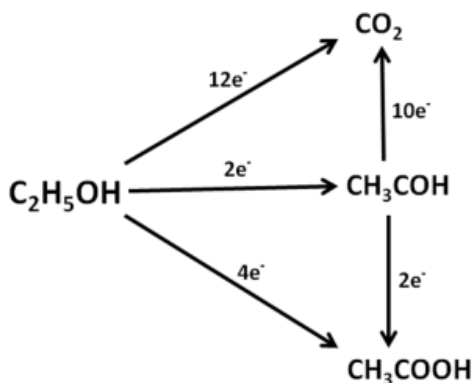


Figura 2. Esquema de produtos e subprodutos da reação de oxidação do etanol e dos elétrons envolvidos em cada processo.

Para a catálise das reações de oxidação de etanol emprega-se a platina, devido a suas grandes estabilidades química e eletroquímica [ZHOU, 2004] e sua eficiência em adsorver espécies orgânicas. Além disso, a platina tem uma grande interação com o monóxido de carbono (CO) que adsorve fortemente em seus sítios ativos, que pode causar o conhecido envenenamento catalítico quando não revertido [GIZ, 2009; COUTANCEAU, 2008]. Apesar disso, esse metal não apresenta grande eficiência na quebra das ligações C-C, necessária para a oxidação do etanol, e possui um alto custo, o que dificulta seu uso.

Para minimizar o envenenamento, utilizam-se materiais binários baseados em platina e estanho [ZHU, 2009] que podem tanto facilitar a oxidação de intermediários como diminuir a adsorção do monóxido de carbono. Eles atuam na eletrocatalise das reações de oxidação por diversos mecanismos, sendo os mais comuns atualmente o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico.

Para que se facilite a oxidação completa das MOPs, as variáveis mais estudadas tem relação com a composição e a fase intermetálica do eletrocatalisador. Busca-se a composição exata em termos de razão entre dois, três ou mais elementos afim de que o eletrocatalisador tenha o melhor desempenho possível [NETO, 2007; SIMÕES, 2007, FREITAS, 2007; CAMARA, 2004]. De-los-Santos Alvarez *et al.* (2009) estudaram ligas metálicas envolvendo platina e descobriram grandes mudanças quando utilizaram eletrocatalisadores de PtSn na oxidação de etanol em função da variação da porcentagem da liga de seus materiais catalíticos, graças à influência na adsorção de espécies orgânicas.

Zhou *et al.* demonstraram que o método de preparação do eletrocatalisador afeta seu desempenho, influenciando na obtenção de partículas de tamanhos diversos e fases intermetálicas. A síntese dos eletrocatalisadores pode ser feita de diversas formas, como síntese no estado sólido [JOSHI, 2005], precipitação por microemulsão [NIEMANN, 2006], métodos de redução química como redução por NaBH₄ [GUO, 2005], álcoois [CARMO, 2009; NETO, 2009], métodos de sol-gel [SUFFREDINI, 2004] e também o método dos precursores poliméricos ou método de Pechini [DE SOUZA, 2009; PURGATO, 2009].

Um método que vem ganhando destaque na literatura atual é o método dos precursores poliméricos, pois este trata a síntese de maneira simples, barata e com obtenção de nanopartículas com boa dispersão [FREITAS, 2007; DE SOUZA, 2009; FREITAS, 2006;

PROFETI, 2006]. Este método é baseado na habilidade de ácidos policarboxílicos, mais especificamente o ácido cítrico (CA), em formar complexos muito estáveis quelatos solúveis em água que podem ser imobilizados em uma resina sólida orgânica por uma reação de poliesterificação com etileno-glicol (EG). Ao final deste processo obtém-se um precursor polimérico com cátions de interesse randomicamente distribuídos em uma rede sólida tridimensional que previne a precipitação ou a segregação de fase durante a síntese de óxidos metálicos ou metais [KAKIHANA, 1996] dependendo da condição de preparação.

A composição do eletrocatalisador tem grande importância e é diferente para cada combustível, se adequando às suas necessidades [CAO, 2007]. O Sn tem recebido grande destaque na oxidação do etanol [ZHU, 2009; PURGATO, 2009; SWITZER, 2009; COLMATI, 2006], principalmente na proporção 3:1 Pt e Sn respectivamente. Porém, estudos mostram que um composto ternário [YANG, 2004; ZHOU, 2004] envolvendo irídio [RIBEIRO, 2007] pode ter desempenho melhor para a oxidação de etanol.

Segundo o trabalho de Wang *et al.*, o irídio e o óxido de irídio, quando junto com Pt, apresentam um aumento nas respostas catalíticas para a oxidação de etanol. Um dos motivos de destaque [RIBEIRO, 2007; CAO, 2007] é a possibilidade de redução da quantidade Pt no eletrocatalisador ou substituição desta por completo, além de sua grande atividade na oxidação do CO, como Yin *et al.* propuseram. Além disso, o Ir também apresenta bons resultados na tentativa de deslocar o potencial de início da oxidação de etanol para potenciais mais baixos [CAO, 2007].

O resultado deste trabalho foi a publicação do artigo PtSnIr/C Anode Electrocatalysts: Promoting Effect in Direct Ethanol Fuel Cells em 2012, em parceria com o Júlio C. M. Silva e outros autores.

OBJETIVOS GERAIS

Preparar e testar materiais nanoestruturados ternários formados por PtSnIr em diversas composições utilizando o método dos precursores poliméricos.

Caracterizar fisicamente os nanomateriais por análise de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Estudar a atividade eletrocatalítica e desempenho desses eletrocatalisadores na eletrocatalise de reações de oxidação de etanol e em células combustíveis de etanol direto, por voltametria cíclica, cronoamperometria, curvas de polarização e por fim compará-los com os de origem comercial também em células a combustível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados na preparação dos eletrocatalisadores utilizando o método de precursores poliméricos foram: ácido cítrico, etileno glicol, cloreto de Pt, Sn e Ir; e ácido hexacloroplatínico. Carbono XC-72 Vulcan foi utilizado como material de suporte. A liga comercial de PtSn/C E-TEK foi usada a título de comparação.

