

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Fabricação de catalisadores de PtSn/C modificados
com Ni e Ga para a oxidação de etanol**

Giordano Toscano Paganoto

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2016

Giordano Toscano Paganoto

Fabricação de catalisadores de PtSn/C modificados com
Ni e Ga para a oxidação de etanol

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
do Centro de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Espírito Santo
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

VITÓRIA

2016

Fabricação de catalisadores de PtSn/C modificados com
Ni e Ga para a oxidação de etanol

Giordano Toscano Paganoto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 22/08/2016 por:

Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos
Universidade Federal do ABC

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Agosto de 2016

Dedico aos meus pais, Pascoal e Shirley, e
minha irmã Sálloa

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais, Pascoal e Shirley e minha irmã, Sálloa, por todo amor e apoio ao longo de todos esses anos.

Ao Professor Josimar, pela orientação, pela amizade e por ter acreditado em meu potencial para a realização deste trabalho.

Aos professores Marcos e Mauro por aceitarem a participar da banca examinadora.

Aos meus amigos da eletroquímica Deise, Vitor, Pedro Vitor, Thammyres, Estevão, Joyce, Taina, Tereza e todos os outros.

Aos meus grandes amigos, Eclair, Mayara, Fernando Betim, Bruno, e Fernando Fogaça, Wanderson e Ramon.

Ao NCQP por fornecer toda a infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

À Capes, Fapes e CNPq, pelo apoio financeiro.

À cidade de Vitória.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Funcionamento e estrutura básica de uma célula combustível. ⁶	18
Figura 2: Mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido em catalisadores de Pt. ¹⁵ (adaptado)	22
Figura 3: Representação do mecanismo bifuncional para a oxidação de etanol. ²³ ..	23
Figura 4: Adsorção do metanol em óxido de gálio. ³⁶ (adaptado)	24
Figura 5: Produção de raios X.....	27
Figura 6: Esquema básico de um microscópio eletrônico de transmissão. ⁶¹ (adaptado)	29
Figura 7: Representação esquemática do tipo de sinal aplicado em uma voltametria cíclica ⁶² .(adaptado)	30
Figura 8: Resposta da corrente em função do potencial aplicado, um voltamograma cíclico ⁶² .(adaptado)	31
Figura 9: a) Programação imposta na cronoamperometria b) Resposta da corrente em função do tempo ⁶² .(adaptado).....	33
Figura 10: a) Programação de corrente imposta na cronopotenciometria b) Perfil de potencial em função do tempo para a reação de oxidação e redução ⁶² .(adaptado). 33	
Figura 11: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode para um circuito paralelo RC com $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu F$ ⁶² .(adaptado).....	35
Figura 12: (a) Espalhamento inelástico da luz (região Stokes) (b) espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh) e (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).	36
Figura 13: Representação da formação do complexo metal-ácido cítrico e do precursor polimérico.	39
Figura 14: Espectro Raman dos Carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.	44
Figura 15: Espectros de EDX dos catalisadores (a) $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ (b) $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$ e (c) $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$	46
Figura 16: Padrão de difração de raios X dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.	47
Figura 17: Micrografias de MET dos catalisadores (a) $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ (b)	

Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6} e (c) Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma} . Inset: distribuição do tamanho de partícula.....	49
Figura 18: Voltamograma em eletrólito suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com velocidade de varredura de 20mVs ⁻¹	51
Figura 19: Voltamogramas (1000 ciclos) em eletrólito suporte (a) Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72} (b) Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6} (c) Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma} com velocidade de varredura de 20mVs ⁻¹	53
Figura 20: (a) Voltamograma cíclico em etanol 1,0 molL ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com velocidade de varredura de 20 mVs ⁻¹ (b) varredura no sentido positivo de potencial (c) varredura no sentido negativo de potencial.	56
Figura 21: Cronoamperograma dos catalisadores Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72} , Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6} , e Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma} suportados em carbono Vulcan XC72, Printex –L6 e Plasma no potencial de 200 mV vs [Ag/AgCl, KCl _{sat}].....	58
Figura 22: Cronopotenciograma dos catalisadores Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72} , Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6} , e Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma} suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com densidade de corrente aplicada de 3 mAcm ⁻²	60
Figura 23: Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em solução de etanol 1,0 molL ⁻¹ em eletrólito suporte com potencial constante de 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl _{sat}]..	62
Figura 24: Circuito equivalente proposto para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em condições potencioestáticas.....	63
Figura 25: Espectros de EDX dos catalisadores (a) Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C (b) Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C (c) Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C e (d) Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C suportados em carbono Vulcan XC72.....	65
Figura 26: Padrão de difração de raios X dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72.....	67
Figura 27: Micrografias de MET. Inset: distribuição do tamanho de partícula (a) Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C (b) Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C (c) Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C (d) Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C. Inset: distribuição do tamanho de partículas.....	68
Figura 28: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C em	

eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$) com velocidade de 20 mVs^{-1}	69
Figura 29: Voltametria cíclica em eletrólito suporte do catalisador (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (b) $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$ (c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (d) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$ com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1}	71
Figura 30: (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores quaternários $\text{PtSnNiGa}/\text{C}$ em solução de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} (b) Varredura no sentido positivo de potencial (c) Varredura no sentido negativo de potencial.	73
Figura 31: Cronoamperogramas dos catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$, $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte com potencial aplicado de $200 \text{ mV vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$. 75	75
Figura 32: Cronopotenciogramas dos catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$, $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte com densidade de corrente aplicada de 3 mAcm^{-2}	77
Figura 33: Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode dos catalisadores $\text{PtSnNiGa}/\text{C}$ em solução de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte com potencial constante de $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$	79
Figura A1: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente sem normalização).....	95
Figura A2: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada pela área do eletrodo).	95
Figura A3: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada por AEA).	96
Figura A4: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada por massa de Pt dividida por AEA).	96
Figura A5: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (sem normalização).	97
Figura A6: Cronoamperometria $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada por área do eletrodo).	97
Figura A7: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada por EASA).....	98
Figura A8: Cronoamperometria a $0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ (corrente normalizada por massa de Pt dividia por EASA)	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células à combustível. ⁵ (adaptado)	20
Tabela 2: Concentração das resinas precursoras sintetizadas.	39
Tabela 3: Condições experimentais das análises de ICP.	42
Tabela 4: Razão entre as bandas G e D dos carbonos Vulcan XC72, Printex-L6, Plasma.	44
Tabela 5: Parâmetro de rede, Volume de célula unitária e tamanho médio de cristalito calculados para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.	47
Tabela 6: Variação da área eletroquimicamente ativa dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.	54
Tabela 7: Concentrações dos metais em solução após 1000 ciclos em eletrólito suporte.	54
Tabela 8: Picos de oxidação dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.	57
Tabela 9: Elementos de circuitos simulados para os catalisadores Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72} , Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{L6} e Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma} em solução de etanol 1,0 molL ⁻¹ em eletrólito suporte. *	63
Tabela 10: Elementos de circuito simulados para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em eletrólito suporte.	63
Tabela 11: Composição experimental, parâmetro de rede, volume e tamanho médio de cristalito dos catalisadores quaternários suportados em carbono Vulcan XC72.	67
Tabela 12: Valores de AEA estimados para os catalisadores quaternários PtSnNiGa/C.	70
Tabela 13: Concentração dos metais dos catalisadores PtSnNiGa/C em solução de eletrólito suporte.	72
Tabela 14: Picos de oxidação dos catalisadores PtSnNiGa/C.	74
Tabela 15: Comparação entre catalisadores baseados em Pt suportados em carbono.	75

Tabela 16: Valores dos elementos de circuito para os catalisadores PtSnNiGa/C em solução de etanol 1,0 molL ⁻¹ em eletrólito suporte.....	80
Tabela 17: Valores dos elementos de circuito para os catalisadores PtSnNiGa/C em eletrólito suporte.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido Cítrico

AFC – Célula a Combustível Alcalina;

MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido;

DAFC – Célula a Combustível Direta de Álcool;

DEFC – Célula a Combustível Direta de Etanol;

DGFC – Célula a Combustível Direta de Glicerol;

DMFC – Célula a Combustível Direta de Metanol;

PEFC – Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico;

SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido;

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio;

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

CA – Cronoamperometria;

CP - Cronopotenciometria

DRX – Difração de raios X;

EDX – Energia Dispersiva de Raios X;

EG – Etilenoglicol;

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;

VC – Voltametria Cíclica;

ROE – Reação de oxidação do etanol

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Área	MM _i – Massa molar;
j – densidade de corrente;	ΔG – Variação de energia de Gibbs
j _o – densidade de corrente de troca;	n – Número de elétrons;
i _p – corrente de pico	ΔG – Potencial da célula
i _{pa} – corrente de pico anódico	E _i – Potencial inicial;
i _p – corrente de pico catódico	E _f – Potencial final;
λ – Comprimento de onda;	E _{max} – Potencial máximo;
R – Constante da lei dos gases ideais;	E _{min} – Potencial mínimo;
F – Constante de Faraday;	E° – Potencial padrão;
d _{hkl} – Distância entre os planos atômicos;	E° _{eq} – Potencial padrão de equilíbrio;
K – Fator de forma;	E(j) _a – Potencial anódico em função da densidade de corrente;
β – Largura de pico à meia altura;	E(j) _c – Potencial catódico em função da densidade de corrente;
C _i – Concentração da espécie no seio da solução;	E° _a – Potencial padrão da reação anódica;
Z – Impedância;	E° _c – Potencial padrão da reação catódica;
Z _{imag} – Impedância imaginária;	η _a – Sobrepotencial positivo;
Z _{real} – Impedância real;	η _c – Sobrepotencial negativo;
R _s – Resistência da solução;	I _f – Corrente faradáica;
R _e – Resistência do eletrólito	D _i – Coeficiente de difusão;
R _{tc} – Resistência de transferência de carga;	D – Tamanho aparente de cristalito;
C _σ – Capacitância da dupla camada;	t – tempo;
ω – frequência;	α – Velocidade de varredura;
m _i – massa de metal;	
x _i – fração molar de metal;	
m _{total} – carga metálica;	

RESUMO

Neste trabalho foram estudados a influência do suporte de carbono na atividade catalítica de catalisadores quaternários de composição nominal $Pt_{50}Sn_{20}Ni_{25}Ga_5/C$ e o efeito da modificação por Ni e Ga em catalisadores $PtSn/C$, sintetizados por meio do método de decomposição térmica a $350\text{ }^{\circ}C$ dos precursores poliméricos, na oxidação eletroquímica de etanol. As caracterizações morfológicas e eletroquímicas foram feitas por meio das técnicas de Energia dispersiva de raios X, Espectroscopia Raman, Difractometria de raios X, Microscopia eletrônica de transmissão, voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. A razão entre as bandas G e D dos espectros Raman dos carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma indicam que estes materiais são formados em maior parte por cristalitos de grafite e que o carbono Vulcan XC72 é ligeiramente menos cristalino. As caracterizações morfológicas mostraram que não houve formação de grandes aglomerados de nanopartículas nos catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72 quando comparados com os catalisadores suportados em carbono Printex-L6 e Plasma. Os tamanhos médios de partículas variam entre 3,6 nm a 7,0 nm. Foi identificado o aumento do parâmetro de rede da estrutura CFC da Pt ($a = 3,923\text{ \AA}$) em todos os catalisadores sintetizados. O catalisador $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ apresenta maior corrente normalizada por massa de Pt ($2,62\text{ Ag}^{-1}_{Pt}$), menor susceptibilidade ao envenenamento anódico e menor resistência de transferência de carga ($245\ \Omega$) em relação aos catalisadores $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$ e $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$. O estudo de catalisadores quaternários $PtSnNiGa/C$ suportados em carbono Vulcan XC72 para a oxidação eletroquímica o etanol indica que a modificação da composição, com até quatro metais, é capaz de reduzir a quantidade de Pt e aumentar a atividade eletrocatalítica em relação a catalisadores com alto teor de Pt.

Palavras-chave: etanol, oxidação, Vulcan, Printex, Plasma, célula à combustível

ABSTRACT

In this investigation we studied the influence of the carbon support in the electrocatalytic activity of quaternary catalyst of nominal composition $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_5/\text{C}$ and the effect of modification by Ni and Ga on PtSn/C catalysts, synthesized through thermal decomposition of polymeric precursor method at 350 °C for ethanol electrochemical oxidation reaction. The morphological and electrochemical characterizations were made through the dispersive X-ray energy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The Vulcan XC72, Printex L6, and Plasma I(G)/I(D) ratio in Raman spectra of carbon indicate that these materials are formed in most by graphite crystallites and Vulcan XC72 is slightly less crystalline comparing to Printex-L6 and Plasma carbons. Morphological characterizations showed no formation of large nanoparticles agglomeration in catalysts supported on Vulcan XC72 carbon compared with catalysts supported on Printex-L6 and Plasma. The average particle sizes ranging from 3.6 nm to 7.0 nm. It was identified increasing lattice parameter Pt FCC structure ($a = 3.923 \text{ \AA}$) at all synthesized catalyst. The catalyst $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ shows higher Pt-mass normalized current (2.62 Ag-1Pt), lower susceptibility to anodic poisoning and lower charge transfer resistance (245 Ω) comparing to $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ and $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$. The study quaternary catalysts PtSnNiGa/C supported on Vulcan XC72 carbon for ethanol electrochemical oxidation indicates that changing the composition, with up to four metals, is capable of reducing the amount of Pt and increasing the electrocatalytic activity compared to catalysts with high Pt content.

Keyword: ethanol, oxidation, Vulcan, Printex, Plasma, fuel cells

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Células à combustível	17
1.1.1	Tipos de célula	20
1.1.2	A oxidação do etanol	21
1.1.3	Catalisadores de PtSn	22
1.1.4	Suportes	25
1.2	Ferramentas de análise	26
1.2.1	Difração de raios X	26
1.2.2	Energia dispersiva de raios X (EDX)	28
1.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	28
1.2.4	Voltametria cíclica	29
1.2.5	Cronoamperometria e cronopotenciometria	32
1.2.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	33
1.2.7	Espectroscopia Raman	35
2	OBJETIVOS	37
2.1	Objetivos gerais	37
2.2	Objetivos específicos	37
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.1	Metodologia	38
3.1.1	Funcionalização do suporte	38
3.1.2	Preparo das resinas	38
3.2	Síntese dos catalisadores	39
3.2.1	Difração de raios X	40
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	40
3.2.3	Energia dispersiva de raios X	40
3.2.4	Voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Efeito do suporte	43

4.1.1	Caracterização dos suportes de carbono por Espectroscopia Raman -----	43
4.1.2	Caracterização por DRX e EDX-----	44
4.1.3	Caracterização por MET-----	48
4.1.4	Voltametria cíclica em eletrólito suporte-----	50
4.1.5	Voltametria cíclica para a oxidação de etanol -----	54
4.1.6	Cronoamperometria para a oxidação de etanol -----	57
4.1.7	Cronopotenciometria em etanol -----	59
4.1.8	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a oxidação de etanol -----	60
4.2	Efeito da adição de Gálio -----	64
4.2.1	Caracterização por EDX e DRX-----	64
4.2.2	Caracterização por MET-----	67
4.2.3	Voltametria cíclica em eletrólito suporte-----	68
4.2.4	Voltametria cíclica em etanol-----	72
4.2.5	Cronoamperometria em etanol-----	74
4.2.6	Cronopotenciometria em etanol -----	76
4.2.7	Impedância eletroquímica em etanol -----	77
5	CONCLUSÕES -----	81
6	TRABALHOS FUTUROS -----	82
7	REFERÊNCIAS -----	83
APÊNDICE A	-----	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células à combustível

Diante do crescente debate sobre o uso de combustíveis fósseis e mudança climática global, a tecnologia de células à combustível vêm se destacando no cenário mundial como fonte de energia limpa e eficiente se comparada aos motores à combustão.¹⁻⁴ Além disso, são compatíveis com combustíveis renováveis como o bioetanol⁵.

Células à combustível são células galvânicas nas quais a energia livre de Gibbs, ΔG , é convertida em trabalho elétrico e energia térmica por meio das reações de oxirredução.⁶ Diferente das baterias, as células a combustível não são limitadas pela quantidade de reagente disponível. Teoricamente pode-se gerar energia continuamente, enquanto o combustível for fornecido. Na prática, observa-se que efeitos como o envenenamento anódico e catódico e a degradação do catalisador diminuem a eficiência da célula.⁷⁻⁹ A energia de Gibbs relaciona-se com o potencial da célula por meio da equação:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (1)$$

em que ΔG é a variação da energia de Gibbs, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday e ΔE é a diferença de potencial da célula. Uma célula a combustível unitária consiste em dois eletrodos porosos, cuja composição depende do tipo de célula, separados por um eletrólito e conectados por um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes, como mostrado na Figura 1 para uma célula de hidrogênio.¹⁰

INTRODUÇÃO

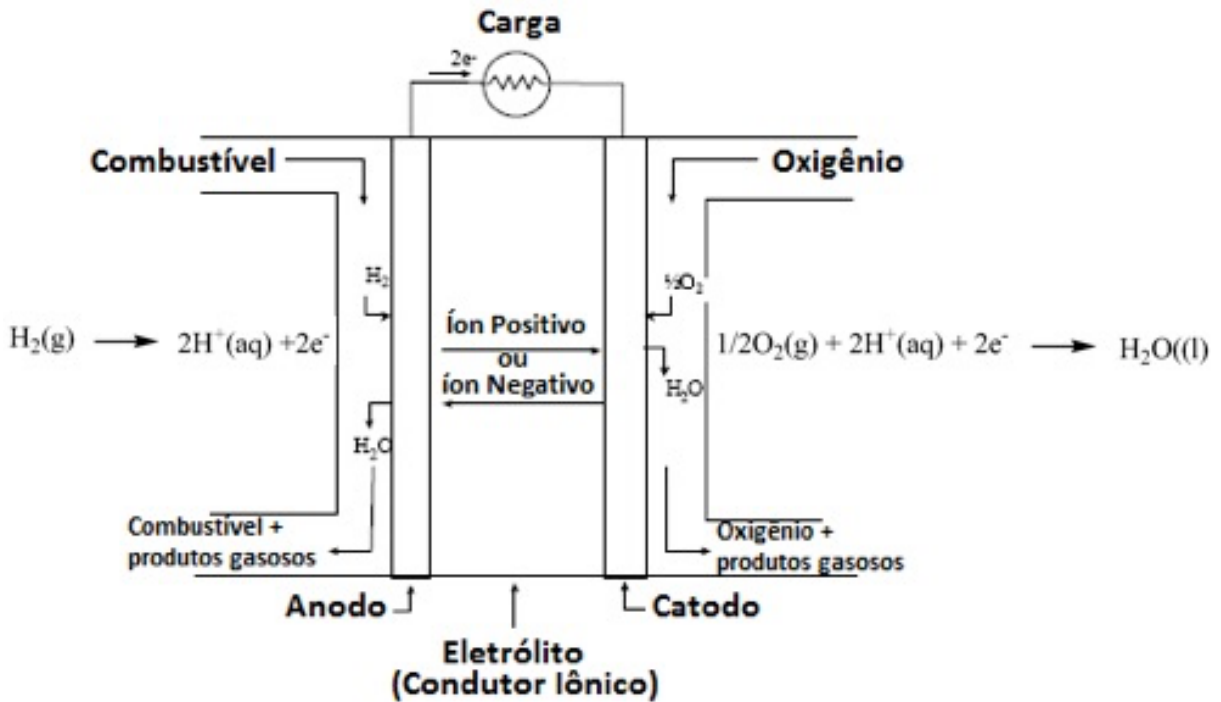


Figura 1: Funcionamento e estrutura básica de uma célula combustível.⁶

A partir do surgimento de um fluxo de corrente elétrica líquida em uma célula eletroquímica, o potencial medido entre os dois eletrodos não corresponde à diferença entre os potenciais calculados a partir da equação de Nernst.¹¹ O desvio em relação ao potencial de equilíbrio é chamado de sobrepotencial (η) e decorre das cinéticas lentas que acontecem nos eletrodos, bem como do transporte de massa característico de sistema reais.

Para uma célula de hidrogênio, em meio ácido, o efeito do sobrepotencial associado à cinética das reações é mais importante no cátodo, devido à cinética lenta da reação de redução do oxigênio em relação a oxidação do hidrogênio. Os sobrepotenciais positivo (η_a) e negativo (η_c) são representados pelas equações (2) e (3), respectivamente.

$$\eta_a = E(j)_a - E_a, \eta_a > 0 \quad (2)$$

$$\eta_c = E(j)_c - E_c, \eta_c < 0 \quad (3)$$

nas equações (2) e (3), $E(j)_a$ e $E(j)_c$ correspondem, respectivamente, aos potenciais anódico (oxidação do hidrogênio) e catódico (redução do oxigênio) em função da densidade de corrente j da célula, e E_a e E_c são os potenciais padrão para a oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio.

INTRODUÇÃO

Além dos desvios relacionados aos sobrepotenciais, a célula também apresenta perdas de potencial relacionadas a resistência do eletrólito (R_e), dos contatos elétricos e do transporte de massa. Sendo assim, o potencial da célula (ΔE) pode ser escrito como:

$$\Delta E(j) = E(j)_c - E(j)_a = \Delta E - \left[|\eta(j)_a| + |\eta(j)_c| + R_e j \right] \quad (4)$$

na qual, $E(j)_c$, $E(j)_a$, η_c e η_a foram definidos nas Eqs. (2) e (3), e $R_e j$ representa a perda de potencial devido à resistência do eletrólito.

INTRODUÇÃO

1.1.1 Tipos de célula

As células à combustível podem ser classificadas tanto em relação ao tipo de eletrólito quanto a temperatura de operação do dispositivo (ver Tabela 1).

Tabela 1. Tipos de células à combustível.⁵ (adaptado)

Tipo	Eletrólito	Transportador de carga	Combustível	Temperatura de operação (°C)
PEMFC <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>	Nafion®	H ₃ O ⁺	H ₂ Etanol Metanol Glicerol	60 - 180
AFC <i>Alkaline Fuel Cell</i>	KOH	OH ⁻	H ₂	60-70
PAFC <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	H ₃ PO ₄ em SiC	H ₃ O ⁺	H ₂	160-220
MCFC <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ fundido líquido em LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	CH ₄	600-800
SOFC <i>Solid Oxide fuel cell</i>	Cerâmicas, óxidos sólidos (ZrO ₂ e Y ₂ O ₃)	O ²⁻	CH ₄	800-1000
Microbial	Membranas poliméricas de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-60
Enzimática	Membranas poliméricas de troca iônica	H ₃ O ⁺	Glicose	20-40
DCFC <i>Direct carbon fuel cell</i>	Ítrio estabilizado com zircônia Carbonato fundido Hidróxido fundido	O ²⁻	Carvão	600-1000
DBFC <i>Direct borohydride fuel cell</i>	Nafion® sólido ou membranas de troca aniônica	Na ⁺	NaBH ₄	20-85
DFAC <i>Direct formic acid fuel cell</i>	Nafion® sólido	H ₃ O ⁺	HCOOH	30-60

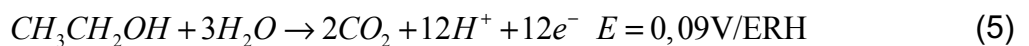
INTRODUÇÃO

1.1.2 A oxidação do etanol

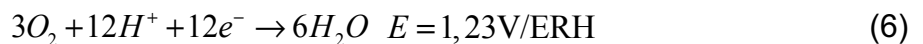
No desenvolvimento das PEMFC's, o etanol tem se mostrado uma boa alternativa em relação ao hidrogênio como combustível da célula. O etanol possui baixa toxicidade, apresenta uma densidade de energia teórica de 8,0 kWh kg⁻¹ e pode ser estocado em forma de líquido.¹² No Brasil, a estrutura da cadeia produtiva de biocombustíveis (biodiesel e bioetanol) faz com que as células à combustível com inserção direta de álcool seja uma fonte energética promissora a longo prazo.¹³

Em uma célula direta de etanol com eletrodos de Pt/C, o álcool é diretamente inserido no ânodo da célula enquanto o cátodo é alimentado com ar. O etanol é oxidado na interface ânodo/eletrólito (Eq. (5)) gerando CO₂, prótons (íons H⁺) e elétrons. Os prótons (em uma célula tipo PEMFC) são transportados através da membrana polimérica, e os elétrons fluem em um circuito externo. Na interface eletrólito/cátodo, os íons H⁺ e os elétrons reagem com o oxigênio disponível no ar para formar água (Eq. (6)).¹⁴

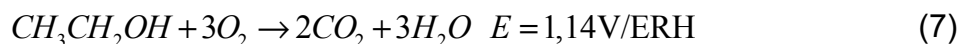
- Interface ânodo/eletrólito:



- Interface eletrólito/cátodo:



- Reação global:



A oxidação completa do etanol para formar CO₂ e fornecer 12e⁻ é cineticamente desfavorável devido à dificuldade da quebra da ligação C-C na molécula de etanol. Deste modo, acetaldeído e ácido acético são formados em maior quantidade por meio da oxidação parcial envolvendo, respectivamente, 2e⁻ ou 4e⁻.^{3,14}

A reação de oxidação de etanol (ROE) ocorre por meio de um mecanismo que envolve reações de intermediários adsorvidos e produtos da oxidação incompleta do etanol.¹⁵ Os principais intermediários identificados são monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador (CO_{ads}) e resíduos de hidrocarbonetos C1 e C2, enquanto que os principais produtos são acetaldeído e ácido acético.^{15,16} No

INTRODUÇÃO

mecanismo de oxidação do etanol em catalisadores de Pt proposto por Lamy et al. (2006)¹⁷, mostrado na Figura 2, a primeira etapa consiste na adsorção dissociativa de uma molécula de etanol no sítio ativo do metal e o primeiro produto a ser formado é o acetaldeído, que requer a transferência de somente $2e^-$. Este adsorve-se novamente no sítio metálico para oxidar-se a ácido acético ou monóxido de carbono com geração de metano em baixos potenciais ($<0.2\text{ V vs ERH}$).^{15,17} A oxidação do ácido acético em baixas temperaturas é cineticamente desfavorável, portanto, a formação do ácido acético pode ser considerada a etapa final do mecanismo.

