

UNIVERSIDADE TIRADENTES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**EFEITO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CASCA-
NÚCLEO E LIGAS BIMETÁLICAS DE Pt_xPb_y/C PARA A
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E GLICEROL**

Autora: Lays Soares dos Reis Silva

Orientadores: Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

Prof^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2013

EFEITO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CASCA-NÚCLEO E LIGAS
BIMETÁLICAS DE Pt_xPb_y/C PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
ETANOL E GLICEROL

Lays Soares dos Reis Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

Prof^ª. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

Prof^ª. Elisete Aparecida Batista, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

26 de abril de 2003

FICHA CATALOGRÁFICA

CLays, Soares dos Reis Silva.

Efeito da síntese de nanocatalisadores casca-núcleo e ligas bimetálicas de Pt_xPb_y/C para a oxidação eletroquímica de etanol e glicerol / Lays Soares dos Reis Silva; orientadores Giancarlo Richard Salazar Banda, Katlin Ivon Barrios Eguiluz. – Aracaju, 2013.

104 p.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2013.

1. Célula a combustível. 2. Casca-núcleo. 3. Oxidação de etanol4. Chumbo. 5. Método de redução sucessiva6. Eletroquímica 7. Engenharia de processos. I. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). II. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV.Efeito da síntese de nanocatalisadores casca-núcleo e ligas bimetálicas de Pt_xPb_y/C para a oxidação eletroquímica de etanol e glicerol.

CDU: 000.000

000.0

*Meus Pais Renato e Solange,
e aos meus irmãos Junior e Rafael,
pelo carinho, amor e confiança em mim depositados!*

*“Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda vida.
Esses são os imprescindíveis”.*

Bertolt Brecht

AGRADECIMENTOS

O período de mestrado foi para mim um grande tempo de aprendizado. Houve momentos adversos, incontáveis desafios, discussões científicas, dúvidas entusiásticas...

A realização deste trabalho só foi possível graças:

Primeiramente, a Deus pela oportunidade e pelo privilégio em compartilhar tamanha experiência e, me ajudar a perceber e atentar para relevância de temas que não faziam parte, em profundidade, da minha vida.

Aos meus orientadores Giancarlo Richard Salazar Banda e Katlin Ivon Barrios Eguiluz, pelo incentivo, simpatia e presteza no auxílio às atividades e discussões sobre o andamento e normatização deste trabalho de dissertação, por fazerem parte de uma das etapas importantes da minha formação, e principalmente por cultivarem meu censo crítico.

A todos os professores do PEP pelo carinho e dedicação demonstrados ao longo do programa, entusiasmos na tarefa de multiplicar seus conhecimentos, nos ensinando a importância do trabalho em grupo e pela oportunidade de discussões científicas edificantes durante os estudos, participação em publicações e eventos.

Aos demais idealizadores, coordenadores e funcionários da UNIVERSIDADE TIRANDENTES.

À minha família em especial, pela fé e confiança demonstrada, pelo incentivo e colaboração, principalmente nos momentos de dificuldades, em todas as etapas do trabalho e por acreditar em meu potencial estando presente em todos os momentos, com palavras de grande sabedoria que me motivou e me fez acreditar neste desafio.

Aos mais que amigos Fabiane Serpa, Verusca Henrique, Glaucia Regina, Jaci, Fernando, Ana Claudia, Denisson, Lucas Tenório, Douglas, Marcos, Maíra Tainara, Bruno, pela amizade, compressão e alegria na troca de informações, e por todas as noites e madrugadas que passamos juntos estudando na casa da “Fabi” desde o início do mestrado.

Aos amigos do laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN): João, Tarcísio, Gláucia, Laís, Alexandro, Eduardo, Josi, Thompson, Géssica, Marconi, Ítalo, Eliane, Gabriel e Isabelle, pela oportunidade de convivência que tivemos, fortalecendo os laços de amizade, a compreensão e o respeito mútuo, nesta jornada que compartilhamos juntos.

Agradeço a prof.^a Eliane Bezerra Cavalcante por ter sido sempre acessível, disponibilizando seu laboratório e equipamentos sempre que necessário.

Ao prof. Ronaldo da Silva pela disponibilidade do equipamento de DRX.

Ao prof. Luiz Pereira por disponibilizar seu tempo para análises de MET.

Aos membros da banca, por dedicarem parte do seu tempo a este trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

E a todas as pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para a conquista deste objetivo, minha eterna gratidão.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

EFEITO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CASCA-NÚCLEO E LIGAS BIMETÁLICAS DE Pt_xPb_y/C PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E GLICEROL

Lays Soares dos Reis Silva

RESUMO

Este trabalho descreve uma nova proposta para a obtenção de nanopartículas casca-núcleo de Pt e Pb nas razões molares 3:1, 2:1, 2:2 e 1:2 com 20 % em massa em relação ao carbono Vulcan XC72, empregado para suporte do catalisador. As razões especificadas foram utilizadas na preparação de nanopartículas com estruturas casca-núcleo ($Pt_x@Pb_y/C$) e ligas (Pt_xPb_y/C) durante todo estudo eletroquímico da eletro-oxidação de etanol e glicerol. Foram utilizadas três diferentes metodologias de síntese: (i) método de redução via borohidreto ($NaBH_4$), (ii) método de redução química por ácido fórmico ($HCOOH$) e (iii) método de redução sucessiva (MRS), com o intuito de correlacionar as melhores condições de síntese a respostas eletroquímicas satisfatórias. Os eletrocatalisadores foram caracterizados fisicamente por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET). As análises realizadas por MET mostraram que o uso de diferentes razões atômicas dos diferentes metais, preparados por MRS, tem influência no tamanho das nanopartículas depositadas sobre carbono. As amostras caracterizadas por DRX, tiveram seus parâmetros estruturais determinados mostrando distorções nos parâmetros de rede da Pt, devido à presença de Pb no núcleo do catalisador. A caracterização eletroquímica em meio ácido por voltametria cíclica, permitiu determinar a área eletroquimicamente ativa, assim como avaliar a composição superficial das estruturas casca-núcleo. Os catalisadores do tipo *casca-núcleo* mostraram uma alta atividade para as reações de oxidação de etanol e glicerol, provavelmente associado a mudanças nas propriedades eletrônicas e geométricas da Pt, causadas pela presença dos átomos de Pb, que conduzem a uma menor força de adsorção Pt-O e enfraquecem a adsorção de CO. Usando este tipo de nanoestrutura foi possível desenvolver eletrocatalisadores com baixa carga de platina, mas com atividade superior ao observado usando nanopartículas de Pt/C, através de modificações na estrutura e na composição das nanopartículas.

Palavras-Chave: Células a combustível, eletrocatalisadores, método de redução sucessiva, estruturas *casca-núcleo*.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

EFFECT OF SYNTHESIS OF CORE-SHELL NANOCATALYSTS AND ALLOYS
BIMETALLIC OF Pt_xPb_y/C FOR ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ETHANOL
AND GLYCEROL

Lays Soares dos Reis Silva

ABSTRACT

This work describes a proposal of synthesis of nanoparticles core-shell of Pt and Pb in molar ratios 3:1, 2:1, 2:2 and 1:2 with 20% mass related to carbon Vulcan XC72, applied as catalyst support. The determined ratios were used in the preparation of nanoparticles with core-shell structure ($Pt_x@Pb_y/C$) and alloys (Pt_xPb_y/C) during all the electrochemical study of the electro-oxidation of ethanol and glycerol. Three synthesis methodology were used: (i) reduction by borohidrate method ($NaBH_4$), chemical reduction by formic acid ($HCOOH$) and (iii) successive reduction method (SRM), seeking to correlate best synthesis conditions to satisfactory electrochemical responses. The electrocatalysts were characterized by x-ray diffraction (XRD), transmission electronic microscopy (TEM) and high-resolution transmission electronic microscopy (HRTEM). Analysis by TEM showed that the use of different atomic ratios in different metals, prepared by SRM, and had influence in the size of the particles deposited over carbon. The samples characterized by XRD, had their structural parameters determined showing distortions in the network parameters of Pt, due to the presence of Pb in the catalyst core. The electrochemical characterization in acid medium by cyclic voltammetry, allowed determining the electrochemical active area, as to evaluate the superficial composition of the core-shell structure. The core-shell catalyst shows a high activity for oxidation of ethanol and glycerol reactions, probably associated to the changes in electronic and geometric properties of Pt, caused by the presence of Pb atoms, which leads to lower adsorption forces Pt-O and weakening the CO adsorption. Using this type of nanostructure was possible to develop electrocatalyst with low amounts of platinum but with activity superior to the observed in Pt/C, through modifications in the structure and composition of nanoparticles.

Keywords: fuel cells, electrocatalyst, successive reduction method , core-shell structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Esquema ilustrativo de um sistema de célula a combustível tipo DAFC.....	30
Figura 2 – Esquema do processo de redução de metais sob a ação de um agente redutor.....	44
Figura 3 –(a) Mecanismo de formação casca-núcleo. (b) Representação gráfica da estrutura casca-núcleo (Adaptado do: Optics Laboratory Lo, 2013).....	46
Figura 4. Fluxograma dos métodos utilizados na preparação do eletrocatalisador $Pb_3@Pt/C$ para aplicação na oxidação de etanol.....	55
Figura 5. Fluxograma dos resultados dos eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt@Pb_2/C$ preparados pelo método de redução sucessiva para aplicação na oxidação de etanol e glicerol.....	56
Figura 6 – Fluxograma do método de preparação do eletrocatalisador $Pb_3@Pt/C$ via redução por borohidreto ($NaBH_4$).	58
Figura 7 – Fluxograma do método de preparação do eletrocatalisador $Pb_3@Pt/C$ via redução química por ácido fórmico ($HCOOH$).	60
Figura 8 – Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores liga Pt_xPb_y/C , casca-núcleo $Pt_x@Pb_y/C$ e Pt/C por (MRS).	62
Figura 9 –(a) Imagem fotográfica da célula eletroquímica com três eletrodos. (b) Esquema ilustrativo dos eletrodos utilizados durante todo estudo: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo.	64
Figura 10 – Esquema ilustrativo do processo de preparação do eletrodo de trabalho.	66
Figura 11 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ a 20 mV s^{-1} e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ para os eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar (—) e $Pt_3@Pb/C$ (—) preparado via redução por borohidreto. (b) Voltamogramas obtidos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.....	71
Figura 12 –Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{TRI}$ (—) e $Pt_3@Pb/C$ (···) preparados pelo método de redução química por $HCOOH$, obtidos a uma velocidade de 20 mV s^{-1} em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	73
Figura 13 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ a 20 mV s^{-1} e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{TRI}$ (—) e $Pt_3@Pb/C$ (···) preparados via redução por ácido fórmico ($HCOOH$) e Pt/C Alfa Aesar (—). (b) Voltamogramas obtidos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.....	75

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{TRI}$ (---) e $Pt_3@Pb/C$ (—) preparados por MRS obtidos a uma velocidade de 20 mV s^{-1} em solução de $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	77
Figura 15 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$ (—) e $Pt_3@Pb/C_{TRI}$ (---) preparados pelo MRS e Pt/C Alfa Aesar (—). (b) Voltamogramas obtidos na presença de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.....	79
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ a 20 mV.s^{-1} para os eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar (—) e $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados sob diferentes tempos: 2 h (---); 3 h (—); 24 h (—); e 32 h de agitação (—)..	82
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol a 20 mV s^{-1} , para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados sob diferentes tempos de agitação: (a) 3 h (—); (b) 24 h (—); e (c) 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—). (d) Comparação dos valores de E_i para todos eletrocatalisadores. As setas indicam a direção de varredura de potencial.	84
Figura 18 – Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,5\text{ V}$	88
Figura 19 – Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,6\text{ V}$	89
Figura 20 – Curvas de polarização em estado quase-estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 200 s a cada 20 mV , para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Em temperatura de 25°C . Inserção: Diagramas de Tafel correspondentes a cada uma das curvas de polarização.	91
Figura 21 – Difractogramas de raios X para os catalisadores casca-núcleo: $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$ e Pt/C , preparados por MRS.....	95
Figura 22 – Difractogramas de raios X para os catalisadores liga: Pt_3Pb/C , Pt_2Pb/C , Pt_2Pb_2/C , $PtPb_2/C$ e Pt/C , preparados por MRS.	96
Figura 23 – Micrografias obtidas por MET: imagens (a), (b) e (c); e histogramas da distribuição de tamanhos de partícula no intervalo de $0\text{-}10\text{ nm}$, dos eletrocatalisadores casca-núcleo preparados por MRS: $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$ e $Pt_2@Pb/C$: figuras (d), (e) e (f). Todas as barras de escala são iguais a 20 nm	98

Figura 24 –(a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores $Pt_3@Pb$, $Pt_2@Pb_2$, $Pt_2@Pb$ e $Pt@Pb_2$ e Pt/C_{MRS} em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, a temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$ e $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$ com a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio assinalada. (b) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.	101
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores casca-núcleo: (a) $Pt_3@Pb$, (b) $Pt_2@Pb$, (c) $Pt_2@Pb_2$, (d) $Pt@Pb_2$ e sobre a Pt/C (e) preparado pelo MRS e Pt/C (f) Alfa Aesar em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	104
Figura 26 –Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$, Pt/C_{MRS} e Pt/C Alfa Aesar em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,5\text{ V}$	108
Figura 27 – Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$, Pt/C_{MRS} e Pt/C Alfa Aesar em solução aquosa de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,6\text{ V}$	108
Figura 28 – Curvas de polarização em estado quase-estacionário obtidos a partir de curvas de polarização dos eletrocatalisadores casca-núcleo: $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$, de Pt/C e de Pt/C Alfa Aesar, com valores de corrente potencioestática medida após 200 s a cada 20 mV , em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e de etanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Inserção: Diagramas de Tafel correspondentes a cada uma das curvas de polarização.	111
Figura 29 –Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores preparados por redução sucessiva: (a) $Pt_3@Pb$, (b) $Pt_2@Pb$, (c) $Pt_2@Pb_2$, (d) $Pt@Pb_2$ e (e) Pt/C e (f) Pt/C Alfa Aesar em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	113
Figura 30 –Voltamogramas cíclicos para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores liga baseados em Pt e Pb por redução sucessiva: (a) Pt_3Pb , (b) Pt_2Pb , (c) Pt_2Pb_2 , (d) $PtPb_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Temperatura de $25\text{ }^{\circ}C$ e $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	117
Figura 31 –Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores de liga baseados em Pt e Pb : (a) Pt_3Pb , (b) Pt_2Pb , (c) Pt_2Pb_2 , (d) $PtPb_2$ em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$	120
Figura 32 – Estabilidade eletroquímica por VC para os catalisadores $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$ e $Pt@Pb_2/C$, com tempo total de ciclagem de 15 horas , em solução de $0,5\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 100\text{ mV s}^{-1}$	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados, fórmula química e marca dos mesmos.	54
Tabela 2 – Relação dos potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol, pseudodensidades de corrente de pico para cada material estudado e valores da razão j_f/j_b	87
Tabela 3. Valores do tamanho do cristalito e parâmetros de rede para os catalisadores Pt/C _{MRS} , casca-núcleo e liga da série Pt _x Pb _y /C.....	977
Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos da oxidação de etanol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores casca-núcleo.	1055
Tabela 5 –Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante	11010
Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de diagramas de Tafel: potenciais de início de reação de etanol, pseudodensidades de corrente e coeficientes de Tafel.	11111
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos da oxidação de glicerol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores casca-núcleo.	1144
Tabela 8 –Comparação dos parâmetros eletroquímicos da oxidação de etanol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores ligas e casca-núcleo.	1188
Tabela 9 –Comparação dos parâmetros eletroquímicos da oxidação de glicerol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores ligas e casca-núcleo.	12121

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Gton – Giga Tonelada

Gtoe – Giga Tonelada equivalente

% – Porcentagem

Ppm – Partes por milhão

E° – Potencial

CC – Célula a combustível

AFC – Célula a Combustível Alcalina

PEMFC – Célula a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons

PAFC – Célula a combustível de Ácido fosfórico

MCFC – Células a Combustível de carbonatos fundidos

SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido

DAFC – Células a Combustível de Álcool Direto

DEFC – Célula a Combustível a Etanol Direto

DGFC – Célula a combustível a Glicerol Direto

PTFE – Politetrafluoretileno

ROE – Reação de oxidação de etanol

ROG – Reação de oxidação de glicerol

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

V – Volts

Pt_{PC} – platina policristalina

AEA – Área Eletroquimicamente Ativa

η – Sobrepotencial

CO_{ads} – Monóxido de Carbono Adsorvido

Upd – Área de adsorção de hidrogênio

N&N – Nanociência e Nanotecnologia

<N> – número de átomos

Nps – nanopartículas

ϵ_d – Centro de Energia da banda d

VC – Voltametria Cíclica

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

DTP – Distribuição do Tamanho das Partículas

DRX – Difração de Raios X

EHMS – Eletrodode Hidrogênica Mesma Solução

SHE – Eletrodo padrão de hidrogênio

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	17
1.INTRODUÇÃO	17
1.1Considerações gerais	17
CAPÍTULO II	22
2.OBJETIVOS	22
2.1Objetivo geral	22
2.2Objetivos específicos	22
CAPÍTULO III	24
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1Célula a combustível	24
3.1.1Célula a combustível a etanol direto (CCED)	31
3.1.2Célula a combustível a glicerol direto (CCGD)	34
3.2 Eletrocatalisadores	37
3.2.1Eletrocatalisadores nanoestruturados	42
3.2.2Nanopartículas: redução de íons metálicos	43
3.2.2.1 <i>Nanopartículas com morfologia casca-núcleo</i>	45
3.2.2.2 <i>Mecanismo geométrico e o efeito eletrônico</i>	48
3.3Métodos de síntese de eletrocatalisadores	52
3.4 Diamante dopado com boro (DDB): suporte para eletrocatalisadores	522
CAPÍTULO IV	544
4.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	544
4.1 Reagentes	544
4.2 Métodos de síntese das nanopartículas de Pt e Pb	555
4.2.1 Método de redução via borohidreto (NaBH_4)	577
4.2.2 Método de redução química por ácido fórmico (HCOOH)	599
4.2.3 Método de redução sucessiva (MRS)	61
4.2.4 Método de síntese das ligas PtPb/C	63
4.3 Célula eletroquímica	63
4.4 Preparação da superfície do eletrodo	65
4.5 Técnicas utilizadas na caracterização física e eletroquímica dos catalisadores	66
4.5.1 Difração de raios X (DRX)	66
4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	67

4.5.3 Voltametria cíclica.....	68
4.5.4 Cronoamperometria.....	68
4.5.5 Curvas de polarização.....	69
4.5.6 Estabilidade eletroquímica dos catalisadores casca-núcleo.....	69
CAPÍTULO V.....	70
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Escolha do método de síntese de catalisadores casca-núcleo.....	70
5.1.1 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto.....	70
5.1.2 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução química por HCOOH	72
5.1.3 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução sucessiva	76
5.2 Efeito do tempo de síntese de eletrocatalisadores casca-núcleo Pt₃@Pb/C.....	81
5.2.1 Caracterização e desempenho eletrocatalítico para oxidação de etanol.....	82
5.2.2 Desempenho catalítico para oxidação de etanol por cronoamperometria	87
5.2.3 Diagramas de Tafel.....	90
5.3 Caracterização física	93
5.3.1 Análise de Difração de Raios X	93
5.3.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	97
5.4 Ensaios eletroquímicos para eletrocatalisadores casca-núcleo de Pt e Pb ..	100
5.4.1 Comportamento voltamétrico dos eletrocatalisadores e determinação da AEA ...	100
5.4.2 Atividade eletrocatalítica de catalisadores Pt _x @Pb _y /C para a oxidação de etanol	1044
5.4.3 Cronoamperometria na oxidação de etanol	107
5.4.4 Diagramas de Tafel.....	110
5.4.5 Atividade eletrocatalítica de catalisadores Pt _x @Pb _y /C para a oxidação de glicerol.....	112
5.5 Ensaios eletroquímicos para eletrocatalisadores ligas de Pt e Pb	116
5.5.1 Atividade eletrocatalítica de ligas de Pt e Pb para a eletro-oxidação de etanol ..	1166
5.5.2 Atividade eletrocatalítica de ligas de Pt e Pb para a eletro-oxidação de glicerol	1199
5.6 Estudo de Estabilidade para eletrocatalisadores da série Pt_x@Pb_y/C.....	121
6.CONCLUSÕES.....	1244
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	1266
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1277
ANEXO A – Caracterização eletroquímica do perfil voltamétrico do catalisador Pt₃@Pb/C.....	141

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A industrialização ao longo do século XX proporcionou mudanças radicais nos mais variados setores da atividade humana, de forma que atualmente vivemos numa sociedade completamente automatizada, que tem na eletricidade a sua base de funcionamento. Este elevado desenvolvimento e a complexa infraestrutura da sociedade atual estão baseados quase que completamente na queima de combustíveis fósseis para geração de energia.

A crescente demanda de energia e o alto índice de poluição, provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores, desperta a atenção da comunidade científica para a busca por fontes energéticas renováveis de baixo impacto ambiental e que estejam de acordo com a necessidade da manutenção dos recursos naturais (DEBE, 2012; FALIN *et al.*, 2007). Essa busca também é parte do custo cada vez mais alto da extração de combustíveis fósseis e pela demanda cada vez maior por energia em equipamentos eletrônicos.

O consumo de energia no mundo em 2004 foi de aproximadamente 11,7 Gtoe (giga tonelada equivalente). Oitenta e dois por cento dessa energia foi transformada em calor, eletricidade ou movimento por meio de processos de combustão de combustíveis fósseis, os quais produziram emissões de CO₂ na atmosfera equivalentes a 7 Gton de carbono (MARBÁN e VALDÉS-SOLÍS, 2007). Entre 2004 e 2009, o consumo de energia expandiu-se cerca de 15%. Onde em 2009 as emissões globais de CO₂ a partir do uso de energia diminuíram pela primeira vez desde 1998 (HAYWARD, 2012).

Como a tendência do cenário mundial apresenta lentas mudanças quanto às emissões de CO₂ na atmosfera, de acordo com o cenário da Agência Internacional de Energia –AIE (do inglês: *International Energy Agency*), existem previsões de que o aumento de emissões de CO₂ possa chegar a valores de 14 Gton até o ano de 2050. Atualmente, a concentração de CO₂ na atmosfera encontra-se 33% acima dos valores naturais mais elevados dos últimos 400 000 anos (nível na era pré-industrial) (IEA, 2013).

Antes da era industrial o nível de CO₂ na atmosfera perfazia um total de 200 - 300 ppm, hoje em dia encontra-se entre 390 - 400 ppm, continuando a aumentar (WORLD WIDE FUND FOR NATURE, 2013). É difícil prever o panorama a longo prazo, devido à incerteza sobre o futuro do sistema energético. Para alcançar esses objetivos de menor dano ambiental, primeiramente o mundo precisaria superar uma série de obstáculos sociais, como o desenvolvimento de códigos e normas a nível mundial, e principalmente a falta de apoio público à pesquisa científica. Dificuldades macroeconômicas devem ser superadas, países em desenvolvimento devem buscar o desenvolvimento sustentável com a ajuda dos países desenvolvidos, reduzindo assim as emissões de CO₂.

Adicionalmente, países desenvolvidos devem cumprir os compromissos firmados no tratado de Kyoto, onde acordos internacionais foram assinados, a fim de garantir o compromisso internacional para reduzir as emissões globais de CO₂. Por outro lado, desafios tecnológicos devem ser vencidos, principalmente aqueles relacionados ao desenvolvimento de sistemas de produção de energia limpa e de alta eficiência e diminuição do custo de sistemas de armazenamento e transporte seguros de hidrogênio. Estas dificuldades deverão ser superadas, segundo os estudos atuais, até 2050, quando se projeta que o mundo consumirá mais de 25 Gtoe de energia primária (WHITE PAPER SCENARIOS, 2012).

Portanto, consequências fortes podem ser sentidas por países em desenvolvimento, já que estes dependem do consumo de petróleo como fonte energética. Onde o mesmo não será uma opção de fonte de energia por muito mais tempo, porém, continuará a ser utilizado para a

síntese de produtos químicos. Assim, ter conhecimentos consolidados e tecnologia de ponta no desenvolvimento de matrizes energéticas eficientes está na lista de prioridades de países que buscam o desenvolvimento a médio e longo prazo.

Neste âmbito, as células a combustível surgem como uma das alternativas mais promissoras, devido principalmente à geração de energia de uma forma mais distribuída, como fonte de energia elétrica em sistemas estacionários, portáteis e móveis (ACRES, 2001; WENDT *et al.*, 2000; KAJIKAWA *et al.*, 2008). Particularmente aquelas que são alimentadas de forma direta pelos combustíveis: hidrogênio, glicerol, metanol ou etanol, oferecendo a oportunidade de um aproveitamento mais efetivo da energia, quando comparados aos sistemas térmicos convencionais que operam de forma indireta.

Em contraposição às vantagens que incentivam pesquisas na área de células a combustível (CC), o custo elevado de metais nobres aparece como grande inconveniente a retardar sua expansão. Todavia, esta superioridade de custo está regredindo à medida que novas tecnologias – tanto na construção e desenvolvimentos de novos materiais nanoestruturados, quanto na obtenção e armazenamento de combustível – vêm sendo desenvolvidas.

Nas últimas décadas, um grande número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados tem sido observado. O termo “*nano*” é utilizado quando se trata de dimensões da ordem de um bilionésimo do metro, ou seja, estamos nos referindo a materiais com dimensões extremamente pequenas, os quais são constituídos por um número bastante reduzido de átomos (ISLAM e MIYAZAKI, 2009; ZHONG *et al.*, 2010).