A célula eletrolítica utilizada foi confeccionada em vidro Pyrex[®] dotada de compartimentos para o encaixe dos eletrodos (em Tampas de Teflon) e desaeração das soluções. Eletrodos de referência e contra eletrodos utilizados foram: eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) e placas de Pt com 1 cm² de área, respectivamente.

Preparação dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram todos preparados suportados em carbono Vulcan XC-72 com carga de 20% em massa de metal/carbono. Para a síntese desses materiais usou-se o método dos precursores poliméricos [DE SOUZA, 2009; PURGATO, 2009], com diferentes proporções em massa de PtSnIr (2:1:1, 1:1:1, 1:2:1 e 1:1:2).

Em um cadinho, adicionou-se 4ml de etilenoglicol e 1g de ácido cítrico, que foram aquecidos até 60°C por 20 minutos. Após esse período, adicionou-se as quantidades previamente calculadas dos sais de platina, estanho e irídio para que se atingissem as proporções em massa de PtSnIr 2:1:1, 1:1:1, 1:2:1 e 1:1:2. Aqueceu-se a mistura dos reagentes por 20 minutos a 60°C. Adicionou-se 100mg de carbono e a mistura foi levada ao banho de ultrassom por 1 hora. A solução foi levada à mufla com atmosfera de nitrogênio por 90 minutos a 400°C.

Preparação dos Eletrodos

Com 4mg do eletrocatalisador que foi retirado da mufla, foi feita uma dispersão usando-se 250µL de álcool isopropílico, 750µL de água mili-Q e 20µL de náfon. 3µL dessa dispersão foram depositados sobre o eletrodo. Após a secagem, formou-se uma fina camada de

eletrocatalisador ternário nanoestruturado de PtSnIr que estava pronta para os testes eletroquímicos.

Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores de PtSnIr/C

O eletrodo previamente preparado foi levado à célula eletrolítica e submetido aos testes de voltametria cíclica e cronoamperometria, realizados em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N a temperatura ambiente, com soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ purgada com N_2 super-seco por 15 min. com e sem a presença de etanol.

Caracterização física do eletrocatalisador de PtSnIr/C 1:1:1

O eletrocatalisador de PtSnIr/C 1:1:1 previamente preparado pelo método dos precursores poliméricos [DE SOUZA, 2009; PURGATO, 2009] foi levado a testes de microscopia de transmissão (microscópios JEOL 3010 TEM-HR e JEOL JSM-5900LV), difração de raios X (difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando radiação Cu-K α (1.5406 Å, 30 kV e 15 mA)), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X (espectrômetro comercial - UNI-SPECS UHV), Infravermelho “in situ” e teste em célula unitária de etanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho apresenta os resultados dos eletrocatalisadores PtSnIr preparados em diferentes composições, mas sempre respeitando a razão mássica metal/carbono em 20%.

Na figura 3 estão apresentados os voltamogramas de caracterização dos materiais preparados e comparados com o eletrocatalisador PtSn/C de origem comercial, onde é possível observar que o acréscimo de estanho no eletrocatalisador modificou o perfil característico de adsorção/desorção de hidrogênio sobre platina (0,05V a 0,4V) [ZHOU, 2004]. Pode-se notar nesta imagem que a área da figura formada pelo material 1:1:1 é superior às demais.

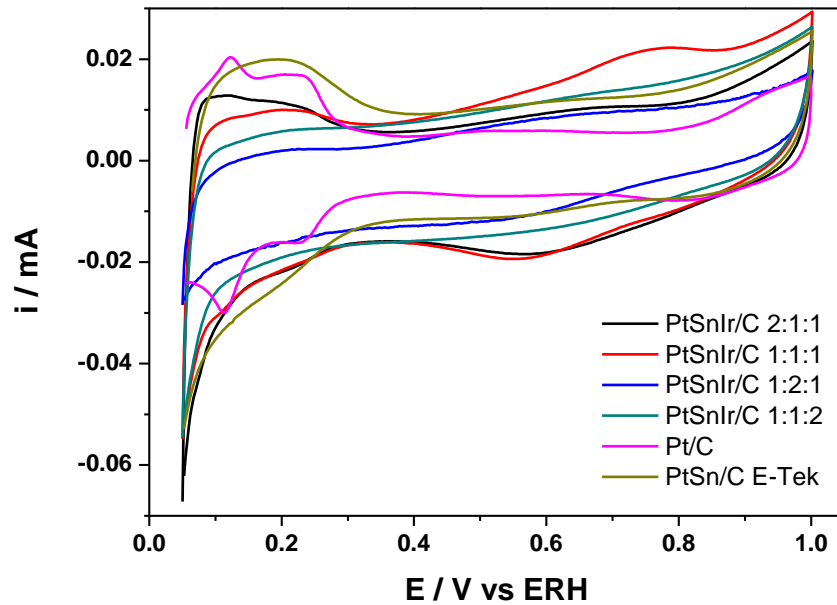


Figura 3: Caracterização obtida por meio de curvas ciclovoltagemétricas em meio de H_2SO_4 0,5mol/L de eletrocatalisadores de PtSnIr/C em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura $0,05\text{V/s}^{-1}$. Nota-se que a área do material 1:1:1 é superior às das demais.

Essa diminuição na definição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio é reportada na literatura [ZHOU, 2004] como resultado da quantidade de estanho no eletrocatalisador. Zhou *et al* (2004) afirmam que o estanho e seus óxidos ajudam na formação de superfícies que contenham oxigênio.