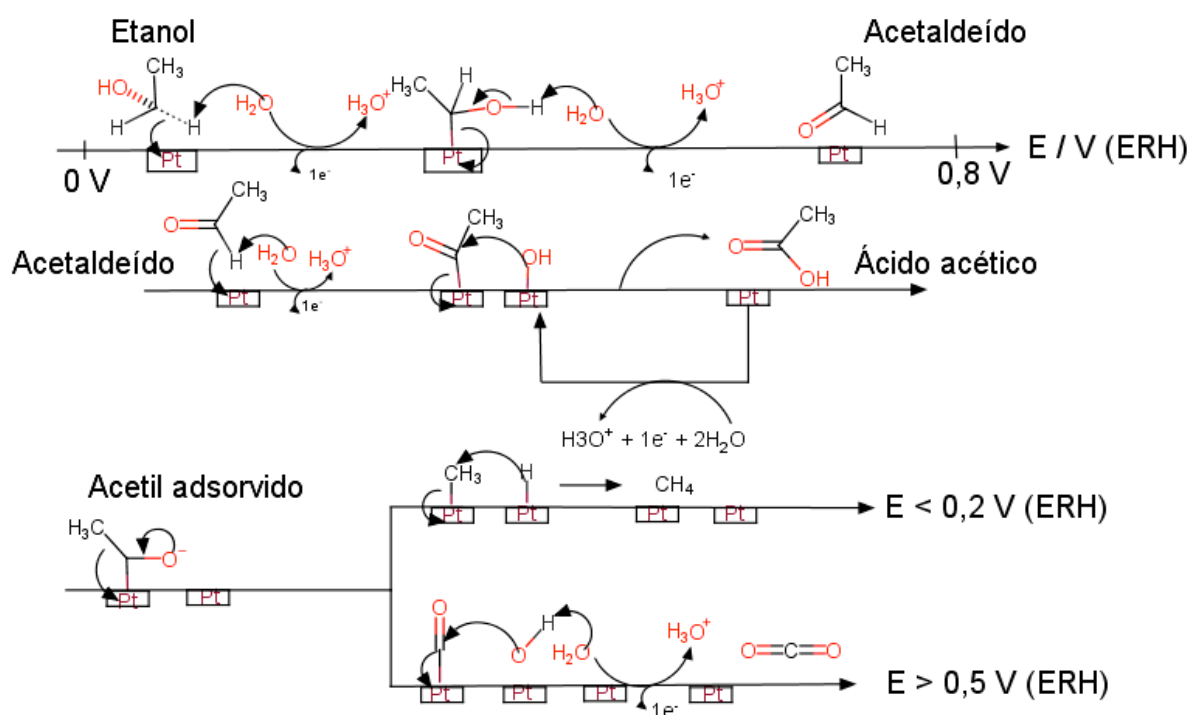


Figura 2: Mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido em catalisadores de Pt.¹⁵ (adaptado)

1.1.3 Catalisadores de PtSn

Um catalisador eficiente deve facilitar a desidrogenação da molécula de etanol, a quebra da ligação C-C e a oxidação da espécie CO_{ads} . Além disso, a ativação da molécula de água em baixos potenciais é crucial para oxidação do CO_{ads} e dos intermediários adsorvidos nos sítios ativos do catalisador.^{18,19}

Até agora, os catalisadores de PtSn/C e PtRu/C são considerados como os mais eficientes para a ROE em meio ácido. A adição de átomos capazes de aumentar o caráter oxofílico do catalisador (In, Sn, Ru, Sb, As, Pb e Tl) à estrutura da Pt promove a ativação da água em potenciais mais baixos do que a Pt pura por

INTRODUÇÃO

meio do mecanismo bifuncional (Figura 3).^{20,21} A adição de Sn também aumenta a distância da ligação Pt-Pt, o que facilita a adsorção dissociativa do etanol em potenciais menores.²²

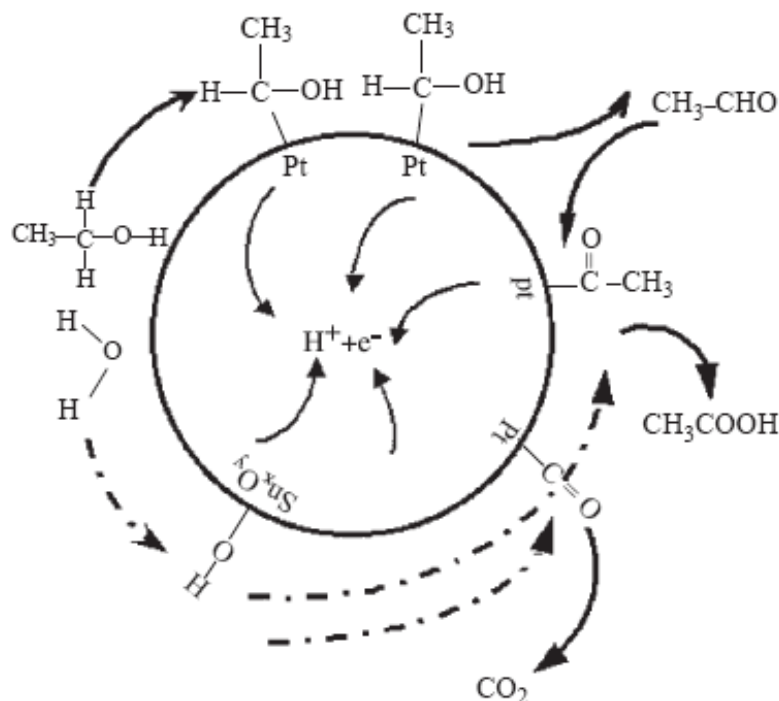


Figura 3: Representação do mecanismo bifuncional para a oxidação de etanol.²³

Almeida et al. (2011)²⁴ mostrou que a adição de Ni em catalisadores de PtSn reduz o potencial de oxidação do etanol e do CO, no entanto, o catalisador ternário PtSnNi/C não foi capaz de quebrar a ligação C-C de modo que os principais produtos identificados foram acetaldeído e ácido acético. A substituição parcial de átomos de Sn por átomos de Ni promove a diminuição da banda d da Pt, enfraquecendo a ligação entre o metal e a espécie CO_{ads}.²⁵⁻²⁷ A presença de óxidos de Ni como NiO, Ni(OH)₂ e NiOOH contribuem para a oxidação do CO e CH₃CO em baixos potenciais.²⁸

Catalisadores de PtSnIr/C apresentam maiores valores de corrente e menores potenciais para a reação de oxidação do etanol quando comparados aos catalisadores binários PtSn/C.²⁹ A melhor atividade dos catalisadores ternários pode ser explicada pelo efeito sinérgico entre Ir e Sn, aumentando o número de defeitos estruturais ou a rugosidade.³⁰ A adição de Ir em ligas de PtSn pode aumentar o caráter oxofílico, aumentando a força da ligação Sn-O e a acidez dos sítios Sn-OH, o

INTRODUÇÃO

que favorece a oxidação do etanol em potenciais menores.³¹

A inserção de Ni e Ti em catalisadores de PtSn/C promove o aumento da atividade eletrocatalítica, uma vez que o efeito sinérgico do Ni e Ti está relacionado com a ativação das moléculas de água em potenciais menores.^{32,33} A utilização de Ti e Ni favorece a formação de acetaldeído como produto principal da reação de oxidação do etanol.³³

O Gálio é bastante utilizado principalmente nas formas de GaAs, GaN e GaP para fabricação de circuitos integrados para celulares, células solares e diodos emissores de Luz (LED).³⁴ Pouca informação foi encontrada na literatura sobre a utilização do Ga em catalisadores para a oxidação de álcoois. O trabalho de Hogarth et al. (2002)³⁵ mostrou que o catalisador binário PtGa/C suportado em carbono Vulcan XC72R promove a oxidação de metanol em potenciais mais baixos do que os catalisadores Pt/C PtPd/C e PtOs. O estudo conduzido por Kumar et al. (2015)²⁷ mostrou que a Pt (IV) pode reagir com Ga fundido por meio da sonicação de uma mistura de uma solução de H₂PtCl₆ com o Ga líquido para formar as ligas metálicas GaPt₂ e GaPt₃. As partículas incorporadas em grafeno apresentaram densidade de corrente superiores em relação ao catalisador comercial Pt/C para a reação de oxidação de metanol. Assim como o Ni, a presença de Ga desloca o centro da banda d da Pt para valores menores do que o nível de Fermi da Pt pura, enfraquecendo a interação entre a Pt e o CO_{ads}.^{26,27}

Os óxidos de Ga, α-Ga₂O₃ e β-Ga₂O₃, também são capazes de promover a oxidação do metanol. De acordo com o mecanismo investigado por Collins et al. (2005)³⁶ por meio de análise de superfície de reação de temperatura programada utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, o metanol pode adsorver-se na superfície dos óxidos de Ga podendo formar o metóxi, grupamento metil, monóxido de carbono e hidroxila, sendo este último presente somente no α-Ga₂O₃.

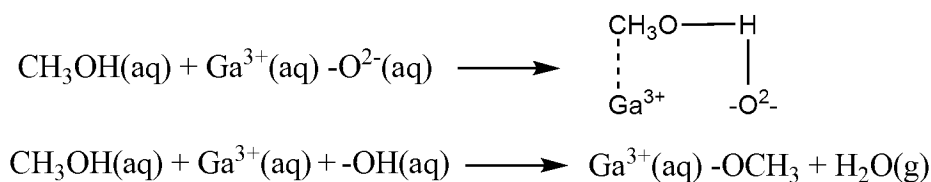


Figura 4: Adsorção do metanol em óxido de gálio. ³⁶ (adaptado)

INTRODUÇÃO

A utilização de catalisadores PtGa/C suportados em carbono Vulcan XC72 para a oxidação de etanol é reportado no trabalho de Santos (2016)³⁷. Os catalisadores PtGa/C apresentaram valores de corrente mais elevados e maior estabilidade para a ROE quando comparados ao Pt/C, principalmente quando a adição de Ga é de até 34% em mol. Embora catalisadores contendo Pt e Ga já tenham sido patenteados para a utilização em células à combustível³⁸⁻⁴², pouca informação foi encontrada sobre a utilização destes catalisadores para a oxidação eletroquímica de etanol. Os catalisadores sintetizados neste trabalho são objetos de um pedido de depósito de patente envolvendo a utilização de catalisadores binários PtGa/C e quaternários PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma para a oxidação eletroquímica de etanol.⁴³

1.1.4 Suportes

A atividade catalítica dos catalisadores depende, entre outros fatores, do tamanho de partícula e da dispersão das nanopartículas sobre o suporte. As principais características do suporte são a alta área superficial, tamanho e distribuição de poros adequados, boa condutividade, estabilidade física e resistência a oxidação.⁴⁴⁻⁴⁶ O material mais utilizado como suporte para catalisadores é o carbono Vulcan XC72 devido a presença de grande número de sítios defeituosos e grupos funcionais orgânicos que proporcionam melhor dispersão das nanopartículas dos catalisadores.⁴⁷ Outros materiais carbonáceos como Black Pearls e Ketjen Black também podem ser utilizados como suporte para os catalisadores baseados em Pt.⁴⁸

O trabalho de Sepeder et al. (2014)⁴⁹ mostrou que o catalisador Pt/C suportado em carbono Vulcan XC72 possuem área eletroquimicamente ativa (AEA) maior do que o catalisador Pt/C suportado em carbono comercial Ketjen Black EC300J embora a área superficial do Ketjen Black EC300J seja significativamente maior do que a do Vulcan XC72. Este resultado está relacionado ao fato de que o carbono Vulcan XC72 possui maior número de sítios defeituosos. Ao passo que a área superficial maior do carbono Ketjen Black EC300J pode favorecer a aglomeração das nanopartículas.

As medidas eletroquímicas realizadas por Wang et al. (2007)⁵⁰ mostram que

INTRODUÇÃO

as nanopartículas de Pt suportadas em carbono Black Pearl 2000 apresentam perda de 41% da AEA, ao passo que o catalisador Pt/C suportado em carbono Vulcan XC72 mostra a redução 20% da AEA.

Em estudo recente, Evangelista et al.(2015)⁵¹ mostrou que o catalisador Pt/C suportado em carbono obtido por meio da pirólise de gás natural em plasma de Argônio apresentou maiores valores de corrente para a oxidação eletroquímica de etanol em relação ao mesmo catalisador suportado em carbono Vulcan XC72.

Com características semelhantes ao do carbono Vulcan XC72, carbono Printex-L6 tem sido empregado na obtenção de H₂O₂ a partir da redução do oxigênio.^{52,53} Entretanto, poucas informações têm sido encontradas na literatura sobre a utilização do Printex-L6 para síntese de catalisadores Pt/C. Outros tipos de materiais, como por exemplo, óxidos e carbetos de metais de transição, também são testados como suporte para os catalisadores baseados em Pt. Os materiais carbonosos têm a vantagem de ser altamente condutores e possuem alta área superficial, o que facilita a dispersão das nanopartículas dos catalisadores.⁵⁴

Neste trabalho, foram analisadas as atividades catalíticas de catalisadores quaternários PtSnNiGa/C com baixo teor de Pt com as seguintes composições nominais: Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ga₅/C, Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ga₁₀/C, Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ga₁₅/C e Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ga₂₀/C para a oxidação eletroquímica de etanol. O catalisador Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ga₅/C foi sintetizado utilizando três suportes de carbono diferentes (Vulcan XC72, Printex-L6 e obtido pela pirólise de gás natural em plasma de Ar) com o objetivo de analisar a influência do suporte na atividade catalítica para a oxidação de etanol.

1.2 Ferramentas de análise

1.2.1 Difração de raios X

Os raios X são gerados quando um feixe colimado de partículas com alta energia cinética, como por exemplo um feixe de elétrons (Figura 5), é rapidamente desacelerado por um alvo metálico. Dois tipos de raios são produzidos a partir dessa interação: Os raios X de frenamento ou “*Efeito Bremsstrahlung*”, que resulta do próprio processo de desaceleração do feixe de elétrons, e os raios X característicos, que resultam das transições eletrônicas específicas do metal (por exemplo, radiação K_α(Cu))⁵⁵. Os raios X específicos são gerados quando o feixe de elétrons atinge o

INTRODUÇÃO

alvo metálico (Figura 5a), um elétron do nível K do átomo do material é ejetado na forma de fotoelétron (Figura 5b), gerando uma vacância. Um elétron, de um nível mais externo, é transferido para o nível K, liberando energia em forma de fóton de raios X (Figura 5c), cuja energia corresponde à diferença de energia entre os dois níveis^{56,57}.

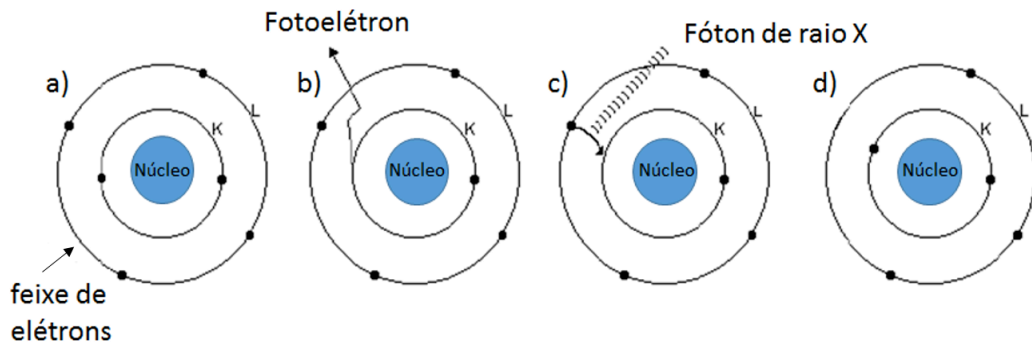


Figura 5: Produção de raios X.

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda incide em uma série de obstáculos regularmente espaçados que possuem espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento da radiação incidente e são capazes de difratar a onda.⁵⁸

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia que possuem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do que os espaçamentos interatômicos em sólidos cristalinos⁵⁸. Quando os raios X incidem sobre um material sólido, uma fração da radiação é espalhada pela densidade eletrônica associada a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.^{56,58} O resultado desta interação é um padrão de difração que obedece a lei de Bragg, representada pela Eq. (8), de modo que a diferença de caminho entre as ondas espalhadas (distância entre os planos atômicos) seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, caso contrário os picos de difração podem não ser formados.⁵⁸

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

na qual, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de difração.

INTRODUÇÃO

1.2.2 Energia dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de EDX é capaz de fornecer informação qualitativas ou quantitativas a respeito da composição de amostras contendo elementos químicos com número atômico maior do que três ($Z > 3$) por meio da excitação por raios X⁵⁵. Cada elemento na amostra emite fótons de raios X em um comprimento de onda característico devido à quantização dos níveis de energia. O equipamento, então, coleta estes fótons de modo a identificar quais elementos estão presentes na amostra.

A técnica de EDX é considerada uma técnica pouco destrutiva, visto que poucos danos são causados pelo feixe de elétrons, não requer preparo de amostras e possui um limite de detecção entre 0,1-10 %m/m.⁵⁹ No entanto, apresenta baixa sensibilidade na análise de elementos traço.

A determinação quantitativa dos elementos presentes na amostra pode ser feita por meio da comparação entre as concentrações obtidas para a amostra e um material padrão de composição conhecida. Qualitativamente, os elementos são identificados por meio da detecção de sua radiação característica.

1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe de elétrons sob alta tensão é utilizado para gerar imagens ampliadas de 200.000 a 400.000x.^{60,61} As imagens obtidas pelo microscópio ótico podem ser utilizadas para obter informações a respeito da morfologia e microestrutura do material, podendo em alguns casos, como o uso de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, identificar os parâmetros de rede e planos cristalográficos da estrutura cristalina.

Em um microscópio eletrônico, uma alta voltagem é aplicada à um filamento metálico em forma de V, provocando uma emissão termiônica de elétrons (canhão de elétrons).⁶⁰ Em seguida, um campo magnético radialmente simétrico gerado por uma bobina (lente eletromagnética) é responsável por focalizar o feixe de elétrons na amostra.^{60,61} Ao passar através da amostra, os elétrons que constituem o feixe produzem diferentes tipos de radiação, de modo que o mapeamento da distribuição das intensidades dos feixes transmitidos e espalhados forme uma imagem direta.

A principal parte do microscópio de transmissão é a coluna (Figura 6), onde o

INTRODUÇÃO

feixe de elétrons é gerado e direcionado para atravessar a amostra e onde a imagem será gerada e ampliada. Os principais componentes da coluna são: o filamento, o ânodo, o sistema de alinhamento, lente condensadora, correção de astigmatismo e campos escuro, lente objetiva, projetor e tela.⁶¹

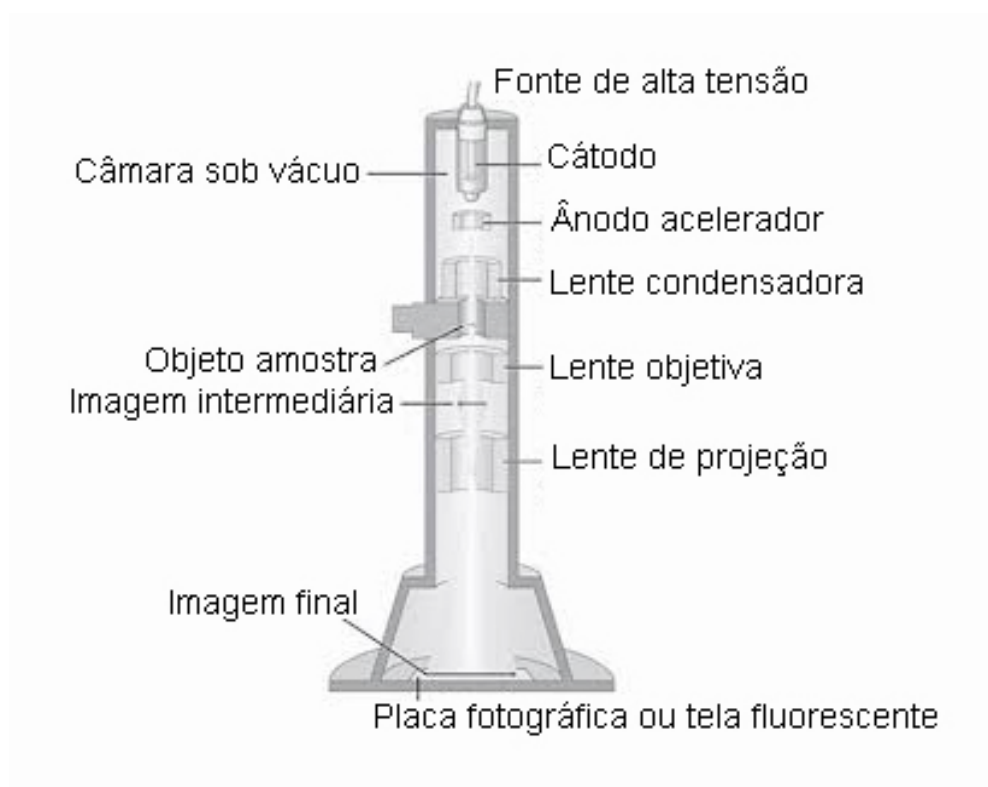


Figura 6: Esquema básico de um microscópio eletrônico de transmissão.⁶²(adaptado)

1.2.4 Voltametria cíclica

A Voltametria cíclica é uma técnica potenciodinâmica em que um sinal de excitação em forma de uma onda triangular (Figura 7) é imposto ao sistema eletroquímico. Este sinal é obtido por meio da variação linear do potencial em função do tempo, partindo-se de um potencial inicial, E_i , até um potencial final, E_f , e retornando ao E_i . A inclinação do sinal depende da velocidade de varredura α . A voltametria cíclica é uma técnica poderosa para estudos iniciais de sistemas desconhecidos. A voltametria cíclica é importante para a identificação de sistemas eletroquímicos reversíveis ou irreversíveis⁶³.

INTRODUÇÃO

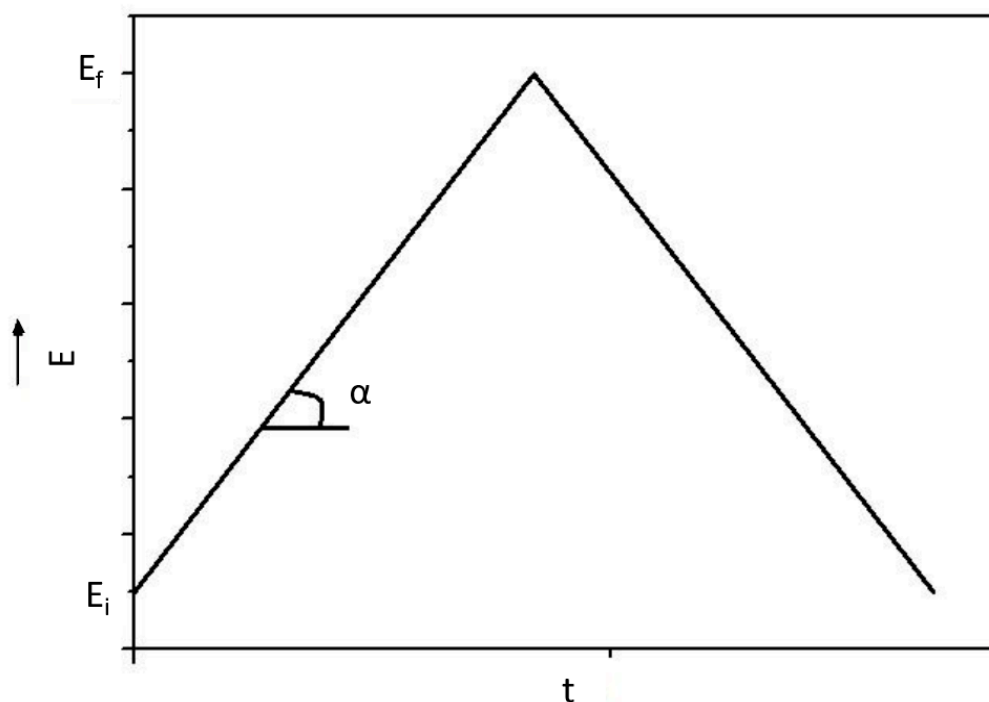


Figura 7: Representação esquemática do tipo de sinal aplicado em uma voltametria cíclica⁶³.(adaptado)

Em uma voltametria cíclica, as informações a respeito do sistema são obtidas a partir da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo conforme a variação do potencial (Figura 8). A magnitude da corrente elétrica obtida está estritamente relacionada à transferência de elétrons na reação de oxidação (reação anódica) (Eq. (9)) ou de redução (reação catódica) (Eq. (10)) que ocorrem no sistema.



em que R é a espécie reduzida e O é a espécie oxidada.

INTRODUÇÃO

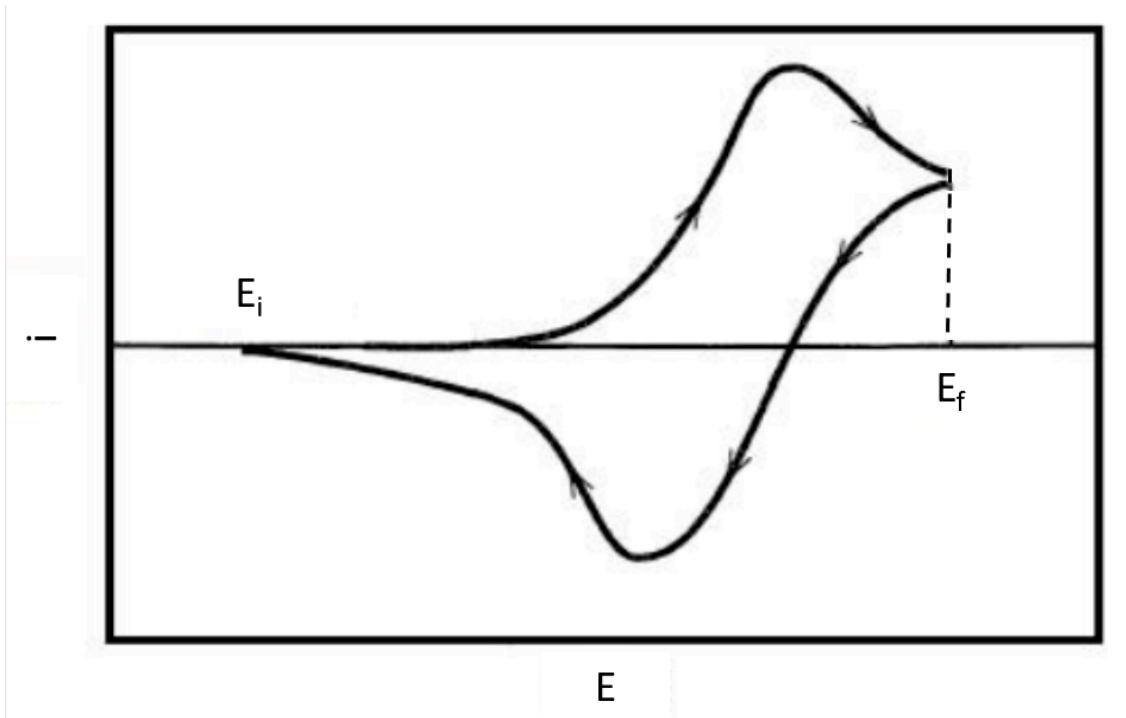


Figura 8: Resposta da corrente em função do potencial aplicado, um voltamograma cíclico⁶³.(adaptado)

A corrente durante a reação pode ser limitada pela difusão das espécies R ou O até a superfície do eletrodo, neste caso, a reação será controlada por difusão. Esta situação pode ser contornada utilizando concentrações relativamente altas das espécies químicas envolvidas⁶⁴. A cinética da reação, por outro lado, pode ser controlada por ativação se a transferência de carga na interface eletrodo/solução for a etapa determinante da velocidade da reação⁶³. A velocidade da reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo pode ser descrita pela equação Butler-Volmer.⁶⁵

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

em que os outros elementos da equação são: o fator de simetria, β ; a constante de Faraday, F ; a temperatura, T ; a constante dos gases ideais, R e a corrente de troca, i_0 . A Eq. (11) é aplicada quando a transferência de carga domina a reação eletroquímica, a baixos valores de j e η .⁶⁵

Quando a reação eletroquímica é reversível, as cargas das reações catódica e anódica são iguais. A corrente de pico (i_p), dada pela Eq. (12) também pode fornecer informações sobre a reversibilidade do sistema. Se o sistema for reversível,

INTRODUÇÃO

a razão entre a corrente de pico anódico (i_{pa}) e o pico catódico (i_{pc}) dever ser próxima de um.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_i^{1/2} \alpha C_i \quad (12)$$

na qual, α é a velocidade de varredura, A é a área do eletrodo, D_i é o coeficiente de difusão da espécie i (R ou O) e C_i é a concentração da espécie i (R ou O) na solução.⁶³

1.2.5 Cronoamperometria e cronopotenciometria

A cronoamperometria consiste no estudo da resposta da corrente com o tempo sob controle potencioestático. Nesta técnica aplica-se uma variação de um potencial inicial (E_i) em que nenhum processo faradáico ocorra, para um potencial final (E_f), no qual a resposta da corrente será limitada pelo transporte de massa.⁶⁶ Neste sistema, a corrente faradáica, isto é, a corrente que corresponde à processos em que existe somente a transferência de elétrons será representada pela equação de Cottrell (Eq. (13)):

$$I_f(t) = \frac{nFAD_i^{1/2}c_\infty}{(\pi t)^{(1/2)}} \quad (13)$$

em que n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área, D_i é o coeficiente de difusão da espécie a ser oxidada ou reduzida, c_∞ é a concentração da espécie na fase volume da solução e t é o tempo. O estudo potencioestático em potenciais anódicos irá fornecer informações sobre as reações de oxidação de moléculas em solução⁶³. A Figura 9a é uma representação esquemática da programação do potencial na cronoamperometria e a Figura 9b mostra a resposta da corrente em função do tempo para a perturbação aplicada.