Nanociência é o termo usado para descrever o estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, bem como a compreensão do comportamento de materiais em escala de tamanho nanométrica, buscando meios de controlar tamanho e propriedades. Ao passo que a nanotecnologia tem como objetivo o aproveitamento e aplicação de nanomateriais em diferentes setores, como a indústria, medicina, meio ambiente e

ciências de superfície(em destaque as oxidações eletroquímicas de álcoois), utilizando-se das propriedades inovadoras apresentadas por esses materiais (ISLAM e MIYAZAKI, 2009; PILKINGTON *et al.*, 2009; MEHTA, 2002).Materiais com escala nanométrica proporcionam um grande aumento em sua área superficial, levando ao aumento do número de sítios reacionais devido a fatores geométricos, morfológicos e eletrônicos (DURAN *et al.*, 2006). Isso possibilita a aplicação de certos nanomateriais contendoPt na fabricação de eletrodos modificados.

O processo de eletro-oxidação de etanol e glicerol ainda é pouco elucidado comparado ao processo do metanol, porém sabe-se que há duas etapas distintas, que correspondem à adsorção das moléculas de álcool e a oxidação das espécies adsorvidas, gerando produtos intermediários que são levados a CO₂ ou permanecem adsorvidos sobre a superfície do catalisador. No caso da platina pura, esses são oxidados apenas em altos potenciais, bloqueando os sítios ativos da platina, “envenenando” o catalisador, o que prejudica substancialmente o potencial de operação da célula.

Embora os eletrodos de metais nobres apresentem uma limitação econômica para o emprego em escala industrial, ainda parecem ser os mais indicados quando empregados juntamente com metais não nobres para o estudo introdutório de problemas relacionados à eletro-oxidação de álcoois.Assim, a fim de se desenvolver um eletrocatalisador eficiente diminuindo a quantidade de Pt (metal nobre) utilizada, efetua-se a adição de outros metais juntamente com a platina, formando ligas, co-depósitos e estruturas casca-núcleo (GARCÍA-CONTRERAS *et al.*, 2008; LEE e DOO, 2009; JEON *et al.*, 2010).

Por conseguinte, eletrocatalisadores bimetálicos, em que a platina forma uma casca sobre outro metal com facilidade de gerar espécies oxidadas a baixos potenciais, em que as interações da platina com o suporte produzem efeitos eletrônicos que alteram as energias de adsorção das espécies envenenadoras, são estudados a fim de elevar a atividade eletrocatalítica e, portanto, aumentar a eficiência de conversão dos álcoois em CO₂ e H₂O,

tornando-se cruciais na viabilização do emprego de células do tipo DAFC (do inglês: *direct alcohol fuel cells*).

No desenvolvimento das células a combustível, apesar de avanços terem sido alcançados em vários campos, como eletrocatalise, eletrólitos e estrutura dos eletrodos, muitas questões ainda não estão esclarecidas em relação ao entendimento teórico da difusão do gás na engenharia da célula a combustível. Dentre elas o efeito da metodologia de preparação do eletrocatalisador na sua estrutura, morfologia superficial (ciência de superfície) e eficiência eletrocatalítica (excelentes interações e reações ocorridas em interface – metal/solução) (WASMUS e KUVER, 1999). SPINACÉ¹ *et al.* (2004) acreditam que a preparação tem uma influência importante no desempenho do catalisador.

A fim de compreender este efeito e suas implicações, propõe-se neste trabalho um estudo com o objetivo de se chegar ao estudo da eletro-oxidação de etanol e glicerol sobre a superfície de nanopartículas casca-núcleos e ligas metálicas, preparadas por diferentes métodos, na tentativa de desenvolver materiais altamente ativos e estáveis.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta dissertação é sintetizar catalisadores casca-núcleo $Pt_x@Pb_y$ e ligas Pt_xPb_y suportados em carbono, e analisar a influência das condições de síntese e da composição do catalisador na atividade eletrocatalítica frente as reações de oxidação de etanol e glicerol em meio ácido, visando desenvolver catalisadores para uso em ânodos de células a combustível de álcool direto.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, ressaltam-se:

- i. Selecionar o método de síntese adequado para a obtenção de nanocatalisadores casca-núcleo com base na atividade catalítica frente à oxidação de etanol.
- ii. Sintetizar catalisadores do tipo casca-núcleo contendo Pt e Pb nas diferentes combinações $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt_2@Pb/C$ e $Pt@Pb_2/C$ e ligas binárias para estudo comparativo.
- iii. Estudar o efeito da proporção atômica Pt:Pb nos catalisadores casca-núcleo na oxidação eletroquímica de etanol e glicerol.
- iv. Realizar a caracterização física dos nanocatalisadores sintetizados usando técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- v. Caracterizar eletroquimicamente os nanocatalisadores preparados pela técnica de voltametria cíclica, visando avaliar a composição superficial dos nanocatalisadores.
- vi. Estudar a oxidação eletroquímica de etanol e glicerol em meio ácido sobre os eletrocatalisadores sintetizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de

polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.

- vii. Avaliar a estabilidade eletroquímica dos nanocatalisadores casca-núcleo através da técnica de voltametria cíclica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Célula a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, produzem corrente pela reação eletroquímica de um combustível e um oxidante (SHLAPBACH e ZUETTEL, 2001; DEBE, 2012). As células a combustível são alimentadas continuamente, geralmente, utilizando como combustível o hidrogênio (H_2) no ânodo e o oxigênio (O_2) como oxidante no cátodo. Com a formação de água como produto da reação (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2008).

Em sua configuração básica, a célula a combustível é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No ânodo, eletrodo negativo (saída de elétrons), ocorre oxidação do combustível utilizado, como por exemplo, hidrogênio, metanol, etanol e glicerol e a formação de prótons, que são transportados através do eletrólito; no cátodo, eletrodo positivo (chegada de elétrons), acontece a reação de redução do oxigênio. Para completar o circuito, há circulação dos elétrons (provenientes da oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico. Ressaltando que, ambas as reações, anódicas e catódicas, são heterogêneas e ocorrem na superfície do catalisador (ALDABO, 2004).

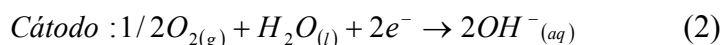
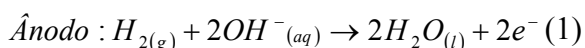
Estes dispositivos se classificam pelo tipo de eletrólito utilizado, e consequentemente, pela temperatura de operação. Para células a combustível de alta temperatura de operação não há a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, o próprio metal do eletrodo (em geral não nobre) torna-se suficientemente ativo (WENDT *et al.*, 2000). As células de baixa temperatura de operação (temperatura ambiente até $200^{\circ}C$) incluem: célula a combustível alcalina (AFC—do inglês: *alkaline fuel cell*), célula a combustível de membrana

de troca protônica (PEMFC –do inglês: *proton exchange membrane fuel cell*) e célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC –do inglês: *phosphoric acid fuel cell*). Dentre as células de alta temperatura de operação (temperatura superior a 200°C) encontram-se células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC–do inglês: *molten carbon fuel cell*) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC –do inglês: *solid oxide fuel cell*) (WENDT *et al.*, 2002).

Os principais dispositivos citados acima são elucidados a seguir, definindo as principais características como: eletrólito, faixa de temperatura de operação e suas respectivas reações ocorrentes nos ânodos e cátodos (WENDT *et al.*, 2002).

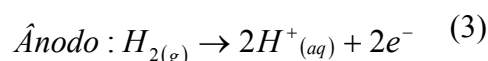
Célula a combustível alcalina

Como o nome indica, o eletrólito é uma solução alcalina para a AFC (presença de íons OH⁻ movendo-se através do eletrólito). Existem três tipos de AFCs: eletrólito móvel, eletrólito estático e combustível dissolvido. Atualmente os dois primeiros estão sendo usados no programa espacial. As AFCs trabalham em faixa de temperatura de 60-90°C e têm como principais vantagens a baixa ativação de sobrepotencial no cátodo, típicas tensões de operação elevada (0,875 V), material de eletrólito de baixo custo e eletrodos podem ser produzidos a partir de metais não nobres e sem necessidade de placas bipolares. Além disso, o problema de gestão de água é mais simples do que a PEMFC. As principais desvantagens das AFCs são: baixa densidade de potência e o envenenamento por CO₂ (WENDT *et al.*, 2002). Os processos de oxidação e redução ocorridos no ânodo e cátodo das AFCs são apresentados nas reações 1 e 2.



Célula a combustível de membrana de troca protônica

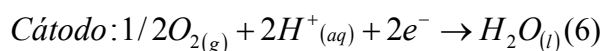
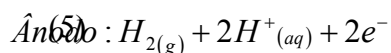
A PEMFC é também referida como membrana de permuta protônica (PEM do inglês: *proton exchange membrane*). Este tipo de célula trabalha numa faixa de temperatura correspondente a 80-90°C e apresentam íons (H_3O^+) movendo-se através do eletrólito. Os coletores de corrente são placas bipolares, estas contêm mais de 90% do volume e 80% da massas células a combustível. Partículas de tamanho nanométrico de platina ou ligas de platina são os eletrocatalisadores utilizados com membranas de Nafion[®]. O conjunto ânodo-cátodo/eletrólito é referido como conjunto de eletrodos de membrana (MEA do inglês: *membrane electrode assembly*). A célula é projetada para uma tensão em torno de 0,7 V e densidades de potência até 1 W/cm² de área do eletrodo quando alimentado com hidrogênio e ar. A PEMFC depende da presença de água no estado líquido para conduzir eficazmente prótons através da membrana, e a hidratação da membrana limita a temperatura de operação da PEMFC (WENDT *et al.*, 2002). As reações 3 e 4 mostram os processos de oxidação e redução ocorridos no ânodo e cátodo das PEMFCs.



Célula a combustível de ácido fosfórico

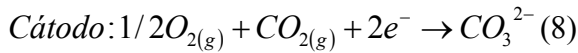
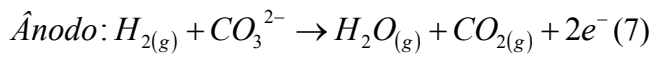
A PAFC, como a PEMFC, utiliza eletrodos de difusão de gás. A platina ou ligas de platina são utilizadas como catalisador em ambos os eletrodos. O eletrólito é uma matriz de 0,1-0,2 mm de espessura composta por partículas de carbonato de silício juntamente com uma pequena quantidade de politetrafluoretileno – PTFE (cerca de 30-50% em peso). Neste tipo de célula ocorre a mobilidade de íons H_3O^+ através do eletrólito. Os poros da matriz contêm ácido

fosfórico a 100% por ação capilar e as densidades operacionais atuais são 150-400 mA/cm². As voltagens de operação da célula encontram-se em torno de 600-800 mV numa faixa de temperatura entre 160-200°C. Ressaltando que a perda ôhmica em PAFCs é pequena (WENDT *et al.*, 2002). Os processos de oxidação e redução ocorridos no ânodo e cátodo das PAFCs são representados nas reações 5 e 6.



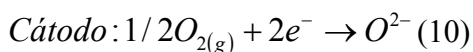
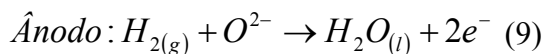
Células a combustível de carbonatos fundidos

As células a combustível MCFCs funcionam com faixa de temperatura variando entre 650-700 °C. O ânodo é constituído de um material poroso de ligas de Ni-Cr/Ni-Al dopadas com cromo. Devido às temperaturas elevadas que resultam em rápidas reações anódicas, elevadas áreas de superfície não são necessárias no ânodo quando comparado ao cátodo. Estas células têm como espécies transportadas íons (CO₃²⁻). Devido às elevadas temperaturas de funcionamento, catalisadores não nobres são usados neste tipo de célula, tornando-se suficientemente ativos. A pressão capilar é responsável por estabelecer os limites de eletrólitos interfaciais nos eletrodos porosos. Como nas PAFCs, o eletrólito líquido é imobilizado numa matriz porosa. A matriz de cerâmica tem um grande efeito sobre a resistência ôhmica do eletrólito, sendo responsável por 70% das perdas ôhmicas (WENDT *et al.*, 2002). As reações de oxidação e redução que acontecem no ânodo e cátodo das MCFCs são apresentadas a seguir, pelas reações 7 e 8.



Célula de Óxido Sólido

As células de óxidos sólidos utilizam como eletrólito, óxidos refratários que exibem uma considerável condutividade iônica em temperaturas na faixa de 800-1000°C. Neste tipo de célula as espécies transportadas através do eletrólito são íons O^{2-} . A principal vantagem deste tipo de células é que os próprios eletrodos podem atuar como reformadores de outros combustíveis, gerando o hidrogênio necessário para a alimentação. Os óxidos utilizados são misturas de óxido de ítrio e zircônio. Assim, o portador de carga é um íon de oxigênio e não um próton. Na reação global deste tipo de célula, ambos a formação de água e os potenciais padrões reversíveis são os mesmos que para as células de hidrogênio/oxigênio. Esta célula a combustível é muito cara e possui baixas densidades de energia (WENDT *et al.*, 2002). Os processos de oxidação e redução ocorridos no ânodo e cátodo das SOFCs são apresentados pelas reações 9 e 10.



As células a combustível apresentam relevantes vantagens em relação a outras fontes de energia, entre elas se destaca a alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído, funcionamento a partir de combustíveis alternativos e baixa (praticamente nenhuma) emissão de poluentes. Entretanto, estes dispositivos possuem a desvantagem do alto custo atual e, no

caso de células operando com gás hidrogênio, existem obstáculos relacionados à produção, ao armazenamento e à distribuição do combustível (RIFKIN, 2003). A partir desta constatação têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos. Atualmente dá-se preferência à utilização de álcoois como combustíveis. Neste contexto surgem como alternativas as células alimentadas diretamente com álcoois, as DAFCs (BIANCHINI e SHEN, 2009; LAMY *et al.*, 2001; LAMY *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2006; LONG *et al.*, 2000).

O princípio de funcionamento das DAFCs é similar às células do tipo PEMFC, diferindo somente no tipo de combustível. Quando é inserida uma solução do álcool, líquida ou na forma de vapor, na superfície do catalisador (partículas de carvão ativo geralmente com platina) no eletrodo de pólo negativo (ânodo), os elétrons são liberados das moléculas para que sejam usados no circuito externo. Enquanto isso, no eletrodo de pólo positivo (cátodo), é inserido o oxigênio na superfície do catalisador que recebe os elétrons do circuito externo transformando os íons provenientes da membrana trocadora de prótons, os quais se combinam com o oxigênio para formar água e uma pequena quantidade de dióxido de carbono (LAMY *et al.*, 2002; DILLON *et al.*, 2004).

O conjunto eletrodo-membrana consiste em uma membrana polimérica sólida, que funciona como eletrólito conduzindo os íons H^+ quando umidificada e também como isolante elétrico, localizada entre os eletrodos de difusão gasosa, ancorada em sua superfície, formando uma espécie de sanduíche. Os eletrodos de difusão gasosa possuem uma camada catalítica, em que se encontram também o eletrocatalisador e uma camada difusora. A camada difusora composta de uma mistura de politetrafluoretileno (PTFE), carbono (tecido ou papel) com canais hidrofóbicos e o ionômero (Nafion[®]), distribui o combustível uniformemente sobre a camada catalítica (HWANG *et al.*, 2008). Na Figura 1 observa-se a representação esquemática de uma célula a combustível DAFC.

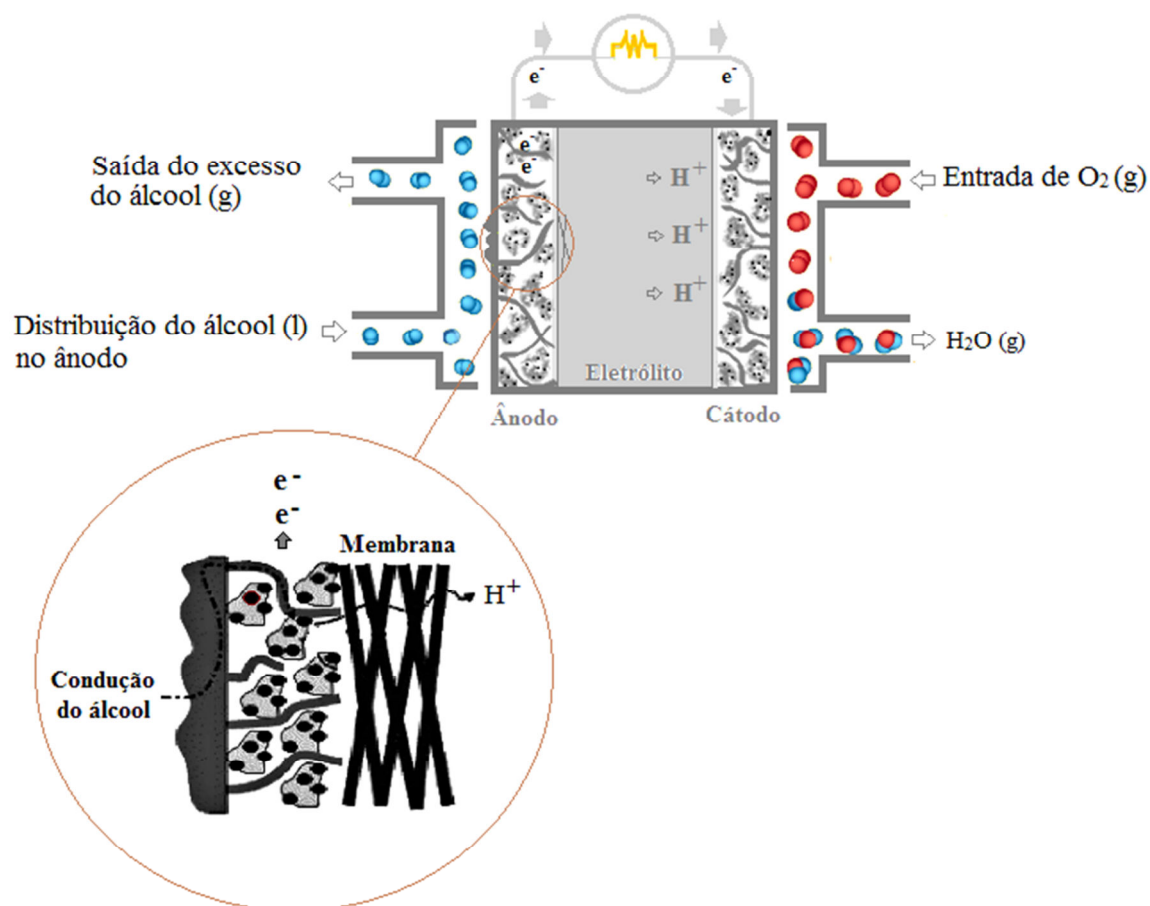


Figura 1. Esquema ilustrativo de um sistema de célula a combustível tipo DAFC.

Na prática, estes dispositivos são formados por diversas unidades eletricamente conectadas para construir módulos com capacidade operacional, mostrando assim, algumas vantagens como elevada densidade de potência de saída, convertendo mais do que 90% da energia contida no combustível em energia elétrica e calor, em comparação com os motores de combustão interna (SHARON *et al.*, 2002).

Em geral, o desempenho de uma célula a combustível e, por consequência, dos seus componentes é dada em função de curvas de polarização, ou curvas da dependência do potencial, com a densidade de corrente. O potencial ideal de uma célula, operando com hidrogênio como combustível é de 1,23 V, porém, com as perdas existentes, também chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação, esse potencial diminui significativamente. Na medida em que aumenta a exigência de corrente, começa a prevalecer

uma perda devido à resistência ôhmica da célula e aos processos de difusão (TICIANELI e GONZALEZ, 2005).

Os eletrodos de difusão gasosa também têm como função a maximização da interface trifásica (gás/líquido/sólido), aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos, que devem satisfazer no mínimo duas exigências importantes: a alta atividade catalítica, a fim de se obter altas densidades de corrente, e manter em equilíbrio a pressão nos macroporos para evitar a saturação do eletrodo por água (LISTER e MCLEAN, 2004).

Estas células a combustível funcionam para temperaturas usualmente inferiores a 100°C. Contudo, devido às limitações em relação à temperatura, impostas pelo polímero da membrana e pela necessidade de hidratação, sabe-se que um aumento da temperatura de operação da célula de 80 °C (praticado atualmente) para aproximadamente 200°C diminuiria consideravelmente os problemas cinéticos nos eletrodos presentes na oxidação direta do álcool. Por outro lado, a 200 °C não se pode mais utilizar a membrana Nafion[®] como eletrólito, pois ela secaria perdendo consequentemente sua condutividade iônica (PERLES, 2008). Como exemplo de DAFCs, destaca-se as alimentadas diretamente com etanol (DEFCs – do inglês: *direct ethanol fuel cells*) (LAMY *et al.*, 2004) e glicerol (DGFC – do inglês: *direct glycerol fuel cell*) (JEFFERY e CAMARA, 2010).

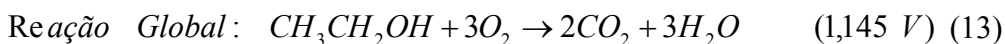
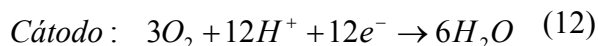
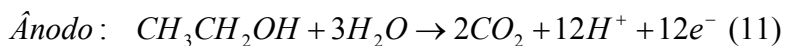
3.1.1 Célula a combustível a etanol direto (CCED)

Atualmente o combustível mais estudado para aplicação nas células a combustível é o metanol devido à baixa complexidade molecular que apresenta, além de possuir os melhores resultados quando utilizados catalisadores nanoestruturados. Entretanto, o metanol apresenta alguns inconvenientes por ser um álcool muito inflamável e tóxico (LIU *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2004). Outro aspecto relevante é a permeabilidade do metanol na membrana de Nafion[®], onde origina o efeito conhecido como “*metanol crossover*”, devido ao cruzamento do metanol

do lado anódico para o catódico. Assim, este fenômeno dá origem a uma diminuição na eficiência global da célula (FERREIRA *et al.*, 2010; HEINZEL e BARRAGAN, 1999).

O etanol tem recebido destaque nos últimos tempos por ser renovável e com possibilidade de produção em grande quantidade através da biomassa. Além disso, é um combustível estratégico para o Brasil, já que tem sido produzido, distribuído e utilizado largamente há mais de 20 anos (LAMY *et al.*, 2004). Além disso, apresenta baixo risco de inflamabilidade e maior densidade energética teórica quando comparado a outros álcoois (aproximadamente 8,1 KW h Kg⁻¹ comparado a 6,09 KW h Kg⁻¹ do metanol) (LAMY *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2005). O etanol apresenta também como vantagens, a contribuição muito baixa para o efeito estufa quando completado o ciclo do CO₂ no ambiente, além do fato de que, em sua oxidação completa, o etanol produz 12 elétrons enquanto que o metanol produz apenas 6 e o hidrogênio 2, o que permite uma maior corrente elétrica gerada durante o processo (SONG *et al.*, 2005).

A completa reação de oxidação de etanol (ROE) e redução de oxigênio, resultando na formação de CO₂ e água em condições normais de temperatura e pressão (reações 11, 12 e 13) (LAMY *et al.*, 2001), envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, como visto anteriormente, com um potencial padrão igual a 1,145 V. Porém, a oxidação eletroquímica de etanol e a redução de oxigênio podem seguir complexos mecanismos e ainda, existem algumas controvérsias com diferentes etapas que geram subprodutos e intermediários adsorvidos, como o acetaldeído (CH₃CHO) e o ácido acético (CH₃COOH), levando o potencial padrão a valores inferiores a 0,9V (PRAMANIK *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2004). Normalmente a reação de formação de acetaldeído ocorre em potenciais altos ($E^{\circ} > 0,8 \text{ V vs. ERH}$ - eletrodo reversível de hidrogênio), já o ácido acético é gerado em potenciais baixos ($E^{\circ} < 0,6 \text{ V vs. ERH}$) (LAMY *et al.*, 2004).



Entretanto, esta conversão total de etanol a CO_2 é o problema central na eletrocatalise desse álcool. A eletro-oxidação do etanol é mais complexa que a do metanol devido à necessidade da quebra da ligação C-C (337 KJ mol^{-1}) para se obter CO_2 . Outro fator negativo é a desativação ou envenenamento do catalisador pela formação de intermediários fortemente adsorvidos na superfície (ZHOU *et al.*, 2005; ANTOLINI, 2007).

Estudos realizados por ANJOS *et al.* (2008) concentraram-se na oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores contendo ligas de Pt-Sn e Pt-Sn-W não suportados em carbono, em meio ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. Estes autores investigaram o processo de eletro-oxidação por espectroscopia de reflectância de infravermelho a fim de determinar intermediários adsorvidos e produtos de reação. Técnicas espectrofotométricas, como FTIRS (do inglês: *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*), mostraram que além do acetaldeído houve a formação de CO_{ads} e este oxidado a CO_2 , claramente detectado por SNIFTIRS (do inglês: *Subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared reflection spectroscopy*). Os autores afirmam ainda que, parte deste acetaldeído formado pode permanecer adsorvido sobre a superfície do eletrodo, ficar em solução ou ainda reagir com espécies oxigenadas levando à formação de ácido acético.

3.1.2 Célula a combustível a glicerol direto (CCGD)

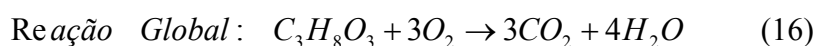
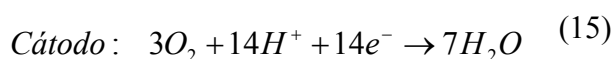
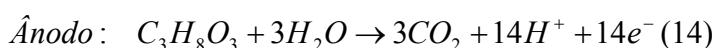
Dentre as inúmeras configurações de células a combustível alimentadas diretamente com álcoois, as alimentadas diretamente com glicerol estão despontando como uma tecnologia altamente promissora, onde o glicerol pode ser cataliticamente convertido em energia, através da oxidação de suas três funções álcool (OH). Assim, além de ser um subproduto da produção do biodiesel, sua oxidação se processa através de um mecanismo eficiente e com elevada atividade catalítica (GRACE E PANDIAN, 2006).