Na figura 4 é apresentado o perfil ciclovoltagemétrico de oxidação de etanol nos eletrocatalisadores estudados onde é possível perceber que o eletrocatalisador PtSnIr/C 1:1:1 tem o menor potencial de início de oxidação (0,2V) e maior densidade de corrente de pico ($360 \text{ mA mg}^{-1}\text{Pt}$).

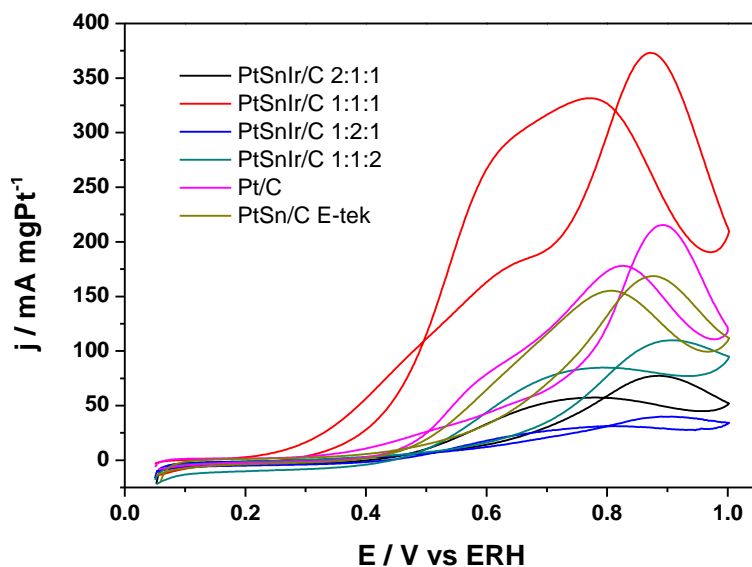


Figura 4: Curvas ciclovoltagemétricas para a oxidação de etanol 1 mol/L em meio de H_2SO_4 0,5M com eletrocatalisadores de PtSnIr/C. Velocidade de varredura $0,01\text{Vs}^{-1}$. Destaque para a curva vermelha (material PtSnIr/C 1:1:1) que apresenta picos de densidade de corrente notoriamente mais elevados que os demais.

Outro dado importante que se pode obter a partir deste gráfico é o ponto de início de oxidação do eletrocatalisador de PtSnIr/C 2:1:1 em 0,25V. Este marco, mesmo não sendo tão expressivo quanto o de 1:1:1, merece destaque pois ainda é inferior aos potenciais de início do eletrocatalisador Pt/C (0,30V) e de PtSn/C E-Tek (0,28V) que são materiais padrão para esse tipo de análise, concordando com o reportado por Ribeiro *et al* (2007).

Na figura 5 estão presentes as curvas cronoamperométricas dos materiais estudados e esses experimentos corroboram com os resultados obtidos por voltametria cíclica (figura 2), já que o eletrocatalisador PtSnIr/C 1:1:1 se mantém em uma faixa de densidade de corrente acima de 16mA mg Pt^{-1} enquanto todos os outros eletrocatalisadores testados se obtiveram resultados bem inferiores a esse, como no caso do PtSn/C E-Tek que apesar de ter apresentado a segunda maior densidade de corrente ao final do experimento potencioestático é 8,5 vezes menor que o eletrocatalisador PtSnIr 1:1:1 .

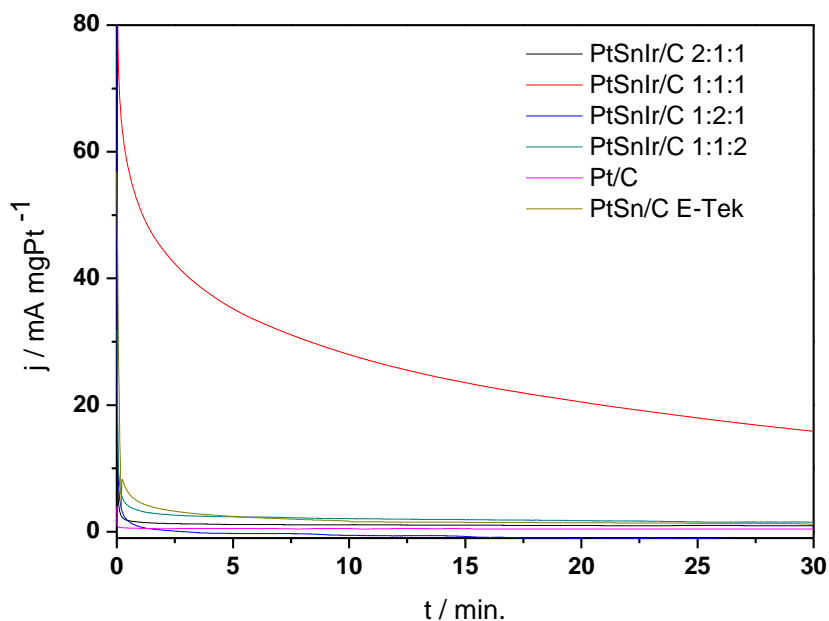


Figura 5: Cronoamperograma de oxidação de etanol (1M) em meio de H_2SO_4 (0,5M) sobre eletrocatalisadores de PtSnIr. $E = 0,5$ V (vs. ERH) por 30 minutos. Novamente destaque para a curva de cor vermelha, que apresenta uma curva menos acentuada e maior densidade de corrente durante o tempo de análise.

Esses resultados podem ser explicados pelos efeitos do estanho que possui baixa interação com o monóxido de carbono, o que libera os sítios desse metal para adsorver OH que irá interagir com CO_{ads} sobre os sítios de Pt, esse comportamento é explicado pelo mecanismo bifuncional [ZHOU,2004], além da contribuição dos óxidos de estanho que são reportados por conduzir a oxidação do álcool etílico a potenciais mais baixos [RIBEIRO,2007].