INTRODUÇÃO

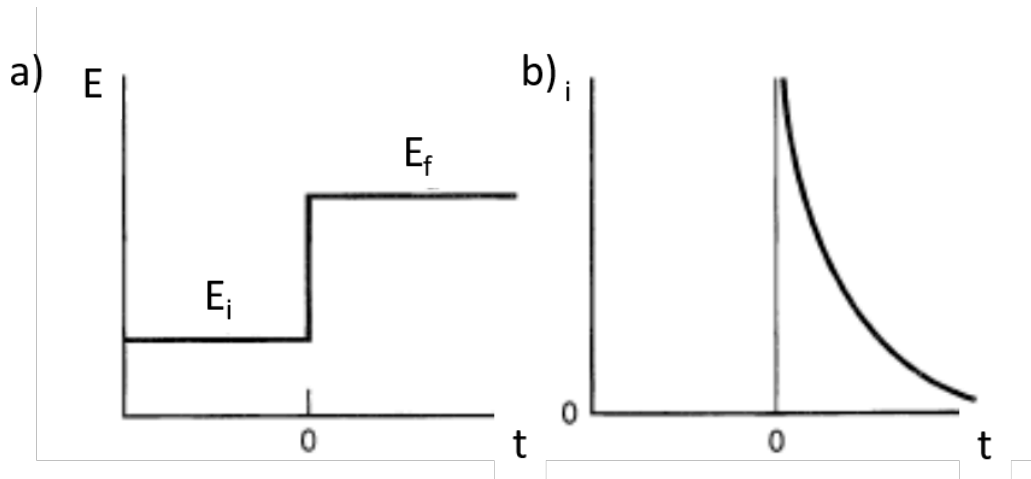


Figura 9: a) Programação imposta na cronoamperometria b) Resposta da corrente em função do tempo⁶³.(adaptado)

Na cronopotenciometria, uma corrente constante é aplicada entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, monitorando-se a o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. O perfil de potencial apresentado no cronopotenciograma depende da reação. Inicialmente, o fluxo de elétrons é usado para o carregamento da dupla camada elétrica; após esta etapa o eletrodo atinge o potencial de oxidação ou redução das espécies químicas podendo variar com o tempo em função das mudanças nas concentrações das espécies na superfície do eletrodo.⁶⁶ A programação imposta e os perfis de potencial são mostrados na Figura 10.

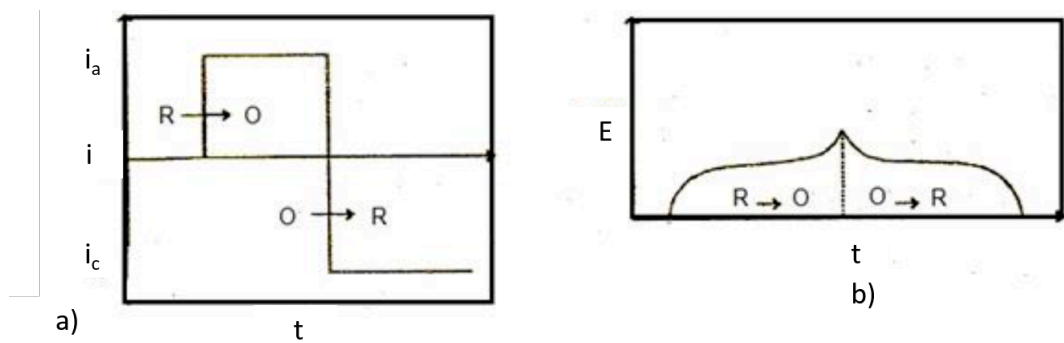


Figura 10: a) Programação de corrente imposta na cronopotenciometria b) Perfil de potencial em função do tempo para a reação de oxidação e redução⁶³.(adaptado)

1.2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE consiste no estudo dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito por meio da aplicação de um potencial senoidal de frequência variável ω , de modo que partir das relações entre potencial aplicado e a

INTRODUÇÃO

corrente seja possível obter a impedância do sistema e o ângulo de fase, que corresponde à defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado.^{67,68} De maneira geral, a impedância (Z) pode ser apresentada como:

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}} \quad (14)$$

Este método de aplicação de potencial, uma perturbação de poucos milivolts, possibilita que o sistema seja estudado próximo ao estado de equilíbrio ou estacionário. A perturbação também pode ser imposta por meio da variação da frequência da onda senoidal de potencial. Uma vez que a perturbação aplicada ao sistema é de baixa amplitude, a EIE pode ser utilizada para o estudo de mecanismo de reações eletroquímicas.^{63,69,70}

O sistema eletroquímico pode ser modelado por um circuito elétrico contendo elementos passivos (resistores, capacitores, elementos de fase constante, indutores e a impedância de Warburg). A resposta dos elementos de circuito em função da frequência está relacionada aos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo.

O efeito resistivo no eletrólito sobre os íons que conduzem a corrente elétrica na solução é representado pela resistência R_s . Os elementos capacitivos representam uma defasagem do ângulo entre a corrente e o potencial aplicado⁶⁷. Para um circuito simples R(RC), a impedância apresenta uma componente real ou “resistiva”, (Eq.(16)), e um componente imaginária ou “capacitiva” (Eq. (15)). No regime de altas frequências, a componente real tende à R_s ao passo que, na região de baixas frequências, a mesma componente tende à $R_s + R_{tc}$, de modo que R_{tc} está relacionada a processos de transferência de carga na superfície do eletrodo.

$$Z_{real} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_\sigma^2 R_\sigma^2} \quad (16)$$

$$Z_{img} = R_s + \frac{\omega R_{tc}^2 C_\sigma}{1 + \omega^2 R_{tc}^2 C_\sigma^2} \quad (17)$$

em que R_s é a resistência da solução, R_{tc} é a resistência de transferência de carga, ω é a frequência angular e C_σ é a capacitância da dupla camada elétrica. A relação entre Z_{real} e Z_{img} (Eq. (18)) pode ser obtida removendo-se a frequência angular das equações (16) e (17):

INTRODUÇÃO

$$\left(Z_{real} - R_s - \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 + Z_{img}^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (18)$$

Graficamente a função $Z_{img} = f(Z_{real})$ pode ser representada por meio de um diagrama circular, denominado Diagrama de Nyquist, que fornece informações sobre a natureza dos elementos de circuito que representam o sistema eletroquímico⁶³ De maneira complementar, os Diagramas de Bode fornece informações sobre a variação impedância total (Z) e do ângulo de fase (φ) em função da frequência angular (ω).

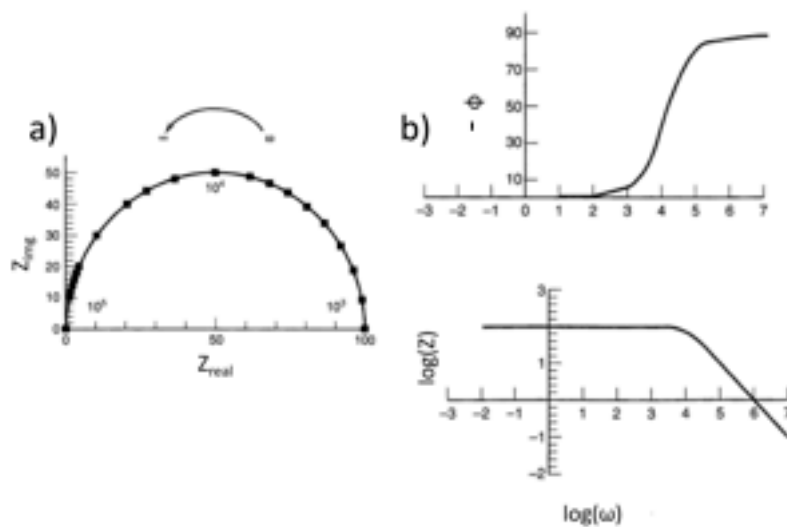


Figura 11: Diagramas de a) Nyquist e b) Bode para um circuito paralelo RC com $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu F$.⁶³(adaptado)

1.2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica em que um feixe de luz monocromático, ao colidir com uma amostra, é espalhado por ele, gerando fótons de mesma energia ou de energia diferente do feixe incidente. O espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh, Figura 12a) e não é de interesse do ponto de vista prático, mas o espalhamento inelástico pode fornecer informações químicas e estruturais a respeito de uma determinada amostra.⁷¹ O espalhamento inelástico da luz pode gerar tanto um fóton de menor energia, quanto um fóton de maior energia que o fóton incidente. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhando deixa a molécula em um estado vibracionalmente excitado (Figura 12b)⁷²; deste modo, a diferença de energia

INTRODUÇÃO

entre o fóton incidente e o fóton espalhado corresponde à energia necessária para excitar este nível vibracional. No segundo caso, o feixe incidente encontra a molécula já em um estado vibracionalmente excitado, e quando a molécula retornar ao estado fundamental a partir de um estado virtual, o fóton emitido possui maior energia do que o fóton incidente (Figura 12c).⁷²

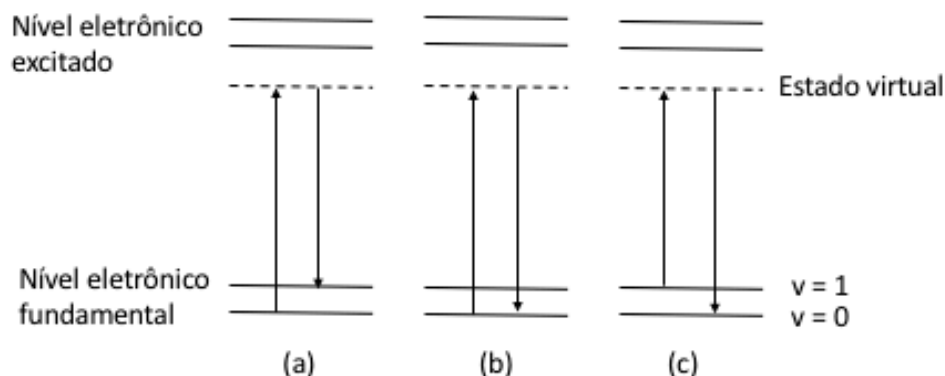


Figura 12: (a) Espalhamento inelástico da luz (região Stokes) (b) espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh) e (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

Na prática, um feixe de laser de baixa potência é utilizado para iluminar pequenas áreas da amostra e, ao incidir em uma área definida, uma parcela da radiação é espalhada inelasticamente.⁷² Como não há somente um tipo de vibração, as ligações químicas podem apresentar diferentes modos vibracionais, a radiação espalhada inelasticamente é composta por diferentes componentes espectrais que necessitam ser separadas e ter suas intensidades medidas.⁷³

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Investigar a influência do tipo de suporte de carbono na atividade catalítica de catalisadores PtSnNiGa suportados em carbono Vulcan XC-72, Printex-L6 e Plasma. Estudar a adição de Ga e Ni em catalisadores de PtSn suportados em carbono, investigar suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas para a oxidação etanol.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores do tipo PtSnNiGa/C com a mesma composição molar, suportados em diferentes tipos de carbonos.
- Sintetizar catalisadores do tipo PtSnNiGa/C com composições molares diferentes.
- Estimar as composições empíricas dos catalisadores por meio análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X.
- Identificar a estrutura cristalina, constatar a formação de soluções sólidas e estimar tamanho dos cristalitos dos catalisadores a partir de análises de difração de raios X.
- Estimar os tamanhos médios de partículas dos catalisadores, assim como sua distribuição sobre o suporte de carbono, por análises de microscopia eletrônica de transmissão.
- Ativar a superfície catalítica por meio do condicionamento do eletrodo em análise de voltametria cíclica em meio ácido.
- Analisar a atividade dos catalisadores para a eletro-oxidação do etanol em meio ácido, em análises de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia por impedância.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia

3.1.1 Funcionalização do suporte

O procedimento de funcionalização dos suportes de carbono (Vulcan XC72, Printex L6 e Plasma) consistiu em lavar 2 g de carbono em água fervente a 100°C por 30 min, posteriormente, o carbono foi filtrado e lavado com água a temperatura ambiente. Após esta etapa, a água foi retirada e os carbonos foram colocados em uma solução de H_2SO_4 1,0 molL⁻¹ à quente por 30 min. Logo após a lavagem com ácido sulfúrico, os carbonos foram secos em estufa a 100°C e calcinados em forno mufla a 400°C por 1 h em atmosfera ambiente. O tratamento ácido no suporte de carbono é capaz de fornecer grupos funcionais ácidos e espécies oxigenadas que reduzem o caráter hidrofóbico do carbono, podendo aumentar a condutividade iônica e aumentar a resistência a corrosão.^{74,75}

3.1.2 Preparo das resinas

As resinas precursoras de cada metal foram preparadas separadamente pela mistura de ácido cítrico (AC) (Merck) em etileno glicol (EG) (Merck) entre 60°C - 65°C. Após a dissolução completa do AC em EG, uma solução 0,05 mol L⁻¹ do sal metálico H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich) em 25 mL de isopropanol (Proquímicos) foi adicionado lentamente à mistura para a produção da resina de Pt. A proporção molar foi de 1:4:16 entre metal, AC e EG, respectivamente.

Após a adição do sal metálico a temperatura foi aumentada para 80°C - 85°C para a etapa de esterificação. As resinas de Sn, Ni e Ga foram sintetizadas de maneira semelhante utilizando os sais SnCl_2 (Sigma-Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich). A resina de Ga foi preparada dissolvendo-se o sal $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ em etanol, pois o mesmo é insolúvel em isopropanol. A Figura 13 mostra uma representação da estrutura da resina polimérica precursora. Todas as resinas obtidas foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES - Optima 7000 DV - Perkin Elmer), fornecendo as concentrações mostradas na Tabela 2.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

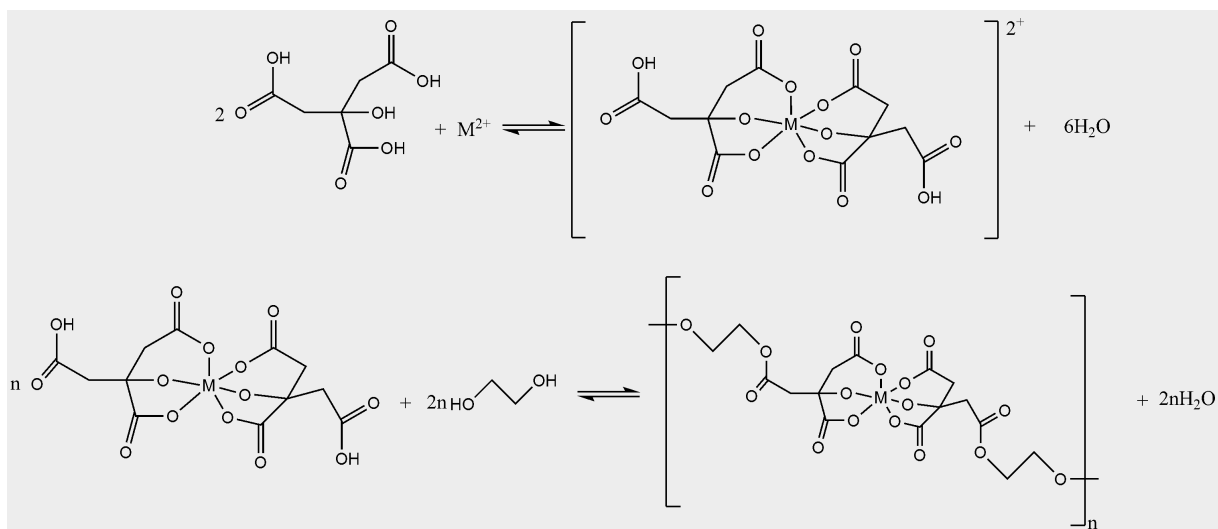


Figura 13: Representação da formação do complexo metal-ácido cítrico e do precursor polimérico.

Tabela 2: Concentração das resinas precursoras sintetizadas.

Resinas	Concentração / mgL ⁻¹
Pt	5512
Sn	10910
Ni	8489
Ga	3737

3.2 Síntese dos catalisadores

Foram preparados 50 mg de catalisador, dos quais 30 mg (60% em massa) corresponde ao suporte de carbono funcionalizado e 20 mg (40% em massa) à carga metálica total. A massa necessária de cada metal foi calculada a partir de suas respectivas frações molares recorrendo-se a Eq. (19).

$$m_i = x_i MM_i \left(\frac{m_{total}}{\sum_i x_i MM_i} \right) \quad (19)$$

em que, m_i , MM_i , x_i e m_{total} são a massa, a massa molar, a fração molar de cada metal e a carga metálica total (20 mg), respectivamente. A partir das concentrações das resinas precursoras e das massas calculadas para cada metal foram obtidos os volumes de cada uma das resinas a serem misturadas com o carbono para o preparo do catalisador. O carbono e as quantidades necessárias das

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

resinas foram colocados em um frasco de vidro de 5 mL juntamente com 1 mL de etanol. A mistura resultante foi levada ao banho ultrassônico por 30 min e em seguida para a evaporação do solvente em estufa a 60°C durante 24 horas. Os catalisadores foram obtidos após a calcinação a 350 °C em mufla por 3 horas em atmosfera ambiente. Foram sintetizados três catalisadores com as composições nominais Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₅Ga₅/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma e três catalisadores com as composições Pt₅₀Sn₂₀Ni₂₀Ga₁₀/C, Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₅Ga₁₅/C e Pt₅₀Sn₂₀Ni₁₀Ga₂₀/C suportados em carbono Vulcan XC72.

3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Bruker D8 com radiação K α Cu (1,5406 Å), com uma varredura em 2 θ de 10° a 90° (0,01° min⁻¹). O tamanho do cristalito, D , foi estimado em nanômetros usando a equação Scherrer (Eq. (20)).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (20)$$

em que K é o fator de forma (0,9 para cristalitos esféricos), λ o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), β intensidade do pico à meia altura e θ_{β} é o ângulo na intensidade máxima. A identificação da estrutura cristalina dos catalisadores, bem como a possível formação de novas fases é de vital importância, uma vez que a reação de oxidação do etanol é sensível a estrutura cristalina do material.^{16,76,77}

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de MET foram obtidas utilizando-se um Microscópio Eletrônico modelo JEOL/JEM-1400, com magnificação de 800 k e tensão de 120 kV. Foram feitas 6 imagens. Os diâmetros de cerca de 100 partículas foram estimados por meio do software de tratamento de imagens ImageJ.

3.2.3 Energia dispersiva de raios X

As composições experimentais dos catalisadores foram obtidas por meio de microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO 01 acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.4 Voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab 128N. Em todos os experimentos foram utilizados uma solução de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ purgada com gás nitrogênio como eletrólito suporte (ES), um eletrodo de grafite de 4 cm^2 como contra eletrodo, um eletrodo de $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ como eletrodo de referência e uma célula eletroquímica de 50 mL de capacidade. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada.

O eletrodo de trabalho foi preparado por meio da deposição de uma tinta composta de 1 mg de catalisador disperso em 5 μL de Nafion® e 95 μL de etanol, em um eletrodo de grafite de área geométrica de $0,16 \text{ cm}^2$ previamente polido com alumina ($0,3 \mu\text{m}$). Após a deposição da tinta, o etanol é evaporado em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min.

Na voltametria cíclica, foram realizados 50 ciclos a uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} em solução de ES no intervalo de potencial entre $-0,15 \text{ V} - 1,0 \text{ V}$ vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ para a hidratação do eletrodo de trabalho. Após esta etapa, realizou-se 1 ciclo a 20 mVs^{-1} novamente em ES e 1 ciclo a 20 mVs^{-1} em uma solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em ES, seguida da cronoamperometria com potencial constante de $0,2 \text{ V}$ vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}]_{\text{sat}}$ por 2 h. Após a cronoamperometria, o eletrodo de trabalho foi novamente polido e preparado com uma nova deposição de tinta, seguido pela etapa de hidratação. A impedância eletroquímica foi realizada no intervalo de frequências de 100kHz a 10mHz no modo “single sine” com amplitude de 5 mV p/p em potencial constante de $0,2 \text{ V}$ vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}]_{\text{sat}}$ em uma solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em ES. O tratamento dos diagramas de Bode e Nyquist foram realizados no programa ZView®.

Para a cronopotenciometria, o eletrodo de trabalho foi novamente preparado e hidratado em ES. As curvas $E \times t$ em uma nova solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em ES foram obtidas a partir da aplicação de uma densidade de corrente de 3 mAcm^{-2} durante 15 h.

As análises de dissolução dos metais foram realizadas a partir da análise por

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

ICP-OES das concentrações dos metais Pt, Sn, Ni e Ga em 50mL de solução de ES após 1000 ciclos de voltametria. Para tanto, o eletrodo de trabalho foi novamente preparado e hidratado com 50 ciclos de voltametria, e após o processo de hidratação, foram obtidos 1000 ciclos. As condições de análises de ICP-OES são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições experimentais das análises de ICP.

Parâmetro	Condição
Vazão do gás de plasma ($Lmin^{-1}$)	15
Vazão do gás de nebulização ($Lmin^{-1}$)	0,80
Vazão do gás auxiliar ($Lmin^{-1}$)	0,2
Taxa de aspiração da amostra ($mLmin^{-1}$)	1,5
Potência do gerador de radio frequência (W)	1300
Configuração da tocha	Axial
Padrão interno	Y 371,029
Linhas espectrais (nm)	Ga 417,206; Pt265,945; Ni 231,604; Sn 189,027

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito do suporte

4.1.1 Caracterização dos suportes de carbono por Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman dos carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma são apresentados na Figura 14. Os picos da banda G e D em 1350 cm^{-1} e em 1580 cm^{-1} , respectivamente, são claramente visíveis nos três materiais. A banda G corresponde ao modo vibracional E_{2g} , associado ao estiramento da ligação C-C de cristais de grafite (grupo pontual) com tamanhos entre 2,5 a 250 nm, enquanto que banda D é comumente associada ao efeito Raman ressonante do modo vibracional A_{1g} . A banda 2D pode ser relacionada ao estiramento da ligação C-C nas extremidades do cristalito de grafite.⁷⁸

Tuinstra e Koenig (1970)⁷⁹ demonstraram empiricamente que a razão entre as intensidades relativas das bandas G e D, $(I(D)/I(G))$, está relacionada à presença de cristalitos de grafite em uma amostra de. De acordo com o trabalho de Ferrari et al (2000)⁸⁰, quando $I(D)/I(G)$ é aproximadamente igual a 1, a estrutura do carbono é semelhante a do grafite, podendo ou não, ser composta por grafite nanocristalino. A razão $I(D)/I(G)$ calculada para os carbonos Vulcan XC72, Printex L6 e Plasma são mostrados na Tabela 4. Nota-se que os valores de $I(D)/I(G)$ são próximos a 1, indicando os três carbonos estudados possuem estruturas semelhantes ao grafite. A relação entre a estrutura dos carbonos estudados com grafite é pertinente, uma vez que materiais grafíticos apresentam condução elétrica superior quando comparados a materiais semelhantes ao diamante. Além disso, pode-se identificar se um material é cristalino ou amorfo por meio da largura das bandas G e D, materiais cristalinos tendem a apresentarem picos mais finos, como no caso dos carbonos Printex-L6 e Plasma, enquanto que materiais de baixa cristalinidade apresentam bandas ligeiramente alargadas como no caso do carbono Vulcan XC72.⁸¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4: Razão entre as bandas G e D dos carbonos Vulcan XC72, Printex-L6, Plasma.

Carbano	Razão G/D
Vulcan XC72	0,93
Printex-L6	1,1
Plasma	1,09

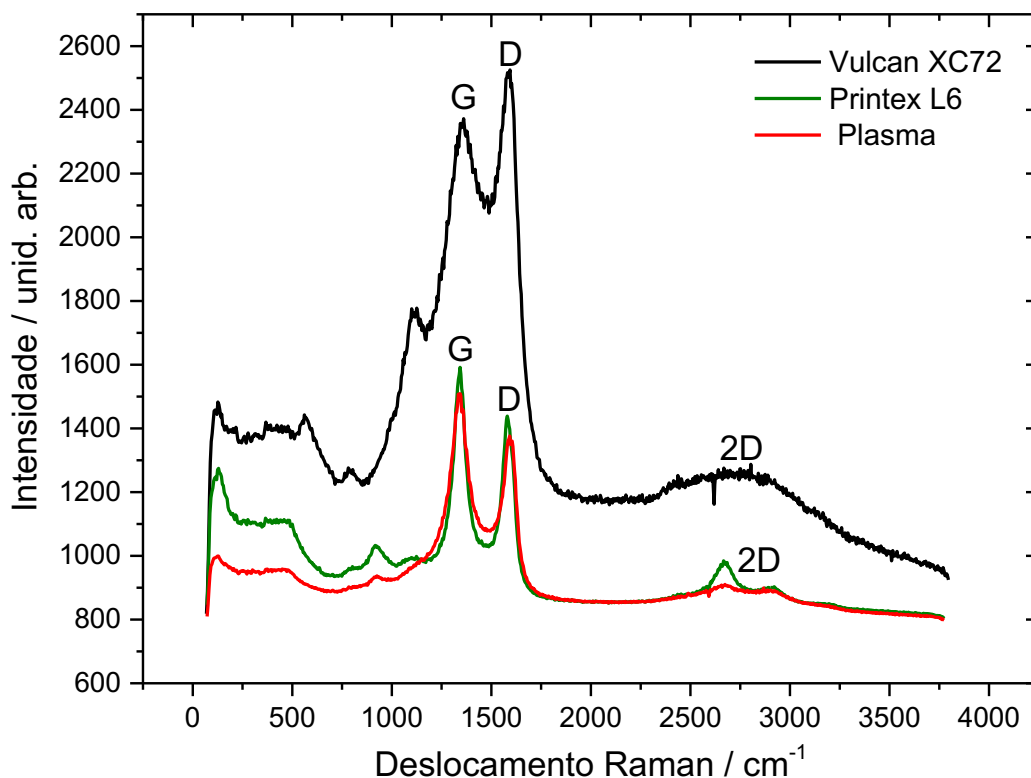


Figura 14: Espectro Raman dos Carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.

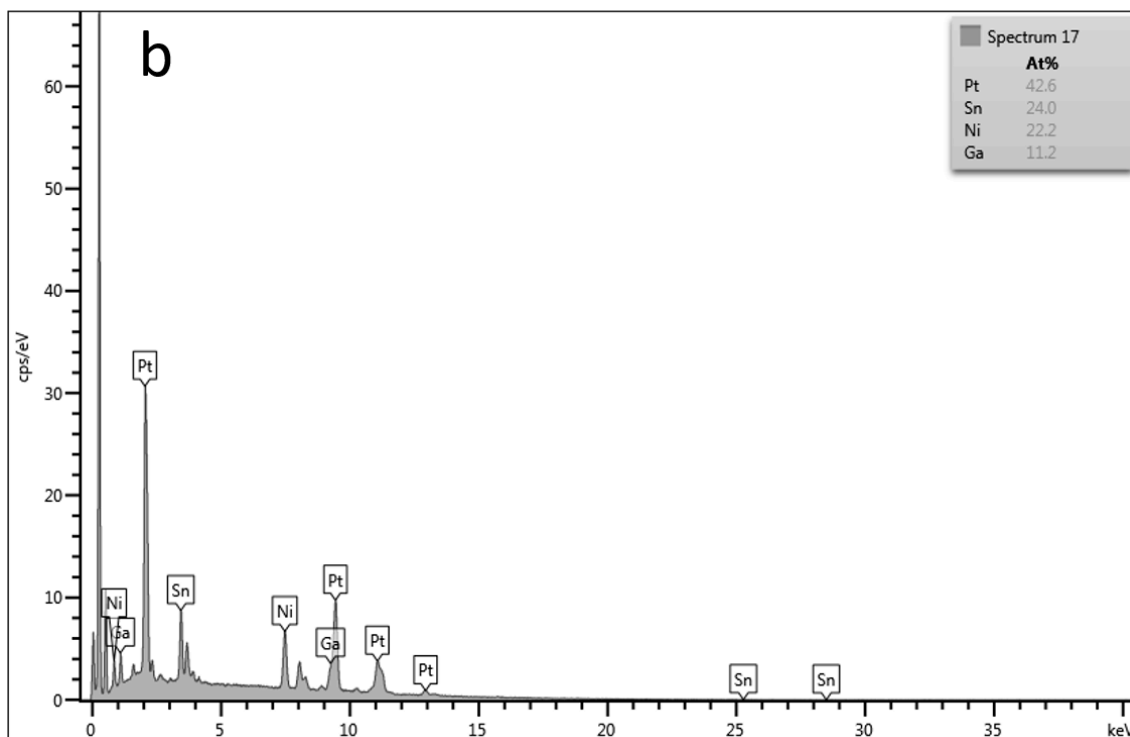
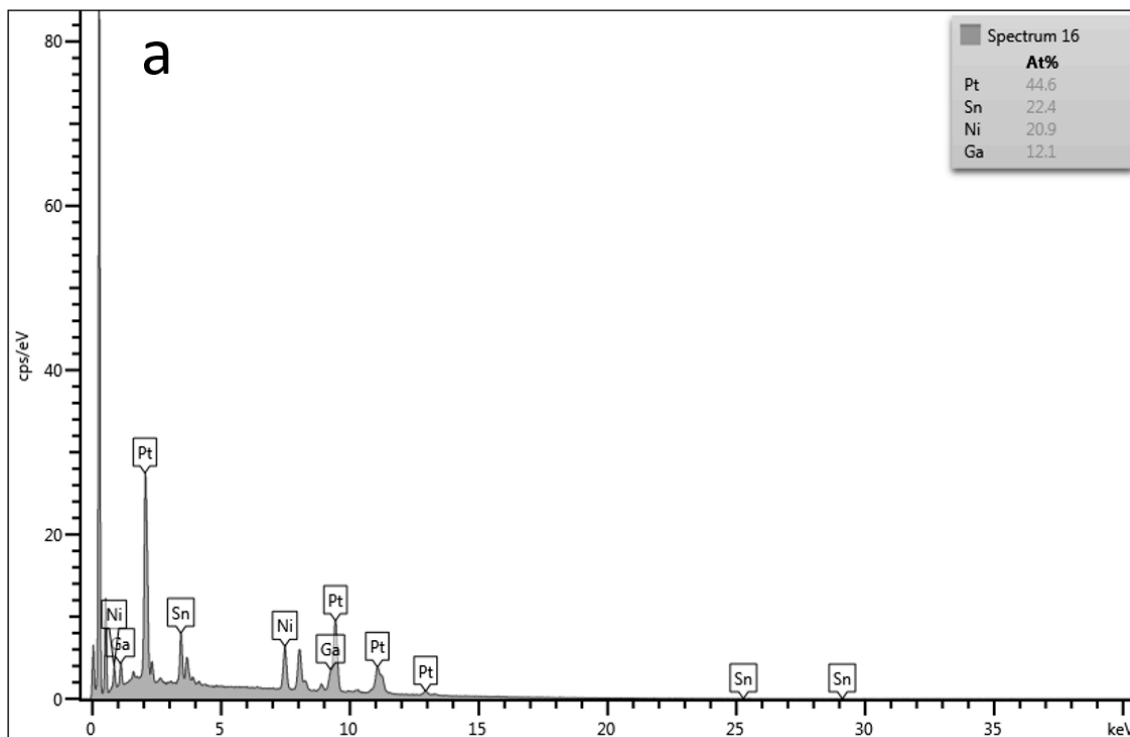
4.1.2 Caracterização por DRX e EDX

Os espectros de EDX (Figura 15) mostram que a composição experimental dos catalisadores $Pt_{50}Sn_{20}Ni_{25}Ga_5/C$ (a partir de agora chamados pela composição experimental) é próxima da composição nominal. Nota-se que o catalisador $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ maior quantidade de Pt quando comparado a $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$ e $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$, que possuem maior quantidade de Sn, e $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ e $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$ apresentam quantidades de Ga ligeiramente maior do que $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$.