As células alimentadas com este triálcool apresentam uma elevada densidade de energia, devido o glicerol, em teoria, apresentar elevada densidade de energia comparável com outros combustíveis (8,1; 6,1; 5,7; 5,2; 5 e 2,26 kWh Kg⁻¹ para o etanol, metanol, amônia, etileno-glicol, glicerol e hidrazina) (ARECHEDERRA *et al.*, 2007; SIMÕES *et al.*, 2010; BAMBAGIONI *et al.*, 2009). Além disso, o glicerol é um dos compostos mais importantes devido às suas aplicações versáteis nas indústrias de alimentos e farmacêutica. Neste contexto, vantagens como a segurança, baixa volatilidade e toxicidade, alto potencial energético, custo-eficácia e benefícios ambientais, fazem com que o glicerol seja uma alternativa aos demais álcoois, sendo assim, energeticamente um combustível muito atrativo para aplicações em células a combustível (GRACE E PANDIAN, 2006; ARECHEDERRA *et al.*, 2007; ETESAMI e MOHAMED, 2011).

No entanto, o desenvolvimento da célula a combustível de glicerol direto (CCGD) é limitada pela complexidade das suas reações de oxidação, ou seja, estes polióis apresentam um mecanismo de reação complexo devido à presença da ligação C-C que dependendo da superfície eletródica e do eletrólito suporte, podem exibir uma variedade de rotas reacionais com distintos intermediários ativos (compostos como os ésteres e ácidos graxos livres que possuem C=O em sua estrutura) e produtos finais, capazes de envenenar os catalisadores

metálicos e reduzir a capacidade catalítica dos mesmos, podendo ou não apresentar um bom desempenho eletroquímico e rendimento energético (ETESAMI e MOHAMED, 2011).

As reações que precedem as reações determinantes (que designam a velocidade global) da oxidação do glicerol são relativamente rápidas e a maioria envolve a quebra das ligações C-C. A sequência mais provável para essas reações rápidas requer um número de sítios vizinhos vacantes para produzir três complexos de CO ligados à superfície de um dado material por mol de glicerol (DEMIREL *et al.*, 2007; SCHELL *et al.*, 1996). A completa reação de oxidação de glicerol (ROG) e redução de oxigênio, que ocorre em via direta do glicerol a CO₂ produzindo 14 elétrons por molécula de glicerol oxidada, são representadas pelas reações (14, 15 e 16).



Estudos científicos mais específicos no sentido de definir os mecanismos reacionais do processo de oxidação do glicerol são de extrema importância para considerar a utilização deste álcool como combustível, bem como o estudo de catalisadores adequados para este processo, uma vez que este mecanismo é pouco abordado na literatura. Grande parte dos estudos relacionados à oxidação de glicerol, publicados recentemente, investigam reações sobre a superfície de platina (KWON e KOPER, 2010; MARTINS *et al.*, 2011; FERNÁNDEZ *et al.*, 2012). O glicerol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de eletrólito polimérico sólido. As células a combustível de glicerol direto utilizam glicerol na forma de vapor ou diretamente líquido como combustível e operam a baixas temperaturas (<100 °C) (SIMÕES *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012).

Embora o mecanismo da reação de oxidação de glicerol não seja completamente conhecido, há a formação de vários intermediários, de acordo com as condições em que ocorra a reação, como o pH por exemplo. Entre estes intermediários pode-se citar: grupos alcoólicos secundários, dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico, os quais se formam preferencialmente em condições ácidas (WATANABE e MOTOO, 1975).

GOMES E TREMILIOSI-FILHO (2011) estudaram a oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em meio ácido (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e alcalino (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sobre a superfície de Pt e Au policristalinos. Os autores realizaram ensaios de voltametria cíclica e experimentos espectroscópicos de FTIR e observaram que em meio alcalino, tanto a Pt quanto o Au são mais reativos para a oxidação do glicerol. Estes autores concluíram que a seletividade da reação de eletro-oxidação de glicerol sobre Au policristalino depende do pH do meio reacional, pois em meio alcalino observaram a formação de 1,3-dihidroxi-2-propanona, ácido tartônico, ácido mesoxálico, ácido glioxílico e CO_2 ; enquanto que em meio ácido foram formados ácido tartônico, ácido fórmico e CO_2 . Contudo, sobre a superfície da Pt policristalina a seletividade da reação não depende do pH, pois em ambos os meios investigados, os autores observaram a formação de ácido tartônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e CO_2 .

KIM *et al.* (2011) estudaram a oxidação de etileno glicol e glicerol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sobre nanopartículas de $\text{Pt}_5\text{Ru}_4\text{Sn}/\text{C}$ em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O catalisador ternário foi preparado pelo método coloidal e a partir de estudos realizados por MET (microscopia eletrônica de transmissão), observaram que as nanopartículas apresentaram tamanhos de 2,6 nm. Utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria observaram na oxidação de ambos os álcoois, um aumento da densidade de corrente com valores de 41,6 e $87,5 \text{ mA.Cm}^{-2}$ e de potenciais de início de oxidação (0,44 e 0,47 V vs. SHE), em comparação a Pt/C E-TEK com valores de 0,27 e $65,7 \text{ mA.Cm}^{-2}$ e 0,59 e 0,63 V vs. SHE para o glicerol e etileno glicol, respectivamente. Segundo os autores a mudança nos

parâmetros de rede da Pt facilitou a quebra da ligação C-C e aumentou a tolerância ao bloqueio de CO_{ads}. Foi observado também que o efeito sinérgico do Ru e do Sn ajudou na oxidação do CO_{ads} liberando os sítios de Pt para a oxidação dos álcoois.

SIMÕES *et al.* (2010) estudaram a oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹, em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, sobre a superfície de catalisadores nanoestruturados de Pt/C, Pd/C, Au/C, PdAu/C e PdNi/C, preparados pelo método de microemulsão de água em óleo. Estudos mostraram que o glicerol apresenta níveis de crossover três vezes inferior aos índices apresentados pelo uso do metanol em células a combustível, o que chama a atenção para a possibilidade do uso do glicerol.

O elevado nível de desenvolvimento de pesquisas envolvendo células a combustível, enfatiza-se em parte, ao advento do uso dos eletrodos que permitem a utilização de uma quantidade muito reduzida de platina. Podendo ser na forma de nanopartículas comumente suportadas em carbono de alta área superficial, de alta condutividade e estrutura porosa (SPINACÉ¹ *et al.*, 2004), tornando possível que a área eletroquimicamente ativa (AEA) seja exposta ao combustível de forma satisfatória.

3.2 Eletrocatalisadores

Sabendo que o fenômeno da eletrocatalise pode ser definido como a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global e que essa substância cataliticamente ativa é, geralmente, a superfície do eletrodo, o eletrocatalisador pode ser definido como a substância responsável pela aceleração de uma reação de eletro-oxidação com, no mínimo, uma etapa eletroquímica. Assim, o eletrocatalisador pode ser classificado como catalisador heterogêneo devido ao fato de que, no mínimo, uma etapa da reação eletroquímica ocorre na interface eletrólito/eletrodo (KIRKLAND e HUTCHISON, 2007).

O desenvolvimento de eletrocatalisadores contendo mais de um metal para células a combustível de baixa temperatura está centrado no uso da platina e suas ligas, quando consideramos estudos em meio ácido (ANJOS *et al.*, 2008; AMIN *et al.*, 2011), enquanto que, em meio básico podem ser utilizados eletrocatalisadores menos nobres como Fe, Co e Ni (JEON *et al.*, 2008) e até mesmo o Pd (CHEREXKO *et al.*, 2011).

A seleção do eletrocatalisador pode ser feita comparando os resultados de curvas de polarização obtidas com eletrodos experimentais, onde o melhor eletrocatalisador é aquele que apresenta uma maior densidade de corrente (i) sob o mesmo sobrepotencial (η) (RADMILOVIC *et al.*, 1995).

Resultados da curva de Vulcanopublicada por WENDT (1999) apresentam os metais do grupo da platina (Pt, Rh, Re, Ir) e os metais de transição (Ni, Co, Fe, Cu, Au) como sendo os metais com maiores valores de corrente para adsorção de hidrogênio. Entretanto, a platina é conhecida como melhor catalisador para reações da célula a combustível em meio ácido, pois apresenta alta atividade catalítica e boa estabilidade (WENDT, 1999).

Em contraparte, os eletrodos de platina têm se mostrado pouco eficientes devido à alta entalpia de adsorção do CO em Pt, levando ao recobrimento quase total da superfície catalítica da Pt (envenenamento do catalisador), além do fato da dessorção do CO da superfície da Pt ocorrer muito lentamente (SPINACÉ² *et al.*, 2004).

Esta forte interação entre a platina e o monóxido de carbono pode ser explicada analisando a ligação formada. Em geral, a ligação entre o CO e as superfícies metálicas pode ser descrita através da doação eletrônica do orbital 5σ , que se encontra localizado próximo ao átomo de carbono da molécula de CO, para os orbitais desocupados do metal. Em função do aumento de carga sobre o metal, causado por esta ligação, também há uma retro-doação do metal, no intuito de armazenar esta carga, para orbitais $2\pi^*$ da molécula de CO. Assim pode-se avaliar se a interação CO-Pt terá uma maior ou menor força de adsorção dependendo do

grau de retro-doação do metal para os orbitais antiligantes da molécula de CO (PILKINGTON *et al.*, 2009; ROCO, 2001).

Outros problemas associados a estes são detectados, por exemplo, quando empregada a Ptde forma isolada, tornando o eletrodo ineficiente, já que potenciais excessivamente altos são necessários para obter densidades de corrente satisfatórias. Neste sentido, tem-se buscado adicionar outros metais à platina, os quais favorecem a oxidação de moléculas orgânicas em potenciais mais baixos (JEON *et al.*, 2008). Já é conhecido o incremento catalítico quando se utiliza catalisadores contendo chumbo (Pb) (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2012; LAI *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2008), por apresentarem características diferentes do metal *bulk* (platina lisa).

HUANG *et al.* (2012) estudaram os efeitos do Pb e do MnO_x em PtPb/ MnO_x -nanotubos de carbono como catalisadores na oxidação de metanol em solução H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Os mecanismos de reação permitiram distinguir as funções do Pb e do MnO_x no processo de oxidação de metanol, onde observaram por espectroscopia de fotoelétrons que a adição de chumbo resultou no aumento da atividade intrínseca para a eletro-oxidação de espécies intermediárias residuais. A razão I_f/I_b (densidade de pico anódico / densidade catódico) obtida por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores PtPb/ MnO_x -CNT, PtPb/CNT, Pt/ MnO_x -CNT e Pt/CNT foram 1,35, 1,36, 0,78 e 0,71, respectivamente. Os autores esclarecem, que devido a esta razão corresponderá capacidade de oxidação de espécies formadas durante a oxidação do álcool (LIU *et al.*, 2004), através da comparação dos valores I_f/I_b dos eletrocatalisadores, o chumbo promove a eletro-oxidação de espécies intermediárias, indicando melhor tolerância à envenenamento por CO.

SUFFREDINI *et al.* (2007) sintetizaram e caracterizaram eletrocatalisadores a base de PbO_x preparados pelo método sol-gel suportados em pó de carbono para aplicação em DEFCs. Para efeito de comparação, outros materiais, baseados em Ru e Ir (e misturas Ru, Ir/Pb) foram testados na oxidação de etanol em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . A oxidação eletroquímica

do etanol em meio ácido investigada por voltametria cíclica, mostrou maiores densidades de corrente para os eletrocatalisadores Pt-PbO_x/C, Pt-(RuO₂-IrO₂)/CePt-(RuO₂-PbO_x)/C. Além disso, curvas quase estacionárias de polarização mostraram que os compósitos Pt-(RuO₂-PbO_x)/C e Pt-(RuO₂-IrO₂)/C começaram o processo de oxidação em potenciais muito baixos (em torno de 155 e 178 mV, respectivamente) quando comparado ao catalisador Pt/C E-TEK (com início de oxidação em 622mV). Os pesquisadores destacam que, este ganho correspondente a 467 mV do início da oxidação em comparação ao Pt/C, é maior do que o relatado recentemente sobre os catalisadores preparados por deposição de Pb por alguns autores, apontando a importância de sua utilização em estudos sobre a oxidação de álcoois.

SALAZAR-BANDA *et al.* (2012) prepararam por sol-gel nanopartículas ternárias e quaternárias suportadas em carbono Vulcan XC72 pela combinação de Pt-Ru com Mo, Ta, Pb, Rh ou Ir, aplicadas para oxidação de metanol e etanol em meio ácido H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. As atividades dos catalisadores foram avaliadas por voltametria cíclica e curvas de Tafel. A caracterização estrutural por meio de medições realizadas de DRX revelou que as estruturas cristalinas apresentam tamanho de cristalitos variando entre 2,8-4,1 nm e com diferentes graus de liga. Além disso, os catalisadores que continham TaO_x ou PbO_x resultaram em melhores materiais devido a efeitos distintos: o mecanismo bi-funcional promovido por TaO_x e uma melhor dispersão dos componentes de catalisadores promovidos por PbO_x.

MARTINS *et al.* (2011) estudaram a eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ sobre eletrodo de Pt policristalina em solução ácida de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e FTIR. Os autores observaram que durante a oxidação do glicerol foram formadas grandes quantidades de CO₂, que iniciaram a baixos potenciais, em 0,38 V e dependem da prévia formação de CO_{ad}. Os autores evidenciaram que esta via de reação é acelerada a altos potenciais, podendo ser considerada a principal rota responsável pelas correntes observadas nos voltamogramas cíclicos para potenciais superiores a 1,0V. Contudo, foi detectada a formação minoritária de ácido carboxílico, apontado como sendo ácido

glicérico, por uma rota paralela de oxidação. Por fim, os autores concluíram que o CO₂ é o principal produto formado através da análise das intensidades das bandas do espectro e sugerem a utilização de glicerol como um possível candidato a ser utilizado em células a combustível de álcool direto.

Recentemente, FERNÁNDEZ *et al.* (2012) estudaram a eletro-oxidação de glicerol 0,255 mol L⁻¹ marcado com o isótopo ¹³C nas posições 1 e 3, em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, sobre eletrodo de Pt policristalina. Por meio de experimentos de FTIR *in situ*, os autores demonstraram a formação de ¹³CO₂ e ¹²CO₂ como produtos da reação de oxidação de glicerol. Os autores concluíram que a molécula de glicerol foi completamente dissociada sobre a superfície de Pt e, ambos os grupos (⁻¹³CH₂OH e ⁻¹²CHOH-) contribuem para a formação de CO₂. Contudo, observaram que os grupos das extremidades foram mais facilmente oxidados que o central, devido a posição mais favorável destes grupos para reagir com espécies Pt-OH_{ad}.

Neste panorama, ainda são encontradas poucas publicações utilizando catalisadores contendo Pb para aplicações na oxidação de etanol e glicerol. Diante dessas oposições, e a fim de se obter um maior avanço, tanto nas reações de oxidação de etanol como glicerol, muitos estudos estão direcionados para o desenvolvimento de nanocatalisadores binários e com morfologia casca-núcleo a base de platina, sendo propostos e estudados (XU *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2010; KSAR *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2012). Resultados comprovados por ZHU *et al.* (2009), apontam que estes materiais aumentam significativamente a atividade catalítica e diminui o efeito do envenenamento do catalisador por adsorção de CO, possibilitando assim, sua aplicação para o uso tecnológico em células a combustível.

3.2.1 Eletrocatalisadores nanoestruturados

A nanociência e a nanotecnologia(N&N)envolvem a pesquisa de materiais que possuem uma dimensão de até 100 nm, que sejam manipulados por processos que possibilitem o controle de suas propriedades físicas e químicas. Na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala, portanto as novas propriedades que surgem na nanoescala são exploradas através de materiais em níveis atômicos e moleculares (ISLAM e MIYAZAKI, 2009).

O entendimento a nível atômico da relação estrutura das nanopartículas/atividade de reações catalisadas nas suas superfícies é um dos objetivos principais e mais importantes na área de catálise heterogênea de superfície, onde partículas metálicas de 2 a 10 nanômetros apresentam altas áreas superficiais. Vários mecanismos de reação são propostos para explicar a relação estrutura/reatividade(ISLAM e MIYAZAKI, 2009).

Entre os mecanismos que surgem quando se manipula materiais na ordem nanoescalar se destacam os efeitos de tamanho e efeitos induzidos pelo aumento na área superficial. Quando se reduz o tamanho de um material ocorre uma substituição da estrutura eletrônica normal por uma série de níveis eletrônicos discretos. Além disso, o aumento na área superficial aumenta o número de sítios reacionais. O aumento da reatividade pode proporcionar uma diminuição na temperatura de processamento de alguns materiais reduzindo, portanto, gastos com energia, e possibilitando a moldagem a frio (temperaturas de operação baixas) de vários dispositivos eletroquímicos tradicionais (DURAN *et al.*, 2006).

Há uma grande variedade de catalisadores nanoestruturados, mas o destaque estão as nanopartículas com estrutura do tipo casca-núcleo (do inglês: “*core-shell*”),que são uma nova classe de materiais nanoestruturados que vêm sendo desenvolvida nos últimos anos (LEE e DO, 2009; ALAYOGLU *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2010; KRISTIAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008; SASAKI *et al.*, 2011). Estes materiais são confeccionados com a utilização de

nanopartículas metálicas, nas quais um metal é utilizado como núcleo e um segundo metal o recobre formando a casca.

3.2.2 Nanopartículas: redução de íons metálicos

Nanopartículas (Nps) são um tipo de nanomaterial (DURAN *et al.*, 2006) que como já mencionado, devido à diminuição de tamanho apresentam propriedades físico-químicas totalmente diferentes dos materiais com proporções maiores. Com relação à estrutura dos eletrocatalisadores, é de suma importância considerar o tamanho das partículas. Estudos feitos por PARK *et al.* (2006) e WELCH e COMPTON (2006), mostraram que o tamanho das nanoestruturas tem um efeito significativo nas reações catalíticas e que nanoestruturas bem controladas são essenciais para alcançar melhores desempenhos para oxidação do etanol em células a combustível. Além disso, as nanopartículas apresentam vantagens únicas em relação às macropartículas quando estas são utilizadas para eletrocatalise (DAIMON e KUROBE, 2006), sendo estas: aumento do transporte de massa, maior área superficial efetiva e controle sobre o micro ambiente do eletrodo e mudança na densidade eletrônica da Pt.

As nanopartículas metálicas têm suas propriedades modificadas em relação ao metal na macroescala. Um exemplo é a mudança de cor do Au quando se encontra em nanoescala, que passa de amarelo para vermelho, roxo ou azul dependendo do tamanho. Para metais, essa mudança se deve à oscilação de elétrons na banda de condução, conhecida como oscilação plasmônica (MULVANEY, 1996). A luz penetra nas partículas, pois o diâmetro das partículas é da ordem da profundidade da penetração das ondas eletromagnéticas nos metais. Há um deslocamento dos elétrons da banda de condução pelo campo existente dentro das partículas com respeito às cargas positivas, gerando cargas opostas em lados opostos da partícula e consequentemente uma atração eletrostática entre as mesmas. Se a frequência de oscilação da luz entra em ressonância com a frequência de oscilação coletiva de elétrons, pode

provocar intensas oscilações até mesmo um campo incidente de baixa intensidade. Essa frequência de oscilação está relacionada com a separação de cargas e consequentemente com o tamanho das partículas, sendo perceptível então a ocorrência da mudança de cores, mostrando indícios da mudança das partículas para tamanho nanoescalar (SALERNO *et al*, 2002). A adição de um forte agente redutor favorece oscilações de elétrons nas bandas de condução, e isso faz com que os íons presentes em solução sejam convertidos a metais com proporções nanométricas (KIRKLAND e HUTCHISON, 2007). A Figura 2 mostra o processo de redução de metais e mudança de cor sob ação de um agente redutor.

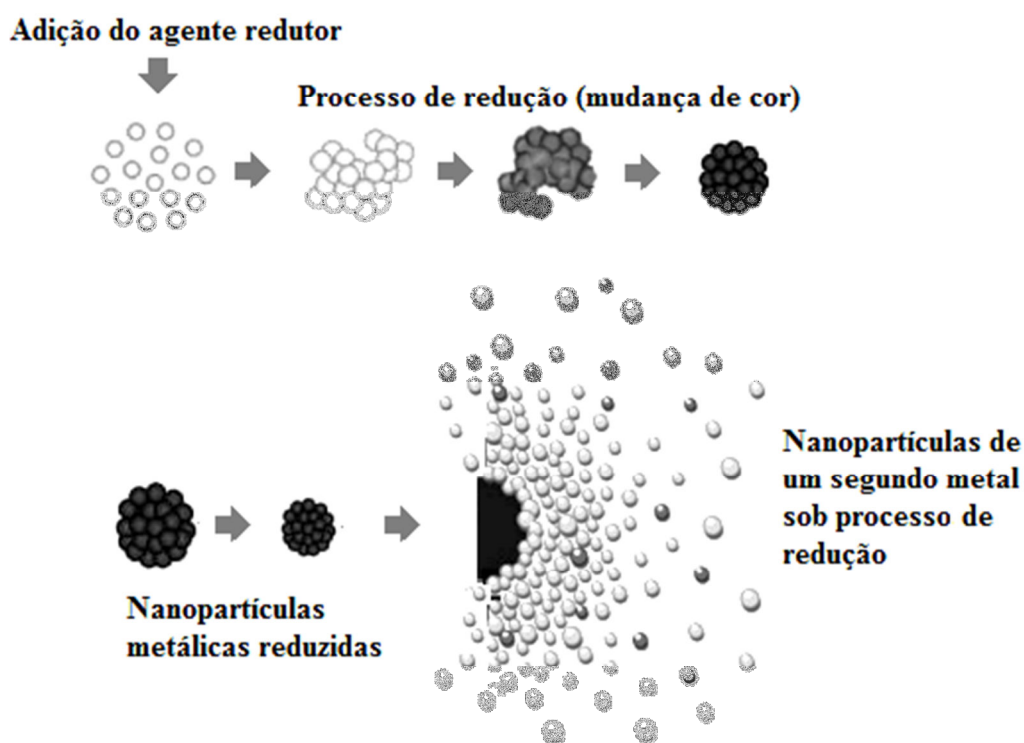


Figura 2. Esquema do processo de redução de metais sob a ação de um agente redutor.

KAPLAN *et al.* (2011), observaram durante a síntese de ligas e estruturas casca-núcleo IrNi-PtRu/C nanoescalar para oxidação de metanol e etileno glicol, que após adição de um excesso de NaBH_4 como agente redutor à solução ($0,4 \text{ mol L}^{-1} + \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e posterior agitação por um período de 2 h, a suspensão sofreu mudança de cor, do marrom para o

amarelo. Em seguida o procedimento de redução foi repetido, resultando num sobrenadante límpido. Desta forma, os autores assumiram que a partir deste ponto todos os íons metálicos do Ru presentes na solução foram reduzidos por NaBH_4 e depositados em carbono, sugerindo claramente a formação de nanopartículas Ru/C.

3.2.2.1 *Nanopartículas com morfologia casca-núcleo*

Um caminho promissor na tentativa de aumentar a atividade eletrocatalítica e, ao mesmo tempo reduzir a massa do metal, envolve o uso de materiais constituídos por camadas de metais ativos, depositadas em nanopartículas constituídas por metais menos nobres. Esse tipo de estrutura, denominada casca-núcleo são nanopartículas que possuem átomos de catalisador somente do lado de fora (ZHANG *et al.*, 2005).

A escolha dos metais para a casca e o núcleo de nanopartículas bimetálicas baseia-se nas propriedades de segregação dos dois metais (SASAKI *et al.*, 2011). A formação bem definida do revestimento composto de metal nobre, por exemplo, a Pt para proteger o núcleo (metal não nobre) da oxidação ou dissolução, é um ponto de relevância, devido à durabilidade das nanopartículas casca-núcleo depender grandemente da integridade da estrutura. As partículas são normalmente sintetizadas num processo de dois passos. Em primeiro lugar, o núcleo (metal não nobre) é preparado utilizando estabilizantes contendo funcionalidades que se ligam a um segundo metal. Deste modo, uma segunda solução precursora é adicionada a qual contém o metal que sintetiza a casca, ou seja, que recobre o núcleo (Regime I, Fig. 3). Onde, a composição do núcleo pode refletir a presença de liga (Regime II, Fig. 3) seguida da ocorrência de mecanismos de troca, de forma que os átomos nobres migrem para superfície (difusão atômica), eventualmente induzindo a uma segregação dos átomos que compõe o núcleo e a casca (Regime III, Fig. 3). A Figura 3 mostra uma representação gráfica do mecanismo de formação da estrutura casca-núcleo.