A presença do irídio na composição do eletrocatalisador também influi na atividade do eletrocatalisador que além de reportado como metal ativo na adsorção e oxidação do orgânico [FREITAS, 2006], também atua no mecanismo bifuncional [RIBEIRO,2007].

Caracterização física do eletrocatalisador de PtSnIr/C 1:1:1

A partir dos testes eletroquímicos, notou-se o bom comportamento do material PtSnIr/C 1:1:1 frente à oxidação de etanol em relação aos outros materiais testados. Para analisar mais profundamente este comportamento, iniciou-se a caracterização física deste eletrocatalisador.

O teste de microscopia de transmissão, apresentado na figura 6 abaixo, mostra em detalhes a disposição das nanopartículas de metal, e sua organização.

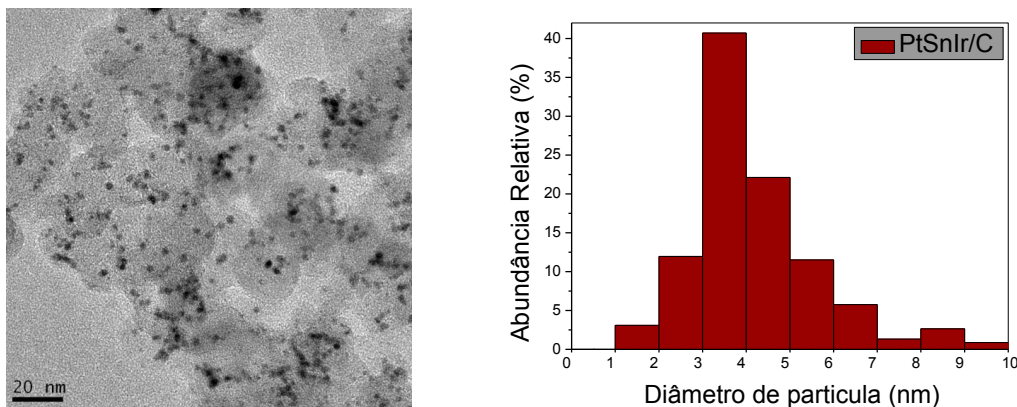


Figura 6: A) Microscopia eletrônica de transmissão do eletrocatalisador PtSnIr/C 1:1:1 demonstrando boa distribuição dos componentes material. B) Gráfico com distribuição de tamanho das partículas, que se encontram em sua totalidade com até 10nm de diâmetro.

	Diâmetro médio	Desvio Padrão	Diâmetro máximo	Diâmetro mínimo
PtSnIr/C (1:1:1)	4,1	1,5	9,8	1,5

Figura 7: Tabela de variação dos valores de tamanho de partícula (em nm) encontradas na Microscopia Eletrônica de Transmissão, corroborando os dados apresentados na figura 4.

Pode-se notar, observando a figura 6 que as partículas são bem dispersas por toda a superfície. Além disso, o gráfico ao lado da figura e a tabela que segue abaixo indicam claramente que 100% das partículas obtidas estão abaixo dos 10nm de diâmetro, com diâmetro médio de 4,1 nm.

Para caracterização do eletrocatalisador produzido, o foi aplicado, também, o teste de Difração de Raios X (figura 8). Neste teste, de acordo com o desvio que o raio incidente na amostra sofre, pode-se inferir quais os compostos que ali existem. Tomou-se como referência o Ir, o IrO₂ e a Pt.

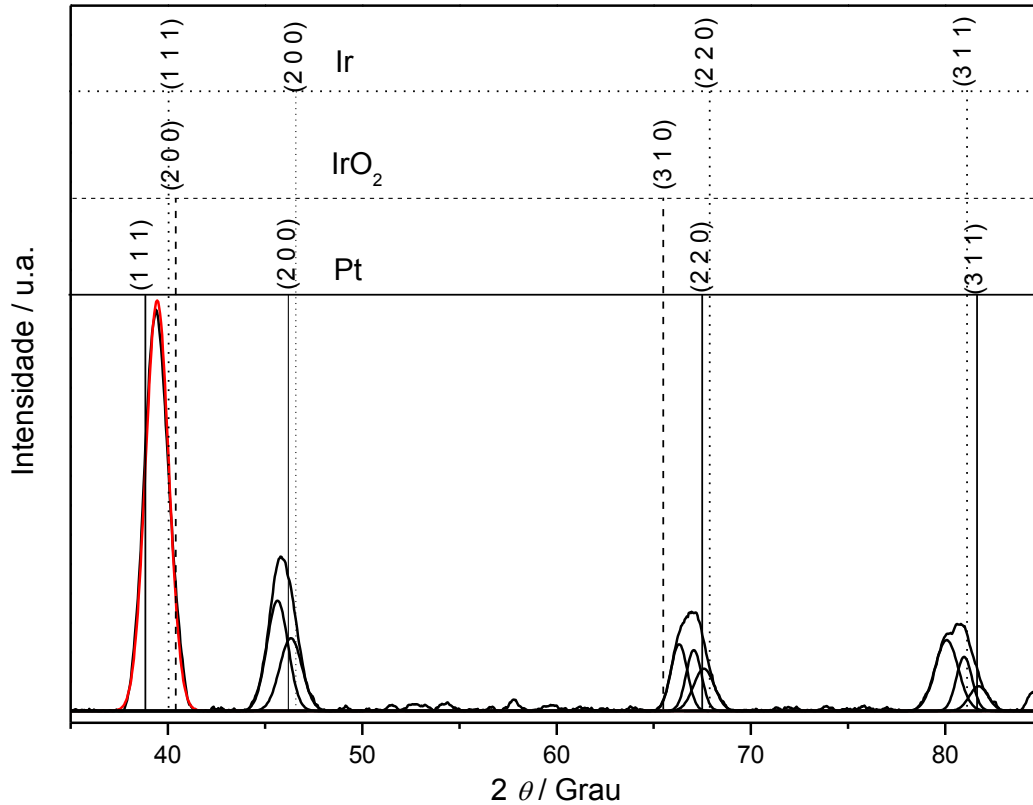


Figura 8: Difratoograma de Raio X da amostra de PtSnIr/C 1:1:1 com carga de 20% de metal. Picos de Pt, Ir e IrO₂ indicados.