A formação de óxidos metálicos (SnO_x , PtO_y , NiO_x e Ga_xO_y) não pode ser descartada devido a presença de oxigênio na composição dos catalisadores 7,6 %m/m ($Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$), 13,7 %m/m ($Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$.) e 12,3 %m/m

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma}).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

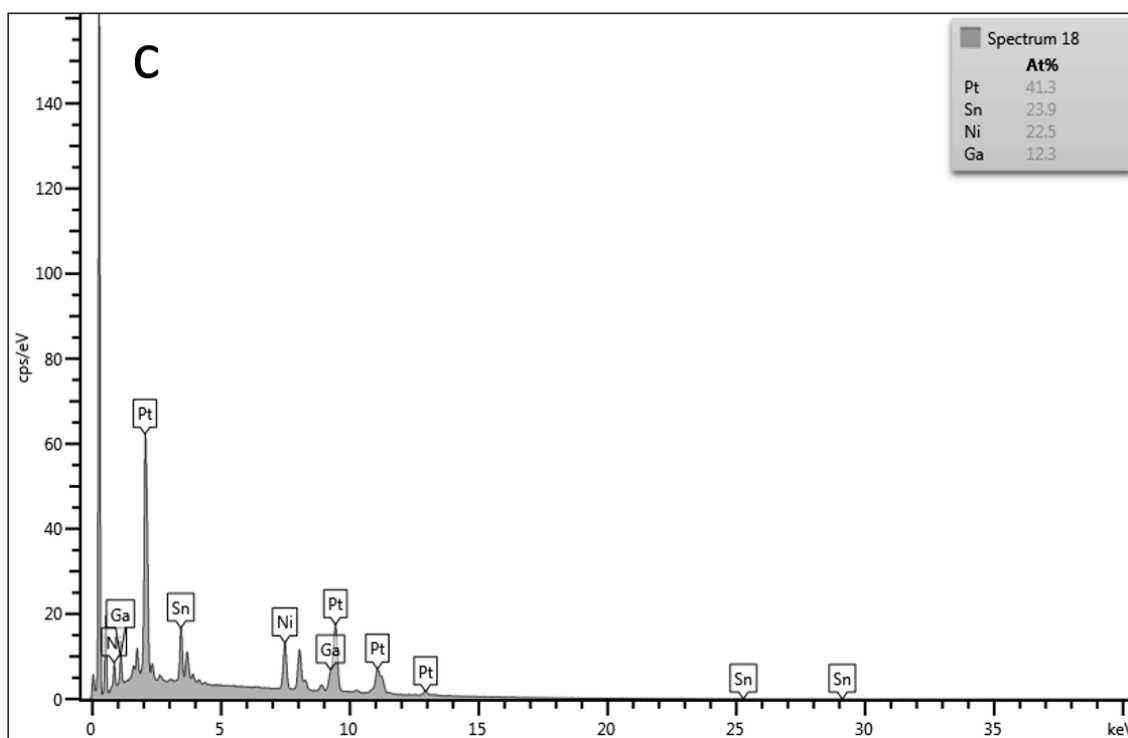


Figura 15: Espectros de EDX dos catalisadores (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ (b) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ e (c) $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$.

Os padrões de DRX (Figura 16) dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma mostram os picos de difração da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da Pt cristalina⁸². Os ângulos de difração estão deslocados para valores de 2θ menores do que os valores apresentados pela Pt pura (linhas verticais).⁸² Este comportamento é uma consequência do aumento do parâmetro ($a = 3,923 \text{ \AA}$) de rede da estrutura CFC da Pt.

A expansão do parâmetro de rede, é provavelmente, devido à incorporação de metais com raio atômico maior do que a Pt (raio atômico = 139 pm) na estrutura cristalina, como por exemplo o Sn (raio atômico = 151 pm). Considerando a diferença na estrutura cristalina entre Pt e o Sn (cúbica para a Pt e hexagonal para o Sn) e a diferença de eletronegatividade (2,2 para a Pt e 1,96/escala de Pauling para o Sn), pode-se esperar a formação de uma nova fase (PtSn , Pt_2Sn , Pt_3Sn , Pt_4Sn , Pt_9Sn e PtSn_3), como já reportado na literatura para casos em que a adição de Sn chega a 25% em massa em relação à quantidade de Pt.⁸³⁻⁸⁵ Entretanto, a formação de uma solução sólida substitucional não pode ser descartada, uma vez que a diferença entre os raios atômicos da Pt e do Sn é de cerca de 8%.

A incorporação de átomos de Ni (raio atômico = 125 pm) e Ga (raio atômico =

RESULTADOS E DISCUSSÃO

122 pm) à estrutura da Pt provocariam a contração do parâmetro de rede e, conseqüentemente, um aumento nos valores de 2θ , mas esse efeito não foi observado.

Os tamanhos de cristalito (Tabela 5) foram estimados utilizando a Eq. (20). Os resultados são consistentes com os valores já reportados na literatura para catalisadores baseados em Pt (2 – 7 nm).^{86–90} O catalisador Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₂Ga₁₁/C_{XC72} apresentou tamanho de cristalito ligeiramente menor (4,6 – 5,5 nm) se comparado aos outros dois catalisadores Pt₄₃Sn₂₄Ni₂₂Ga₁₁/C_{L6} (5,3 – 7,1 nm) e Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma} (5,9 – 7,8 nm).

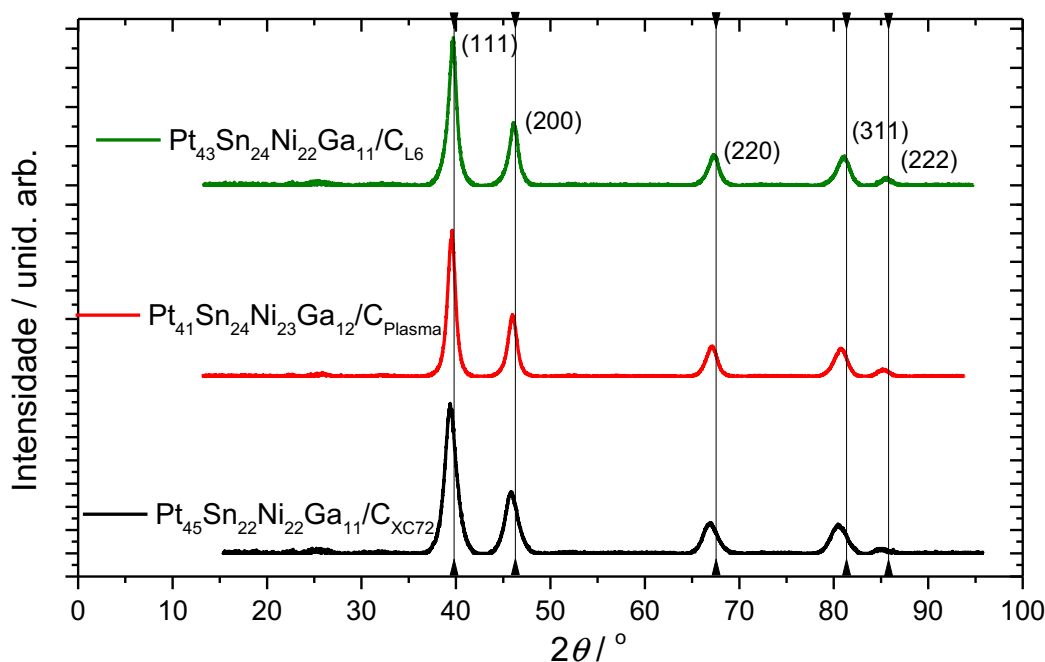


Figura 16: Padrão de difração de raios X dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.

Tabela 5: Parâmetro de rede, Volume de célula unitária e tamanho médio de cristalito calculados para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.

Composição nominal	Composição experimental	$a / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	d / nm			
				111	200	220	311
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ga ₅ /C _{XC72}	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72}	3,9605	62,12 ± 0,28	5,5	4,9	4,8	4,6
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ga ₅ /C _{Plasma}	Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma}	3,9456	61,51 ± 0,06	7,8	7,2	6,4	5,9
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ga ₅ /C _{L6}	Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6}	3,9382	61,08 ± 0,02	7,0	7,1	6,0	5,3

4.1.3 Caracterização por MET

O tamanho médio de partícula, obtidos por meio das micrografias de MET (Figura 17) dos catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{XC72}}$, $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ estão de acordo com os valores de tamanhos de cristalito, considerando que as partículas sejam esféricas. O estudo de Pérez et al. (2011)⁹¹ mostrou que o tamanho de partícula ideal para catalisadores de Pt depositada em carbono é de cerca de 2,6 nm, partículas menores tendem a diminuir a área eletroquimicamente ativa (AEA).⁹²⁻⁹⁵ As forças da adsorção das espécies H^+ , OH^- e CO em nanopartículas de Pt aumenta quando o tamanho de partícula é menor do que 5 nm.⁹⁶ Deste modo, nota-se que os catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ possuem tamanhos médios de partículas mais próximo dos valores considerados ideais de acordo com a literatura. A Figura 17a mostra que as nanopartículas dos catalisadores estão dispersas na superfície do carbono Vulcan XC72 que possui abundância de sítios defeituosos e grupos funcionais orgânicos, que facilitam a dispersão das nanopartículas, já os catalisadores $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ (Figura 17b) e $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ (Figura 17c) mostram a possível formação aglomerados das nanopartículas nos catalisadores e o que pode diminuir a atividade catalítica do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

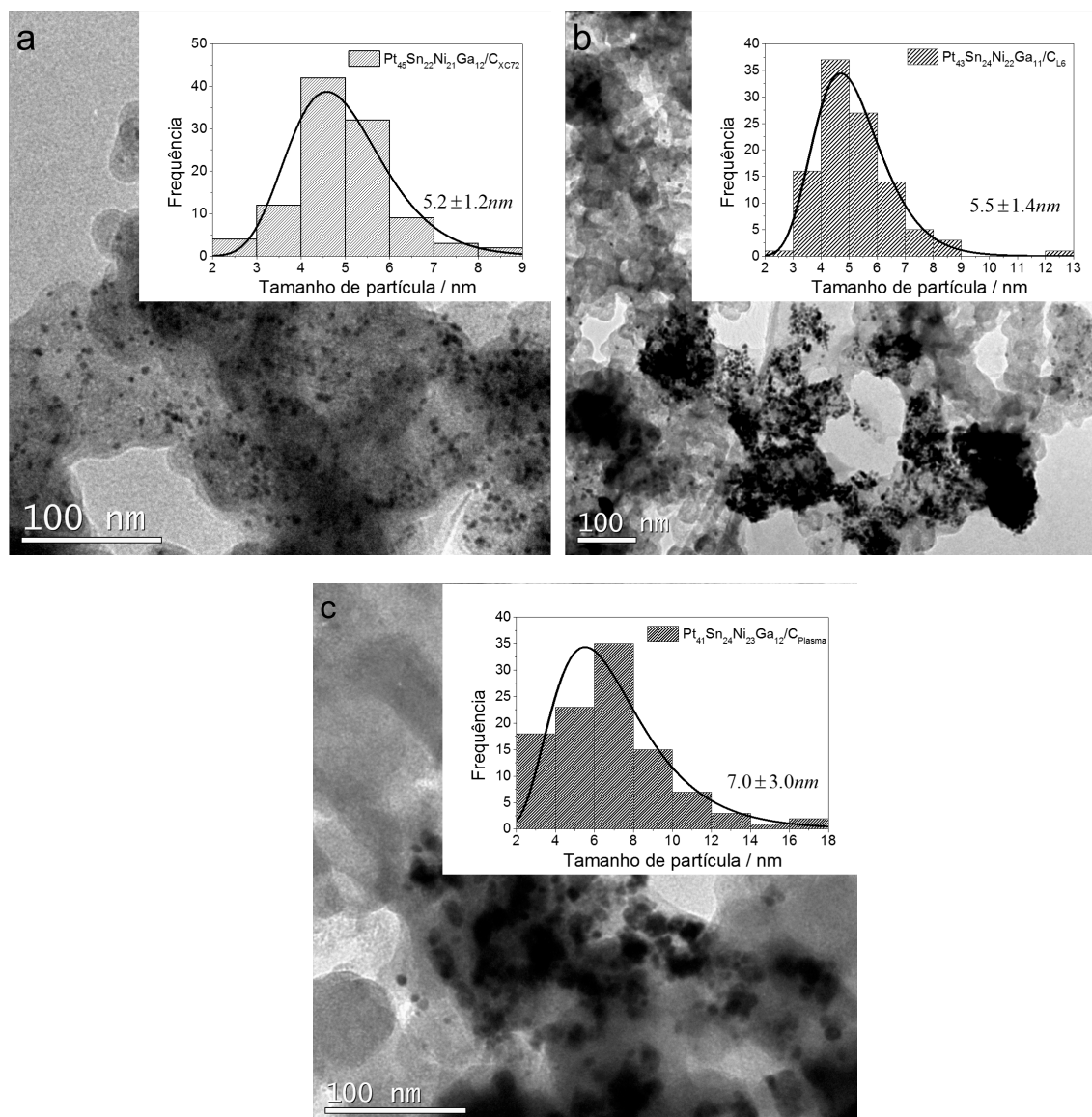


Figura 17: Micrografias de MET dos catalisadores (a) $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$ (b) $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$ e (c) $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$. Inset: distribuição do tamanho de partícula.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.4 Voltametria cíclica em eletrólito suporte

A voltametria cíclica em eletrólito suporte do catalisador $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ mostra que os picos de adsorção/dessorção na região de oxidação de hidrogênio ($-0,10 \text{ V} - 0,2 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$) não estão bem definidos em relação ao voltamograma de Pt pura devido à presença dos óxidos/hidróxidos de Sn e Ni que podem bloquear os sítios ativos da Pt.^{22 97} Para os catalisadores $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ e $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$, a formação dos aglomerados das nanopartículas, mostrados nas micrografias de MET, diminui a área ativa dos catalisadores fazendo com que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio não apareça na VC.

O comportamento eletroquímico apresentado pelo catalisador $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ no intervalo de potencial entre $0,7 \text{ V}$ e $0,9 \text{ V}$ pode ser associado à oxidação do Ni.⁹⁸ O trabalho de e Santos (2016)³⁷ mostra que a formação das espécies GaOH^{2+} e HGaO_2^{2-} podem ser formadas, em meio ácido, no intervalo entre $0,2 \text{ V} - 0,6 \text{ V vs } [\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$. Os catalisadores $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ e $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ também apresentam os picos de oxidação do Ni e das transições entre os óxidos de Ga, no entanto, nota-se que estes picos são menos evidentes em relação ao $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

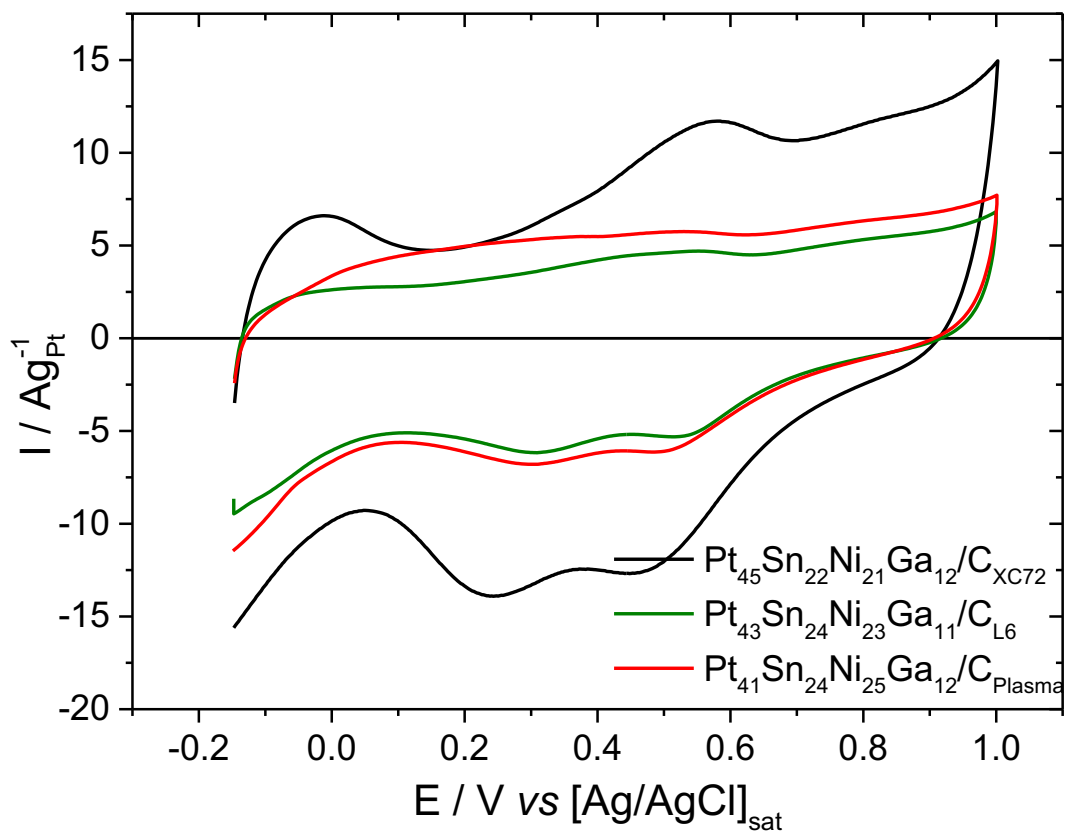


Figura 18: Voltamograma em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A área eletroquimicamente ativa (AEA) em um eletrodo de Pt pura pode ser estimada admitindo-se que a carga para a oxidação de uma monocamada de hidrogênio em um eletrodo de Pt polido é de $210 \mu\text{Ccm}^{-2}$.^{99,100} Matematicamente, a AEA pode ser calculada utilizando-se a equação:

$$AEA = \frac{Q_H}{0,21x[Pt]} \quad (21)$$

em que Q_H é carga de dessorção de hidrogênio, $[Pt]$ é a concentração de Pt em g cm^{-2} . Embora os catalisadores sintetizados neste estudo apresentam outros metais em sua composição, a AEA pode ser estimada obtendo-se Q_H a partir quociente entre área do voltamograma no intervalo de potencial entre $-0,10 \text{ V} - 0,15 \text{ V}$ vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$ e a velocidade de varredura utilizada na medida. A carga da dupla camada elétrica foi descontada do valor de Q_H com o objetivo de se obter valores mais exatos para as áreas eletroquimicamente ativas.

A área eletroquimicamente ativa dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma foram calculadas no início e no final de 1000 ciclos (desconsiderando os 50 ciclos iniciais de hidratação) de voltametria cíclica em eletrólito suporte (Tabela 6) com o objetivo de analisar a estabilidade e a perda de sítios ativos dos catalisadores. Os catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ (Figura 19a) e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ (Figura 19b) mostraram um pequeno aumento nas AEA's, que pode estar relacionado ao processo de remoção de espécies carbonáceas residuais bem como a remoção de óxidos/hidróxidos metálicos da superfície do catalisador. Não foi possível calcular a AEA para o catalisador $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ (Figura 19c), uma vez que seu perfil voltamétrico não apresentou carga relativa anódica significativa na região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

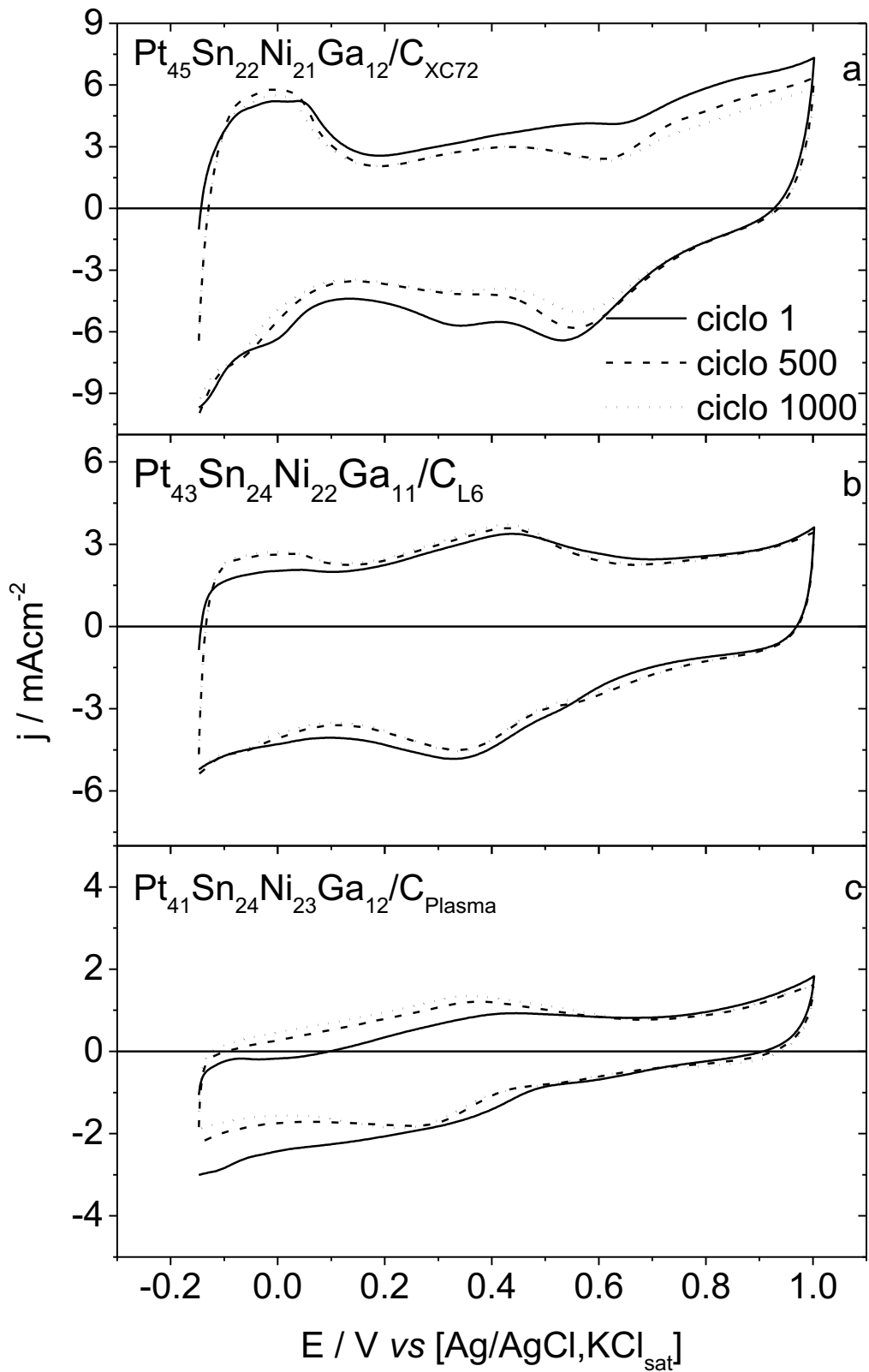


Figura 19: Voltamogramas (1000 ciclos) em eletrólito suporte (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ (b) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ (c) $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ com velocidade de varredura de 20mVs^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 6: Variação da área eletroquimicamente ativa dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.

Catalisador	AEA ₁ / m ² g ⁻¹	AEA ₁₀₀₀ / m ² g ⁻¹
Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72}	19,69	22,88
Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6}	2,10	3,08
Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma}	-	-

A Tabela 7 mostra as concentrações determinadas por meio de ICP-OES dos metais em solução, após os 1000 ciclos. Os valores das concentrações indicam que existe uma possível influência do tipo de carbono utilizado como suporte e a dissolução dos metais, uma vez que as soluções analisadas para os catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72 e Printex-L6 apresentam menores concentrações de Pt e Ni em solução quando comparados ao catalisador Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma}, ao passo que dissolução de Sn ocorre em maior quantidade para o catalisador Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C_{XC72}. As dissoluções de Sn e Ni ocorrem em maiores quantidades, quando comparado a Pt e Ga, provavelmente devido à alta afinidade destes metais por espécies oxigenadas (caráter oxofílico).^{101,102}

A pequena variação nas AEA's calculadas e a concentração dos metais em solução (µg L⁻¹) mostram que os catalisadores são ligeiramente estáveis em meio ácido.

Tabela 7: Concentrações dos metais em solução após 1000 ciclos em eletrólito suporte.

Catalisador	Metal / µg L ⁻¹			
	Pt	Sn	Ni	Ga
Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72}	71,93	818,3	682,2	173,9
Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6}	<LQ	256,8	303,4	201,1
Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma}	371,1	191,9	936,6	50,27

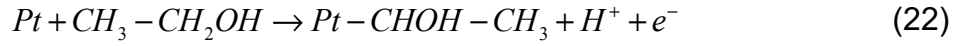
*Limite de Quantificação (LQ): LQ (Pt) = 59,86 µg L⁻¹ LQ (Ga) = 34,78 µg L⁻¹ LQ (Sn) = 128,64 µg L⁻¹ LQ (Ni) = 16,52 µg L⁻¹

4.1.5 Voltametria cíclica para a oxidação de etanol

Os voltamogramas cíclicos em solução de etanol 1,0 mol.L⁻¹ em eletrólito suporte são mostrados na Figura 20a. Para fins de discussão dos resultados, os voltamogramas cíclicos foram divididos em duas partes que consistem na varredura no sentido positivo de potencial (Figura 20b) e na varredura no sentido negativo de

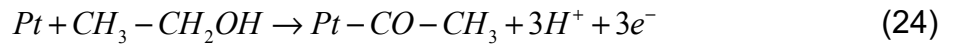
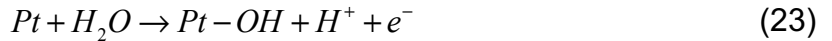
RESULTADOS E DISCUSSÃO

potencial (Figura 20c). Na Figura 20a, as correntes na região de oxidação de hidrogênio são menores quando comparadas com os voltamogramas somente em eletrólito suporte devido à reação de adsorção do etanol no sítio ativo da Pt, representada na Eq. (22).