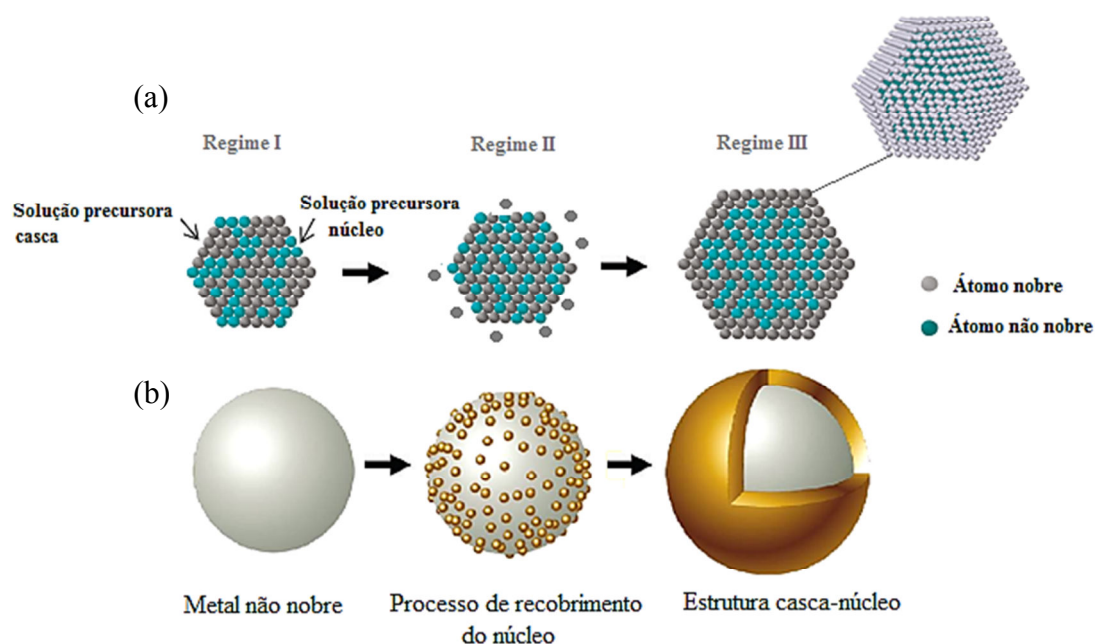


Figura 3.(a) Mecanismo de formação casca-núcleo. (b) Representação gráfica da estrutura casca-núcleo (Adaptado do: Optics Laboratory Lo, 2013).

A vantagem da utilização deste tipo de estrutura consiste na diminuição dos custos dos eletrocatalisadores, pois a oxidação dos compostos está fortemente ligada à camada externa, ou seja, à superfície do material. Desta forma, a platina poderá ser utilizada para formar a casca e outro metal não nobre para formar o núcleo diminuindo a quantidade de platina, ou seja, reduzindo o custo da produção de eletrocatalisadores (QIAO e LI, 2011), já que, por conta das baixas reservas mundiais, o preço deste metal é muito elevado. Além do aspecto econômico, outro fator muito importante na utilização deste tipo de estrutura é a modificação na densidade eletrônica da platina melhorando a atividade eletrocatalítica em reações eletroquímicas, conforme reportado em diferentes trabalhos (LI *et al.*, 2010; KRISTIAN *et al.*, 2010; SASAKI *et al.*, 2011) que utilizam estruturas casca-núcleo.

Nesta linha de estudo, SASAKI *et al.* (2011), caracterizaram e produziram nanopartículas casca-núcleo por redução química baseadas em IrNi suportadas em carbono, com redução dos sais por NaBH_4 . Por análises EXAFS (do inglês: Extended *X-ray Absorption Fine Structure*), eles comprovaram a formação da nanoestrutura casca-núcleo

através de medições térmicas de espectroscopia de absorção de raios X– XAS (do inglês: *X-ray Absorption Structure*) *in situ* foi revelado que a casca de Ir protegia completamente os átomos de Ni da oxidação em eletrólito ácido, quando submetidos a potenciais elevados. Os autores atribuíram esse resultado a energia de segregação do Ir à superfície, devido a tensões indutoras do material. A partir de curvas de polarização os autores verificaram que o catalisador com estrutura casca-núcleo apresentara atividade catalítica em massa um pouco mais elevada ($4,4 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Ir+Ni}}^{-1}$) para a oxidação de H_2 em comparação com eletrocatalisador de Pt/C E-TEK ($3,7 \text{ mA } \mu\text{g}_{\text{Ir+Ni}}^{-1}$), indicando as nanopartículas IrNi como catalisadores candidatos para oxidação anódica de H_2 .

Eletrocatalisadores casca-núcleo vêm sendo também aplicados para reação de oxidação de etanol e glicerol, melhorando o efeito eletrocatalítico no ânodo das células a combustível com este tipo de estrutura, como demonstrado em trabalhos da literatura utilizando diferentes metais, como: Au@Pd (XU *et al.*, 2010), SnO_2 @Pt/C (SILVA *et al.*, 2010), Au@Ni (SONG *et al.*, 2012), Rh@Pt e RuRh@Pt (LIMA *et al.*, 2010).

SILVA *et al.* (2010), estudaram novos materiais com estruturas casca-núcleo de SnO_2 @Pt/C como eletrocatalisadores para a reação de oxidação de etanol em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os materiais utilizados, incluindo Pt/C e PtSn/C E-TEK, apresentaram uma relação em massa de 20% de metal sobre carbono (m/m). Eles identificaram a partir de perfis voltamétricos, que o potencial de início de oxidação de etanol apresentado para o SnO_2 @Pt/C foi quase o mesmo que para os demais catalisadores (0,23 V, respectivamente). No entanto, a densidade corrente de pico foi 50% superior. Além disso, para o potencial de 0,5 V aplicado a curvas de polarização, a densidade de corrente durante a oxidação do etanol mostrou-se 2,3 vezes maior que para o material comercial. Estes autores associaram as respostas da atividade eletrocatalítica ao aumento da área eletroquimicamente ativa e ao efeito eletrônico.

SONG *et al.* (2012) sintetizaram nanopartículas casca-núcleo de Au/Ni/PS (poliestireno), Au/PS e Ni/PS para oxidação de glicerol em meio de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores observaram

por voltametria de varredura linear que as densidades de corrente de pico de oxidação de glicerol foram $5,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ para Ni/PS (em 0,02 V), $26,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ para Au/PS (em -0,02 V) e $35,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ para Au/Ni/PS (em 0,04 V), e que a magnitude da corrente de oxidação dos catalisadores contendo Au indicou a atividade dos eletrodos para a oxidação do álcool. A densidade de corrente de pico de oxidação de glicerol no eletrodo de Au/Ni/PS foi 1,3 vezes maior do que no eletrodo de Au/PS. Os autores concluíram que o material Au/Ni/PS possui excelentes propriedades eletrocatalíticas para eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino, podendo ser de um grande potencial em sensores de glicerol e células a combustível de glicerol direto.

Em todos os trabalhos, o desempenho eletrocatalítico para a reação de oxidação do álcool foi superior nas estruturas casca-núcleo, apresentando densidades de corrente elevadas em relação aos materiais de comparação. A explicação para o melhor desempenho, ou seja, menores potenciais de oxidação, maiores áreas ativas e maiores densidades de corrente para um dado potencial é atribuída ao efeito geométrico e eletrônico neste tipo de estrutura.

3.2.2.2 Mecanismo geométrico e o efeito eletrônico

Nanopartículas casca-núcleo, permitem a “modulação” da estrutura eletrônica dos átomos na monocamada, o que é alcançado por meio de dois mecanismos principais (ZHANG *et al.*, 2005): (i) *eletrônico*: somente interação eletrônica e; (ii) *geométrico*: devido a diferença entre os parâmetros de rede entre os metais. Em consequência disto, esse tipo de estrutura permite a alteração da força de adsorção de adsorbatos na superfície do metal na monocamada.

No efeito eletrônico ocorre o enfraquecimento da energia de ligação entre a Pt e o CO adsorvido devido à forte interação entre a Pt e o segundo elemento na liga, resultando na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal, causando um

decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador (ROTH *et al.*, 2008). Ou seja, a modificação nas propriedades eletrônicas corresponde ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina, causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico (ROTH *et al.*, 2008) ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula (MIN *et al.*, 2000).

Em trabalhos publicados por HAMMER e NÓRSKOV *et al.* (2000) foi mostrado que a reatividade dos metais pode ser racionalizada em termos do centro de energia da banda d, (ϵ_d). O modelo de Nórskov baseia-se no deslocamento do centro de energia da banda, que aumenta ao diminuir a reatividade do metal catalisador. Quando o ϵ_d desloca-se para cima, um estado antiligante distinto aparece acima do nível de Fermi. Como os orbitais ou estados antiligantes estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação torna-se gradativamente mais forte com o aumento do número de orbitais antiligantes vazios. O modelo é baseado em um princípio geral sobre ligação química. Ligações fortes ocorrem se orbitais antiligantes são deslocados para cima do nível de Fermi (tornando-se vazios). O oposto ocorre se orbitais antiligantes são deslocados para baixo do nível de Fermi (tornando-se ocupados) (GREELEY *et al.*, 2002).

Pelo efeito geométrico a incorporação do metal não nobre na rede cristalina da Pt aumenta o parâmetro de rede da platina, aumentando a distância da ligação Pt-Pt e promovendo uma superfície mais apropriada para adsorção da molécula do álcool, aumentando sua interação com os átomos de Pt e facilitando a quebra da ligação C-C (TOOLENAAR *et al.*, 1983). Assim, a maior eficiência na oxidação eletroquímica da estrutura casca-núcleo estaria associada a uma maior capacidade de adsorção de espécies orgânicas por parte da influência do metal não nobre na estrutura, ou seja, resultando numa superfície mais apropriada para a interação da molécula do álcool com átomos de Pt, devido ao aumento da distância da ligação Pt-Pt ocasionada pelo efeito geométrico.

3.3 Métodos de síntese de eletrocatalisadores

É um fato largamente conhecido que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é extremamente dependente do método de síntese (LIU *et al.*, 2006). Além da composição dos eletrocatalisadores (CAMARA *et al.*, 2004; CAMARA *et al.*, 2005), propriedades como tamanho de partícula (LEONTYEV *et al.*, 2009) (intimamente correlacionada com área ativa para reação), porosidade do suporte (ZHOU *et al.*, 2008), morfologia das nanopartículas (HAN *et al.*, 2008), entre outras propriedades, afetam sensivelmente a atividade catalítica os eletrocatalisadores, sendo que estas propriedades são, em grande parte, resultado do método de síntese empregado.

Um método clássico de preparação de catalisadores metálicos suportados é a impregnação de precursores metálicos no suporte e posterior redução, geralmente, em alta temperatura sob uma atmosfera de hidrogênio. Entretanto, este método não permite controlar, satisfatoriamente, propriedades importantes como tamanho, dispersão e composição das nanopartículas (LIU *et al.*, 2006). Portanto, o estudo e desenvolvimento de novas metodologias, alternativas ao método de impregnação, que possibilitem o controle de propriedades intimamente relacionadas com a atividade catalítica é fundamental para o desenvolvimento de uma célula a combustível (SPINACÉ¹ *et al.*, 2004).

Muitos outros métodos são utilizados na preparação de eletrocatalisadores metálicos suportados em carbono, entre eles: método do ácido fórmico (SALGADO *et al.*, 2005), método da deposição espontânea (SPINACÉ³ *et al.*, 2004), método da decomposição dos precursores moleculares (SPINACÉ⁴ *et al.*, 2004), método da decomposição dos precursores poliméricos (ou método de Pechini) (SOUZA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2010), método da carbonização hidrotérmica (TUSI *et al.*, 2009), método da redução por álcool (NETO *et al.*, 2006; NETO *et al.*, 2007; NETO *et al.*, 2008), entre muitos outros, cada um com seu grau de controle da distribuição e composição do tamanho das nanopartículas produzidas (SPINACÉ¹ *et al.*, 2004).

De SOUZA *et al.* (2010), prepararam liga de Pt₃Sn/C usando-se uma modificação no método de precursores poliméricos. Com este método de preparação os autores obtiveram mais de 90 % do eletrocatalisador na forma de liga de Pt₃Sn/C. O desempenho do eletrocatalisador foi medido em uma DEFC, quando aplicado como ânodo para a reação de oxidação do etanol. Neste trabalho foi demonstrado um ótimo desempenho dessa liga, obtendo-se na célula uma densidade de potência em torno de 57 % superior quando comparada à liga de PtSn/C comercial da E-Tek, confirmando que a liga de Pt₃Sn/C é promissora para aplicação como ânodo nas DEFCs.

Outro método bastante estudado e utilizado na síntese de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível é o método da redução via borohidreto (DEIVARAJ e LEE, 2005; SPINACÉ *et al.*, 2007; HYUN *et al.*, 2008). O método de redução via borohidreto é de simples execução e, relativamente, reproduzível, além da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas menores (DEIVARAJ e LEE, 2005).

Segundo DEIVARAJ e LEE (2005), o método de preparação tem influência na atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol em células a combustível. Estes autores produziram os eletrocatalisadores de platina e rutênio de 3 formas distintas: I – co-redução de H₂PtCl₆ e RuCl₃ com NaBH₄ à temperatura média, II – co-redução de H₂PtCl₆ e RuCl₃ em etanol a temperatura elevada e III – em um único precursor molecular com NaBH₄ em excesso e etanol como redutores. Os resultados obtidos indicaram que material preparado pelo terceiro método atingiu maior atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol.

Neste trabalho de dissertação são propostos três métodos de preparação de eletrocatalisadores que possibilitam controle das condições de síntese, como por exemplo, o tempo, determinante no tamanho e na distribuição das nanopartículas obtidas. Um dos métodos está sendo desenvolvido e/ou estudado pelo grupo de eletroquímica e nanotecnologia LEN/ITP-SE, permitindo obter materiais mais ativos para as reações que ocorrem nas DAFCs, tanto para a oxidação direta de etanol como glicerol.

Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nano-estruturados de baixo custo, visando um melhor desempenho para as células a combustível são cruciais para o desenvolvimento desta tecnologia.

3.4 Diamante dopado com boro (DDB): suporte para eletrocatalisadores

Novos desenvolvimentos e investigações dos métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas, com propriedades eletrocatalíticas para uso em células a combustível, utilizam um suporte condutor de alta área superficial com o objetivo de se obter maior uniformidade da distribuição do metal sobre o suporte e aumentar a condução de elétrons da área superficial exposta para reação (DUO *et al.*, 2003). Neste contexto, destacam-se os eletrodos compostos por diamantes dopados com boro (DDB).

Pesquisadores como PLESKOV *et al.* (2002) fizeram progressos para a compreensão dos fatores que podem influenciar o comportamento dos eletrodos de diamante dopado com boro. No entanto, a relação entre as propriedades químicas, físicas e eletrônicas de DDB como o comportamento eletroquímico observado, ainda não foram compreendidos. As propriedades eletroquímicas desse material são influenciadas principalmente por: (i) o tipo e nível de dopagem, (ii) características morfológicas (como contorno de grão e defeitos pontuais), (iii) teor de impurezas, (iv) orientação cristalográfica, e (v) as funcionalidades dos grupos de superfície.

SALAZAR-BANDA *et al.* (2009), utilizaram superfícies de eletrodos de DDB para deposição de nanopartículas de catalisador (Pt, Pt-SnO₂ e Pt-Ta₂O₅) preparadas pelo método sol-gel no estudo de reações de eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido. Os pesquisadores afirmam que o estudo da atividade catalítica dos depósitos foi facilitado pela utilização de DDB como suporte, devido ao material apresentar excelentes propriedades de

inércia química, baixa corrente de fundo, extensa janela de potencial disponível entre reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio.

Neste contexto considerando as vantagens promissoras das nanopartículas casca-núcleo para o aumento da atividade eletrocatalítica (SASAKI *et al.*, 2011) e do uso das principais propriedades de estabilidade mecânica e química fornecidas pelo DDB (EGUILUZ *et al.*, 2012). Nesta dissertação foi desenvolvido e aplicado um método simplificado de preparação de Nps bimetálicas à base de Pt e Pb suportadas em carbono, utilizando quantidades de metais adequadas, de acordo com razões molares pré-definidas. Ressaltando que, faz parte da proposta deste trabalho de dissertação o emprego prévio de diferentes métodos de síntese para avaliar condições ótimas de preparação de nanomateriais quanto à eficiência eletrocatalítica para ROE e ROG em meio ácido.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Na Tabela 1 estão descritos os reagentes utilizados durante a síntese dos eletrocatalisadores, tanto ligas como nanopartículas casca-núcleo, bem como na posterior preparação da suspensão que é fixada sobre a superfície do eletrodo usado como substrato (área de estudo) e das soluções usadas para os testes eletroquímicos.

Tabela 1. Reagentes utilizados, fórmula química e marca dos mesmos.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA
Álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Vetec
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Sigma-Aldrich
Cloreto de Chumbo	PbCl_2	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico	CH_2O_2	Sigma-Aldrich
Nafion [®]	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S.C}_2\text{F}_4$	Sigma-Aldrich
Borohidreto de Sódio	NaBH_4	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Vetec
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Vetec
Carbono Vulcan (XC-72)	—	Cabot
Ácido hexacloroplatínico hidratado	$\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Adrich
Água ultrapura	H_2O	MILLI-Q

4.2 Métodos de síntese das nanopartículas de Pt e Pb

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho, independentemente do método, foram obtidos com 20 % em massa de metal em relação ao carbono Vulcan XC72. As amostras casca-núcleo foram identificadas, como: $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{@Pb}_2\text{/C}$, $\text{Pt}_2\text{@Pb/C}$, $\text{Pt@Pb}_2\text{/C}$ as amostras das ligas, como: $\text{Pt}_3\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb}_2\text{/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb/C}$, $\text{PtPb}_2\text{/C}$. Com a finalidade de identificar o método mais apropriado de síntese de nanopartículas casca-núcleo, utilizou-se a combinação $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$, a fim de realizar um estudo comparativo inicial quanto a cada método. Os resultados dos métodos utilizados estão apresentados de acordo com os fluxogramas das figuras 4 e 5.

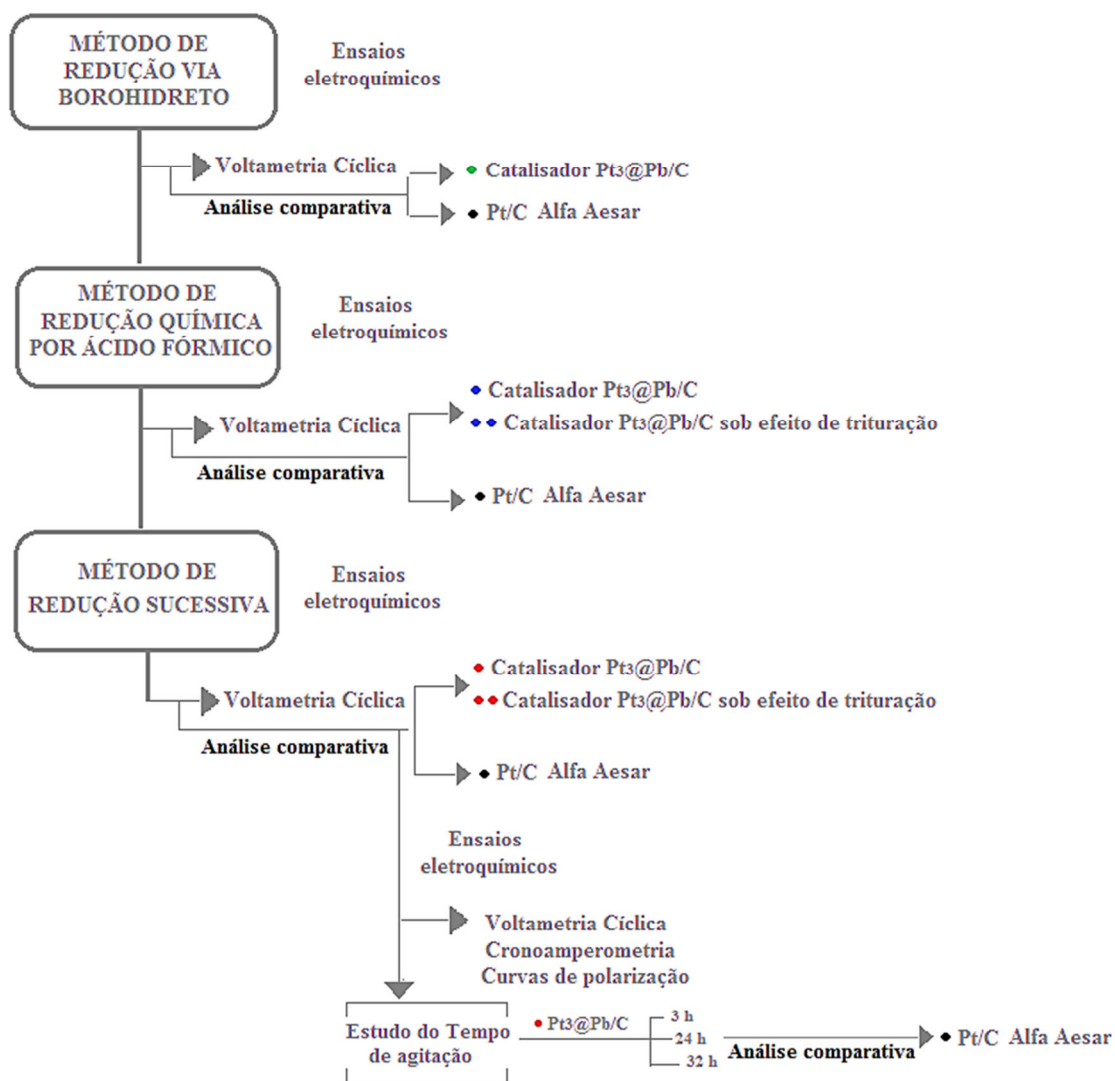


Figura 4. Fluxograma dos métodos utilizados na preparação do eletrocatalisador $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$ para aplicação na oxidação de etanol.

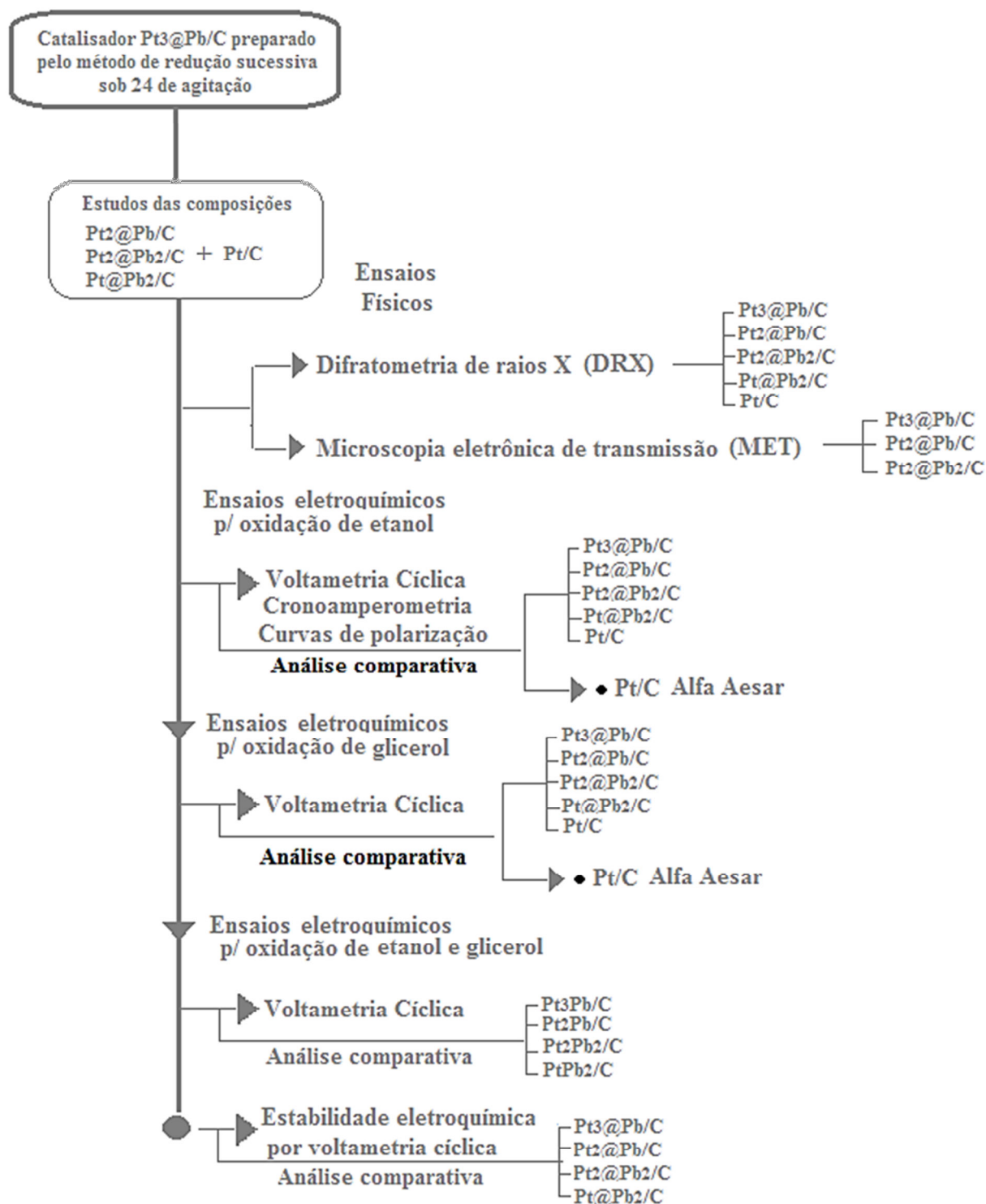


Figura 5. Fluxograma dos resultados dos eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$ preparados pelo método de redução sucessiva para aplicação na oxidação de etanol e glicerol.