O pico de difração para este eletrocatalisador está deslocado para valores menores de 2θ . O pico em $66,93^\circ$ é assimétrico, o que indica a presença de mais de um componente. Este pico foi decomposto em três picos ($66,28^\circ$, $67,08^\circ$ e $67,58^\circ$) como mostra a figura. A análise sugere que o estanho pode estar associado com a platina e/ou o irídio em estruturas cristalinas, na forma de liga. A presença de platina segregada pode ser notada pelos picos $45,85^\circ$, $46,28^\circ$, $80,69^\circ$ e $81,78^\circ$ em 2θ . O irídio segregado pode ser notado em ($2\theta / 81,09^\circ$). Neste difratograma não há evidências de óxidos de estanho e irídio, mas a existência de fase amorfa não pode ser descartada.

A análise de DRX sugere uma mudança na estrutura do composto ternário em comparação com o comportamento dos metais puros, bem como uma segregação da platina e do irídio na superfície. Ambos efeitos podem contribuir para o desempenho do material.

A análise da superfície do eletrocatalisador foi feita a partir de estudos com espectro Fotoeletrônico de raio X, como sugere a figura 9 abaixo.

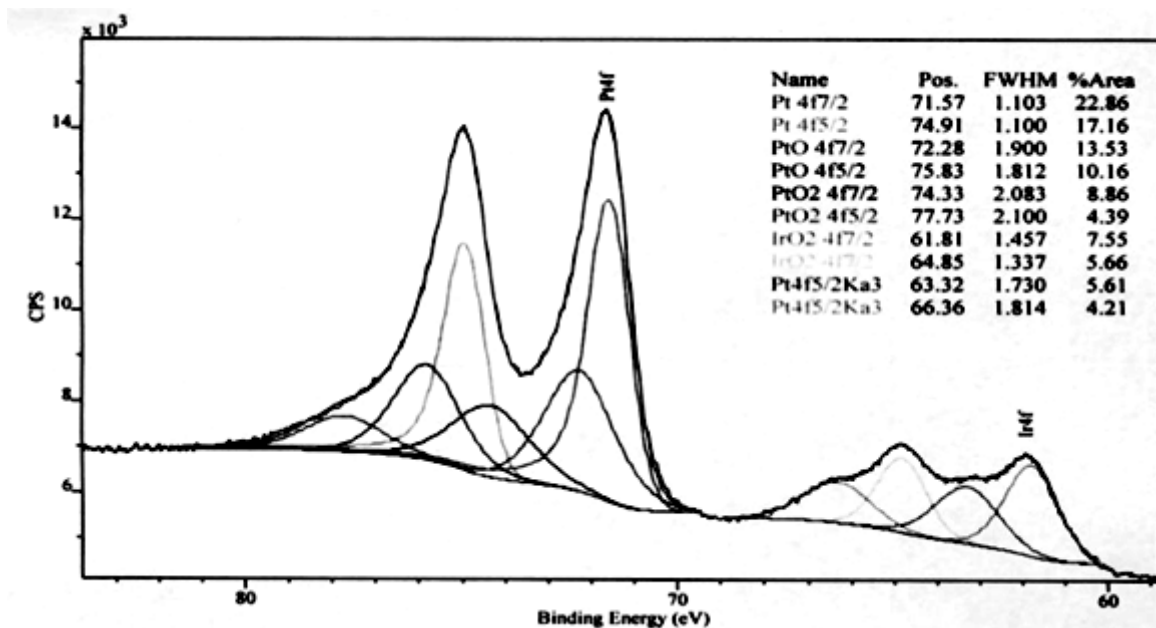


Figura 9: Espectro Fotoeletrônico de Raio X da amostra de PtSnIr/C 1:1:1. Destaque para as altas porcentagens de Pt e óxidos de platina e irídio na superfície do material.

Pode-se observar por este gráfico que a superfície eletrocatalítica contém quantidades iguais de Pt e Sn, mas concentrações de Ir mais baixas que o esperado. A taxa obtida de PtSnIr é de 1:1:0.3 nas camadas superficiais do eletrocatalisador, mas também há a presença de PtO e PtO₂, óxidos que tornam uma parte da platina do material não-ativa. Os resultados deste espectro sugerem partículas de PtSnO₂ com núcleo de Pt e Ir (ou IrO₂). Esta análise é peça chave para o efeito eletrocatalítico do catalisador.

Os testes em célula unitária de etanol, cruciais para aplicação prática do composto, resultaram nos gráficos apresentados nas figuras 10a e 10b.

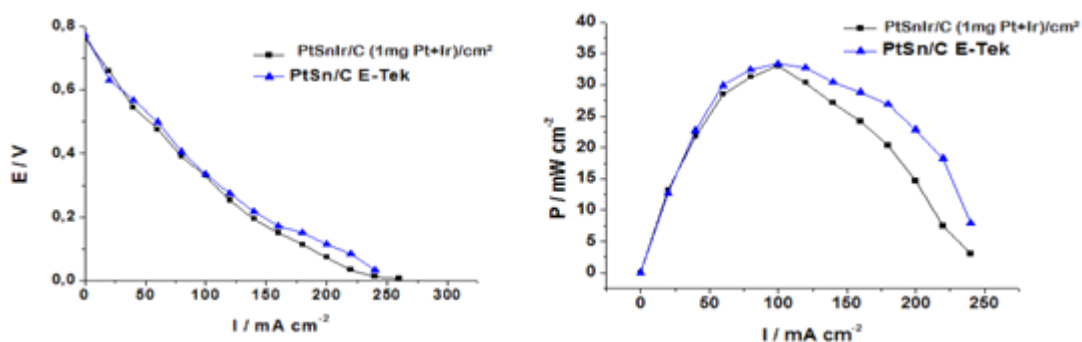


Figura 10: Curva de tensão e potência de uma célula unitária, com fluxo de etanol de 2 mol.L⁻¹ comparando o desempenho do material preparado em relação ao material comercial.