A medida que o potencial aumenta, há também um aumento da corrente que está relacionada ao processo de oxidação do etanol. Os picos (1), (2) e (3), apresentados pelos catalisadores $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$; $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{22}Ga_{11}/C_{L6}$, e $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$ devem ser interpretados como sendo a oxidação de diferentes espécies adsorvidas nos sítios ativos da Pt, conforme mostrado anteriormente na Figura 2.

O acetaldeído é principal produto formado em baixos sobrepotenciais ($< 0,6$ V vs [Ag / AgCl, KCl_{sat}]) e o processo de ativação da água pode ocorrer próximo a $0,3$ V vs [Ag / AgCl, KCl_{sat}]. Deste modo, na Figura 20b, os picos (1) e (2) podem ser associados à formação de acetaldeído e a ativação das moléculas de água e o pico (3) corresponde à formação de ácido acético (Eq. (23) – Eq. (25)).^{89,103} No sentido negativo da varredura de potencial (Figura 20c), os picos (4) e (5) Os são associados a oxidação do etanol nos sítios reativados da Pt.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

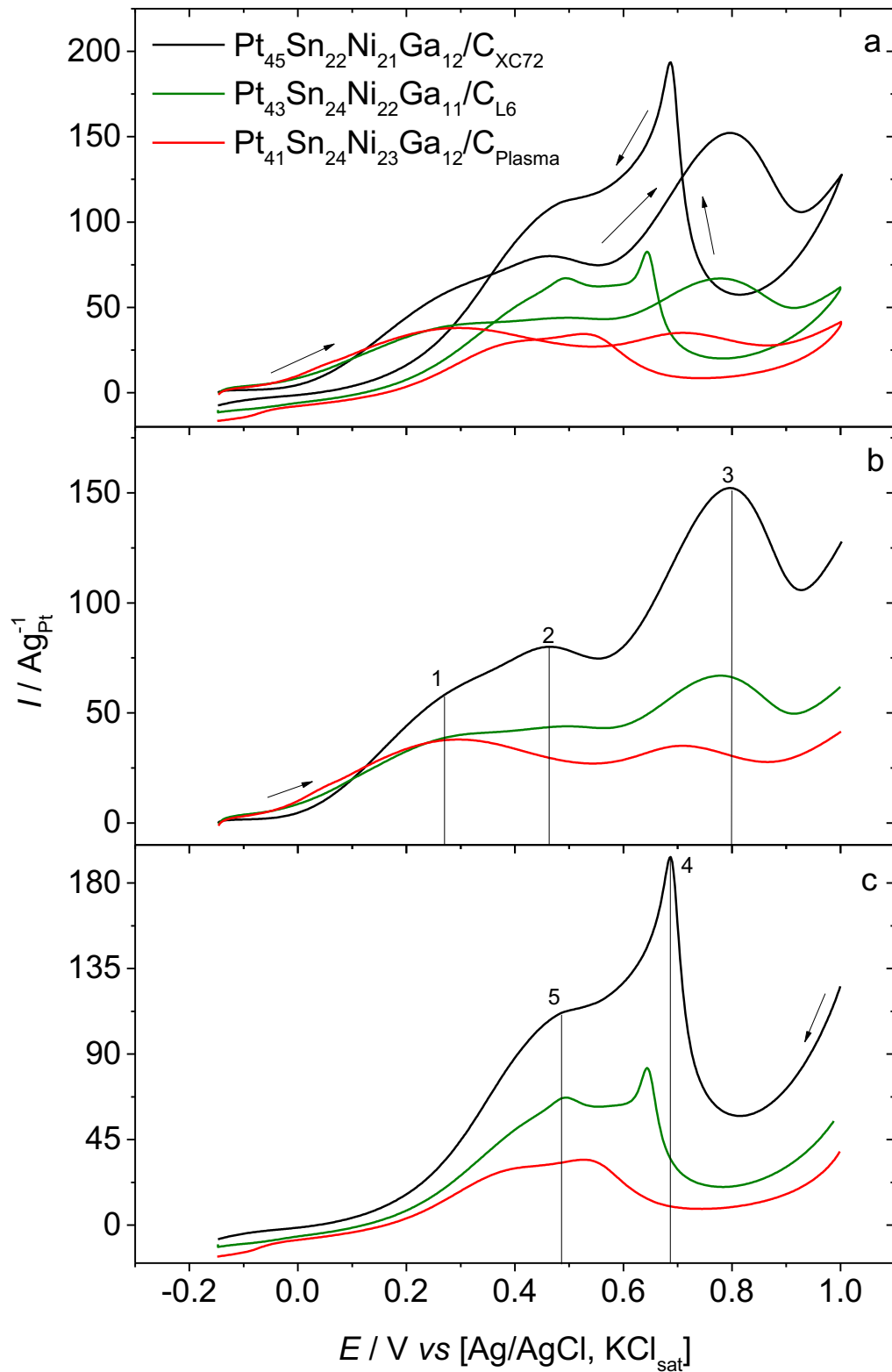


Figura 20: (a) Voltamograma cíclico em etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} (b) varredura no sentido positivo de potencial (c) varredura no sentido negativo de potencial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sobrepotenciais e as respectivas correntes dos picos de oxidação dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72 e Printex L6 e Plasma são apresentados na Tabela 8. Nota-se que, embora o catalisador Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C_{XC72} possui os maiores valores de corrente para os picos listados, o catalisador Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma} apresenta os menores potenciais para as reações de oxidação.

Tabela 8: Picos de oxidação dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma.

Picos de oxidação	Catalisador					
	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C _{XC72}		Pt ₄₃ Sn ₂₄ Ni ₂₂ Ga ₁₁ /C _{L6}		Pt ₄₁ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C _{Plasma}	
	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹
1	0,27	58,5	0,28	39,6	0,05	17,0
2	0,46	80,0	0,49	43,9	0,28	38,0
3	0,80	152,1	0,77	66,8	0,71	35,1
4	0,69	193,5	0,64	82,7	0,54	34,2
5	0,48	111,5	0,49	67,0	0,39	29,0

4.1.6 Cronoamperometria para a oxidação de etanol

A cronoamperometria é uma análise importante para avaliar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores na oxidação de etanol. Altos valores de corrente normalizada por massa de Pt (*I*) em baixos potenciais é uma característica crucial para um bom catalisador. A Figura 21 mostra a cronoamperometria da oxidação do etanol em eletrólito suporte registrada em potencial constante de 0,2 V vs [Ag/AgCl]_{sat} por 2 h. Inicialmente, observa-se uma redução acentuada dos valores da corrente normalizada pela massa de Pt durante os primeiros 30 min de experimento e, após este período, a redução é atenuada. Este comportamento já é bem conhecido na literatura e está associado a forte adsorção de espécies como CO, CH_x e C_xH_yO_z nos sítios ativos da Pt.^{76,104,105}

A diminuição dos valores de corrente normalizada pela massa de Pt em tempos maiores, por exemplo de 100 min a 120 min, pode estar relacionada a instabilidade das nanopartículas de metais na superfície do suporte de carbono, devido a fatores como cristalização, segregação dos metais e aglomeração, levando

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a valores menores de corrente.¹⁰⁵ Ao final do teste de cronoamperometria percebeu-se que o catalisador $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ apresentou maior atividade catalítica em relação aos catalisadores $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ e $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ devido, provavelmente, a maior área eletroquimicamente ativa calculada a partir Figura 19.

Outras normalizações foram efetuadas (Figuras A2 e A3 do Anexo A) com o objetivo de verificar qual é o comportamento da corrente dependendo da normalização utilizada. Observa-se que quando a corrente é normalizada pela AEA, o catalisador $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ apresenta maiores valores de corrente em relação ao $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$. Este comportamento é esperado, uma vez que os catalisadores apresentam valores de corrente sem normalizações (Figura A1) bem próximos, e ao dividi-los pela AEA, o catalisador com menor área ativa apresentará maior corrente. No entanto, como os catalisadores sintetizados neste trabalho contém outros metais em suas composições, a normalização pela massa de Pt foi considerado como melhor critério para avaliar o comportamento das curvas $I \times t$ dos catalisadores.

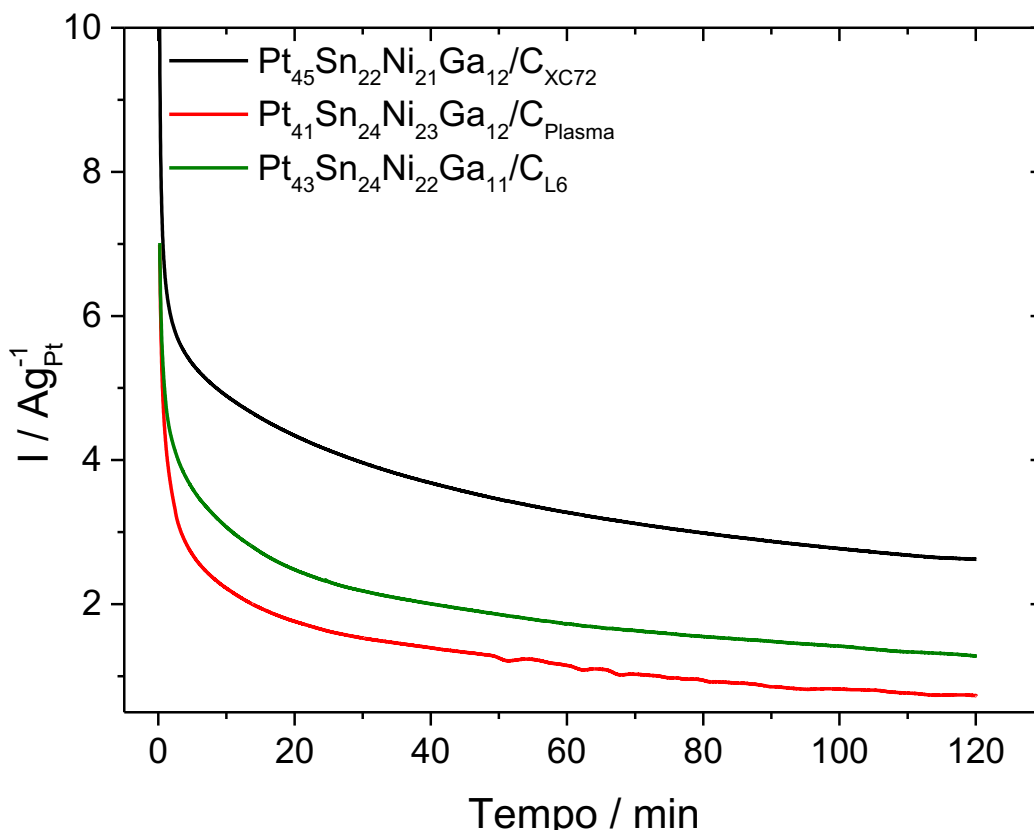


Figura 21: Cronoamperograma dos catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$, $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$, e $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ suportados em carbono Vulcan XC72, Printex -L6 e Plasma no potencial de 200 mV vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.7 Cronopotenciometria em etanol

As curvas E vs t com aplicação de densidade de corrente de 3 mAcm^{-2} durante 15 horas para os catalisadores quaternários $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_5/\text{C}$ em solução de etanol a $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte dos catalisadores quaternários $\text{PtSnNiGa}/\text{C}$ suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma são mostradas na Figura 22. Os resultados da cronopotenciometria mostram que o principal produto formado na oxidação do etanol para estes catalisadores, é provavelmente, o acetaldeído, uma vez que o potencial atingido nas primeiras horas de experimento é menor do que 0,4 V. Após, aproximadamente, 6 h de experimento os catalisadores comportam-se de maneiras diferentes para a renovação dos sítios ativos. Os catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{XC72}}$ e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{11}/\text{C}_{\text{L6}}$ apresentaram o potencial crescente com o tempo, $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$ apresentou um comportamento oscilatório até 12 h de experimento.

O comportamento oscilatório das curvas E vs. t é comumente encontrado na oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas, como por exemplo, metanol, etanol e ácido fórmico.^{106,107} As oscilações podem ser associadas à presença de CO_{ads} proveniente da oxidação do álcool, de modo que, essas oscilações previnem que o eletrodo seja completamente envenenado, pois a superfície do catalisador é periodicamente renovada com as oscilações. Grandes amplitudes de oscilações estão relacionadas com uma baixa atividade catalítica para a oxidação da espécie CO_{ads} . Além disso, os altos potenciais atingidos durante as oscilações podem causar degradação do suporte de carbono e degradação do catalisador. A baixa frequência nas oscilações é consequência da baixa concentração de CO no eletrodo.^{107,108}

Os catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72 e Printex-L6 se apresentaram mais estáveis em relação ao comportamento oscilatório quando comparados ao $\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}_{\text{Plasma}}$. Dado que as composições são bem semelhantes, a estabilidade pode estar associada ao tipo de suporte utilizado. De fato, este comportamento já era esperado, pois os carbonos Vulcan XC72 e Printex-L6 apresentaram nanopartículas mais dispersas em relação ao carbono Plasma, o que proporciona mais sítios ativos para a ROE, e conseqüentemente, reduzindo o processo de envenenamento pelo radical carboxil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

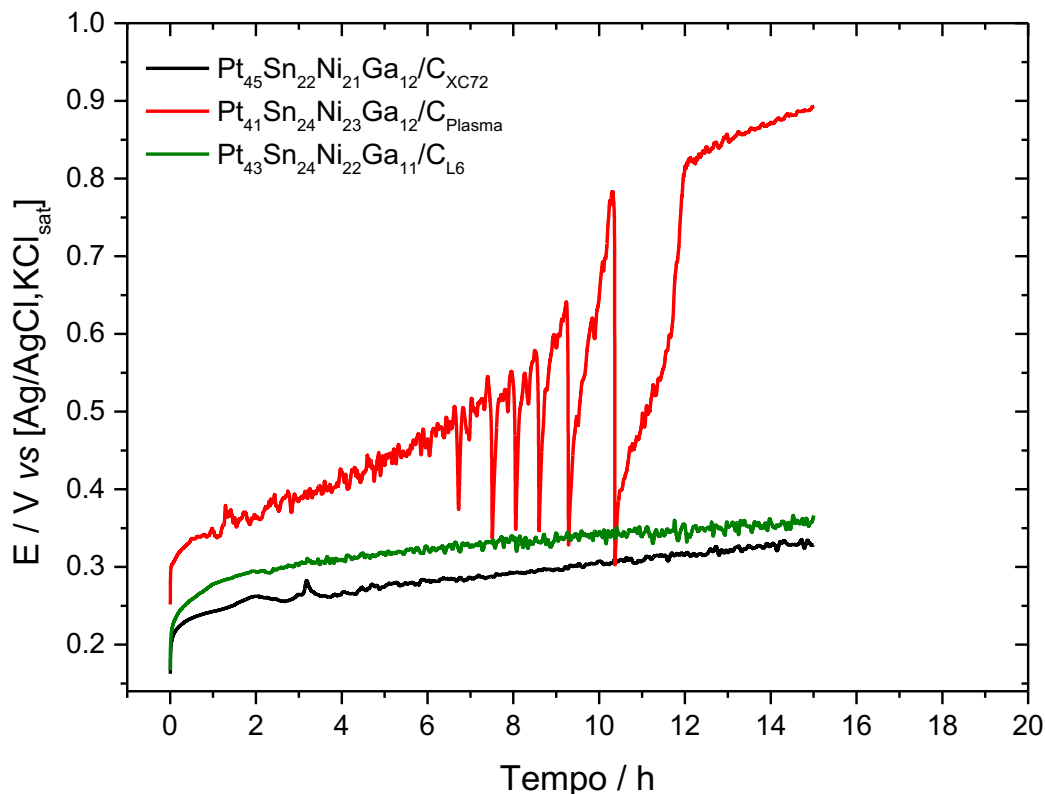


Figura 22: Cronopotenciograma dos catalisadores Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C_{XC72}, Pt₄₃Sn₂₄Ni₂₂Ga₁₁/C_{L6}, e Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma} suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma com densidade de corrente aplicada de 3 mAcm⁻².

4.1.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a oxidação de etanol

As propriedades elétricas dos catalisadores Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C_{XC72}, Pt₄₃Sn₂₄Ni₂₂Ga₁₁/C_{L6} e Pt₄₁Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{Plasma} em condições potenciostáticas com potencial constante de 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl]_{sat} em solução de etanol 1,0 molL⁻¹ em eletrólito suporte foram determinadas com o auxílio da EIE. A Figura 23 apresenta o diagramas de Nyquist e de Bode dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma. O circuito equivalente (Figura 24) simulado nestas condições foi na forma [R1(R2[CPE1W1])], em que R1 representa um conjunto de resistências em série relacionadas, entre outros fatores, com a resistência da solução, a, resistência do material e a resistência dos contornos de grão.¹⁰⁹ A resistência R2 representa de transferência de carga no interior dos poros do suporte de carbono, CPE1 é um elemento de fase constante relacionado a heterogeneidade no interior dos poros, e W1 é a impedância de Warburg, relacionada a contribuição de resistências/capacitores que podem existir no interior dos poros.^{109,110} Em um eletrodo poroso e altamente condutor, como em caso de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

eletrodos de carbono, W1 e CPE1 depende da distribuição, tamanho e formato dos poros.^{109,110} Os catalisadores possuem valores para W1 ligeiramente diferentes (ver Tabela 9), o que está relacionado a diferentes contribuições de resistores/capacitores dentro dos poros dos suportes de carbono.

No regime de baixas frequências, quanto maior for o desvio do ângulo de fase em relação a 90° (capacitor ideal), maior é a distribuição dos poros no material.¹⁰⁹ Como pode ser observado na Figura 23, o catalisador suportado em carbono Printex-L6 apresenta o maior desvio do ângulo de fase (65°), ao passo que os catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72 e Plasma apresentam ângulos de fase menores, desde modo espera-se que o catalisador Pt₄₃Sn₂₄Ni₂₃Ga₁₂/C_{L6} maior distribuição do tamanho dos poros. No entanto, deve-se considerar que tamanhos de poros muito grandes podem favorecer a formação de aglomerados.⁴⁹

A Tabela 9 mostra que os catalisadores Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C_{XC72} e Pt₄₃Sn₂₄Ni₂₃, possuem as menores resistências de transferência de carga, 245,3 Ω e 247,5 Ω, respectivamente. Este resultado indica que o início da ROE pode acontecer mais rapidamente nos catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72 e Printex-L6, conforme já indicado pelos resultados de CA. Em eletrólito suporte (ver Tabela 10), a resistência de transferência de carga é significativamente maior se comparado aos valores obtidos para oxidação do etanol devido à maior contribuição do comportamento capacitivo dos poros do catalisador e do filme formado pela deposição da tinta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

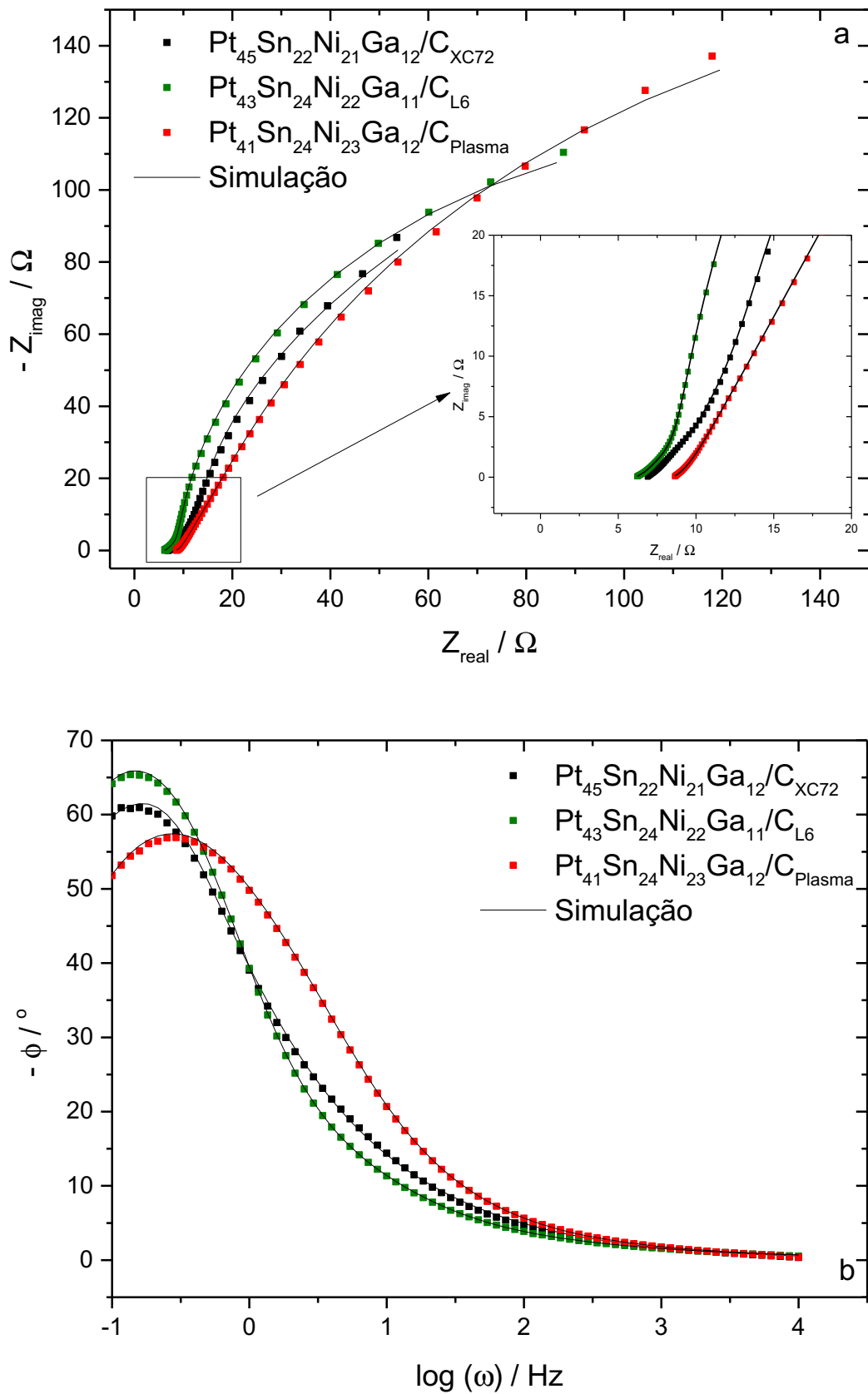


Figura 23: Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode dos catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em solução de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte com potencial constante de $0,2 \text{ V}$ vs $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}]$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

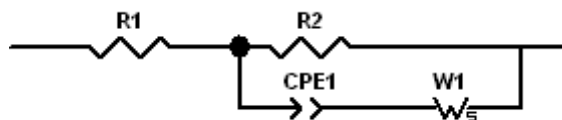


Figura 24: Circuito equivalente proposto para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em condições potenciostáticas.

Tabela 9: Elementos de circuitos simulados para os catalisadores $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$, $Pt_{43}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{L6}$ e $Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$ em solução de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte. *

Elemento de circuito	Catalisador		
	$Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$	$Pt_{43}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{L6}$	$Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$
R1 / Ω	6,7	6,1	8,5
R2 / Ω	245,3	247,6	390,2
CPE1 / mF	10,35	15,62	1,56
n	0,94	0,96	0,86
W / Ω	5,2	3,07	6,66

*Os valores de χ^2 das simulações estão entre 10^{-4} e 10^{-5} e os erros obtidos para os elementos de circuitos estão compreendidos no intervalo entre 0,11% e 10%.

Tabela 10: Elementos de circuito simulados para os catalisadores PtSnNiGa/C suportados em carbonos Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma em eletrólito suporte.

Elemento de circuito	Catalisador		
	$Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C_{XC72}$	$Pt_{43}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{L6}$	$Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$
R1 / Ω	6,4	11,07	8,4
R2 / Ω	471,0	715	587,0
CPE1 / mF	33,0	16,3	1,87
n	0,97	0,96	0,86
W1 / Ω	5,08	2,52	1,7

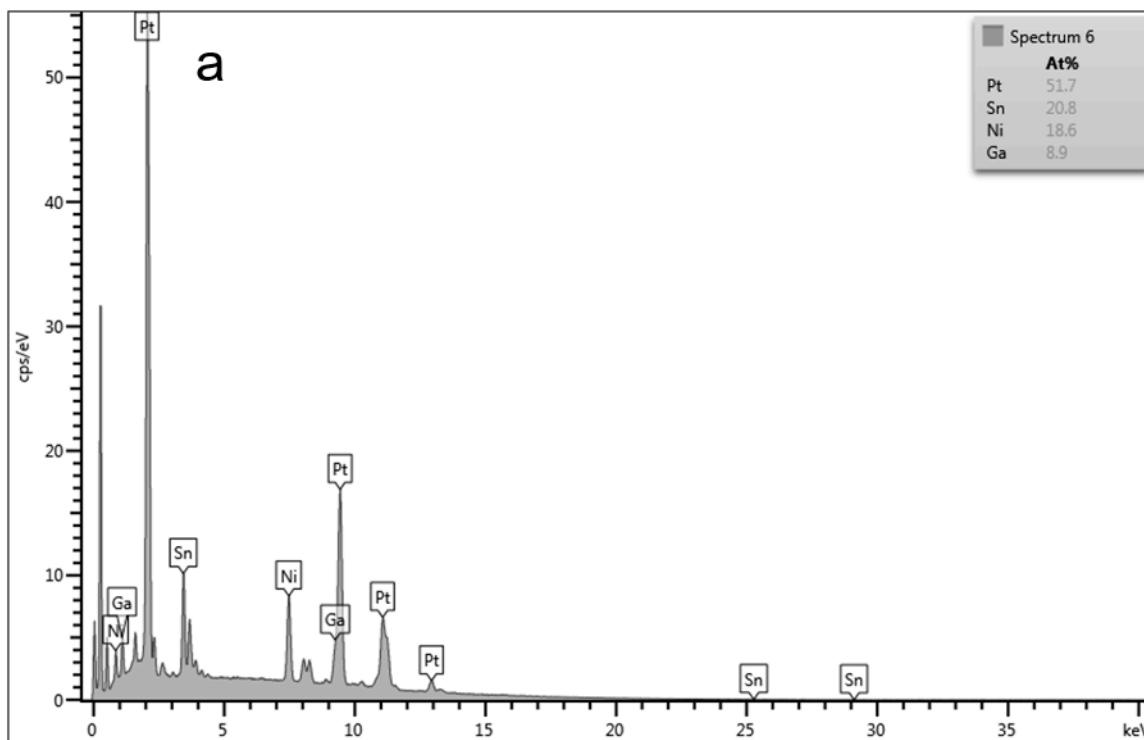
*Os valores de χ^2 das simulações estão entre 10^{-4} e 10^{-5} e os erros obtidos para os elementos de circuitos estão compreendidos no intervalo entre 0,3% e 13%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Efeito da adição de Gálio

4.2.1 Caracterização por EDX e DRX

A Figura 25 mostra os espectros de EDX dos catalisadores quaternários PtSn/C, suportados em carbono Vulcan XC72, modificados com Ni e Ga com as seguintes composições nominais: $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{10}/\text{C}$ (Figura 25a), $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ga}_{15}/\text{C}$ (Figura 25b) e $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{20}/\text{C}$ (Figura 25c). A partir dos espectros de EDX nota-se que o catalisador $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Ga}_{15}/\text{C}$ apresenta a composição experimental com maior quantidade de Sn (26 At%) e o catalisador. As quantidades de Pt são próximas para todos os catalisadores, exceto $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_5/\text{C}$ (já apresentado na seção 4.1.2) e $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{20}/\text{C}$ que apresentam as menores quantidades de Pt (43 At%).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

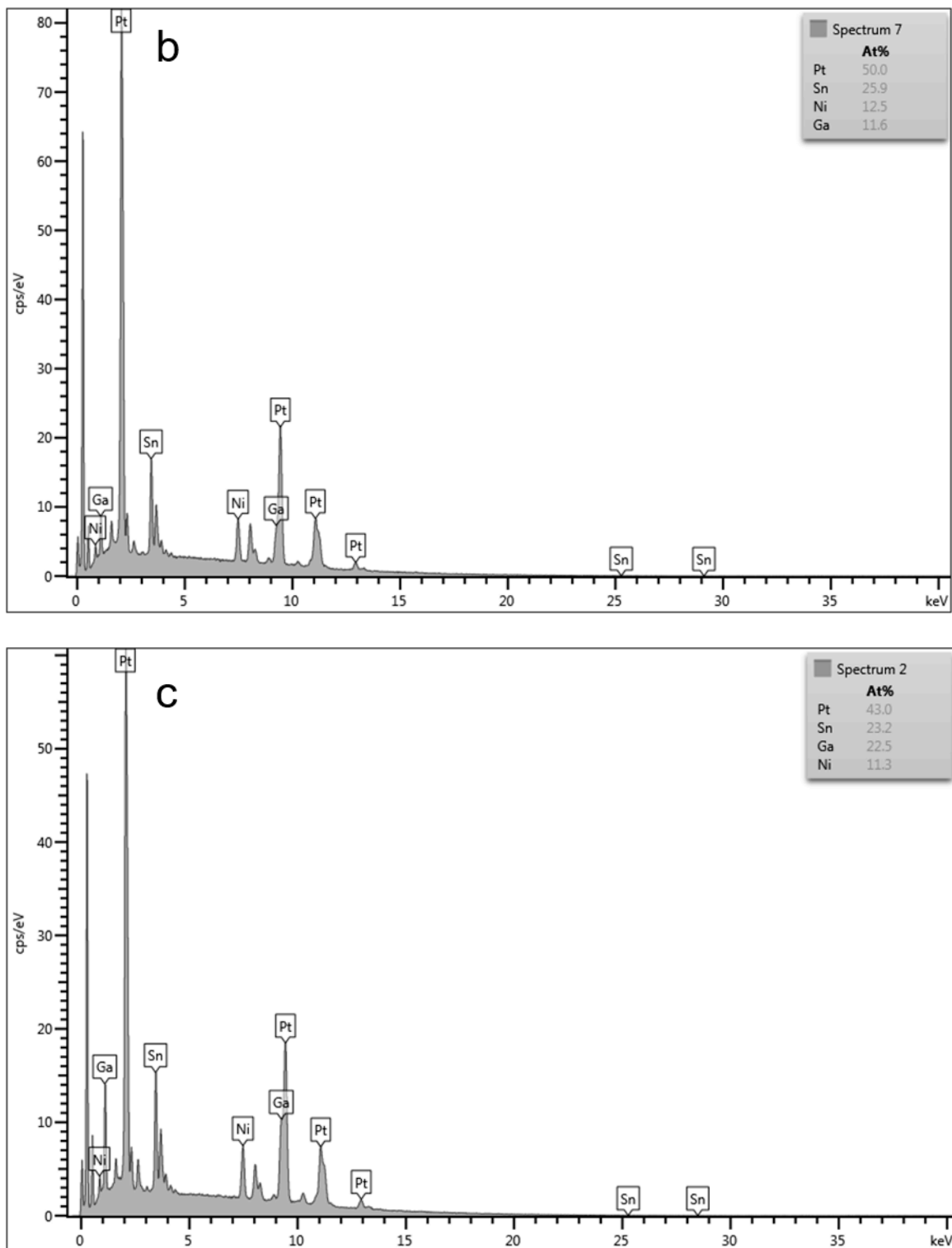


Figura 25: Espectros de EDX dos catalisadores (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (b) $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$ (c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ e (d) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$ suportados em carbono Vulcan XC72.