4.2.1 Método de redução via borohidreto (NaBH_4)

O eletrocatalisador casca-núcleo Pt:Pb com razão molar (3:1) foi produzido por adaptação do método reportado por KAPLAN *et al.* (2011), tanto para produção da casca de Pt como para a preparação de nanopartículas de chumbo que compõem o núcleo. Os precursores metálicos utilizados para a síntese dos eletrocatalisadores casca-núcleo foram: cloreto de chumbo (PbCl_2) e ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Para a preparação do catalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}$, iniciou-se uma deposição sequencial do metal núcleo em uma solução contendo $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico + PbCl_2 como precursor metálico + carbono; a solução foi submetida a agitação por um período de duas horas utilizando um agitador magnético modelo FISATAM 752A. E então, uma solução de amônia com teor de 32% foi adicionada em várias alíquotas de 2 ml, com o intuito de atingir um pH de aproximadamente 11. Posteriormente borohidreto de sódio (NaBH_4 – 98%) em excesso, foi dissolvido em 10 ml de H_2O e adicionado à solução precursora de forma rápida, e assim, a solução foi submetida novamente a agitação por um período de duas horas. De acordo com dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2013), o borohidreto na forma de um sólido branco (em pó) apresenta boa solubilidade em água 54 g/100 mL a 25 °C, e é estável em pH 11 (10 g/L), decompondo-se rapidamente em soluções neutras e ácidas.

Preparou-se a casca de Pt a partir da solução de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico – 37% + $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com posterior adição à solução do núcleo. O pó obtido foi recuperado por centrifugação numa centrífuga modelo CENTRIBIO, 80-2BSN e lavado com água ultrapura (MILLI-Q) do sistema MILLIPORE, a fim de evitar a presença do íon cloreto. No último estágio da síntese, o pó foi deixado sob agitação numa solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} a uma temperatura de 80°C durante oito horas, com o objetivo de dissolver porções instáveis provenientes da superfície das nanopartículas. O pó tratado foi lavado com água, filtrado com

o auxílio de uma bomba a vácuo modelo PRISMATEC 131 utilizando membrana em ésteres de celulose (com poros de 47 μm) da MILLIPORE e posteriormente seco em estufa a 70°C por 12 h. Na Figura 6 é mostrado o fluxograma da preparação do eletrocatalisador $\text{Pb}_3\text{@Pt/C}$ pelo método de redução via borohidreto (NaBH_4).

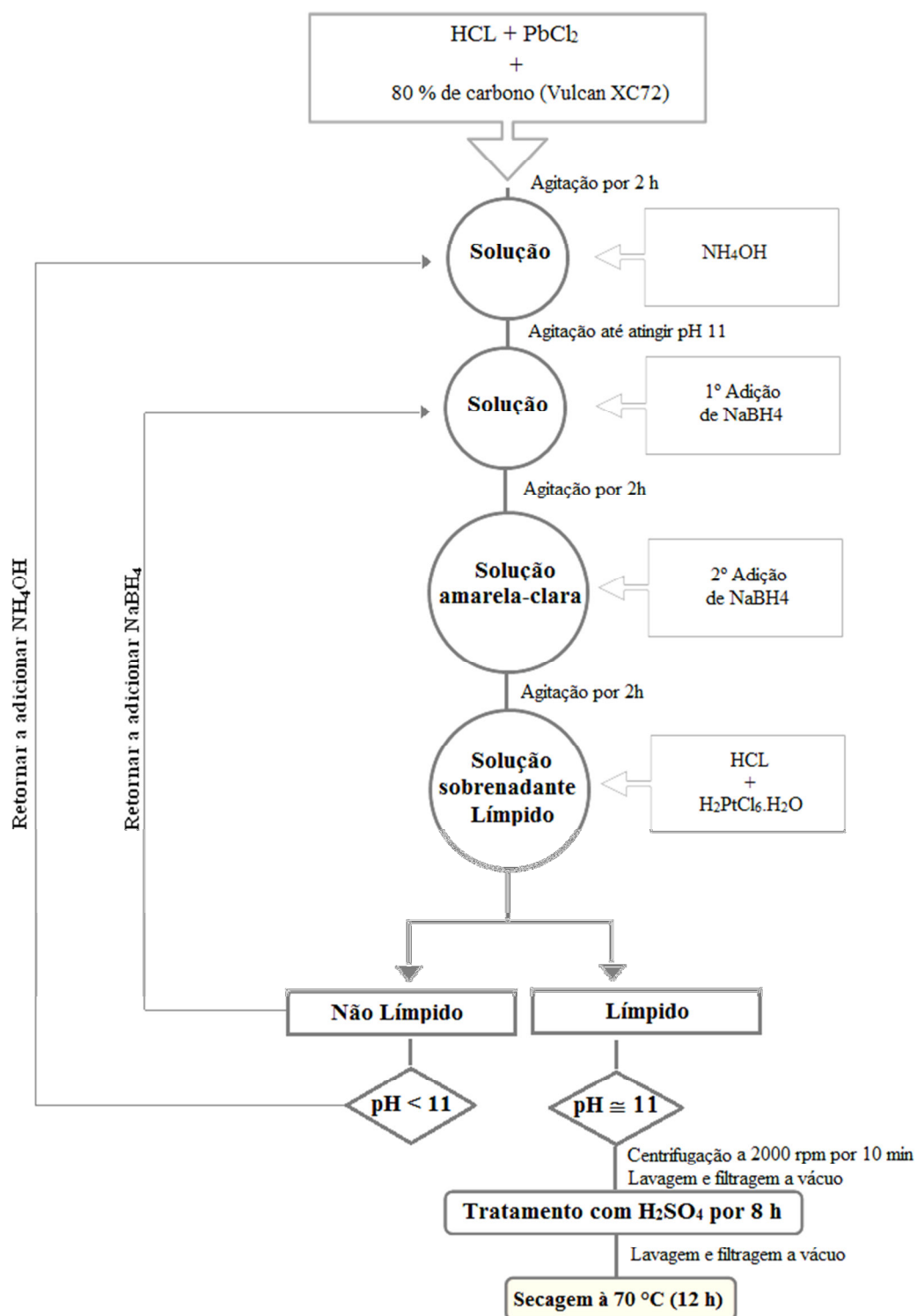


Figura 6. Fluxograma do método de preparação do eletrocatalisador $\text{Pb}_3\text{@Pt/C}$ via redução por borohidreto (NaBH_4).

4.2.2 Método de redução química por ácido fórmico (HCOOH)

A partir de uma modificação do método descrito por SUN *et al.* (2011) a síntese foi realizada por redução química dos íons metálicos, utilizando os precursores PbCl_2 e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença de ácido fórmico (HCOOH, 98-100 %) com ação de agente redutor em uma solução aquosa. Inicialmente foi preparada uma solução contendo cloreto de chumbo dissolvido em água ultrapura e submetida à agitação de 100 rpm durante 30 min. Em seguida adicionou-se o pó de carbono à solução e esta foi submetida a agitação utilizando agitador magnético.

Assim, uma quantidade de ácido fórmico foi rapidamente adicionada à solução com a função de reduzir os íons metálicos do núcleo sobre o carbono e atuar como estabilizante, consequentemente impedindo o crescimento das nanopartículas. A solução para a formação do núcleo foi submetida novamente a agitação de 100 rpm por um período de 2 h para garantir a máxima redução dos íons cloreto.

O ácido hexacloroplátinico foi dissolvido em água e adicionado à solução do núcleo, logo em seguida a solução casca-núcleo foi submetida à agitação no decorrer de 20 min para homogeneização dos íons metálicos de platina sobre as nanopartículas de Pb, sendo realizada mais uma adição de HCOOH e agitação por um período de 6 h. Por fim, o material foi sujeito a centrifugação de 2000 rpm durante 10 min, lavado e submetido a filtração a vácuo usando membranas de ésteres de celulose (com poros de 47 μm). O pó então foi levado a secagem a 70° C durante 12 h em um forno modelo EDG3P-S. Todas as etapas anteriores à secagem foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), temperatura comum para todos os métodos. Na Figura 7 é mostrado o fluxograma da preparação do eletrocatalisador $\text{Pb}_3\text{@Pt/C}$ pelo método de redução química por ácido fórmico (HCOOH).

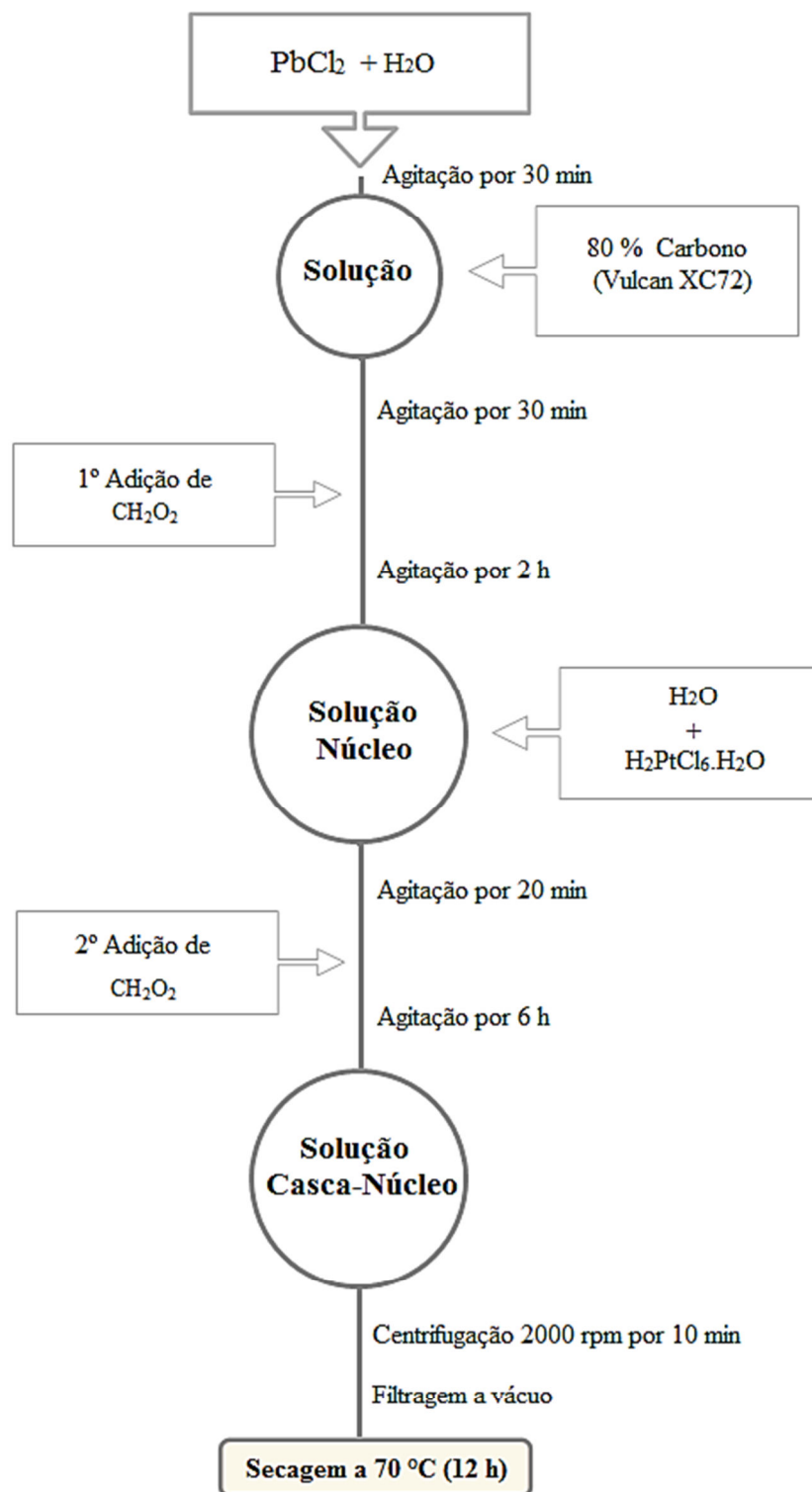


Figura 7. Fluxograma do método de preparação do eletrocatalisador $\text{Pb}_3\text{@Pt/C}$ via redução química por ácido fórmico (HCOOH).

4.2.3 Método de redução sucessiva(MRS)

A terceira tentativa de síntese apresenta similaridade ao método anterior, a partir de modificações do método estabelecido por SUN *et al.* (2011).As nanopartículas de Pb e Pt foram reduzidas e estabilizadas por dissolução dos precursores metálicos PbCl_2 e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em ácido fórmico. Assim, estes precursores foram dissolvidos numa relação entre a quantidade de ácido fórmico (1 ml) pela quantidade de ácido hexacloroplatínico utilizada (0,032 g).

Inicialmente o PbCl_2 foi dissolvido em fase líquida aquosa, e esta submetida a agitação durante 20 min para dissolução dos íons metálicos. O ácido fórmico foi adicionado à solução convertendo o precursor metálico (em estado iônico) em átomos metálicos, que se agregaram formando as nanopartículas de Pb. A solução do núcleo foi submetida à agitação de 100 rpm durante 1 h. O ácido hexacloroplatínico foi dissolvido em água separadamente e adicionado à solução do núcleo de forma rápida. Num segundo estágio o ácido fórmico foi adicionado para redução dos íons de Pt sobre as nanopartículas de Pb formadas em etapa prévia. A solução casca-núcleo esteve sujeita à agitação de 100 rpm no tempo de 1 h até a solução tornar-se límpida. Garantindo a ausência do íon cloreto, e consequente formação das nanopartículas metálicas em suspensão de pó de carbono. A solução foi mantida em agitação inicialmente por 24 h para o ancoramento das nanopartículas no carbono. Os eletrocatalisadores casca-núcleo $\text{Pt}_3@\text{Pb}$ foram submetidos a tempos de agitação de 3, 24 e 32 h, com o objetivo de identificar o tempo ideal para fixação da camada catalítica no suporte de carbono. Em seguida, a suspensão foi lavada e filtrada a vácuo e mantida em estufa a 70 °C por 2 h para evaporação do solvente.

Após identificação do tempo necessário para fixação da camada catalítica no suporte de carbono, foram introduzidas outras combinações de catalisadores, como: $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$ e $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$. Também foram introduzidos resultados obtidos em nanopartículas de Pt/C , previamente preparadas por redução sucessiva e Pt/C da ALFA AESAR, para um estudo comparativo. Na Figura 8 é mostrado o fluxograma da preparação dos

eletrocatalisadores $Pt_x@Pb_y/C$ e Pt/C pelo método de redução sucessiva, assim como dos catalisadores de liga de Pt_xPb_y/C descritos na secção 4.2.4.

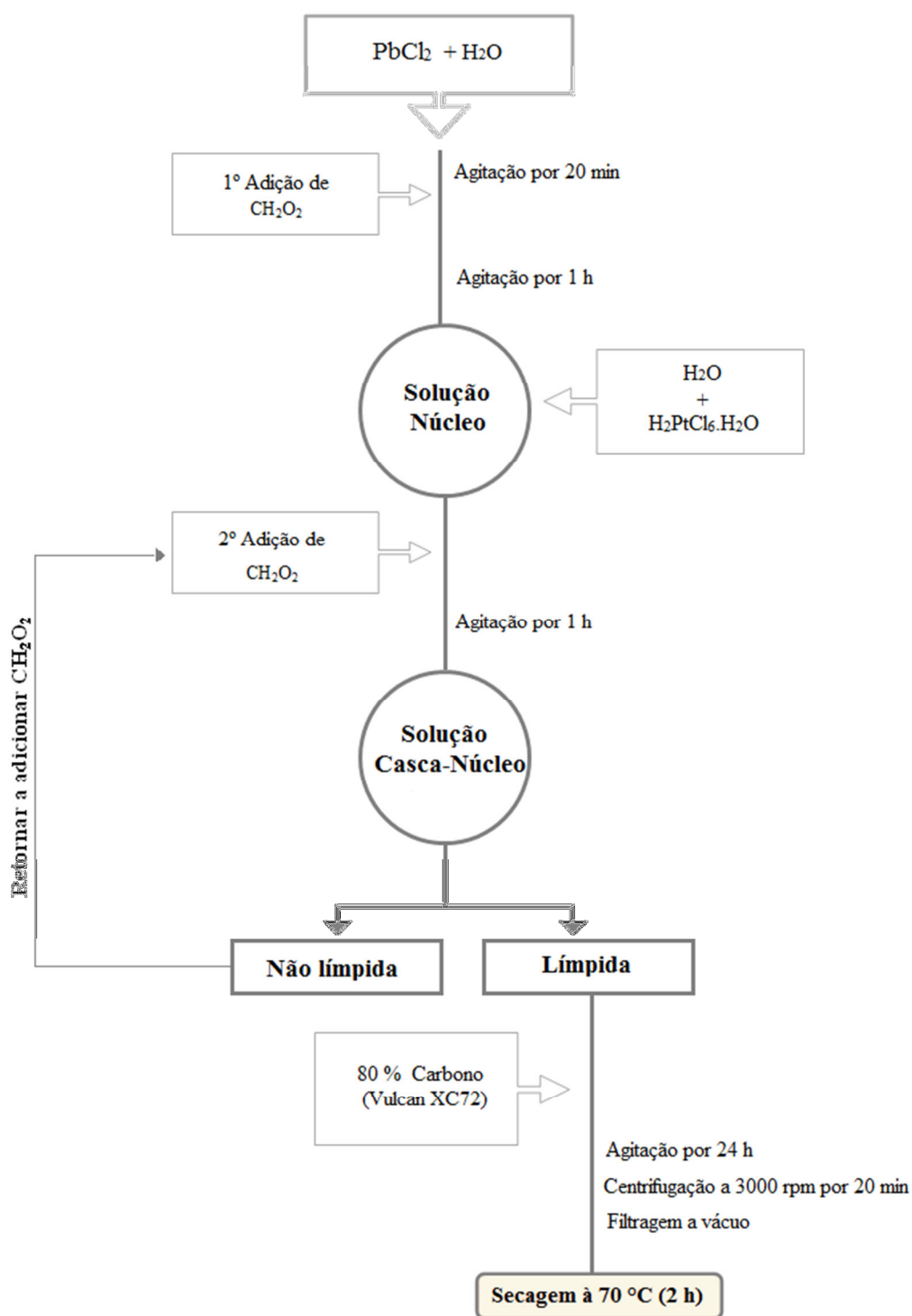


Figura 8. Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores liga Pt_xPb_y/C , casca-núcleo $Pt_x@Pb_y/C$ e Pt/C por (MRS).

4.2.4 Método de síntese das ligas Pt_xPb_y/C

Os eletrocatalisadores contendo ligas de Pt_xPb_y/C foram sintetizados pelo MRS, conforme metodologia descrita e estabelecida neste trabalho. Os catalisadores apresentaram proporções molares correspondentes a 3:1, 2:2, 2:1, 1:2 (Pt:Pb). As ligas foram formadas partindo da adição conjunta dos precursores metálicos ($PbCl_2$ e $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), água ultrapura e ácido fórmico como agente redutor de íons. Em seguida, a mistura foi submetida à agitação constante durante uma hora, posteriormente foi acrescentada uma determinada quantidade de carbono Vulcan XC72 com o propósito de atingir 20% de metal em relação à massa do carbono e conseguinte a impregnação das ligas formadas. Em seguida, a dispersão foi submetida à centrifugação, lavagem e filtração nas mesmas condições estabelecidas para os catalisadores casca-núcleo obtidos pelo mesmo método. As ligas foram produzidas com o objetivo de realizar um estudo comparativo com as estruturas casca-núcleo.

4.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando uma célula de vidro de um compartimento com capacidade de 100 mL com um conjunto de três eletrodos como identificado na Figura 7(a). Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de hidrogênio preparado na mesma solução (EHMS) que se encontra imerso em um capilar de Luggin com 9,5 cm de comprimento. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente $-3,0 \text{ V}$, com o auxílio de uma fonte estabilizadora modelo IMINIPA DC MPL-1303 pelo tempo aproximado de 10 segundos. Uma placa de Pt de 1 cm^2 foi utilizada como contra eletrodo e uma placa de diamante dopado com boro (DDB) com grau de dopagem de 800

ppm, apresentando área geométrica de $(0,54\text{cm}^2)$ e fixa a uma placa retangular de cobre de $9,5\text{cm} \times 1,2\text{ cm}$ que foi utilizada como suporte para a fixação dos compósitos sintetizados nesta dissertação. A Figura 9(b) apresenta um esquema ilustrativo da entrada do gás (N_2) e dos eletrodos utilizados durante todo o estudo.

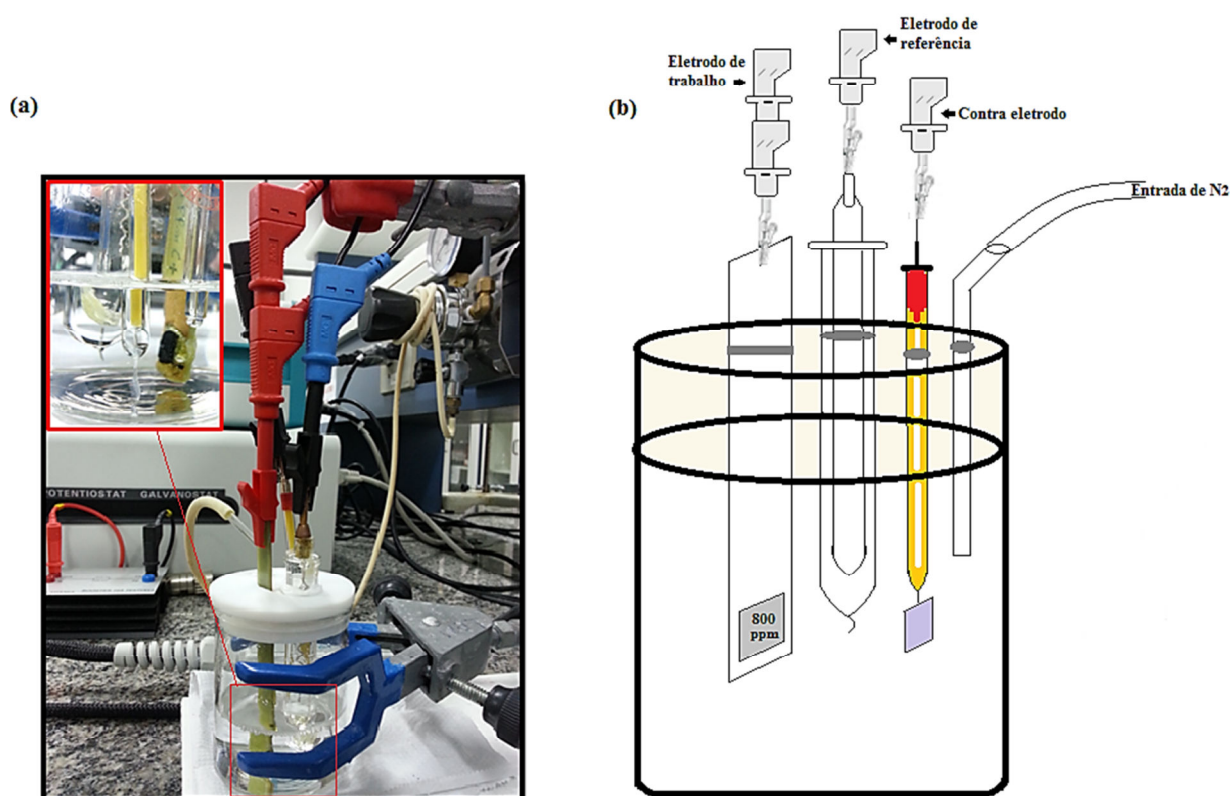


Figura 9. (a) Imagem fotográfica da célula eletroquímica com três eletrodos. (b) Esquema ilustrativo dos eletrodos utilizados durante todo estudo: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo.

Os experimentos foram executados em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ primeiro na ausência de álcool, para a caracterização eletroquímica dos catalisadores e posteriormente na presença dos mesmos para os estudos de oxidação eletroquímica. O eletrólito foi saturado com N_2 durante 20 min antes de cada análise para a remoção do oxigênio dissolvido e os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

Durante todos os ensaios eletroquímicos, a célula estava conectada a um potenciostato/galvanostato, modelo AUTOLAB (PGSTAT302N), e este acoplado a um micro

computador DX 2390 MICROTOWER com software GPSda AUTOLAB com a função de registrar e armazenar todos os dados obtidos. Para todos os experimentos eletroquímicos os valores de corrente foram normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas (j/A gPt^{-1}). A quantidade de platina foi calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador, utilizada no eletrodo de trabalho, e sua porcentagem de platina, considerando que a adsorção do álcool e a dehidrogenação ocorrem somente nos sítios de platina em temperatura de 25 °C.

4.4Preparação da superfície do eletrodo

Os eletrodos de trabalho estavam compostos pelas nanopartículas metálicas na forma de uma camada fina sobreposta à placa de DDB. Para a preparação da camada catalítica para cada eletrocatalisador, uma suspensão aquosa foi produzida por dispersão de 0,008 mgdo composto metal/C em solução de Nafion[®] 0,5 % (Aldrich[®], solução a 5% em álcoois alifáticos) mais 1000 μL de água MILLI-Q, seguida de agitaçãoem banho de ultrassom UNIQUE 1450 com um mínimo de duração de 40 min, até a formação de uma espécie de “tinta preta homogenea”.Posteriormente, uma alíquota de 60 μL desta suspensão foi transferida para a superfície do eletrodo de DDB, de forma a recobrir toda a sua área superficial. Finalmente o eletrodo foicolocado em estufa (SOLAB) a 60 °C, para evaporação dos solventes, por aproximadamente 20 minutos. A Figura10 representa o processo de preparação prévia do eletrodo.