A análise do gráfico descrito na figura 8 nos mostra que o material produzido alcança, com 50% da quantidade de platina do material comercial, produção de tensão por intensidade de corrente elétrica semelhante à alcançada pelo material comercial, apesar de apresentar maior queda ôhmica. O pico de potência atingido pelo eletrocatalisador ternário de PtSnIr/C 1:1:1 também se equipara ao pico padrão do material comercial.

Durante a oxidação do etanol, monitorou-se a formação de seus intermediários por meio de testes de infravermelho “in situ”, como mostra a figura 11, abaixo.

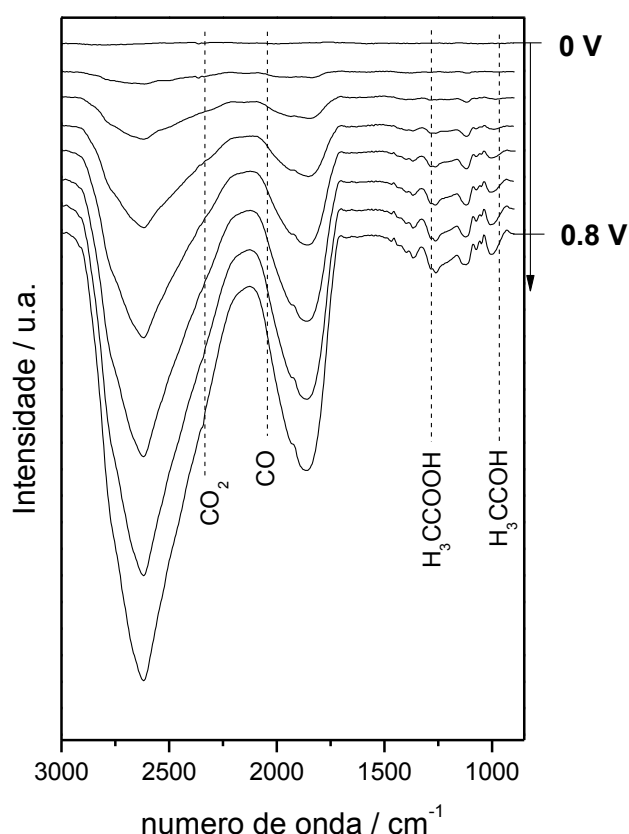


Figura 11: Espectro infravermelho “in situ” de oxidação eletroquímica de etanol 2mol/L em diferentes potenciais. Nota-se picos característicos de dióxido de carbono, ácido acético e acetaldeído, mas ausência do pico de monóxido de carbono.

Pode-se notar as bandas de ácido acético (1280 cm^{-1}), acetaldeído (933 cm^{-1}) e gás carbônico (2343 cm^{-1}). A presença de monóxido de carbono é quase imperceptível, o que pode indicar a sua fácil desorção para formação de CO_2 .

Para um estudo mais aprofundado do infravermelho supracitado, integraram-se os pontos de pico de produção dos intermediários (figura 12) e pode-se perceber que por volta de 0,8V há estabilização da produção de ácido acético (com início em 0,4V) e a concentração de acetaldeído tende a diminuir. Mesmo assim, a produção de ácido acético é acelerada no

processo, e este é o maior intermediário observado. A produção de óxidos de carbono é baixa, principalmente a de monóxido de carbono, o que diminui o envenenamento dos sítios ativos da platina.

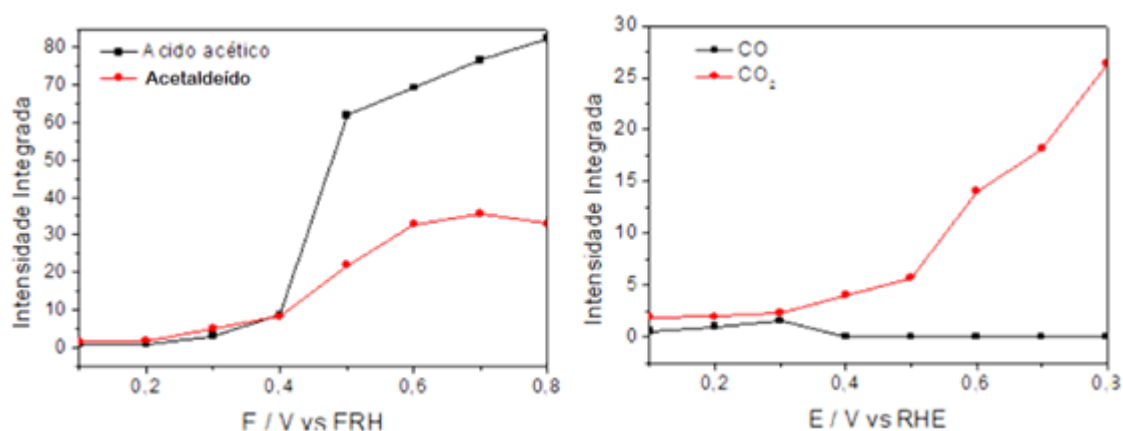


Figura 12: Integração das bandas de formação de ácido acético, acetaldeído, CO e CO₂ para oxidação de etanol utilizando-se catalisador PtSnIr/C 1:1:1.