A Figura 26 mostra o padrão de difração de raios X dos catalisadores $\text{PtSnNiGa}/\text{C}$ suportados em carbono Vulcan XC72. Como também já foi observado na Figura 16, na seção 4.1.2, os ângulos de difração mostrados na Figura 26 estão

RESULTADOS E DISCUSSÃO

deslocados para valores menores do que os ângulos 2θ da estrutura cfc Pt pura (linhas verticais) provavelmente devido a incorporação de Sn (raio atômico = 151 pm) à estrutura da Pt, aumentando o valor do parâmetro de rede, a , em relação à Pt pura, mesmo nos catalisadores que apresentam os menores parâmetros de rede ($\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$ e $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$), pois os valores de a são maiores se comparados ao parâmetro de rede da Pt pura ($a = 3,923 \text{ \AA}$). Embora a principal hipótese seja que os átomos de Sn sejam incorporados à estrutura cristalina da Pt, podendo formar algum tipo de solução sólida substitucional, é possível que Ga e Ni também sejam incorporados à estrutura da Pt em menor quantidade. A formação de uma solução sólida intersticial deve ser descartada, pois os raios atômicos de Sn (151 pm), Ni (125 pm) e Ga (122 pm) são maiores do que raios dos interstícios octaédricos (57 pm) e tetraédricos (31 pm). Além disso destaca-se que não é possível observar uma separação de fases por meio da formação de estruturas cristalinas de Ni e Ga, mesmo em catalisadores com as maiores quantidades destes metais ($\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$).

As análises de difratometria de raios X fornecem informações sobre a estrutura cristalina do catalisador e sobre a possível formação de ligas metálicas, no entanto, essas informações não são suficientes para obter informações tais como a maneira como os átomos metálicos estão ligados.

A Tabela 11 mostra a composição nominal, parâmetro de rede, volume, e tamanho de cristalito dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72 (o catalisador $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ é apresentado para fins de comparação). Todos os catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72, apresentam tamanhos de cristalitos ligeiramente menores se comparados aos catalisadores sintetizados utilizando os carbonos Printex-L6 e Plasma (5,3 nm a 7,8 nm). Analisando os tamanhos de cristalitos da Tabela 11 percebe-se que não há uma relação direta entre a composição dos catalisadores quaternários e o tamanho de cristalito. Além disso, nota-se que os cristalitos possuem crescimentos aparentemente radiais, uma vez que o crescimento é praticamente uniforme em todos os planos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

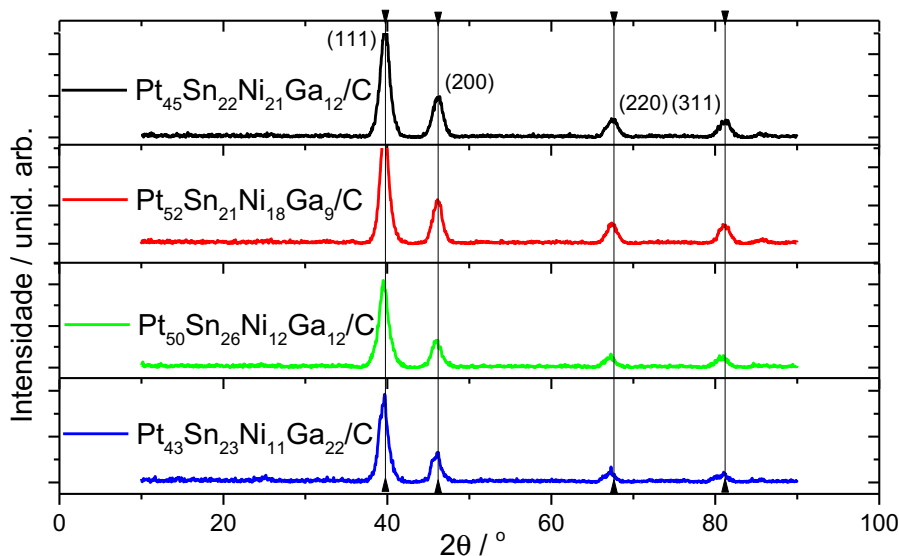


Figura 26: Padrão de difração de raios X dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C suportados em carbono Vulcan XC72.

Tabela 11: Composição experimental, parâmetro de rede, volume e tamanho médio de cristalito dos catalisadores quaternários suportados em carbono Vulcan XC72.

Catalisador		$a / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	D / nm			
Composição Nominal	Composição experimental			111	200	220	311
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₅ Ga ₅ /C	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C	3,9605	62,12±0,28	5,5	4,9	4,8	4,6
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₂₀ Ga ₁₀ /C	Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C	3,9298	60,69±0,07	6,5	6,2	6,4	6,7
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₅ Ga ₁₅ /C	Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C	3,9366	61,00±0,02	5,6	6,2	6,5	6,4
Pt ₅₀ Sn ₂₀ Ni ₁₀ Ga ₂₀ /C	Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C	3,9437	61,26±0,34	6,3	6,4	6,7	5,5

4.2.2 Caracterização por MET

Os tamanhos médios de partículas obtidos a partir das imagens de MET Figura 27 mostram que os catalisadores, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C possuem tamanhos de partículas ligeiramente menores do que os tamanhos de cristalitos estimados pela Eq. (20), estes desvios são devido ao fato de que a difratometria de raios X identifica somente partículas cristalinas, ao passo que a MET consegue identificar qualquer tipo de partícula, sendo cristalina ou não. Além disso, todos os catalisadores apresentam tamanhos de partículas semelhantes aos valores encontrados da literatura. (2 nm a 7 nm).^{33,88}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

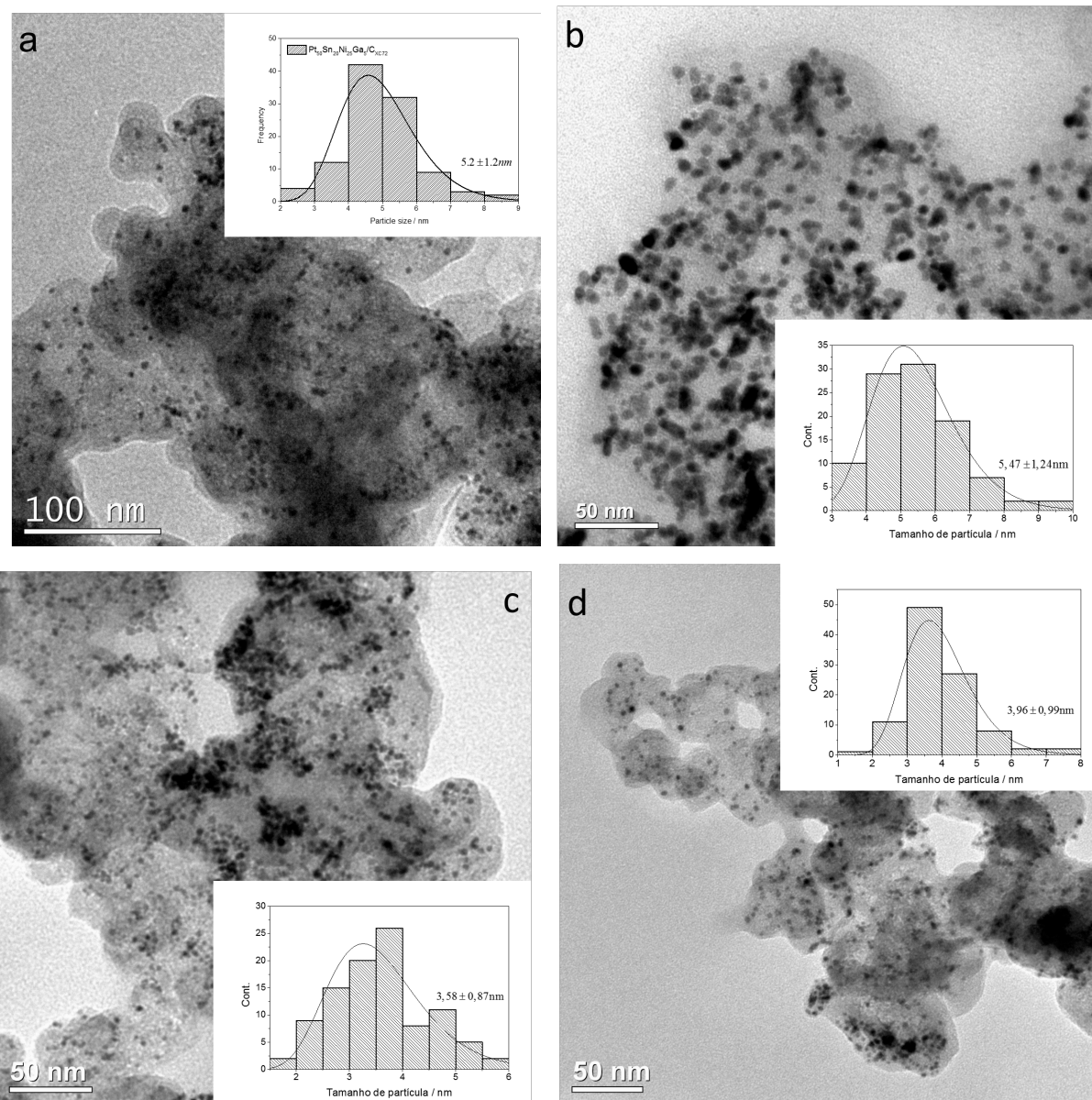


Figura 27: Micrografias de MET. Inset: distribuição do tamanho de partícula (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (b) $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$ (c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (d) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$. Inset: distribuição do tamanho de partículas.

4.2.3 Voltametria cíclica em eletrólito suporte

Os perfis voltamétrico dos catalisadores PtSnNiGa/C (Figura 28) apresentam comportamentos semelhantes ao já apresentado por catalisadores baseados em Pt suportados em carbono.^{33,87,102,111–113} A região de adsorção/dessorção de hidrogênio não se encontra bem definida em relação ao voltamograma da Pt pura devido à formação de camadas de óxidos/hidróxidos de Sn e Ni que podem bloquear os sítios ativos da Pt. O perfil voltamétrico de todos os catalisadores apresentam pico de oxidação do Ni entre 0,7 V e 0,9 V. Além disso, como já discutido anteriormente, a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

oxidação do Ga pode ocorrer no intervalo de potencial entre 0,4 – 0,6 V.^{37,114}

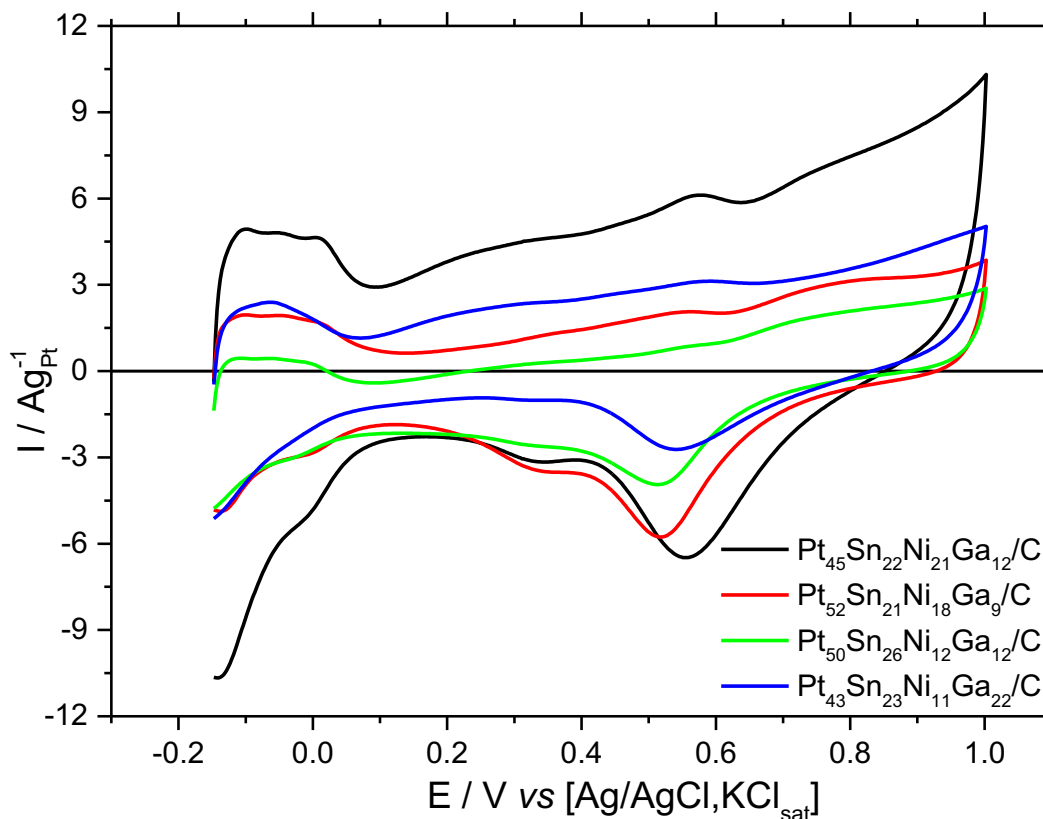


Figura 28: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$) com velocidade de 20 mVs^{-1} .

Os valores de AEA obtidos para os catalisadores quaternários PtSnNiGa/C são mostrados na Tabela 12. A AEA dos catalisadores PtSnNiGa/C é superior quando comparada a área eletroquimicamente ativa de catalisadores com alto teor de Pt (70 a 100 At%).²⁴

A área eletroquimicamente ativa também foi estimada após 1000 ciclos (AEA₁₀₀₀) em eletrólito suporte com o objetivo de avaliar a estabilidade dos catalisadores. Os catalisadores Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C (Figura 29a), Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C (Figura 29b) apresentaram os menores decréscimos da AEA. Como já discutido anteriormente, a adição de Sn aumenta o caráter oxofílico do catalisador, entretanto, a estabilidade do catalisador é reduzida devido a dissolução do metal.²⁰ Por isso, os catalisadores com maior quantidade de Sn, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C (Figura 29c) e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C (Figura 29d), apresentaram maiores reduções dos valores de AEA após 1000 ciclos.

As voltametrias cíclicas dos catalisadores quaternários Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C apresentam o pico de oxidação do Ni na região entre 0,7 V e 0,9 V mesmo após 1000 ciclos, indicando que tanto o Ni presente na forma de óxidos/hidróxidos não ligados à Pt quanto átomos de Ni possivelmente inseridos na estrutura da Pt são oxidados e lixiviados do catalisador. A Tabela 12 mostra que catalisador Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C apresenta menor valor de AEA, provavelmente devido a maior quantidade de Ga na composição, a área eletroquimicamente ativa de catalisadores com a formação de ligas de PtGa são maiores em relação aos catalisadores de Pt²⁷, no entanto, neste caso não foi identificado a formação de ligas PtGa, podendo a maior parte do Ga estar em forma de óxido amorfo, bloqueando os sítios ativos do catalisador. Embora, o valor da AEA possa ser relacionado com a composição do catalisador Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C, não foi possível relacionar a composição do catalisador com a redução da AEA.

Tabela 12: Valores de AEA estimados para os catalisadores quaternários PtSnNiGa/C.

Catalisador	AEA / m ² g ⁻¹	AEA ₁₀₀₀ / m ² g ⁻¹
Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C	19,69	22,88
Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C	24,41	17,15
Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C	29,42	16,10
Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C	10,17	4,86

RESULTADOS E DISCUSSÃO

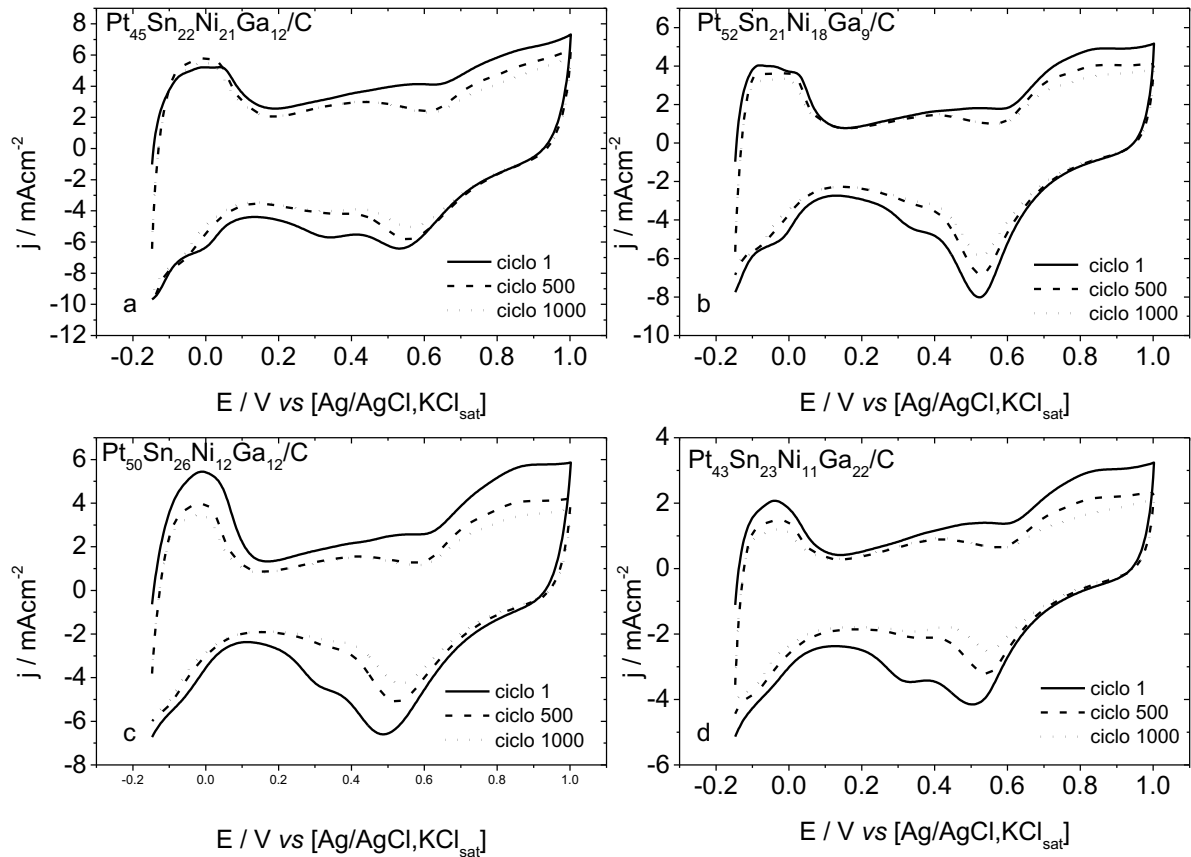


Figura 29: Voltametria cíclica em eletrólito suporte do catalisador (a) $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (b) $\text{Pt}_{52}\text{Sn}_{21}\text{Ni}_{18}\text{Ga}_9/\text{C}$ (c) $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{26}\text{Ni}_{12}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ (d) $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$ com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} .

Após os 1000 ciclos de voltametria cíclica, as concentrações dos metais em solução de eletrólito suporte foi determinada por ICP-OES (Tabela 13). Assim como nos catalisadores suportados em carbono Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma, nota-se que os catalisadores são estáveis em relação as quantidades de metal, mesmo o catalisador com maior teor de Ga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 13: Concentração dos metais dos catalisadores PtSnNiGa/C em solução de eletrólito suporte.

Catalisador	Pt / μgL^{-1}	Ga / μgL^{-1}	Sn / μgL^{-1}	Ni / μgL^{-1}
Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C	71,93	173,90	818,30	682,20
Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C	88,88	231,9	563,3	308,5
Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C	89,48	<LQ*	256,4	24,89
Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C	<LQ*	386,7	384,9	153,30

*Limite de Quantificação (LQ): LQ (Pt) = 59,86 μgL^{-1} LQ (Ga) = 34,78 μgL^{-1} LQ (Sn) = 128,64 μgL^{-1} LQ (Ni) = 16,52 μgL^{-1}

4.2.4 Voltametria cíclica em etanol

Os voltamogramas dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C mostram picos semelhantes, na varredura no sentido positivo de potencial (Figura 30a), aos catalisadores discutido anteriormente (Seção 4.1.5). De modo que, em baixos potenciais, os picos (1) e (2) podem ser atribuídos a formação do acetaldeído e ativação da molécula de água. Em altos potenciais, o pico (3) está relacionado a formação de acetaldeído. Na varredura no sentido negativo de potencial todos os catalisadores apresentam o pico (4) que pode estar relacionado a oxidação de espécies como CH_x e CO_{ads} e o pico cinco pode representar a oxidação do etanol na superfície reativada da Pt.¹⁰⁵ Na Tabela 14 são mostrados os potenciais e as correntes normalizadas pela massa de Pt em que os picos (1)-(5) ocorrem. O catalisador Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C não apresenta os picos (1) e (2), indicando que o principal produto formado é, provavelmente, o ácido acético. O catalisador Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C mostra pico (3) ocorre em potencial ligeiramente maior e corrente menor em relação os demais catalisadores, o que pode ser relacionado a maior quantidade de Ga na composição deste material, uma vez que já foi relatado na literatura que o Ga é inerte para a oxidação de álcoois.²⁷

RESULTADOS E DISCUSSÃO

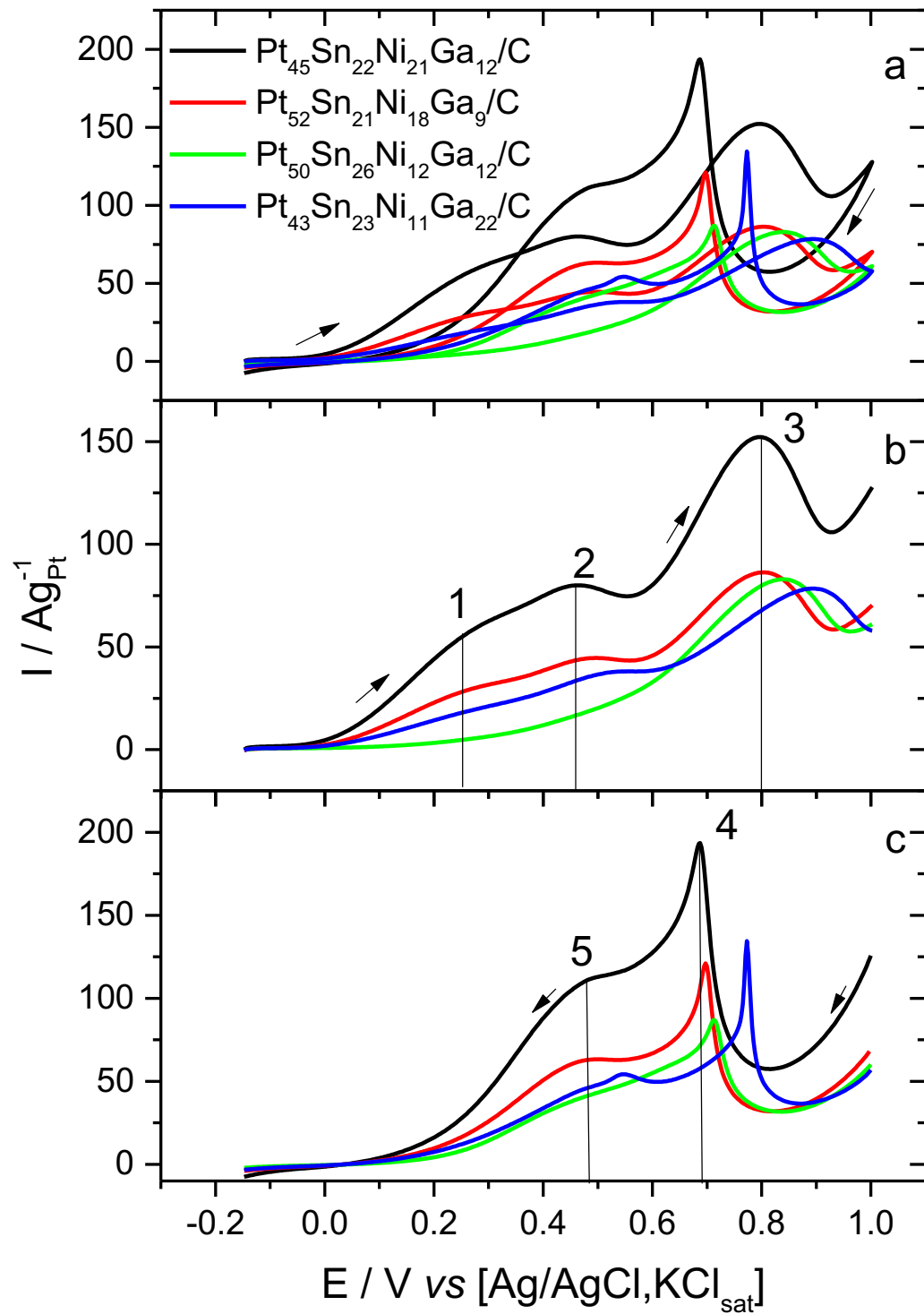


Figura 30: (a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores quaternários PtSnNiGa/C em solução de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em eletrólito suporte com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} (b) Varredura no sentido positivo de potencial (c) Varredura no sentido negativo de potencial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 14: Picos de oxidação dos catalisadores PtSnNiGa/C.