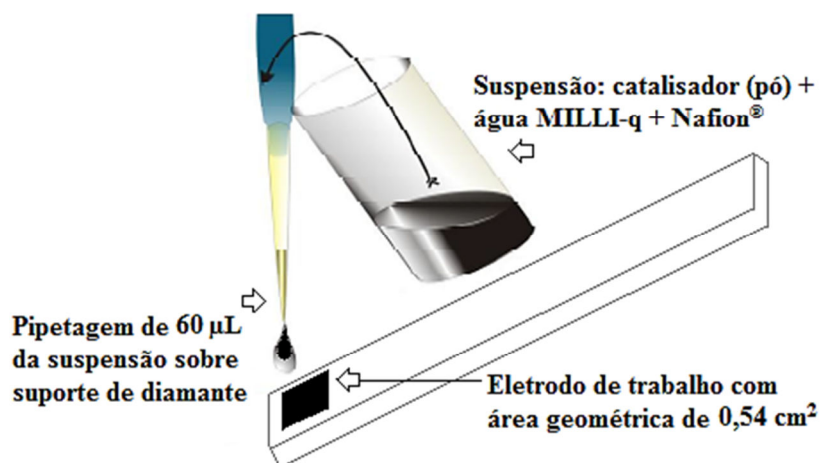


Figura 10. Esquema ilustrativo do processo de preparação do eletrodo de trabalho.

4.5 Técnicas utilizadas na caracterização física e eletroquímica dos catalisadores

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de grande importância na análise estrutural das nanopartículas, pois permite estimar o tamanho das partículas, e ainda fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo cristalino.

Para a preparação das amostras, os pós obtiveram baixa granulometria utilizando peneiras com meshes de diâmetro de 3" e 180 µm de abertura modelo ASTM/TYLER. Os difratogramas padrão dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios X (RIGAKU modelo ULTIMA UNIVERSAL + RINT 2000/PC) operando com a radiação Cu K_α ($\lambda = 0,15406$ nm) com padrões de difração gerados a 40 KV e 40mA, com velocidade de 2° min⁻¹. Durante os testes de raios X foi utilizada uma fenda de 10 mm. Os parâmetros do intervalo de varredura foram mantidos constantes durante toda a análise: variando 20° < 2θ < 90°. Cada medida obteve um total de tempo igual a 40 min. As fases de composição do catalisador foram obtidas através do programa de refinamento (X' Pert HighScore Plus) de acordo com

os padrões de referência que fazem parte da base de dados mantida pelo JCPDS-*International Centre For Diffraction Data*.

Para a estimativa do tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de PtPb formadas, foi escolhido nos difratogramas o maior pico em $2\theta \approx 39,7^\circ$ correspondente ao plano (111) da Pt, utilizando a equação de Scherrer (WEST, 2007) descrita abaixo, Equação 1.

$$(Eq. 1) \quad d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

onde $d_{(111)}$ é a medida do tamanho de partícula em Ångstrons (Å), k é uma constante dependente da forma da partícula, igual a 0,9, assumindo-se cristalitos esféricos (WEST, 2007), λ é o comprimento de onda dos Raios X usado, no caso do Cu K $_{\alpha}$, ($\lambda = 1,5406$ Å), B a largura do pico de difração à meia altura (em radianos) e θ o ângulo da posição de seu máximo (ANTOLINI *et al.*, 2002).

Os parâmetros de rede da fase CFC (estrutura cúbica de face centrada) da Pt para os eletrocatalisadores foram calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima pico analisado (111), a partir da Equação 2 (WEST, 2007).

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad (Eq. 2)$$

4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi utilizado o microscópio modelo JEOL 2100 HTP JEM operando com 200 KV, para obtenção de informações sobre morfologia, diâmetro médio e distribuição do tamanho das partículas. Para

o preparo das amostras os pós foram previamente mantidos em ultrassom por 30 min para dispersão das nanopartículas em solução, e a suspensão foi colocada em malhas de cobre revestidas com carbono para posterior análise. A partir do tratamento realizado pelo software *Imagem Tool*, nanopartículas de tamanhos diferentes foram observadas na microscopia e empregadas para estimar o tamanho médio.

4.5.3 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica (VC) tem sido muito usada para a caracterização de catalisadores suportados em carbono, com o propósito de determinar a área ativa e suas atividades superficiais. Os eletrodos foram submetidos a 500 ciclos de varredura de potencial antes de cada experimento a uma velocidade de varredura de 500 mV em faixa de potencial de (0,05 a 0,8 V_{vs.EHMS} - eletrodo de hidrogênio na mesma solução) como o intuito de se obter voltamogramas estáveis sem presença de interferentes indesejáveis como óxidos e outras impurezas presentes na superfície do catalisador, o que poderia alterar as correntes de oxidação do álcool. A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a AEA e a reatividade eletroquímica dos eletrocatalisadores para a oxidação dos álcoois. Durante os experimentos, o fluxo de nitrogênio foi deslocado para a superfície da solução e os estudos foram feitos no intervalo de potencial de 0,05 V até 0,8 com diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20 e 100 mV s⁻¹) e de 0,05 V até 1,3 V. Vale ressaltar que foram realizados apenas 2 ciclos para todos os potenciais aplicados.

4.5.4 Cronoamperometria

A técnica cronoamperométrica (corrente vs. tempo) permitiu estabelecer, comparativamente a atividade eletrocatalítica dos diferentes eletrodos a potencial

constante. Nesta técnica fixa-se um valor de potencial e observa-se o comportamento da corrente em função do tempo. Para a realização desses experimentos o eletrodo foi polarizado em 0,5 V e 0,6 V vs. EHMS, os valores de corrente em função do tempo foram obtidos num tempo de 600 s.

4.5.5 Curvas de polarização

A avaliação do desempenho dos catalisadores frente à oxidação dos álcoois foi realizada também através do estudo de curvas de polarização (Diagramas de Tafel), relacionando o potencial aplicado com a densidade de corrente obtida. As curvas de polarização em estado estacionário foram realizadas num intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V vs. EHMS a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

4.5.6 Estabilidade eletroquímica dos catalisadores casca-núcleo

Para o estudo de estabilidade dos catalisadores foram realizadas voltametrias cíclicas até 3000 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e faixa de potencial entre 0,05 e 1,3 V vs. EHMS. Inicialmente após cada 100 ciclos e posteriormente a cada 500 ciclos, o último ciclo foi salvo e este procedimento foi realizado até que houvesse uma sobreposição dos voltamogramas, indicando que possíveis processos de dissolução não estivessem mais ocorrendo (WANG DELI *et al.*, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados alcançados na pesquisa desenvolvida, iniciando pelo estudo por voltametria cíclica dos catalisadores obtidos pelos diferentes métodos, seguido da caracterização física e eletroquímica do material desenvolvido pelo método MRS (condições ótimas de preparo) e dos testes eletroquímicos realizados com os eletrocatalisadores obtidos para estudo das reações de oxidação de etanol e glicerol. Os voltamogramas mostrados nas figuras correspondem ao segundo ciclo na velocidade de 20 mVs^{-1} em janela de potencial (0,05 até 1,3 V vs. EHMS), após a etapa de limpeza por voltametria cíclica (ativação da Pt).

5.1 Escolha do método de síntese de catalisadores casca-núcleo

5.1.1 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução via borohidreto

Inicialmente na caracterização eletroquímica, foram realizados experimentos para a obtenção do perfil voltamétrico do eletrocatalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ somente na razão molar 3:1 preparado por redução via borohidreto e da Pt/C comercial (Alfa Aesar) com o objetivo de realizar uma comparação das suas propriedades eletroquímicas.

Ressalta-se que os valores das pseudodensidades de corrente (j) foram calculados pela quantidade de massa de Pt nos eletrocatalisadores, conforme descrito no tópico de procedimento experimental. Assim a Figura 11(a) apresenta a comparação dos perfis voltamétricos do eletrodo $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ e da Pt/C Alfa Aesar, realizado em eletrólito suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. E a Figura 11(b) apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambos os eletrodos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

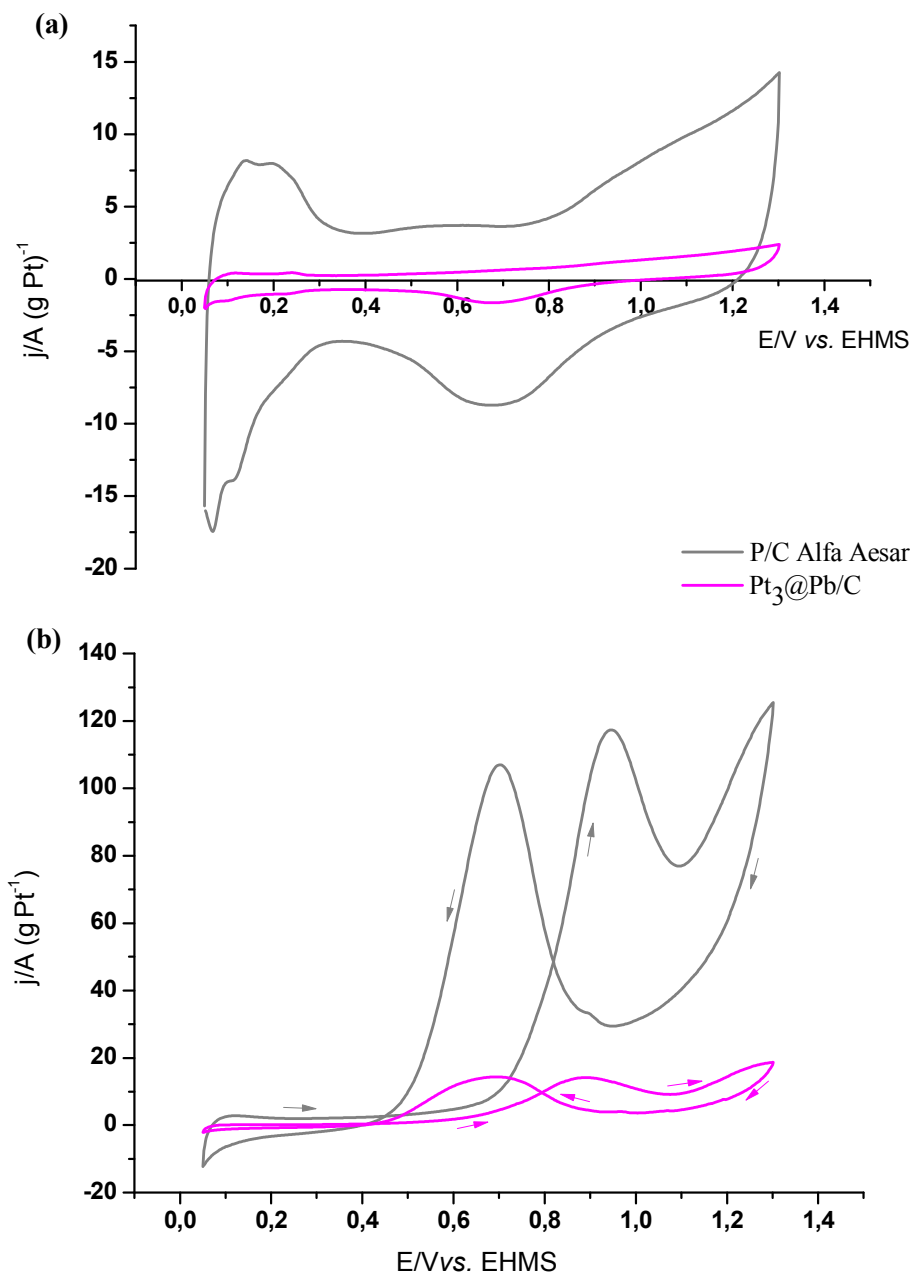


Figura 11. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$ para os eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar (—) e $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ (—) preparado via redução por borohidreto. (b) Voltamogramas obtidos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.

Pode-se observar na Figura 11(a) que o eletrocatalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ exibe o perfil voltamétrico da Pt policristalina, com uma diminuição dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio compreendidos entre $0,05$ e $0,40 \text{ V vs. EHMS}$ e baixas densidades de corrente quando comparado com a Pt/C da Alfa Aesar. Observa-se uma região acentuada a partir de $0,85 \text{ V}$ durante a varredura anódica, para o eletrocatalisador Pt/C atribuído ao início da

formação de óxidos de Pt característicos de eletrodos Pt_{pc} (SANTOS e TREMILIOS *et al.*, 2001). Nota-se que tanto para o eletrocatalisador casca-núcleo quanto para o comercial o pico que corresponde à redução dos óxidos de platina ocorreu em aproximadamente 0,70 V_{vs.} EHMS.

Na Figura 11(b) os eletrocatalisadores apresentaram respostas distintas para a oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido. A pseudodensidade de corrente de pico anódico ($j_{p,a}$) mostrou-se 8,15 vezes maior para o catalisador Pt/C Alfa Aesar do que o material contendo Pb. O potencial de início de oxidação (E_i) do etanol para o eletrocatalisador Pt/C(–) ocorre próximo a 0,66 V_{vs.} EHMS, apresentando um desempenho superior durante o intervalo de potencial estudado em relação ao $Pt_3@Pb/C(–)$, que apresentou potencial de início de oxidação em torno de 0,75 V_{vs.} EHMS, utilizando um valor de $j = 7 A (g Pt^{-1})$ para ambos os catalisadores. Vale salientar que os dois potenciais não se encontram na faixa de interesse tecnológico das células a combustível a etanol direto, faixa situada entre os potenciais (de 0,5 a 0,6 V_{vs.} EHMS) (SPINACÉ *et al.*, 2004).

Observa-se ainda que para os voltamogramas cíclicos na presença de etanol Figura 11(b), ocorre um decréscimo nos valores de corrente na região de adsorção de hidrogênio (0,05 a 0,40 V_{vs.} EHMS) em relação ao voltamograma cíclico na ausência de etanol (Figura 9(a)). Esse efeito está relacionado à adsorção de moléculas de etanol na superfície do eletrocatalisador, as quais poderiam causar uma desativação parcial do eletrocatalisador ou inibição do processo de adsorção de hidrogênio sobre os sítios catalíticos de platina (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2007).

5.1.2 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução química por HCOOH

A fim de se obter uma maior resposta eletroativa das Nps, o método da redução química foi estabelecido, e um novo eletrocatalisador casca-núcleo com razão molar Pt:Pb

(3:1) foi preparado pelo método de redução química por ácido fórmico, onde foi realizado o estudo do efeito de trituração sobre os eletrocatalisadores logo após preparados.

A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos normalizados pela quantidade de platina dos eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C$ (antes e após trituração) preparados por redução química por $HCOOH$ em eletrólito suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$.

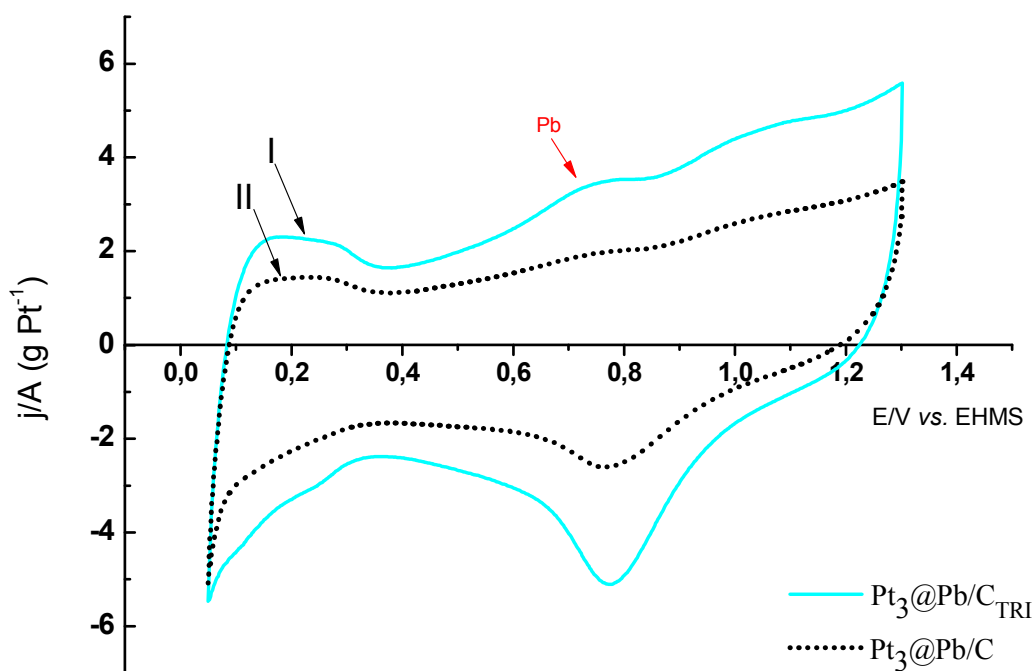


Figura 12. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para os eletrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{TRI}$ (—) e $Pt_3@Pb/C$ (···) preparados pelo método de redução química por $HCOOH$, obtidos a uma velocidade de 20 mV s^{-1} em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ à temperatura de $25^\circ C$.

Na Figura 12 as densidades de corrente são notavelmente melhoradas com a maceração realizada, entretanto sinais voltamétricos associados aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio são inibidos para os dois catalisadores (I e II) e os picos característicos de Pt_{pc} notavelmente afetados. Por esta razão não foi possível determinar a área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores.

A partir do estudo do efeito de trituração dos eletrocatalisadores, os voltamogramas (Figura 12) mostraram maior alargamento na região da dupla camada elétrica entre 0,40 V e 0,80 V *vs.* EHMS para o Pt₃@Pb/C_{TRI}(triturado). Este efeito pode ser atribuído à exposição do núcleo de Pb devido a buracos na casca decorrentes da incompleta formação da casca de Pt em algumas partículas. Estes insucessos já foram observados por ALAYOGLU *et al.* (2008) na preparação de eletrocatalisadores de Ru@Pt núcleo-casca, como resultado da incompleta formação da camada de Pt em torno do núcleo.

Quando a nanopartícula bimetálica é exposta a um ambiente eletroquímico, devido o metal não-nobre ter maior facilidade de difusão para o eletrólito ácido em relação à Pt, tem-se a difusão dos átomos do metal não-nobre para a superfície (WANG *et al.*, 2011). Assim, os voltamogramas da Figura 12 aproximam-se do perfil voltamétrico característico de materiais contendo ligas de Pt-Pb suportadas em carbono em condições ácidas de H₂SO₄ (HUANG *et al.*, 2012). Além disso, há a ocorrência de um pico em 0,75 V, durante a varredura anódica (região que antecede a formação dos óxidos de platina) promovido pela influência do chumbo, o qual também é característico do comportamento eletroquímico de eletrocatalisadores de tipo liga Pt-Pb em meio ácido (H₂SO₄), de acordo com resultados apresentados na literatura por (HWANG *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2012).

Considerando a varredura catódica pode-se observar um aumento nos valores de corrente no pico de redução dos óxidos quando o eletrocatalisador é submetido à trituração. O pico referente ao processo de redução dos óxidos de Pt para os dois eletrocatalisadores ocorreu em potencial de 0,77 V *vs.* EHMS.

A Figura 13 (a) apresenta o perfil voltamétrico obtido para as estruturas casca-núcleo Pt₃@Pb/C e Pt₃@Pb/C_{TRI} preparadas pelo método de redução química em comparação à Pt/C Alfa Aesar em eletrólito suporte de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. Já a Figura 13(b) apresenta o comportamento dos eletrodos com a adição de 0,5 mol L⁻¹ de etanol.

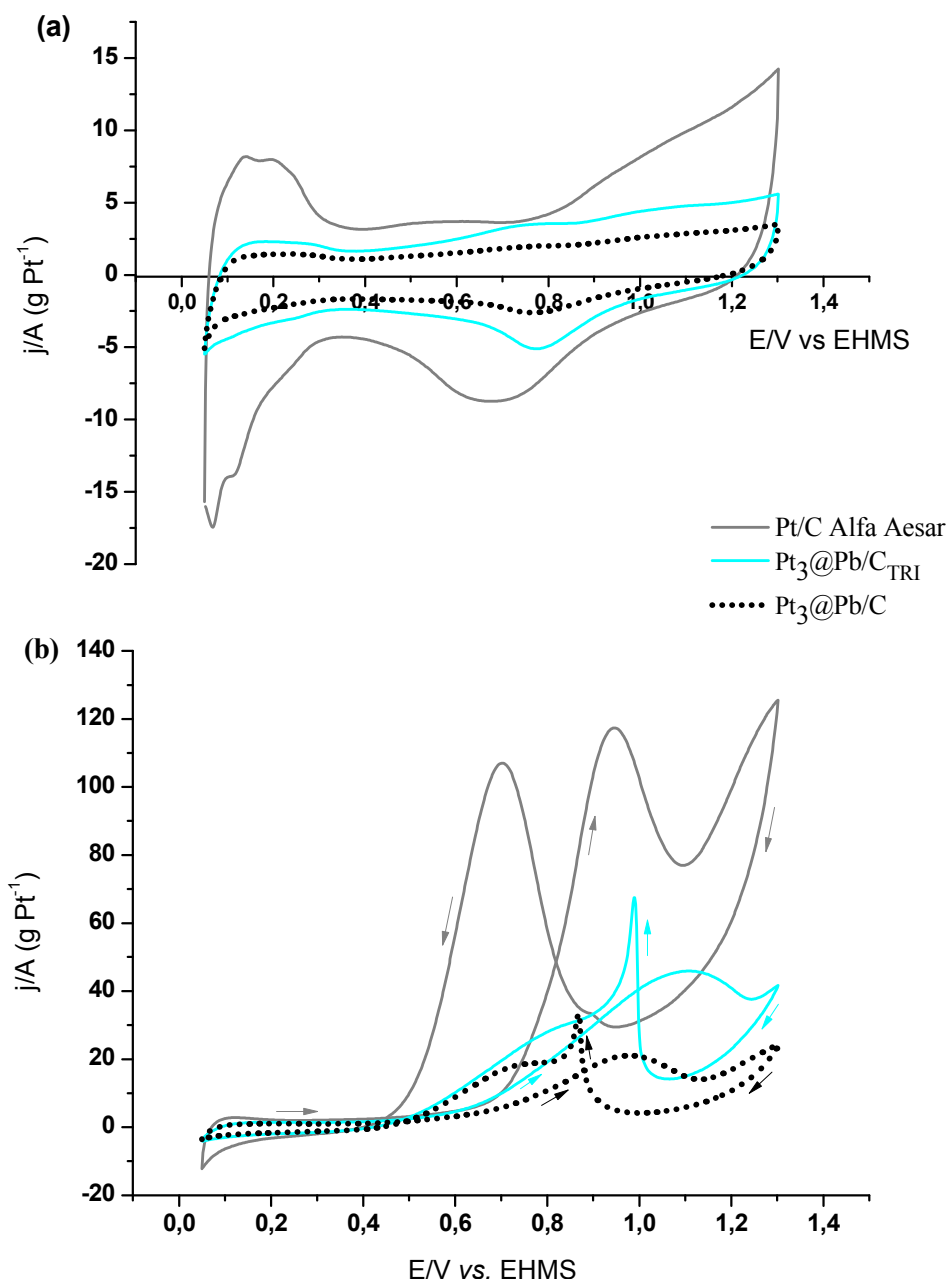


Figura 13. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ a 20 mV s⁻¹ e T = 25 °C para os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C_{TRI} (—) e Pt₃@Pb/C (···) preparados via redução por ácido fórmico (HCOOH) e Pt/C Alfa Aesar (—). (b) Voltamogramas obtidos na presença de 0,5 mol L⁻¹ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.

Na Figura 13(a) os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C preparados por redução química, apresentaram perfis voltamétricos semelhantes e, regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definidas em comparação à Pt/C. A pouca

definição e baixa intensidade dos picos na região de potenciais baixos (0,05 a 0,40 vs. EHMS) pode estar associada a uma superfície pobre em Pt e mais rica em Pb, o que não seria apropriada para a adsorção dissociativa de etanol(OLIVEIRA NETO *et al.*, 2007).

É possível observar na Figura 13(b) as correntes para o processo de oxidação de etanol na varredura direta e varredura reversa. Os potenciais de início de oxidação obtidos para os diferentes eletrocatalisadores estudados foram de 0,66 V para Pt/C Alfa Aesar, 0,65 V para Pt₃@Pb/C_{TRI} e 0,73 V para Pt₃@Pb/C (vs. EHMS), utilizando pseudodensidade de corrente de $j = 7 \text{ A (g Pt}^{-1})$. A corrente catódica dos voltamogramas é geralmente atribuída à reativação dos sítios da Pt, onde ocorre a oxidação de etanol na superfície ou a oxidação de intermediários formados que se adsorvem na superfície do eletrodo. Além dos valores de E_i mostrarem-se mais negativos para o eletrocatalisador sob efeito de trituração, observa-se ainda que a partir deste método as $j_{p,a}$ foram menores se comparadas ao Pt/C comercial (—). Os materiais Pt₃@Pb/C (···) e Pt₃@Pb/C_{TRI} (—) obtiveram valores de $j_{p,a}$ de aproximadamente 2,4 e 5,54 vezes menores aos da Pt, respectivamente.

Apesar do desempenho dos eletrocatalisadores obtidos pelo método de redução química apresentarem-se superior aos preparados pelo método de redução via borohidreto, verifica-se ainda que os dois eletrocatalisadores na mesma composição 3:1 tornam-se menos eficientes para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido, apresentando atividade catalítica somente em valores acima de 0,6 V, não sendo interessantes para aplicações tecnológicas. Ademais, quando o catalisador casca-núcleo é submetido à trituração sugere-se que a nanoestrutura seja destruída.