A oxidação eletroquímica do etanol foi feita em três diferentes concentrações (0,5M, 1M e 2M) utilizando o PtSnIr/C 1:1:1, como mostra a figura 13.

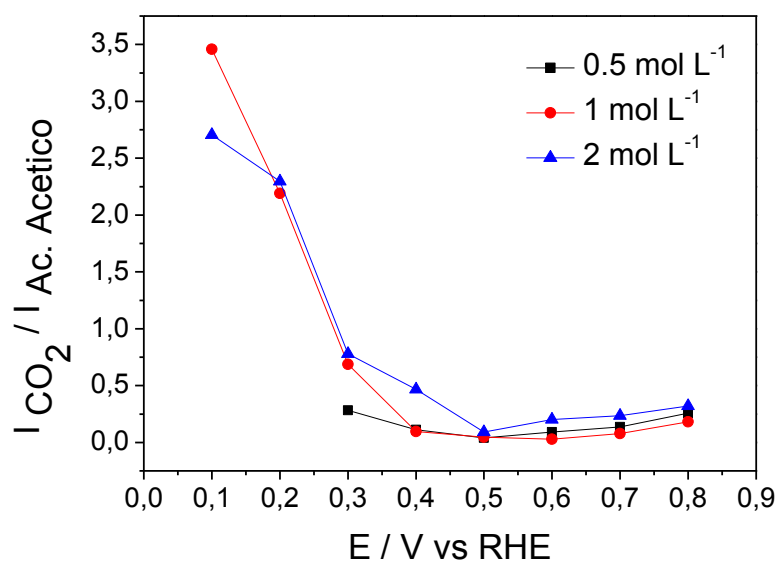


Figura 13: Integração das bandas de formação de ácido acético e CO₂ para oxidação de etanol em diferentes concentrações utilizando-se catalisador PtSnIr/C 1:1:1.

Percebeu-se que o nosso material produz pouco CO₂, e a produção diminuiu de acordo com o aumento da concentração de etanol. A produção de ácido acético e de acetaldeído também tem sua atividade reduzida com o aumento da concentração de etanol, e isso

provavelmente é devido à difusão. A produção de ácido acético é favorecida em relação à de dióxido de carbono, em potenciais mais altos.

O bom desempenho do material analisado pode ser atribuído à presença de irídio, que favorece a eletrocatalise de acetaldeído em baixos potenciais, quando o material está com hidrogênio e monóxido de carbono adsorvidos. As altas concentrações de ácido acético também são uma das razões da eficiência do eletrocatalisador. Conseqüentemente, o eletrocatalisador PtSnIr/C 1:1:1 provem um mecanismo que facilita a remoção de CO da Pt por espécies oxigenadas (óxido de irídio, identificado no XPS). Estas espécies oxigenadas também podem reagir com o etanol ou acetaldeído, favorecendo a produção do ácido acético, como sugere o mecanismo bifuncional.

O efeito eletrônico não pode ser excluído pois os testes de DRX apresentam uma alteração dos parâmetros de rede da Pt e do Ir na presença de Sn, além das estruturas de núcleo metálico com superfície de estanho e seus óxidos, como sugere o DRX, que aumentam o mecanismo bifuncional.

CONCLUSÕES

Com base em todos esses testes, pode-se que o material ternário nano estruturado PtSnIr/C 1:1:1 tem grande potencial, uma vez que seu desempenho é semelhante ao do material comercial com menor uso de platina (33% contra 75%). Seu grande desempenho é resultado da presença de Ir, que ajuda a produzir CO₂ em baixos potenciais e também aumenta a produção de ácido acético em potenciais mais altos. Por isso, é possível reduzir o teor de Pt a metade da que utilizada para o material de PtSn/C comercial sem qualquer perda de densidade de potência da célula de combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SILVA, J. C. M., DE SOUZA, R. F. B., ROMANO, M. A., D'VILLA-SILVA, M., CALEGARO, M. L., HAMMER, P., NETO, A. O. e SANTOS, M. C.. *PtSnIr/C Anode Electrocatalysts: Promoting Effect in Direct Ethanol Fuel Cells*. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 6, 1146-1153, 2012.
- ZHOU, W.J., ZHOU, B., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SONG, S.Q., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVASRTZIDES, S., GOULAAND, M. e TSIKARAS, P.. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *J. Power Sources*, 126, p. 16, 2004.
- SONG, S. e TSIKARAS P.. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Appl. Catal. B*, 63, p.187, 2006.
- YU, H.B., KIM, J.-H., LEE, H.-I., SCIBIOH, M.A., LEE, J., HAN, J., YOON, S.P. e HA, H.Y.. Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 140, p. 59, 2005.
- MOREIRA, M.V.e DA SILVA G.E.. A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Renewable Energy*, 34, p.1734, 2009.
- BAGLIO, V., STASSI, A., Di BLASI, A., C. D'URSO, V. Antonucciand A.S. Aricò. Investigation of bimetallic Pt–M/C as DMFC cathode catalysts. *Electrochim. Acta*, 53, p. 1360, 2007.
- CARMO, M., DOS SANTOS, A.R., POCOAND, J.G.R., LINARDI, M.. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *J. Power Sources*, 173, p. 860, 2007.
- BERGAMASKI, K., PINHEIRO, A.L.N., TEIXEIRA-NETO E. e NART, F.C.. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 110, p. 19271, 2006.
- XU, C. e SHEN. P.K.. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO₂/C catalysts. *J. Power Sources*, 142, p.27, 2005.
- COLMATI, F., ANTOLINI, E. e GONZALEZ, E.R.. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Appl. Catal. B*, 73, p.106, 2007.
- SILVA, A.M., COSTA, L.O.O., BARANDAS, A.P.M.G., BORGES, L.E.P., MATTOS, L.V. e NORONHA, F.B.. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. *Catal. Today*, 133-135, p. 755, 2008.