Picos de oxidação	Catalisador							
	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C		Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C		Pt ₅₀ Sn ₂₆ Ni ₁₂ Ga ₁₂ /C		Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C	
	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹	E / V	I / Ag _{Pt} ⁻¹
1	0,27	58,5	0,26	28,7	-	-	0,27	19,6
2	0,46	80,0	0,49	44,6	-	-	0,53	37,79
3	0,80	152,1	0,80	86,29	0,84	82,93	0,89	78,4
4	0,69	193,5	0,69	121,1	0,71	86,9	0,77	134,5
5	0,48	111,5	0,47	62,05	0,44	37,2	0,48	45,4

4.2.5 Cronoamperometria em etanol

Os cronoamperogramas dos catalisadores quaternários Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C, Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C (Figura 31) apresentam perfil semelhante ao apresentado na Figura 21. O catalisador Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C apresenta maior valor de corrente normalizado por Pt (2,8 Ag⁻¹_{Pt}, provavelmente devido à maior quantidade de Sn, que é capaz de ativar a molécula de água em potenciais mais baixos do que a Pt. O catalisador com maior quantidade de Ga (Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C) apresenta menor valor de *I* (1,27 Ag⁻¹_{Pt}). As correntes não normalizadas, normalizadas pela área do eletrodo e normalizadas pela EASA são mostradas nas Figuras A5, A6 e A7 do Anexo A. Não há alteração significativa no perfil dos cronoamperogramas quando a corrente não é normalizada ou quando a corrente é normalizada pela área do eletrodo ou pela massa de Pt, no entanto, como já discutido na seção 4.1.6, quando a corrente é normalizada pela EASA ocorre uma inversão nos valores de corrente e o catalisador com menor área ativa apresenta maior corrente. Embora não exista um consenso em relação a que tipo de normalização ser utilizada, recomenda-se a normalização pela massa de Pt, uma vez que, à medida que a reação ocorre, a superfície do catalisador pode ser significativamente alterada, o que pode modificar a área eletroquimicamente ativa do material, ao passo que, a dissolução dos metais, ocorre em baixa quantidade. Além disso, uma das principais maneiras de se calcular a AEA é através da área de adsorção/dessorção de hidrogênio, que se trata de um fenômeno significativamente diferente da oxidação do etanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em comparação com outros catalisadores reportados na literatura (Tabela 15), os catalisadores quaternários PtSnNiGa/C mostram valores corrente maiores do que catalisadores binários com alto teor de Pt.

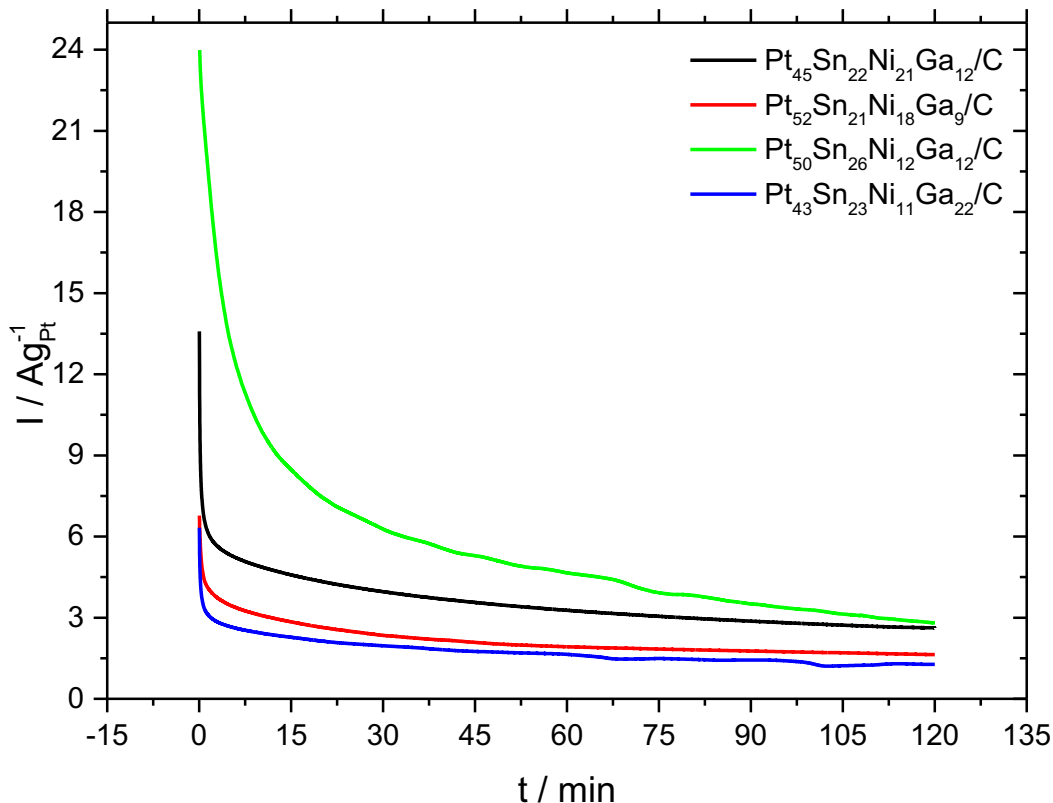


Figura 31: Cronoamperogramas dos catalisadores $Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C$, $Pt_{52}Sn_{21}Ni_{18}Ga_9/C$, $Pt_{50}Sn_{26}Ni_{12}Ga_{12}/C$ $Pt_{43}Sn_{23}Ni_{11}Ga_{22}/C$ em solução de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte com potencial aplicado de $200\text{mV vs [Ag/AgCl,KCl]_{sat}}$.

Tabela 15: Comparação entre catalisadores baseados em Pt suportados em carbono.

Catalisadores	I / Ag_{Pt}^{-1}	E / V	Referência
$Pt_{43}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{L6}$	1,28	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho-
$Pt_{41}Sn_{24}Ni_{23}Ga_{12}/C_{Plasma}$	0,73	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho-
$Pt_{45}Sn_{22}Ni_{21}Ga_{12}/C$	2,62	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho
$Pt_{52}Sn_{21}Ni_{18}Ga_9/C$	1,63	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho
$Pt_{50}Sn_{26}Ni_{12}Ga_{12}/C$	2,8	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho
$Pt_{43}Sn_{23}Ni_{11}Ga_{22}/C$	1,27	0,2 vs [Ag/AgCl,KCl]sat	Neste trabalho-
Pt_{100}/C	$\approx 0,10$	0,4 vs ERH	105
$Pt_{73}Ir_{27}/C$	$\approx 0,10$	0,4 vs ERH	105
$Pt_{86}W_{12}/C$	$\approx 0,15$	0,4 vs ERH	32
$Pt_{72}Sn_{28}/C$	$\approx 0,10$	0,4 vs ERH	24

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pt ₈₆ Ni ₁₄ /C	≈0,15	0,4 vs ERH	24
Pt ₉₀ Sn ₂₀ /C	≈2	0,4 vs [Ag/AgCl,KCl _{sat}]	33

4.2.6 Cronopotenciometria em etanol

Os cronopotenciogramas dos catalisadores PtSnNiGa/C com a aplicação de uma densidade de corrente 3 mAcm⁻² por 15h são mostrados na Figura 32. Nota-se que os catalisadores PtSnNiGa/C possuem comportamentos diferentes para a oxidação do etanol, como já discutido anteriormente, Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C apresenta o potencial crescente com o tempo e não apresenta o comportamento oscilatório característico do envenenamento por CO_{ads}, o principal produto da reação eletroquímica, é provavelmente, o acetaldeído uma vez que o potencial atingido é menor do que 0,4 V. Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C apresenta o potencial crescente com o tempo, indicando que a oxidação de etanol ocorre com baixo envenenamento do eletrodo, como o potencial atingido após as primeiras horas de experimento é de aproximadamente 0,9 V, é possível que haja a formação de ácido acético. Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C mostra o perfil com um potencial crescente até aproximadamente 5h, após este período ocorre o comportamento oscilatório, indicando a ocorrência da formação de um filme de CO, após o período de 9h, o potencial volta a aumentar e se mantém praticamente constante em aproximadamente 0,9 V até o final do experimento. Um comportamento semelhante ocorre com Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C, de modo que o comportamento oscilatório ocorre em torno de 1,5h, e partir de 3h de experimento, o catalisador apresenta o potencial crescente com o tempo. Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C até atingir aproximadamente 0,8 V favorecendo a formação das espécies mais oxidadas. Embora o acetaldeído seja o principal produto formado em baixos potenciais (<0,4 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}]) a formação de CO₂ não pode ser descartada uma vez que este processo também pode ocorrer em baixos potenciais (> 0,3 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}]).¹⁵ Segundo o trabalho de Wang et al (2015)¹⁶ cerca de 5% da quantidade de etanol é oxidada à CO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

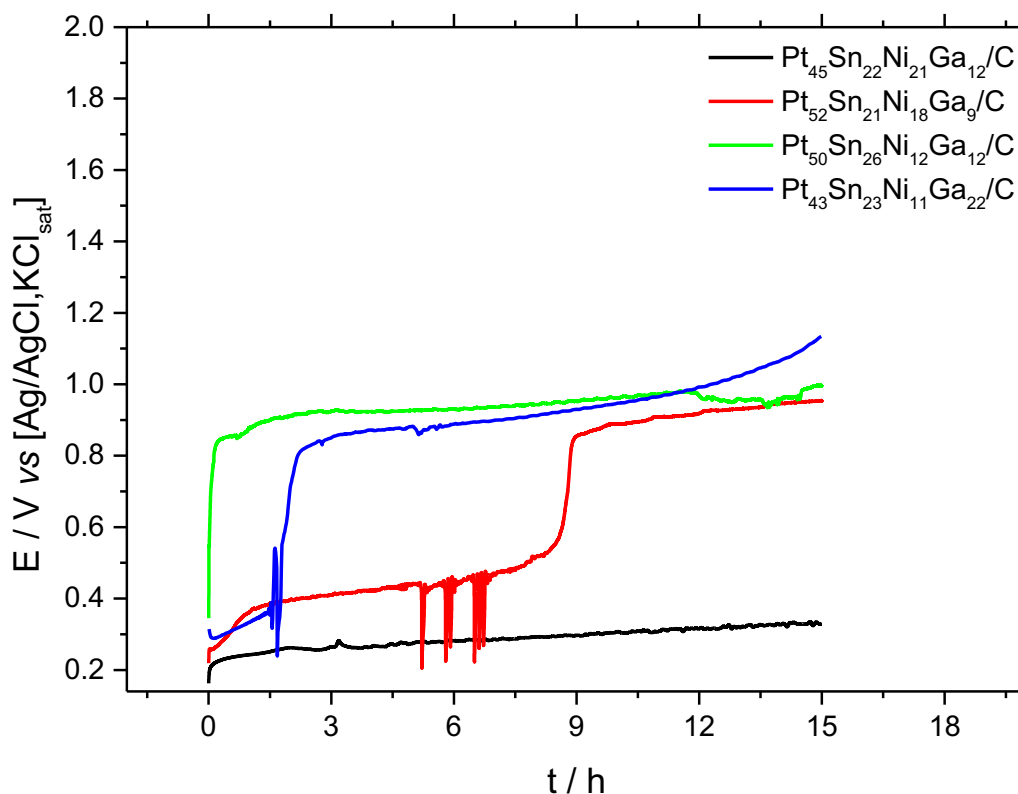


Figura 32: Cronopotenciogramas dos catalisadores Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C, Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito suporte com densidade de corrente aplicada de 3 mAcm⁻².

4.2.7 Impedância eletroquímica em etanol

A Figura 33a mostra os diagramas de Nyquist dos catalisadores quaternários Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C, Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C, Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C em solução de etanol 1,0 mol L⁻¹ em eletrólito suporte, com potencial constante de 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}]. Os catalisadores possuem diferentes comportamentos nas regiões de altas frequências, Pt₅₂Sn₂₁Ni₁₈Ga₉/C e Pt₄₃Sn₂₃Ni₁₁Ga₂₂/C são mais resistivos em relação a Pt₄₅Sn₂₂Ni₂₁Ga₁₂/C e Pt₅₀Sn₂₆Ni₁₂Ga₁₂/C. A diferença entre as resistividades dos catalisadores, pode estar relacionada com uma formação heterogeneidade do filme formado deposição, na superfície do eletrodo, da tinta catalítica de cada catalisador.

As defasagens nos ângulos de fase (Φ) são mostradas no diagrama de Bode (Figura 33b). Como já discutido anteriormente, na região de baixas frequências, a defasagem do ângulo Φ em relação à 90° está relacionada a capacidade no interior dos poros do material, representada por elemento de fase constante. A Tabela 16

RESULTADOS E DISCUSSÃO

mostra os valores obtidos a partir da simulação realizada com o circuito proposto na Figura 24. Os catalisadores $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}/\text{C}$ possuem os menores valores de resistência de transferência de carga, isto indica que a ROE deve de maneira mais rápida para estes catalisadores. No entanto os resultados de voltametria cíclica e cronopotenciometria mostram que no potencial de 0,2 V, diferentes reações eletroquímicas podem estar ocorrendo na superfície do eletrodo, isto é, a resistência R2 pode estar associada a uma qualquer uma das reações do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol mostrado na Figura 2. Mesmo assim, os valores de R2 encontrados para os catalisadores quaternários $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{12}/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Sn}_{24}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{12}/\text{C}$ são ligeiramente menores do que os valores de resistência de transferência de carga encontrados para catalisadores Pt/C e PtSnNi/C¹¹⁵, indicando que a adição de Ga na composições dos catalisadores é capaz de reduzir a quantidade de Pt e promover a oxidação eletroquímica do etanol. Embora a resistência de transferência de carga do catalisador $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{22}$ seja baixa (242 Ω), o valor de n ajustado para o elemento de fase constante indica que o catalisador é bastante resistivo, pois quanto mais próximo de 0,5 for o valor de n , mais resistivo é o CPE1. De acordo com este resultado, a adição de Ga favorece a ROE desde que sua quantidade não ultrapasse 20 At% da quantidade total de metal na composição do catalisador. Os diferentes valores de W1 podem ser relacionados com as diferentes contribuições sistemas capacitor/resistor que podem existir em cada catalisador, uma vez que as variações nas composições podem resultar em modificações na morfologia do filme formado na superfície do eletrodo no que diz respeito a porosidade, formação de óxidos entre outros fatores

Os maiores valores de capacitância e de resistência de transferência de carga em eletrólito suporte (Tabela 17) podem ser associados somente ao efeito capacitivo dos poros do suporte de carbono e do filme formado pelo sistema catalisador juntamente com o Nafion®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

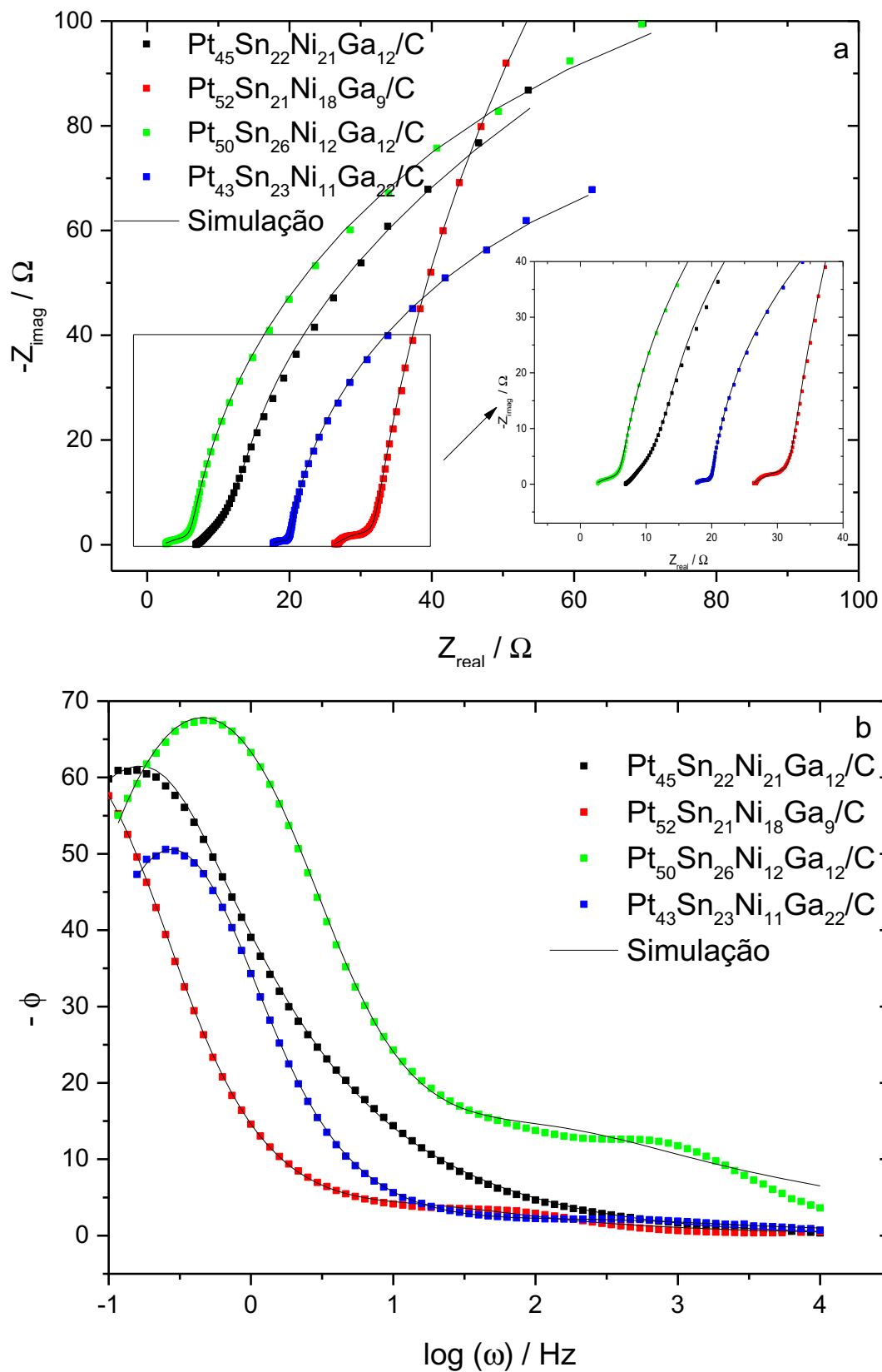


Figura 33: Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode dos catalisadores PtSnNiGa/C em solução de etanol 1,0 molL⁻¹ em eletrólito suporte com potencial constante de 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16: Valores dos elementos de circuito para os catalisadores PtSnNiGa/C em solução de etanol 1,0 molL⁻¹ em eletrólito suporte.

Elemento de circuito	Catalisador			
	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C	Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C	Pt ₅₀ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C	Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C
R1 / Ω	6,7	26,04	2,0	17,04
R2 / Ω	245,3	814,0	168	242
CPE1 / mF	10,35	12,04	6,66	5,88
n	0,94	0,95	0,96	0,66
W1 / Ω	5,2	6,07	4,6	23,64

*Os valores de χ^2 das simulações estão entre 10^{-4} e 10^{-5} e os erros obtidos para os elementos de circuitos estão compreendidos no intervalo entre 0,2% e 9%.

Tabela 17: Valores dos elementos de circuito para os catalisadores PtSnNiGa/C em eletrólito suporte.

Elemento de circuito	Catalisador			
	Pt ₄₅ Sn ₂₂ Ni ₂₁ Ga ₁₂ /C	Pt ₅₂ Sn ₂₁ Ni ₁₈ Ga ₉ /C	Pt ₅₀ Sn ₂₄ Ni ₂₃ Ga ₁₂ /C	Pt ₄₃ Sn ₂₃ Ni ₁₁ Ga ₂₂ /C
R1 / Ω	6,4	16,08	10,54	41,59
R2 / Ω	471,0	2338	2170	2779
CPE1 / mF	33,0	16,8	7,15	10,7
n	0,97	0,96	0,95	0,95
W / Ω	5,08	2,56	2,58	2,18

*Os valores de χ^2 das simulações estão entre 10^{-4} e 10^{-5} e os erros obtidos para os elementos de circuitos estão compreendidos no intervalo entre 0,3% e 13%.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram testados três carbonos (Vulcan XC72, Printex-L6 e Plasma) como suporte para catalisadores quaternários PtSnNiGa/C com composição nominal $Pt_{50}Sn_{20}Ni_{25}Ga_5/C$. As análises Raman mostrou que os carbonos são altamente grafitizados, indicando boa condutividade do material. Os resultados de EDX, MET e DRX, indicaram que as composições experimentais dos catalisadores são próximas da composição nominal e o tamanho de partícula é compatível com os tamanhos já reportados na literatura para catalisadores baseados em Pt (2 nm a 7 nm) e estão próximos do valor considerado ideal para este tipo de material (5 nm). De acordo com os resultados de cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância, o catalisador suportado em carbono Vulcan XC72 apresenta maior corrente normalizada por massa de Pt, menor susceptibilidade ao envenenamento por CO e menor resistência de transferência de carga. Indicando que o carbono Vulcan XC72 é o melhor suporte dentre os três tipos de carbonos testados.

Além dos estudos com os suportes de carbono, foi avaliada a atividade catalítica de catalisadores PtSn/C suportados em carbono Vulcan XC72, modificados com Ni e Ga frente a oxidação de etanol. Os resultados de DRX indicam a houve a incorporação de átomos de Sn na estrutura CFC da Pt, levando a um aumento no parâmetro de rede em relação à Pt pura, e que os tamanhos de cristalitos variam entre 4,6 nm a 6,7 nm. Os dados de TEM mostram que o tamanho médio de partículas dos catalisadores estão entre (3,5 nm e 5,7 nm), o que também é compatível com os valores reportados na literatura. As medidas eletroquímicas mostraram que os catalisadores quaternários sintetizados neste trabalho apresentam maior corrente normalizada por massa de Pt em relação à Pt pura e a catalisadores binários com elevada quantidade de Pt, de modo que a síntese de catalisadores quaternários com outros metais como Ni e Ga é uma alternativa viável para a redução do teor de Pt em catalisadores para a oxidação de etanol em células à combustível.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas para trabalhos futuros, planeja-se a utilização de técnicas como BET para obter a área superficial dos carbonos.

A utilização das técnicas de absorção de raios-X, XANES/XAFS, para obter os estados de oxidação dos metais nos catalisadores e a forma como os metais estão ligados.

A síntese de catalisadores baseados em Pt suportados em carbono nanoestruturado.

7 REFERÊNCIAS

1. WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy*, **88**, 981–1007 (2011).
2. NIYA, S. M. R.; HOORFAR, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review. *J. Power Sources*, **240**, 281–293 (2013).
3. BROUZGOU, A.; SONG, S. Q.; Tsiakaras, P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Appl. Catal. B Environ.*, **127**, 371–388 (2012).
4. DEBE, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, **486**, 43–51 (2012).
5. SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **32**, 810–853 (2014).
6. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY. National Energy Technology Laboratory. Fuel cell Handbook. 7. Ed. Morgantown, West Virginia. EG&G Technical Services Inc, 2004. 427p.
7. ZHANG, F.-Y.; ADVANI, S. G.; PRASSAD, A. K.; BOGGS, M. E.; SULLIVAN, S. P.; BEEBE JR, T. P Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochim. Acta*, **54**, 4025–4030 (2009).
8. BI, W.; FULLER, T. F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *J. Power Sources* **178**, 188–196 (2008).
9. ZHENG, Q.; XUAN, C.; JAO, T.-C., WENG, F.-B.; AY, S; CHIANG, Y.-C. Degradation analyses of Ru₈₅Se₁₅ catalyst layer in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **218**, 79–87 (2012).
10. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Céluas a combustível. *Química Nov. Na Esc.*, **15**, 28–34 (2002).
11. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., Fundamentos de Química Analítica, 8ª Ed., Pioneira Thompson Learning, 2006,

REFERÊNCIAS

999p.

12. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 439–446 (2004).
13. MOREIRA, J. R.; PACCA, S. A.; PARENTE, V. The future of oil and bioethanol in Brazil. *Energy Policy*, **65**, 7–15 (2014).
14. BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A., GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Appl. Energy*, **145**, 80–103 (2015).
15. JIANG, L.; SUN, G. Direct Ethanol Fuel Cells. Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells I. *Elsevier B.V.* 390–401 (2009).
16. WANG, Y.; ZOU, S; CAI, W.-B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. *Catalysts*, **5**, 1507–1534 (2015).
17. VIGIER, F., ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Top. Catal.*, **40**, 111–121 (2006).
18. GUPTA, S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 65–72 (2006).
19. SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. *Electrochim. Acta*, **50**, 2415–2422 (2005).
20. TRIPKOVIC, V. First principles study of (Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se) modified Pt(111), Pt(100) and Pt(211) electrodes as CO oxidation catalysts. *Electrochim. Acta*, **168**, 370–378 (2015).
21. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catal. Today*, **160**, 28–38 (2011).
22. LI, H.; SUN, G.; CAO, L., JIANG, L; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta*, **52**, 6622–6629 (2007).
23. SONG, S. Q.; Zhou, W. J.; 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 995–1001 (2005).

REFERÊNCIAS

24. ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; de ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 3803–3810 (2011).
25. BONESI, A. R.; THOMAS, J.; GENTIL, R.; GODOI, D. R. M.; CASTRO LUNA, A. M.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported PtSn and PtSnNi catalysts for ethanol oxidation. *LNLS Act. Rep. - Brazilian Synchrotron Light Lab.* 5–6 (2009).
26. LIU, Z.; JACKSON, G. S.; EICHHORN, B. W. Tuning the CO-tolerance of Pt-Fe bimetallic nanoparticle electrocatalysts through architectural control. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1900 (2011).
27. KUMAR, V. B.; SANETUNTIKUL, J.; GANESAN, P.; PORAT, Z.; SHANMUGAN, S.; GEDANKEN, A. Sonochemical Formation of Ga-Pt Intermetallic Nanoparticles Embedded in Graphene and its Potential Use as an Electrocatalyst. *Electrochim. Acta*, **190**, 659–667 (2015).
28. BONESI, A.; TRIACA, W. E.; CASTRO LUNA, A. M. Nanocatalysts for Ethanol Oxidation. Synthesis and Characterisation. *Port. Electrochim. Acta*, **27**, 193–201 (2009).
29. TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14884–14897 (2011).
30. SOMORJAI, G. A. Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1013–1023 (1990).
31. CHEN, G.; DELAFUENTE, D. A.; SARANGAPANI, S.; MALLOUK, T. E. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction - Water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells. *Catal. Today*, **67**, 341–355 (2001).
32. RIBEIRO, J.; dos ANJOS, D. M.; LEGER, J.-M.; HAHN, F.; OLIVI, P.; de ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI FILHO, G.; KOKOH, K. B. Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 653–662 (2008).
33. CALIMAN, C.C.; PALMA, L. M.; RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F853–F858 (2013).
34. NAUMOV, A. V.; NAUMOVA, M. A. Modern state of the world lithium market. *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, **51**, 324–330 (2010).
35. HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for Low Temperature Fuel

REFERÊNCIAS

Cells. *Platin. Met. Rev.*, **46**, 146–164 (2002).

36. COLLINS, S. E.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. L. Mechanism of the decomposition of adsorbed methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A Gen.*, **295**, 126–133 (2005).

37. SANTOS, D. M. **Efeito da Adição de Gálio em Catalisadores de Platina Suportados em Carbono na Eletro-oxidação de Álcoois**. Dissertação de Mestrado Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. 89 p.

38. CHUNG-ZONG, W. Electrocatalyst and fuel cell electrode using the same. Estados Unidos; US4822699A, 1989. p. 23.

39. UEDA, A.; YAMADA, Y.; KOBAYASHI, T.; FUJIWARA, N.; UKITA, K. Fuel cell and gold anode catalyst therefor. Japão; EP1414089A1, 2004. p. 18.

40. CHAN-HO, S.; SEON-AH, J.; SUNG-HYENON, P.; WOO, S.; CHANG-HYUCK, C. Electrode catalyst for fuel cell. Estados Unidos: US2014017591; 2014. p. 11.

41. CHUNG-ZONG, W. Electrocatalyst and fuel cell electrode using the same. Estados Unidos. US4822699A, 1989. p. 23.

42. LUCZAK, F. J.; LANDSMAN, D. A. Ternary fuel cell catalyst containing platinum and gallium. Estados Unidos; US4880711A, 1989. p. 5.

43. Paganoto, G. T., Santos, D. M. & Ribeiro, J. Catalisadores de Pt e Ga, podendo conter Sn ou Ni, suportados em carbono vulcan, printex ou plasma para a aplicação em células a combustível de eletrólito polimérico direta de etanol. (2016).

44. VIGNAROUBAN, K.; Lin, J.; ARVAY, A.; KOLLY, S.; KRUUSENBERG, I.; TAMMEVESKY, K.; MUNUKULTA, L.; KANNAN, A. M. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review. *Chinese J. Catal.*, **36**, 458–472 (2015).

45. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Solid State Ionics*, **180**, 746–763 (2009).

46. WANG, X.; LI, W.; CHEN, Z.; WAJE, M.; YAN, Y. *Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell*. *Journal of Power Sources*, **158**, (2006).