5.1.3 Eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução sucessiva

Para se avaliar o real potencial de aplicação de Nps casca-núcleo na construção de eletrodos, fez-se necessário o desenvolvimento de um segundo método de síntese seguido do

estudo eletroquímico para determinar a eletroatividade catalítica dessas amostras frente à oxidação de etanol. Também foi realizado o estudo do efeito de trituração sobre os electrocatalisadores a partir deste método. Na Figura 14 são apresentados os perfis voltamétricos dos electrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ preparados por MRS (antes e após efeito de trituração) em eletrólito suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

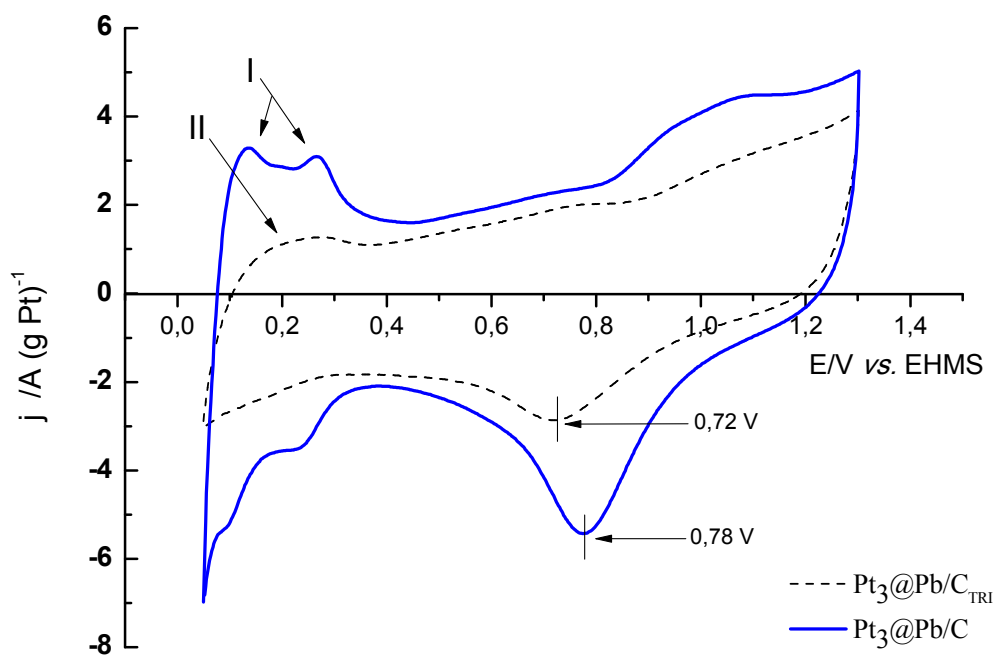


Figura 14. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para os electrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}_{\text{TRI}}$ (---) e $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ (—) preparados por MRS obtidos a uma velocidade de 20 mV s^{-1} em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ à temperatura de 25°C .

Na Figura 14, o electrocatalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ submetido a trituração apresentou, no perfil voltamétrico, picos de adsorção/dessorção de hidrogênio pouco definidos. Resultado este similar ao observado nos electrocatalisadores produzidos pelo método descrito anteriormente. A trituração causou um efeito adverso para respostas eletroquímicas obtidas nos catalisadores preparados por redução química. Observou-se no perfil voltamétrico do catalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ (sem trituração) um leve aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (compreendida entre $0,40$ e $0,80 \text{ V vs. EHMS}$).

É possível ainda verificar na Figura 14 que o voltamograma (I)Pt₃@Pb/C, apresentou picos característicos de Pt bem definidos, semelhantes aqueles observados para a superfície de Pt_{pc} pura em meio ácido, como já extensivamente demonstrado na literatura para Pt/C (SILVA *et al.*, 2010; SPINACÉ *et al.*, 2004; CALEGARO *et al.*, 2006). Portanto, pode-se inferir que a melhor definição dos picos de adsorção na região do hidrogênio deste catalisador deve-se a uma superfície catalítica rica em platina (sem qualquer influência do Pb), uma vez que a platina é responsável pela adsorção dissociativa tanto do hidrogênio nas condições estudadas (RAICHEVA *et al.*, 1974).

Observa-se também um segundo pico anódico atribuído à formação de PtO(H₂O) entre (0,85V a 1,30 V vs. EHMS). A sobreposição dos voltamogramas permite identificar que na redução dos óxidos formados, no sentido de varredura catódica, os picos ocorrem em potenciais diferentes para os dois eletrocatalisadores. Em 0,72 V vs. EHMS para o catalisador Pt₃@Pb/C e em 0,78 V vs. EHMS para oPt₃@Pb/C_{TRI}(---)catalisador, como visto na Figura 14.

O deslocamento do pico de redução dos óxidos do eletrocatalisador casca-núcleo Pt₃@Pb/C para maiores valores de potenciais, próximo a 0,80 V, indica que a redução de espécies oxigenadas é facilitada, o que não é observado para o voltamograma II, onde espécies oxigenadas ainda permanecem adsorvidas sobre os sítios de Pt, dando início ao processo de redução somente em potencial mais negativo. Já que para estruturas casca-núcleo os potenciais de redução da platina são visíveis em potenciais mais positivos (SILVA *et al.*, 2010; WANG RONGFANG *et al.*, 2010), devido à diminuição da força de adsorção destas espécies com sítios de platina neste tipo de estrutura. Destacando que metais utilizados como núcleo, juntamente à platina (chamados metais secundários) têm como função melhorar o desempenho do catalisador.

ZHANG *et al.* (2009), mostraram que a utilização de Ni no *núcleo* pode provocar mudanças nas propriedades catalíticas da Pt na *casca*.

A Figura 15 (a) apresenta o perfil voltamétrico obtido para as estruturas casca-núcleo $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ e $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}_{\text{TRI}}$ preparadas pelo método MRS com tempo de agitação de 2 h após a adição do carbono, em comparação ao Pt/C Alfa Aesar em eletrólito suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 . Já a Figura 15(b) apresenta os voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol.

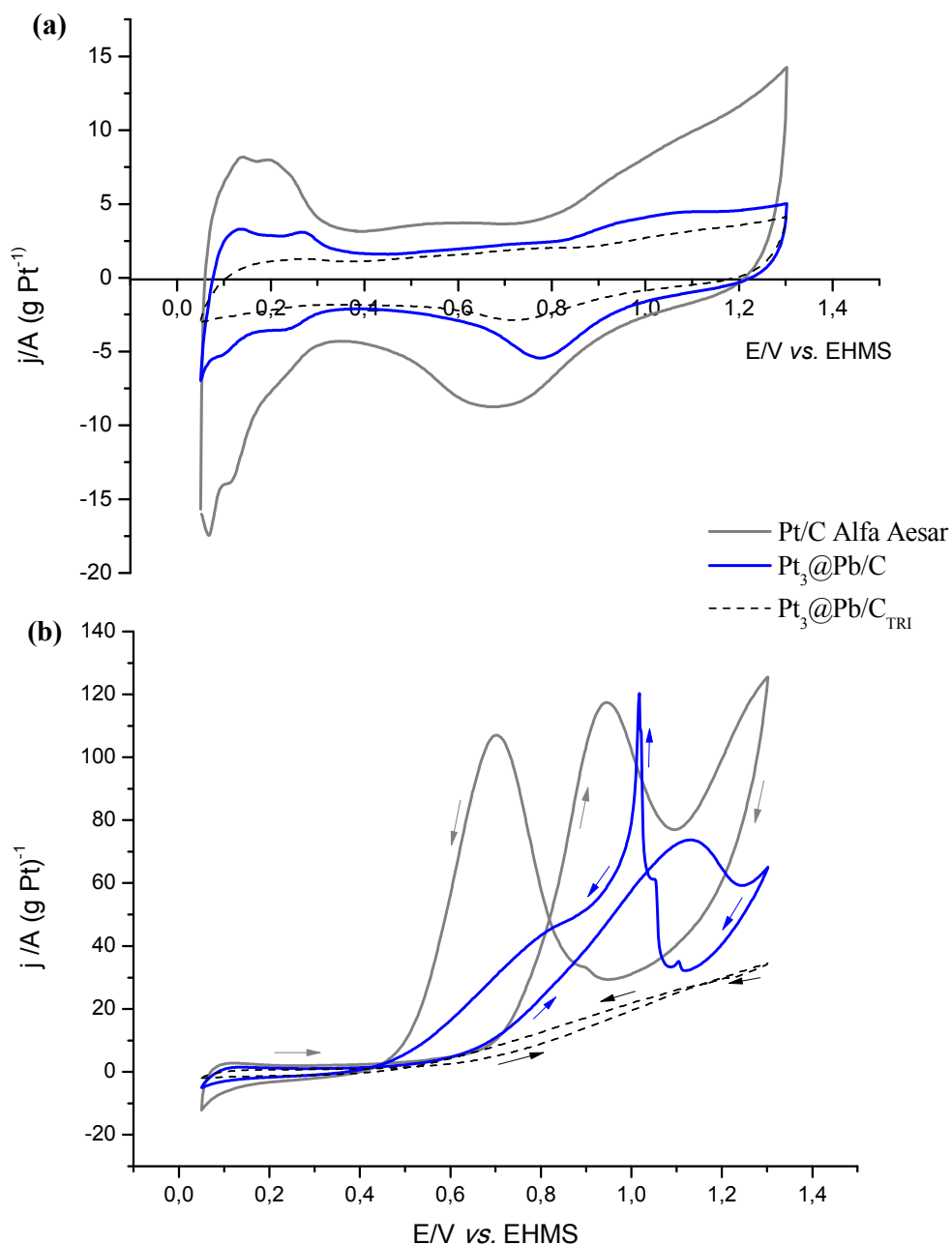


Figura 15. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a 20 mV s^{-1} e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ para os electrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ (—) e $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}_{\text{TRI}}$ (---) preparados pelo MRS e Pt/C Alfa Aesar (—). (b) Voltamogramas obtidos na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. As setas indicam a direção de varredura de potencial.

A partir dos picos correspondentes à região de adsorção/dessorção de hidrogênio para os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C (sem trituração) e Pt/C Alfa Aesar, Figura 15(a), foi possível calcular a área eletroquimicamente ativa, tendo como valor de referência de carga por área para a platina policristalina de 210 μC cm⁻² (WATANABE *et al.*, 1989). Os cálculos da AEA foram corrigidos pela massa de Pt presente na amostra (material eletroquimicamente ativo do sistema), como identificado no tópico de procedimento experimental.

Para o catalisador contendo Pb encontrou-se uma área ativa de aproximadamente 10,06 cm², enquanto que para a Pt/C comercial o valor calculado foi de 15,25 cm², respectivamente. Esses valores inferem a uma diferença na exposição da área superficial da Pt (nos catalisadores) ao eletrólito, correspondendo a um aumento de 51,6% para o Pt/C Alfa Aesar. Faz-se necessário ressaltar que para cálculos foi desconsiderada a região referente à dupla camada elétrica.

A pseudodensidade de corrente de pico anódico para os processos que apresentaram desempenhos reais durante a oxidação de etanolé bastante diferente, como mostra a Figura 15(b). Para o catalisador Pt/C (—), a corrente máxima atinge um valor cerca de $j = 117,02 \text{ A (g Pt}^{-1}\text{)}$, enquanto que para o catalisador Pt₃@Pb/C (—), a corrente máxima observada encontra-se em torno de $j = 73,65 \text{ A (g Pt}^{-1}\text{)}$ (valor de corrente cerca de 1,59 vezes maior para o material comercial). Para o eletrocatalisador sob efeito de trituração (Pt₃@Pb/C_{TRI}) não foi possível obter o valor de “j”.

Apesar dos valores da AEA e $j_{p,a}$ mostrarem-se superiores para a Pt/C Alfa Aesar, uma situação oposta foi observada em função do potencial de início de oxidação de etanol. Dito isto, os valores de (E_i) observados utilizando um valor médio de $j = 7 \text{ A (g Pt}^{-1}\text{)}$ para os catalisadores foram de 0,66 V para Pt/C, 0,63 V para Pt₃@Pb/Ce 0,75 V para Pt₃@Pb/C_{TRI} (vs. EHMS), indicando que a reação de oxidação do etanol é estruturalmente favorecida na amostra Pt₃@Pb/C.

Esse comportamento oposto é provavelmente decorrente de condições experimentais diferentes como, por exemplo, o método de preparação, que mesmo produzindo eletrocatalisadores de composição química semelhante, apresentam diferentes propriedades físicas/estruturais, o que pode certamente influenciar a atividade eletrocatalítica (SPINACÉ *et al.*, 2004).

SPINACÉ *et al.* (2004), afirmaram, a partir de estudos de métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, que características destes materiais dependem não somente do método utilizado, mas também das condições de síntese, como: (i) temperatura de redução, (ii) quantidade do agente redutor, (iii) uso de aditivos e (iv) alterações nas condições de preparo. Apresentando vantagens como, por exemplo, distribuição das nanopartículas e controle do tamanho, destacando serem as mais adequadas para se obter o máximo desempenho de um eletrocatalisador. Assim, o objetivo deve ser sempre a produção de nanopartículas de tamanho adequado monodispersas e que apresentem uma distribuição homogênea no suporte de carbono.

5.2 Efeito do tempo de síntese de eletrocatalisadores casca-núcleo $Pt_3@Pb/C$

O catalisador que apresentou resultados mais satisfatórios para a oxidação de etanol na etapa anterior foi o $Pt_3@Pb/C$ (sem trituração). Desta forma foram sintetizados catalisadores a por MRS nas mesmas proporções 3:1 (Pt:Pb) sem trituração e submetidos a três diferentes tempos de agitação, com o objetivo de obter nanopartículas pequenas (2 - 5 nm) e bem distribuídas sobre o suporte de carbono.

5.2.1 Caracterização e desempenho eletrocatalítico para oxidação de etanol

Nas Figuras 16 e 17 são mostrados os perfis voltamétricos das estruturas casca-núcleo e a oxidação eletroquímica de etanol sobre estas estruturas, respectivamente. Os eletrocatalisadores foram submetidos a tempos de 3, 24 e 32 h de agitação final (após a adição de carbono).

Fica evidente na Figura 16 que os perfis eletroquímicos dos catalisadores casca-núcleo são similares ao da Pt_{pc} e dependentes do tempo de agitação final durante as sínteses dos eletrocatalisadores. Para todos eletrocatalisadores casca-núcleo, a adsorção e dessorção de hidrogênio, são facilmente observáveis entre 0,05 e 0,40 V vs. EHMS. Tanto a densidade de corrente quanto a carga total envolvida nesse processo de adsorção e dessorção de hidrogênio estão diretamente relacionados com o número de sítios de Pt disponíveis (GUHA *et al.*, 2007; OH *et al.*, 2007).

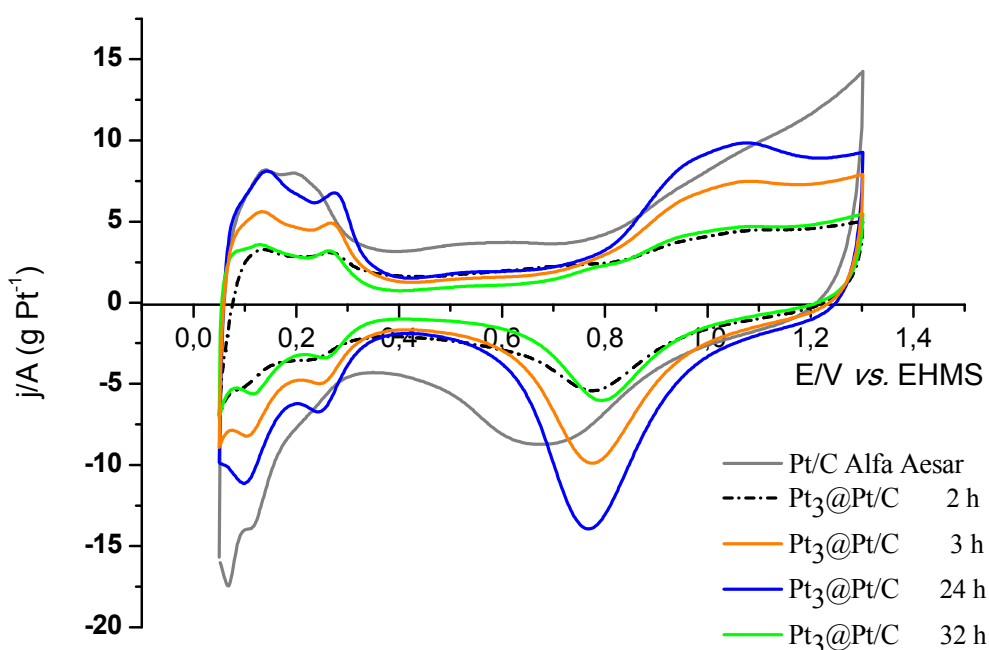


Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 20 mV.s^{-1} para os eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar (—) e $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados sob diferentes tempos: 2 h (---); 3 h (—); 24 h (—); e 32 h de agitação (—).

Utilizando as cargas envolvidas dos voltamogramas, Figura 16, os valores das áreas ativas calculados foram 17,17 cm²(para 3 h de agitação), 24,95cm²(para 24 h de agitação), 10,92 cm²(para 32 h de agitação) e 15,25cm²para Pt/C Alfa Aesar. Verificou-se que a AEA para os eletrocatalisadores com tempo de 3 e 24 h foi maior do que a Pt/C comercial, esse aumento correspondeu a valores de 12,5% e 63,6%, respectivamente. Esses catalisadores também quando comparados a AEA calculada do catalisador (para 2 h de agitação), Tópico 5.1.3, apresentaram um aumento de 70,6 % e 148%. Já para o tempo de 3 h esse aumento não foi tão significativo. Desta forma, conclui-se que não somente a intensidade dos picos, mas também a AEA estão associadas diretamente com a diferença do tempo de agitação final (correspondente à etapa após a adição do carbono Vulcan XC72) durante o processo de síntese do eletrocatalisador casca-núcleo. Evidenciando a influência do tempo necessário para suportar as nanopartículas de Pt em carbono.

Na Figura 17 encontram-se as curvas voltamétricas de oxidação eletroquímica de etanol para amostra comercial Pt/C Alfa Aesar comparado aos eletrocatalisadores casca-núcleo Pt:Pb (3:1) sob tempos finais de agitação de 3, 24 e 32 h. As densidades de corrente foram normalizadas pela massa de platina como normalmente reportado na literatura (KAPLAN *et al.*, 2011; WANG RONGFANG *et al.*, 2010; PURGATO *et al.*, 2009). Para avaliar a atividade catalítica sob as diferentes condições de síntese, em eletrólito suporte de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol.

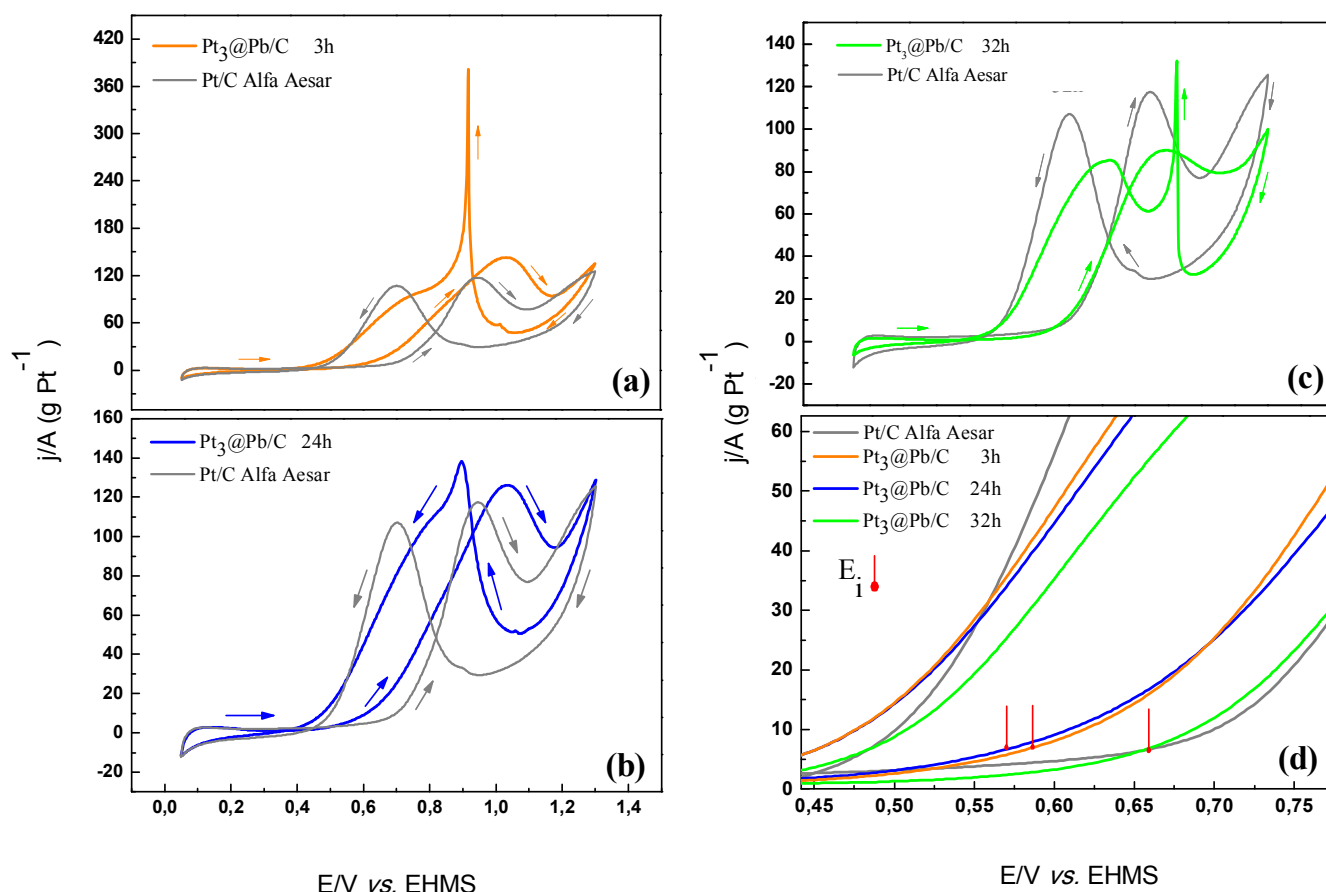


Figura 4. Voltamogramas cíclicos obtidos (segundo ciclo) em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol a 20 mV s⁻¹, para os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C_{MRS} preparados sob diferentes tempos de agitação: (a) 3 h (—); (b) 24 h (—); e (c) 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—). (d) Comparação dos valores de E_i para todos eletrocatalisadores. As setas indicam a direção de varredura de potencial.

Os perfis voltamétricos, Figura 17, são característicos de sistemas que envolvem mais de uma etapa de reação. Estes são evidenciados devido ao comportamento de aumento e diminuição da densidade de corrente, que corriqueiramente são processos que envolvem formação e consumo de espécies em uma interface eletroativa e/ou competição entre estas espécies.

A Figura 17(a), mostra o perfil voltamétrico do catalisador Pt₃@Pb/C (com 3h de agitação). Este apresenta valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação (144,70

j/A (g Pt^{-1})), 23,6% maior do que a observada sobre a Pt/C comercial ($117,02 \text{ j/A (g Pt}^{-1})$). Resultados apresentados em relação ao tempo de síntese mostraram que o material tornou-se eficiente para toda a faixa de potencial estudada (de 0,05 a 1,3 V vs. EHMS), de acordo com valores de $j_{p,a}$ e $E_i = 0,59 \text{ V vs. EHMS}$. Porém foi observado o incremento da corrente no sentido de varredura catódica que representa a remoção das espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas durante a varredura no sentido anódico (KSAR *et al.*, 2009).

A Figura 17(b), mostra o perfil voltamétrico do catalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb/C}$ (com 24h de agitação). Este perfil da eletro-oxidação do etanol sobre as nanopartículas casca-núcleo assemelha-se ao comportamento da Pt/C em meio ácido. O pico referente à reativação da Pt, não foi tão acentuado quanto aos outros tempos de síntese em estudo. Inferindo a uma redução de espécies carbonáceas presentes na superfície do eletrodo. Resultados similares foram observados por SILVA *et al.*, (2010), para nanopartículas $\text{SnO}_2@\text{Pt/C}$ comparadas com a Pt/C.

Na Figura 17(c), constata-se que o eletrocatalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb/C}$ sob 32h de agitação leva a modificações do perfil voltamétrico de oxidação. É evidente também uma segunda onda com $j = 85,69 \text{ A (g Pt}^{-1})$, após um acentuado aumento da pseudodensidade de corrente na varredura catódica com $j = 132,51 \text{ A (g Pt}^{-1})$. Um comportamento similar foi observado para o catalisador sintetizado usando 3 h, porém, menos acentuado. Este comportamento sugere uma cinética complexa, com a ocorrência de etapas paralelas de oxidação de espécies carbonáceas em regiões próximas de potenciais. O pico anódico apresenta-se inferior em comparação ao da Pt/C comercial, cerca de 1,3 vezes menor. Assim fica evidente um menor desempenho eletrocatalítico quando comparado aos eletrocatalisadores com 3 e 24 h de agitação e também menor atividade relativa à E_i , se aferido com os demais catalisadores casca-núcleo, como mostra a Figura 17(d).

A eficiência dos catalisadores foi avaliada também em relação à razão entre a pseudodensidade de corrente de pico anódico da varredura direta/pseudodensidade de corrente

de pico anódico da varredura reversa (j_f/j_b do inglês: *forward and backward*). A razão j_f/j_b foi empregada para avaliar a tolerância dos eletrocatalisadores ao envenenamento por CO e outros intermediários de reação (LIU *et al.*, 2004; CHEN e LU, 2008; HUANG *et al.*, 2005). HUANG *et al.* (2012) atribuíram este pico anódico na varredura catódica (j_b) à remoção das espécies de carbono, como, por exemplo o CO, as quais foram oxidadas parcialmente na varredura anódica (j_f) durante a oxidação de metanol em meio ácido.

Essas espécies de carbono geralmente são formadas por ligações lineares Pt=C=O. O aumento da razão j_f/j_b , pode ser usado para descrever o quão tolerável é o catalisador ao envenenamento por CO e outras espécies de carbono adsorvidas na superfície do catalisador. Baixa razão j_f/j_b , indica que ocorre pouca oxidação do álcool para a formação de dióxido de carbono durante a varredura anódica e/ou uma excessiva acumulação de resíduos de carbono sobre a superfície do catalisador (LIU *et al.*, 2004). Logo, quanto maior for a razão j_f/j_b maior será a tolerância ao CO e quanto menor a razão, uma maior quantidade de espécies intermediárias de carbono permanecerá na superfície do eletrodo na varredura anódica, com consequente formação de um pico catódico na varredura reversa apresentando maior densidade de corrente (j_b).