RIBEIRO, J., dos ANJOS, D.M., COUNTANCEAU, K.B. Kokoh, C., LÉGER, J.M., OLIVI, P., de ANDRADE, A.R. e TREMILOSI-FILHO G.. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochim. Acta*, 52, p. 6997, 2007.

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

CAMARA, G.A., de LIMA, R.B. e IWASITA T.. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 585, p. 128, 2005.

GIZ, M.J. e CAMARA, G.A.. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.*, 625, p. 117, 2009.

COUNTANCEAU, C., BRIMAUD, S., LAMY, C., LÉGER, J.M., DUBAU, L., ROUSSEAU, S. e VIGIER, F.. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim. Acta*, 53, p. 6865, 2008.

ZHU, M., SUN, G. e XIN, Q.. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta*, 54, p. 1511, 2009.

NETO, A. O., DIAS, R. R., TUSI, M. M., LINARDI, M. e SPINACÉ, E V.. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *J. Power Sources*, 166, p.87, 2007.

SIMÕES, F. C., DOS ANJOS D. M., VIGIER, F., LÉGER, J. M., HAHN, F., COUTANCEAU, C., GONZALEZ, E. R., TREMILOSI-FILHO, G., ANDRADE, A.R., OLIVI, P. e KOKOH, K.B.J.. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. *Power Sources*, 167, p.1, 2007.

R.G. Freitas, L.F. Marchesi, R.T.S. Oliveira, F.I. Mattos-Costa, E.C. Pereira, L.O.S. Bulhões and M.C. Santos. Methanol oxidation reaction on Ti/RuO₂(x)Pt(1-x) electrodes prepared by the polymeric precursor method. *J. Power Sources*, 171, p.373, 2007.

CAMARA, G.A., DE LIMA, R.B. e IWASITA, T.. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochem. Commun.*, 6, p.812, 2004.

DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ, N., ALDEN, L.R., RUS, E., WANG, H., DISALVO, F.J. e ABRUÑA, H.D.. CO tolerance of ordered intermetallic phases. *J. Electroanal. Chem.*, 626, p. 14, 2009.

ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUN, G., TSIKARAS, P. e XIN, Q.. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B*, 46, p.273, 2003.

JOSHI, U.A., CHUNG, S.H. e LEE, J.S.. J.. Low-temperature, solvent-free solid-state synthesis of single-crystalline titanium nitride nanorods with different aspect ratios. *Solid State Chem.*, 178, p. 755, 2005.

NIEMANN, B., RAUSCHER, F., ADITYAWARMAN, D., VOIGT, A. e SUNDMACHER, K.. Microemulsion-assisted precipitation of particles: Experimental and model-based process analysis. *Chemical Engineering and Processing*, 45, p. 917, 2006.

GUO, J.W., ZHAO, T.S., PRABHURAM, J. e WONG, C.W.. Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 50, p1973, 2005.

NETO, A.O., WATANABE, A.Y., BRANDALISE, M, TUSI, M.M., RODRIGUES, R.M. de S., LINARDI, M., SPINACÉ, E.V. e FORBICINI, C.A.L.G.O.. Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. AlloysCompd.*, 476, p288, 2009.

SUFFREDINI, H.B., TRICOLI, V., AVACA, L.A. e VATISTAS, N.. Sol–gel method to prepare active Pt–RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. *Electrochem. Commun.*, 6, p.1025, 2004.

DE SOUZA, R.F.B., FLAUSINO, A.E.A., RASCIO, D.C., OLIVEIRA, R.T.S., NETO, E.T., CALEGARO, M.L. e SANTOS, M.C. Santos. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Appl. Catal. B*, 91, p.516, 2009.

PURGATO, F.L.S., OLIVI, P., LÉGER, J.M., DE ANDRADE, A.R., TREMILIOSI-FILHO, G., GONZALEZ, E.R., LAMY, C. e KOKOH, K.B.. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. *J. Electroanal. Chem.*, 628, p. 81, 2009.

FREITAS, R.G., SANTOS, M.C., OLIVEIRA, R.T.S., BULHÕES, L.O.S. e PEREIRA, E.C.. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. *J. Power Sources*, 158, p. 164, 2006.

PROFETI, L.P.R., SIMÕES, F.C., OLIVI, P., KOKOH, K.B., CONTANCEAU, C., LÉGER, J.M. e LAMY, C.. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. *J. Power Sources*, 158, p. 1195, 2006.

KAKIHANA, M., Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 6, p.7, 1996.

CAO, L., SUN, G., LI, H. e XIN, Q.. Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Electrochem. Commun.*, 9, p.2541, 2007.

SWITZER, E.E., OLSON, T.S., DATYE, A.K., ATANASSOV, P., HIBBS, M.R. e CORNELIUS, C.J.. Templated Pt–Sn electrocatalysts for ethanol, methanol and CO oxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*. 54, p. 989, 2009.

COLMATI, F., ANTOLINI, E. e GONZALEZ, E.R.. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts . *J. Power Sources*, 157, p. 98, 2006.

YANG, L.X., ALLEN, R.G., SCOTT, K., CHRISTENSON, P. e ROY, S.. A comparative study of PtRu and PtRuSn thermally formed on titanium mesh for methanol electro-oxidation. *J. Power Sources*, 137, p.257, 2004.

ZHOU, W.J., LI, W.Z., SONG, S.Q., ZHOU, Z.H., JIANG, L.H., SUN, G.Q., XIN, Q., POULIANITIS, K., KONTOU, S. e TSIKARAS, P.. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells . *J. Power Sources*, 131, p. 217, 2004.

ASSINATURAS

Santo André, 29 de abril de 2014

Aluna: Mayara Araujo Romano

RA: 11051408

Professor Doutor Mauro Coelho dos Santos