47. LI, L.; HU, L.; LI, J.; WEI, Z. Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells. *Nano Res.*, **8**, 418–440 (2015).

REFERÊNCIAS

48. TANG, S.; SUN, G.; QI, J.; SUN, S.; GUO, J.; XIN, Q.; HAARBEG, G. M. Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese J. Catal.*, **31**, 12–17 (2010).
49. SPEDER, J.; ZANA, A.; SPANOS, I.; KIRKENSGAARD, J. J. K.; MORTENSEN, K.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts - The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate. *J. Power Sources*, **261**, 14–22 (2014).
50. Wang, J.; YIN, G.; ZHANG, S.; WANG, Z.; GAO, Y. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *J. Power Sources*, **171**, 331–339 (2007).
51. EVANGELISTA, T. C. S.; PAGANOTO, G. T.; Guimarães, M. C. C.; RIBEIRO, J. Raman Spectroscopy and Electrochemical Investigations of Pt Electrocatalyst Supported on Carbon Prepared through Plasma Pyrolysis of Natural Gas. *J. Spectrosc.* 1–7 (2015).
52. MORAES, A.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SIMÕES, F. C.; ANTONIN, V. S.; LANZA, M. R. V.; HAMMER, P.; SANTOS, M. C. Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration. *Electrocatalysis* (2015).
53. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; de SOUZA, R. F. B.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; CALEGARO, M.L.; GAUBEUR, I.; PAIXÃO, T. R. L. C.; HAMMER, P.; LANZA, M. R. V.; SANTOS, M. C. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports. *Carbon N. Y.*, **49**, 2842–2851 (2011).
54. WU, H.; WEXLER, D.; LIU, H. Pt–Ni/C catalysts using different carbon supports for the cathode of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Mater. Chem. Phys.* **136**, 845–849 (2012).
55. Australian Microscopy & Microanalysis Research. Background information - What is energy dispersive X-ray spectroscopy? Disponível em : <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/>. Acessado em 02 de Maio de 2016.
56. CULLITY, B. D., Elements of X-ray diffraction. 2ª Ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc., EUA, 1978. 555p.

REFERÊNCIAS

57. WARREN, B. E., X-Ray Diffraction. Dover Publications Inc., EUA, 1990, 377p.
58. CALLISTER, William D. RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. (LTC, 2012).
59. GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Publishing Corp,EUA, 1984, 673p.
60. GALLETI, S. R. Introdução à microscopia eletrônica. *Biológico*, **65**, 33–35 (2003).
61. RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas**. Monografia de Bacharelado. Instituto de biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
62. YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. *Física IV: Ótica e Física Moderna*. 12^a ed., São Paulo, Addison Wesley, 2008, 448p.
63. BARD, A.J., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York, J. Wiley & Sons, 2001, 850p.
64. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica, Princípios e Aplicações*. 1^a ed., São Paulo, Edusp, 1998, 224p.
65. CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, **1**, 5–39 (2001).
66. BRETT, C.; BRETT, A. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford University Press,UK, 1993. 427p.
67. DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T.; Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. *Quim. Nova*, **27**, 970–979 (2004).
68. PARK, S.-M.; YOO, J.-S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. *Anal. Chem.*, **75**, 455 A-461 A (2003).
69. MACDONALD, J. R., BARSOUKOV, E. (Ed), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, New York, J. Wiley & Sons, 2005
70. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, 2011, 560p.
71. SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*.

REFERÊNCIAS

Unesp, São Paulo, 2008, 223p.

72. de FARIA, D. L. A. Entenda o que é espectroscopia Raman. *Quim. Viva - CRQ-IV*, 1999, Disponível em http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf, Acessado em 24 de Outubro de 2016.

73. de FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Demonstração Sobre a Dispersão Inelástica de Luz. *Quim. Nova*, **20**, 319–323 (1997).

74. WEISSMANN, M., BARANTON, S., CLACENS, J. M.; COUTANCEAU, C. Modification of hydrophobic/hydrophilic properties of Vulcan XC72 carbon powder by grafting of trifluoromethylphenyl and phenylsulfonic acid groups. *Carbon N. Y.*, **48**, 2755–2764 (2010).

75. Senthil Kumar, S. M., Soler Herrero, J., Irusta, S. & Scott, K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **647**, 211–221 (2010).

76. HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow: An in situ ATR-FTIR flow cell study. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9850–9864 (2010).

77. LI, H.-J.; CHEN, H.-L., PENG, S.-F.; HO, J.-J. Dehydrogenation of ethanol on an O₂-4Rh/CeO_{2-x}(111) surface: A computational study. *Chem. Phys.*, **359**, 141–150 (2009).

78. ESCRIBANO, R.; SLOAN, J. J.; SIDDIQUE, N.; SZE, N.; DUDEV, T. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. *Vib. Spectrosc.*, **26**, 179–186 (2001).

79. TUINSTRA, F.; KOENIG, L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126–1130 (1970).

80. FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095–14107 (2000).

81. LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Caracterização De Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman. *Rev. Bras. Apl. Vácuo*, **24**, 98–103 (2008).

REFERÊNCIAS

82. Powder Diffraction File:01-087-0646 Joint Committee on Powder Diffraction Standards Inter. Center for Diffraction Data, v. PDF-2, 2011.
83. 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. *J. Catal.*, **99**, 159–170 (1986).
84. BIGGS, T.; TAYLOR, S. S.; VAN DER LINGEN, E. The hardening of platinum alloys for potential jewellery application. *Platin. Met. Rev.*, **49**, 2–15 (2005).
85. COLMATI JUNIOR, F. **Estudo de catalisadores de Pt-Sn para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com etanol direto**. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo *campus* São Carlos, 2007.
86. SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. *Electrochem. commun.*, **7**, 365–369 (2005).
87. CUNHA, E. M., RIBEIRO, J., KOKOH, K. B.; de ANDRADE, A. R. Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 11034–11042 (2011).
88. IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim. Acta*, **39**, 531–537 (1994).
89. WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields. *J. Phys. Chem B* 19413–19424 (2004).
90. ALCALÁ, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt (111). *J. Catal.*, **218**, 178–190 (2003).
91. PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; ANTOLINI, E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. *J. Electroanal. Chem.*, **654**, 108–115 (2011).
92. TANG, Y.; ZHANG, L.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; GAO, Y.; LIU, C.; XING,

REFERÊNCIAS

W.; LU, T. Preparation of a carbon supported Pt catalyst using an improved organic sol method and its electrocatalytic activity for methanol oxidation. *J. Power Sources*, **162**, 124–131 (2006).

93. ZENG, J.; LEE, J. Y.; ZHOU, W. Activities of Pt/C catalysts prepared by low temperature chemical reduction methods. *Appl. Catal. A Gen.*, **308**, 99–104 (2006).

94. ARENZ, M; MAYRHOFER, K. J. J.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; TOMOYUKI, T.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6819-6829 (2005).

95. LI, X., QIU, X., YUAN, H., CHEN, L.; ZHU, W. Size-effect on the activity of anodic catalysts in alcohol and CO electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **184**, 353–360 (2008).

96. MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. *J. Electroanal. Chem.*, **448**, 163–171 (1998).

97. WANG, G. J.; GAO, Y. Z.; WANG, Z. B.; DU, C. Y.; WANG, J. J.; YIN, G. P. Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell. *J. Power Sources*, **195**, 185–189 (2010).

98. PARREIRA, L. S.; Da SILVA, J. C. M.; D'VILLA SILVA, M.; SIMÕES, F. C.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I.; CORDEIRO, M. A. L.; LEITE, E. R.; Dos SANTOS, M. C. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. *Electrochim. Acta*, **96**, 243–252 (2013).

99. STEVENS, D. A.; DAHN, J. R. Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A770–A775 (2003).

100. YADAV, A. P. Estimation of Active Surface Area of Platinum by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Chem. Stud.*, **1**, 1–4 (2013).

101. BONESI, A. R., MORENO, M. S., TRIACA, W. E.; LUNA, A. M. C. Modified catalytic materials for ethanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 5999–6004 (2010).

102. ERINI, N.; RUDI, S.; BEERMANN, V.; KRAUSE, P.; YANG, R.; HUANG, Y.; STRASSER, P. Exceptional Activity of a Pt-Rh-Ni Ternary Nanostructured Catalyst

REFERÊNCIAS

for the Electrochemical Oxidation of Ethanol. *ChemElectroChem* n/a-n/a (2015).

103. CLIMENT, V.; GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M. Thermodynamic analysis of the temperature dependence of OH adsorption on Pt(111) and Pt(100) electrodes in acidic media in the absence of specific anion adsorption. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11344–11351 (2006).

104. LENG, Y.; WANG, X.; HSING, I. Assessment of CO-tolerance for different Pt-alloy anode catalysts in a polymer electrolyte fuel cell using ac impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, **528**, 145–152 (2002).

105. 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. *Electrochim. Acta*, **52**, 6997–7006 (2007).

106. NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15098–15105 (2013).

107. DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; Lima, F. H. B. VARELA, H. Oxidation of Small Organic Molecules. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17699–17709 (2014).

108. LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. *J. Power Sources*, **196**, 84–89 (2011).

109. CERICOLA, D.; SPAHR, M. E. Impedance Spectroscopic Studies of the Porous Structure of Electrodes containing Graphite Materials with Different Particle Size and Shape. *Electrochim. Acta*, **191**, 558–566 (2016).

110. KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, **45**, 2483–2498 (2000).

111. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, **170**, 1–12 (2007).

112. ARUN, A.; GOWDHAMAMOORTHY, M.; PONMANI, K.; KIRUTHIKA, S.; MUTHUKUMARAN, B. Electrochemical characterization of Pt–Ru–Ni/C anode electrocatalyst for methanol electrooxidation in membraneless fuel cells. *RSC Adv.* **5**, 49643–49650 (2015).

113. PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J. M.; de ANDRADE, A. R.;

REFERÊNCIAS

TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; LAMY, C.; KOKOH, K. B. Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol. *J. Electroanal. Chem.*, **628**, 81–89 (2009).

114. HURLEN, T. Anodic dissolution of liquid gallium in acid chloride solutions. *Electrochim. Acta*, **9**, 1449–1452 (1964).

115. CORREA, P. S.; DA SILVA, E. L.; DA SILVA, R. F.; RADTKE, C.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; MALFATTI, C. F. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn-Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 9314–9323 (2012).

APÊNDICE A

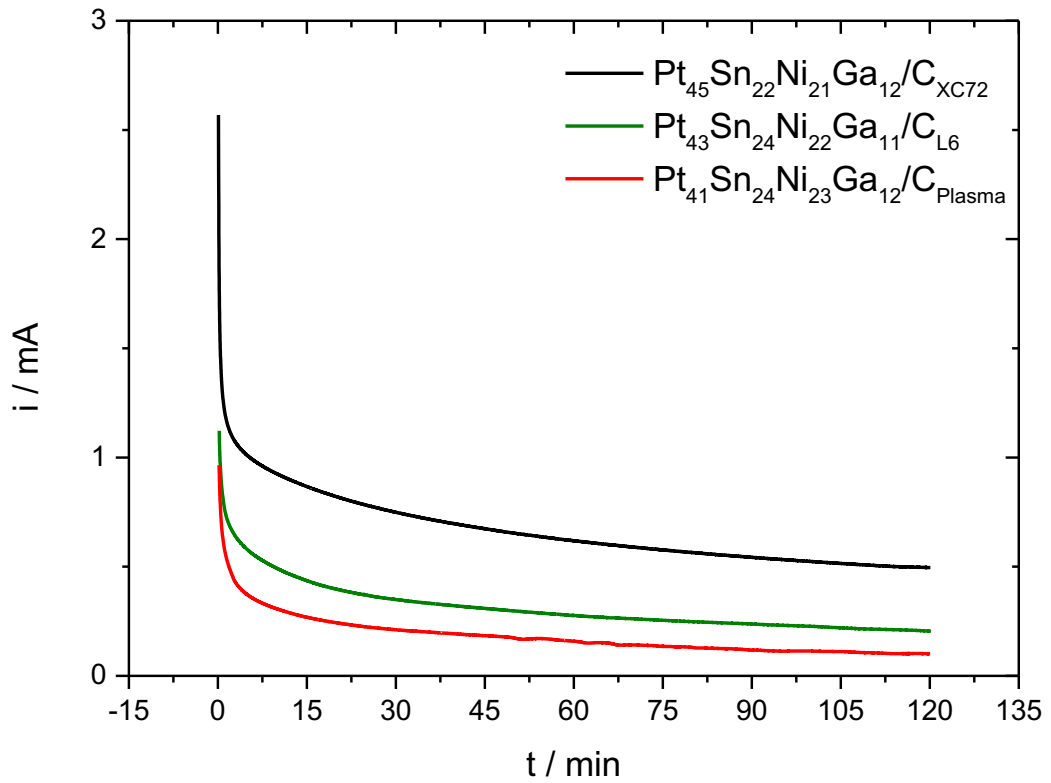


Figura A1: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}] (corrente sem normalização).

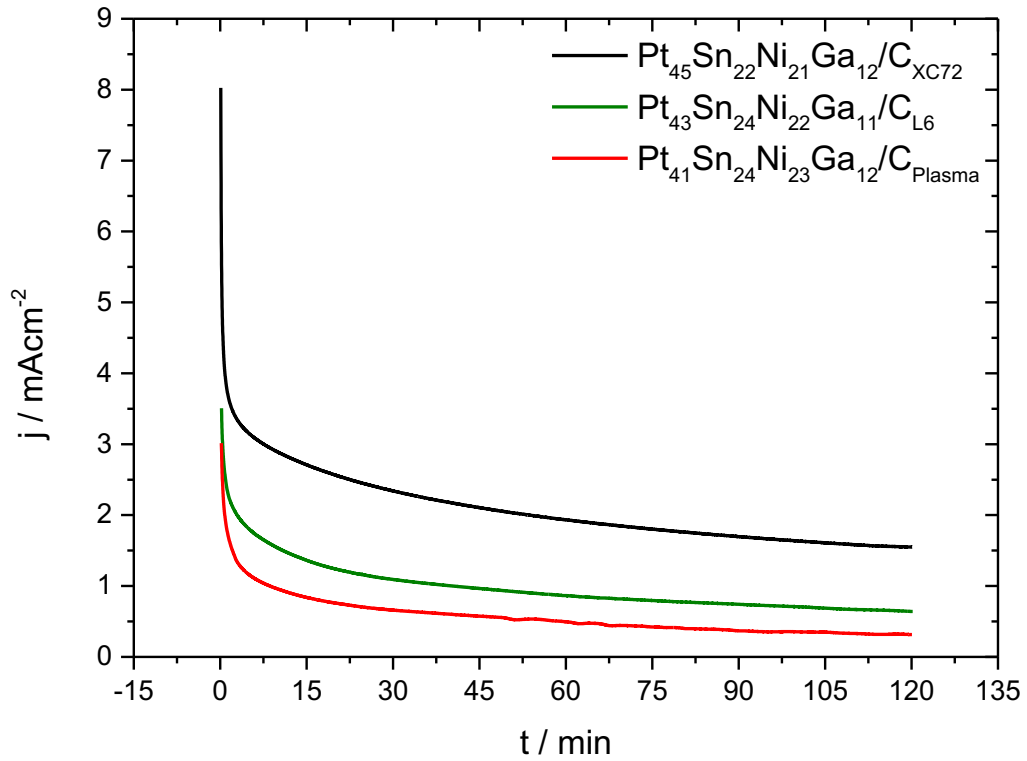


Figura A2: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}] (corrente normalizada pela área do eletrodo).

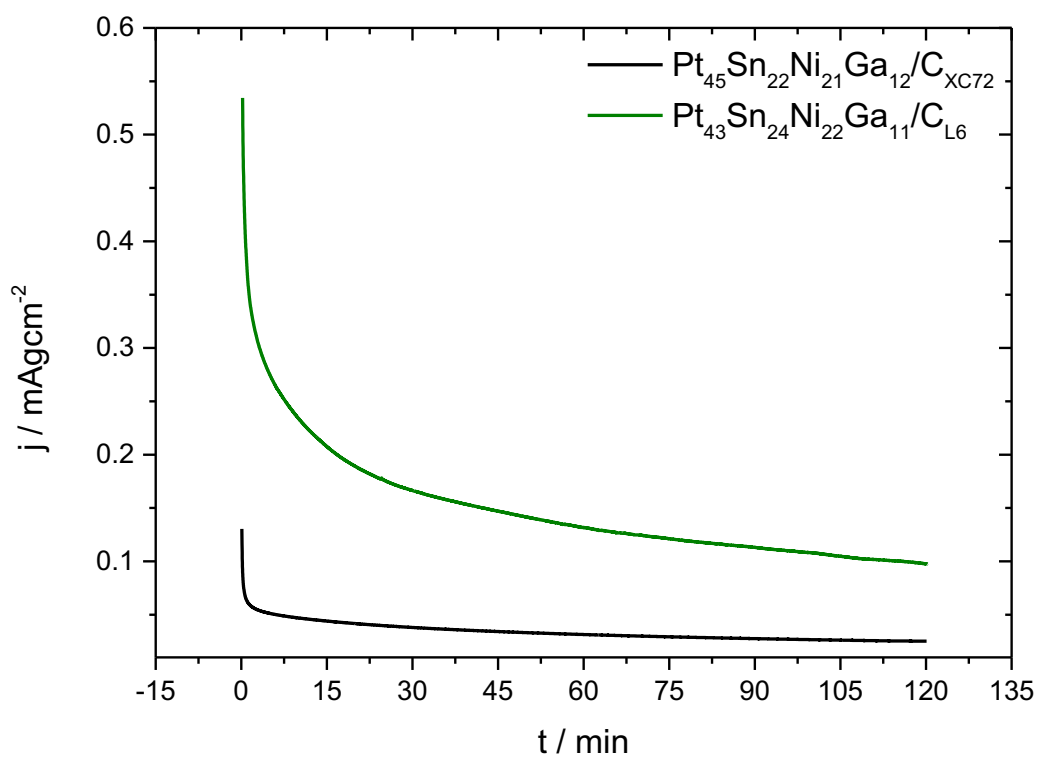


Figura A3: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}] (corrente normalizada por AEA).

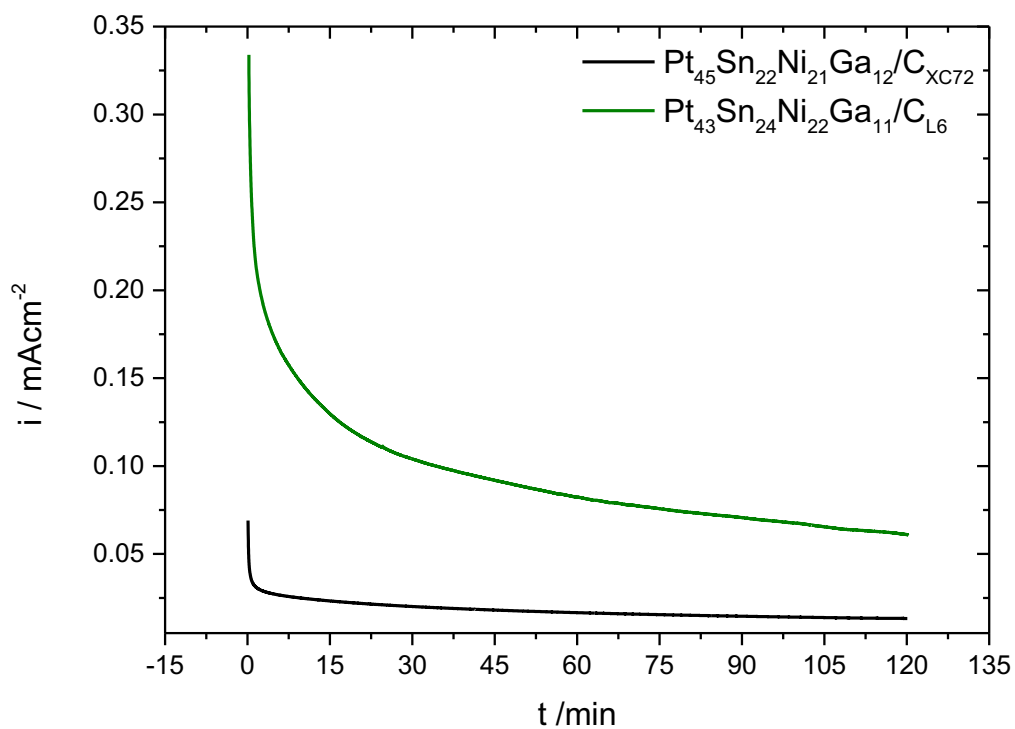


Figura A4: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}] (corrente normalizada por massa de Pt dividida por AEA).

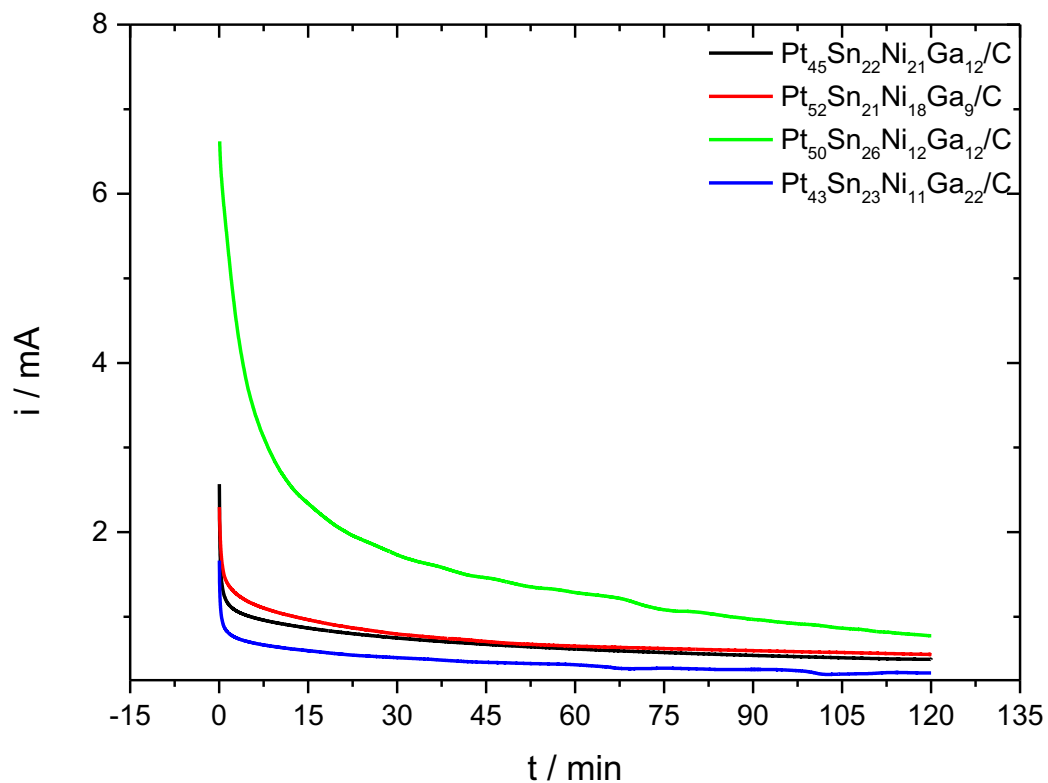


Figura A5: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}] (sem normalização).

Figura A6: Cronoamperometria 0,2 V vs [Ag/AgCl,KCl_{sat}] (corrente normalizada por área do eletrodo).

ANEXO A

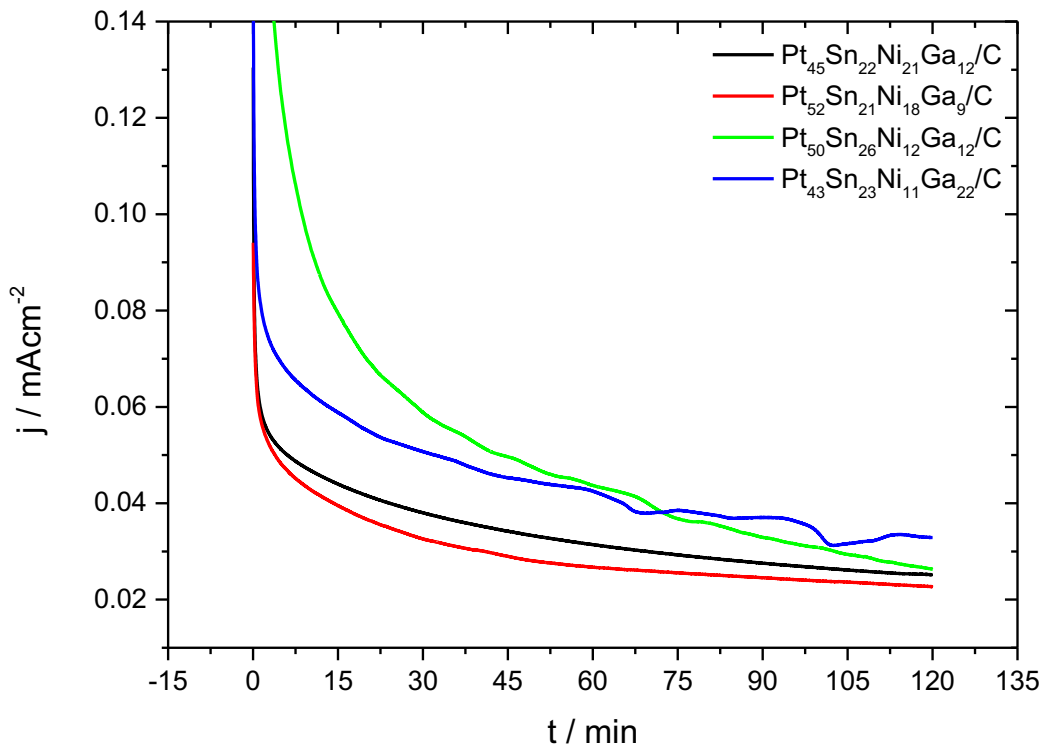


Figura A7: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}] (corrente normalizada por EASA).

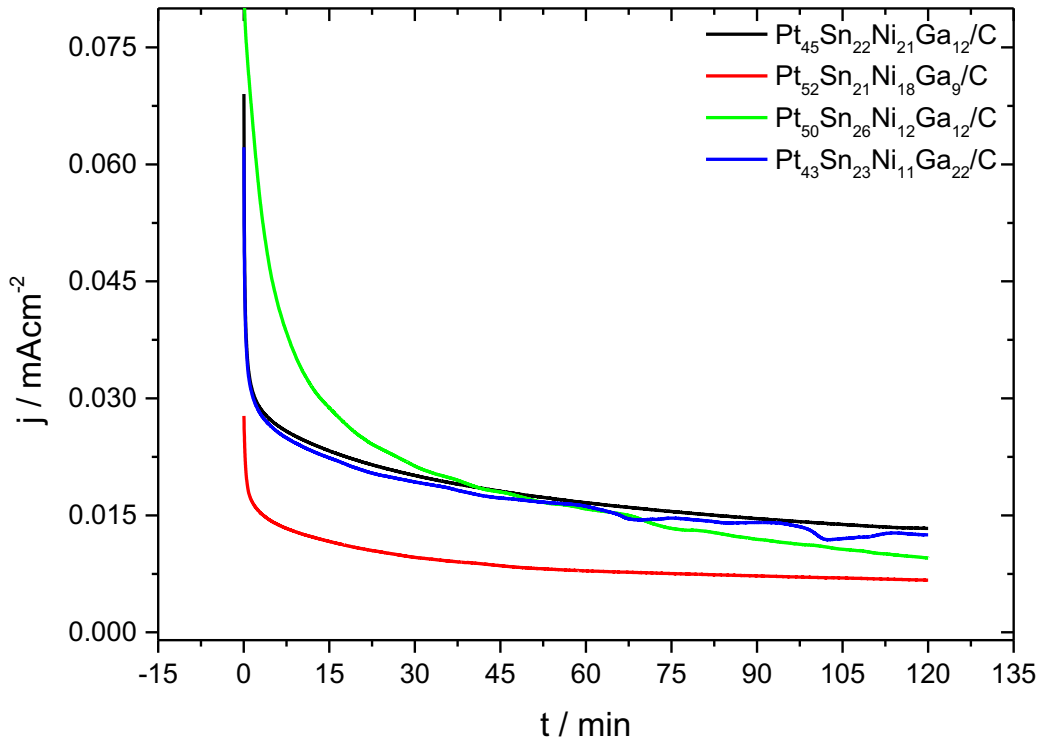


Figura A8: Cronoamperometria a 0,2 V vs [Ag/AgCl, KCl_{sat}] (corrente normalizada por massa de Pt dividida por EASA)