Os resultados das pseudodensidades de corrente de pico, potenciais de início de oxidação de etanol e valores da razão j_f/j_b obtidos para os eletrocatalisadores com tempos finais de agitação de 3, 24 e 32 h estudados no presente trabalho encontram-se sumarizados na Tabela 2, de forma a auxiliar a interpretação da Figura 17.

Tabela 2.Relação dos potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol, pseudodensidades de corrente de pico para cada material estudado e valores da razão j_f/j_b

Eletrocatalisador	Potencial de Início Oxidação (E_i) (V vs. EHMS)*	Pseudodensidade de Corrente de Pico anódico ($j_{p,a}$) j/A (g Pt ⁻¹) *	Razão j_f/j_b
Pt ₃ @Pb/C (3 h)	0,59	144,70	1,40
Pt ₃ @Pb/C (24 h)	0,57	126,98	1,25
Pt ₃ @Pb/C (32 h)	0,66	90,22	1,04
Pt/C Alfa Aesar	0,66	117,02	1,08

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

Observa-se a partir dos valores apresentados na Tabela 2, que com o aumento do tempo de agitação, Figura 17(c), ocorre uma diminuição do valor de $j_{p,a}$, indicando uma redução dos processos de oxidação de etanol sobre a superfície do eletrodo a altos potenciais. A amostra sintetizada por 3 h apresentou valor de pseudodensidade de corrente de $j = 144,70$ A (g Pt⁻¹), maior valor observado. Em conjunto, verificou-se um brusco aumento na tolerância ao CO com $j_f/j_b = 1,40$ comparado ao Pt/C comercial $j_f/j_b = 1,09$. Provavelmente, a superfície não esteve coberta com CO apesar do resultado obtido para E_i . Para a amostra com 24 h, a diminuição da área ativa pela adsorção de CO sobre a superfície é levemente mais intensa, com razão $j_f/j_b = 1,25$. Este último quando comparado aos demais eletrocatalisadores possui um desempenho satisfatório para início de oxidação de etanol, com valor de $E_i = 0,57$ V.

Para a amostra sob 32 h houve uma pequena diminuição quanto à tolerância ao CO, com $j_f/j_b = 1,04$, além dos resultados de E_i e $j_{p,a}$, mostrarem-se bastante inferiores, 0,66 V e $j = 90,22$ A (g Pt⁻¹), respectivamente. As nanopartículas produzidas utilizando este tempo de síntese mostraram-se pouco ativas para oxidação eletroquímica de etanol.

Vale salientar, que para uma real comparação dos valores de E_i utilizou-se o valor de $j = 7$ A (g Pt⁻¹) nos voltamogramas para oxidação de etanol obtidos até o momento.

5.2.2 Desempenho catalítico para oxidação de etanol por cronoamperometria

De forma geral, a velocidade média com que os processos de transferência eletrônica de uma reação superficial ocorrem é proporcional ao número de elétrons transferidos por unidade de área e tempo. Assim, uma forma de se estimar a atividade eletrocatalítica de um material é monitorar a corrente em função do tempo, usando cronoamperometria. No presente caso, a atividade eletrocatalítica dos catalisadores dispersos foi obtida por cronoamperogramas, onde se aplicou um potencial de 0,5 e 0,6 V_{vs}.EHMS por 10 minutos.

Na Figura 18 são apresentadas as curvas cronoamperométricas normalizadas pela quantidade de platina utilizada no eletrodo, obtidas em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol para o catalisador Pt₃@Pb/C preparado usando diferentes tempos de agitação 3, 24 e 32h.

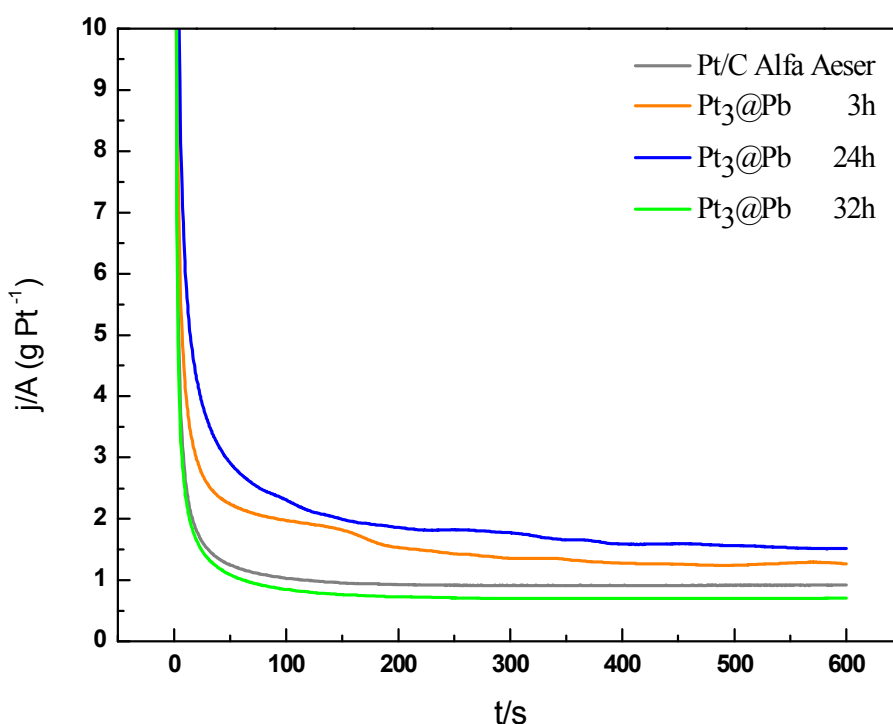


Figura 58. Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C_{MRS} preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h(—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Eletrodos polarizados a 0,5 V.

Na Figura 18 uma diminuição da corrente com o tempo é observada para todas as amostras. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos na superfície do eletrodo (BERGAMASKI *et al.*, 2008). Este comportamento está de acordo com o comportamento já observado para oxidação de etanol em eletrodos casca-núcleo baseados em Pt(SILVA *et al.*, 2010). Esse decréscimo imediato é seguido de mudanças em direção a um estado quase estacionário após aproximadamente seis minutos para todas as amostras desenvolvidas neste trabalho, assim como para a amostra comercial.

Os valores de pseudodensidades de corrente de equilíbrio (j_{eq}) ao fim de 600 s, para os eletrodos de $Pt_3@Pb/C$ (com 3, 24 e 32h de agitação) polarizados em 0,5 V vs.EHMS foram: $j_{eq} = 1,32$ (g Pt⁻¹), $j_{eq} = 1,52$ (g Pt⁻¹) e $j_{eq} = 0,68$ (g Pt⁻¹), respectivamente. Enquanto que para a Pt/C comercial foi $j_{eq} = 0,95$ (g Pt⁻¹). Os voltamogramas dos eletrodos polarizados a 0,6 V são mostrados na Figura 19.

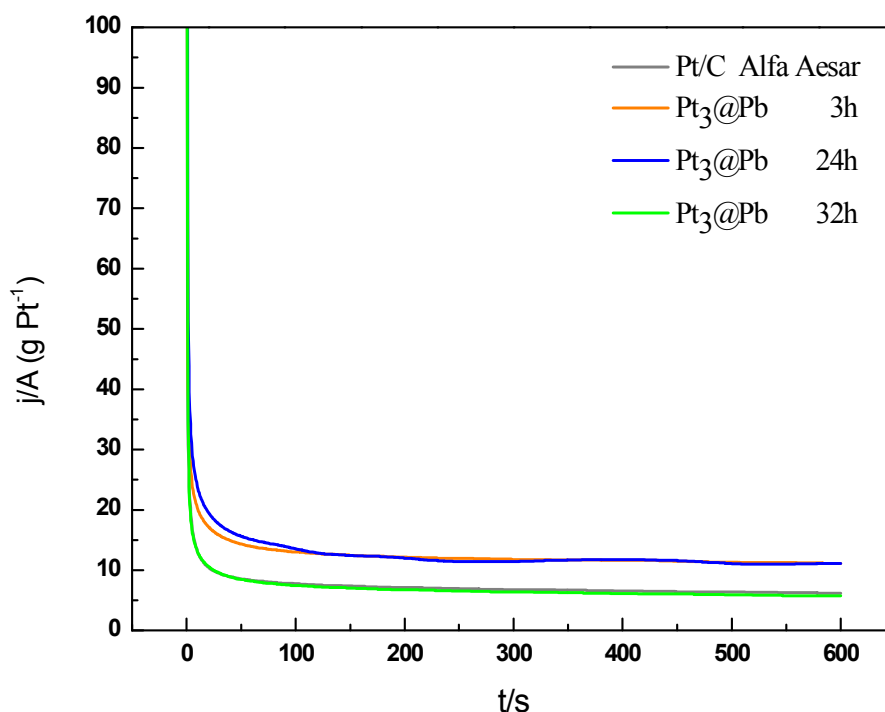


Figura 19. Cronoamperogramas obtidos para os electrocatalisadores $Pt_3@Pb/C_{MRS}$ preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

Na Figura 19 o decaimento da corrente para um estado de equilíbrio dá após 2 minutos para todos os eletrocatalisadores. Os catalisadores polarizados a 0,6 V vs. E_{HMS} mostraram valores de j_{eq} de 11,13 (g Pt⁻¹), para os catalisadores com 3 e 24 h e de 6,26 e 5,78 (g Pt⁻¹), para o catalisador preparado usando 32 h e a Pt/C comercial, respectivamente.

A tendência catalítica dos cronoamperogramas obtidos a 0,5 V, Figura 18, aproximou-se das respostas obtidas por VC. Menores valores de j_{eq} poderiam ocorrer em função de um maior envenenamento por espécies oxidadas de carbono na superfície dos catalisadores. WANGDEL *et al.* (2010) estudaram o comportamento cronoamperométrico de eletrocatalisadores casca-núcleo PdCo@Pt/C preparados com 20 % de metal em carbono e da Pt/C comercial da (JohnsonMatthey 20% m/m). Estes autores observaram que as respostas cronoamperométricas mostraram valores de $j_{eq} = 3,6$ (g Pt⁻¹) e $j_{eq} = 13,2$ (g Pt⁻¹) para Pt/C comercial e PdCo@Pt/C, respectivamente, aplicando 0,6 V por 1000 s. Assim, eles afirmaram que eletrocatalisadores de Pt modificados com materiais casca-núcleo mostram-se superiores a materiais comercialmente utilizados contendo a mesma massa de metal.

Nas duas Figuras, os cronoamperogramas apresentaram decaimento mais lento da densidade de corrente com o tempo. Maiores valores de j_{eq} observados para as amostras preparadas em tempos inferiores a 32 h pode ser atribuído a sua alta tolerância ao CO na eletro-oxidação do etanol, aumentando a estabilidade dos catalisadores durante teste de longa duração.

5.2.3 Diagramas de Tafel

Outra maneira eficiente para realizar a comparação do poder catalítico com o objetivo de estudar e entender o comportamento em estado quase-estacionário dos catalisadores para oxidação de etanol está apresentada na Figura 20, utilizando-se os diagramas de Tafel (curvas de polarização em estado quase-estacionário).

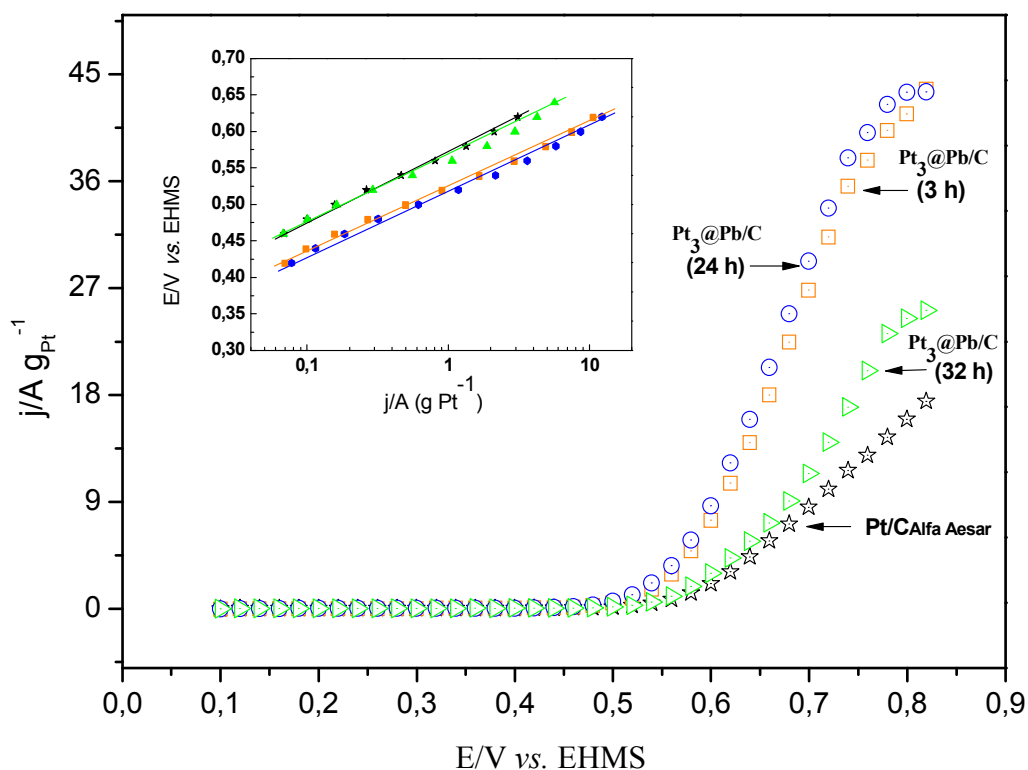


Figura 20. Curvas de polarização em estado quase-estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 200 s a cada 20 mV, para os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C_{MRS} preparados em tempos finais de agitação de 3 h (—), 24 h (—) e 32 h (—) e Pt/C Alfa Aesar (—) em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Em temperatura de 25°C. Inserção: Diagramas de Tafel correspondentes a cada uma das curvas de polarização.

Curvas de polarização em estado quase-estacionário como as mostradas na Figura 20, são ferramentas muito úteis para o estudo da oxidação eletroquímica de etanol sobre eletrodos com suporte de DDB (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2009). Estas medidas são complementadas, pelos diagramas de Tafel correspondentes (inserção na Figura 20), onde fornece uma comparação direta dos potenciais de início e atividades eletroquímicas de uma forma simples.

Os resultados dos diagramas apresentados na Figura 20 mostram o efeito do tempo de agitação de síntese frente à reação de oxidação de etanol. Os dados foram obtidos no modo

potenciostático após 200s de polarização em cada potencial, podendo ser facilmente observado a partir da Figura 20.

A melhor atividade catalítica é obtida para os catalisadores com tempos de 3 e 24 h, de forma a comprovar os resultados obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria.

As curvas de Tafel indicam que a oxidação do etanol inicia-se em 0,43, 0,41, 0,46 vs. EHMS para os eletrodos com tempos de 3, 24 e 32 h, respectivamente. O catalisador Pt/C Alfa Aesar obteve valores de $E_i = 0,46$ V. O tempo de 24 horas de síntese produz um catalisador muito ativo diminuindo o potencial de início em 50 mVs^{-1} . Vale ressaltar que a sequência dos valores de E_i observados está em estreita concordância com os resultados obtidos por voltametria cíclica. Mais uma vez comprova-se o efeito benéfico do tempo de síntese nos resultados eletroquímicos, sendo claramente observado.

Os coeficientes de Tafel obtidos foram 163, 164, 153 e 161 mVdec^{-1} para os catalisadores com tempos de 3, 24 e 32 h e Pt/C Alfa Aesar, respectivamente. Esses valores apontam uma segunda transferência eletrônica como a etapa determinante da velocidade de reação, já que para coeficientes angulares entre 120 e 140 mV dec^{-1} a reação que envolve a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação do álcool, de acordo com a teoria cinética de reações eletródicas (TAPAN e PRAKASH, 2005).

Muitos esforços têm sido voltados para o desenvolvimento de técnicas de síntese que permitam a manipulação do tamanho das nanopartículas através do fino controle dos parâmetros de síntese, e nesse sentido, os resultados apresentados até aqui evidenciam o sucesso da proposta de síntese de Nps de platina em sistemas bimetálicos, que corresponde a um dos objetivos desse trabalho.

No intuito de se modificar a composição superficial das camadas alterando portanto suas propriedades estruturais/eletrônicas, três composições de Pb 33,3%, 50,0% e 66,6%

(calculadas pela razão molar) foram preparadas seguindo resultados da amostra casca-núcleo selecionada, que apresentou maiores atividades catalíticas por MRS (sem efeito de maceração e sob 24 h de agitação durante síntese), frente às demais. Essas novas combinações casca-núcleo são identificadas, como: $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, especificado anteriormente no tópico de procedimento experimental.

5.3 Caracterização física

5.3.1 Análise de Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X para a série $\text{Pt}_x@\text{Pb}_y/\text{C}$ são apresentados na Figura 21, comparados com o $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$. Em todas as difrações observou-se o pico em 25° , característico do plano (002) de reflexão da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC72 (JCPDF N°00-001-0640). A difração de todos os eletrocatalisadores apresentou mais quatro picos bem definidos, os quais estão associados aos planos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) da platina, cujos resultados de assemelham ao do trabalho de WANG RONGFANG *et al.* (2010), para eletrocatalisadores casca-núcleo ($\text{Pt-Co}/\text{C}$).

Além da confirmação da formação da Pt em todas as amostras, os difratogramas sugerem ainda a existência de uma dependência do tamanho das partículas formadas com a composição. As larguras à meia altura dos picos dos difratogramas apresentam-se com valores aproximados para todas as amostras ($0,8324^\circ$, $0,8583^\circ$, $0,8598^\circ$, $0,6659^\circ$ e $0,7542^\circ$), para $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, respectivamente. Sabe-se que quanto maior a largura a meia altura do pico no difratograma de raios X, menor o tamanho da partícula (JIN-LONG *et al.*, 2009).

A intensidade do sinal foi superior à medida que a quantidade de Pt aumentou no catalisador, além disso, os difratogramas da série $\text{Pt}_x@\text{Pb}_y/\text{C}$ não apresentaram picos de

reflexões de liga PtPb em sua extensão. Dessa maneira, podemos destacar que os picos apresentados estão somente associados à Pt e Pb de acordo com os padrões (JCPDS N° 01-087-0636)e (JCPDS N° 00-044-0872).

Os difratogramas para esse tipo de estrutura, mostraram a mesma aparência e forma do Pt/C_{MRS}, no entanto, as suas intensidades e as posições de pico foram diferentes, onde observou-se um leve deslocamento dos picos de Pt para uma posição inferior a 2θ de forma que os valores dos quatro planos CFC (111, 200, 220 e 311) corresponderam a valores de $\sim 39,4^\circ$, $45,87^\circ$, $66,8^\circ$ e $80,08^\circ$, respectivamente. Ressalta-se que para a estrutura cúbica de face centrada da platina e ligas de platina, os picos são evidentes em $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° (SPINACÉ *et al.*, 2010; PURGATO *et al.*, 2009). Resultados indicam que a inserção de um segundo metal como núcleo é capaz de modificar levemente o plano de reflexão da Pt, como demonstrado e observado por SILVA *et al.*, (2010) para comprovação das nanoestruturas SnO₂@Pt/C.

O parâmetro de rede do eletrocatalisador Pt/C_{MRS}, é de aproximadamente 3,910 nm, como demonstrado na literatura para catalisadores de Pt. A inserção do chumbo à platina dos catalisadores casca-núcleo (P_x@Pb_y/C), causa um aumento do valor do parâmetro de rede para valores de 3,959, 3,953, 3,960 e 3,961 Å, para os catalisadores Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt@Pb₂/C, respectivamente, indicando que parte do chumbo, elemento de maior raio atômico ($r_{Pb} = 154$ pm) que a platina ($r_{Pt} = 139$ pm), foi incorporado à rede da Pt, causando uma expansão na rede cristalina.

A intensidade apresentada na Figura 21 para cada catalisador corresponde ao maior pico característico da rede cristalina da Pt (111). Para os cálculos de tamanho médio foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores, com o objetivo de evitar interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos em torno deste ângulo. O tamanho médio dos nanocristalitos PtPb pôde ser

calculado através da largura da reflexão de acordo com a equação de Debye-Scherrer, definida em procedimento experimental.

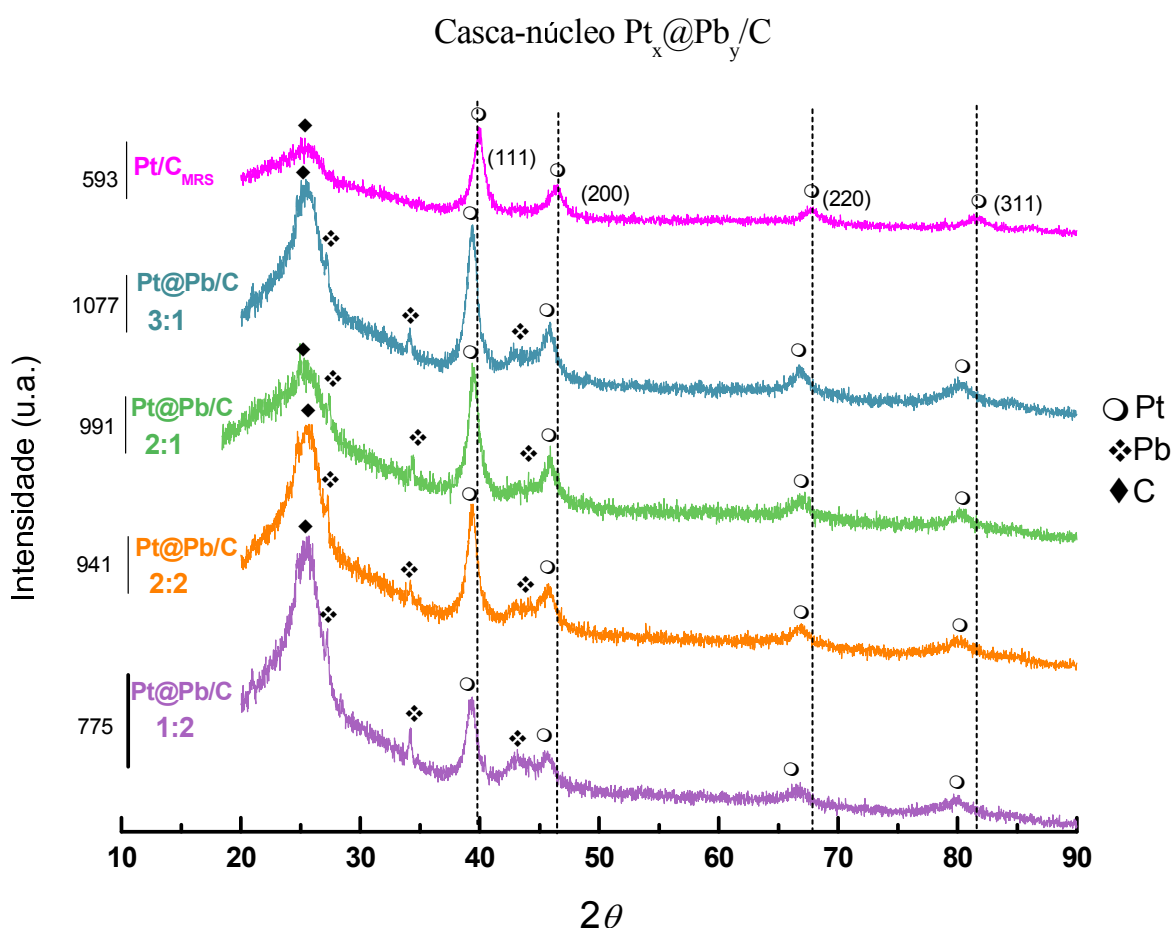


Figura 21. Difratomogramas de raios X para os catalisadores casca-núcleo: $Pt_3@Pb/C$, $Pt_2@Pb/C$, $Pt_2@Pb_2/C$, $Pt@Pb_2/C$ e Pt/C , preparados por MRS.

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X de todas as amostras liga. Observa-se a presença de todos os picos característicos da platina metálica com estrutura cúbica de face centrada (JCPDS N° 01-087-0636) e da estrutura hexagonal do carbono (JCPDF N° 00-001-0640). Foi também observado a existência de picos referentes a ligas de PtPb provenientes da maior quantidade de chumbo presente na amostra $Pt_2@Pb_2/C$, no entanto, o que não foi observado para os outros eletrocatalisadores, principalmente para $Pt@Pb_2/C$. Esses resultados,

sugerem a incorporação do Pb juntamente com a estrutura CFC da Pt que causa a formação de ligas PtPb. Da mesma forma, este comportamento foi também retratado por autores como BUZZO *et al.* (2012) e YOUN *et al.* (2011).

Como para as nanoestruturas ligas também foi observado um maior deslocamento dos picos referentes aos planos CFC (111, 200, 220 e 311) para ângulos menores de 2θ , resultando em valores de $2\theta = 38,5^\circ$, $45,02^\circ$, $65,91^\circ$ e $79,43^\circ$. Dessa forma conclui-se que esses deslocamentos foram mais acentuados para estes catalisadores que para os eletrocatalisadores casca-núcleo. Os cálculos dos tamanhos dos cristalitos e dos parâmetros de rede também foram analisados a partir do pico associado ao plano (220) da Pt. Os dados coletados das Figuras 21 e 22 são sumarizados na Tabela 3.

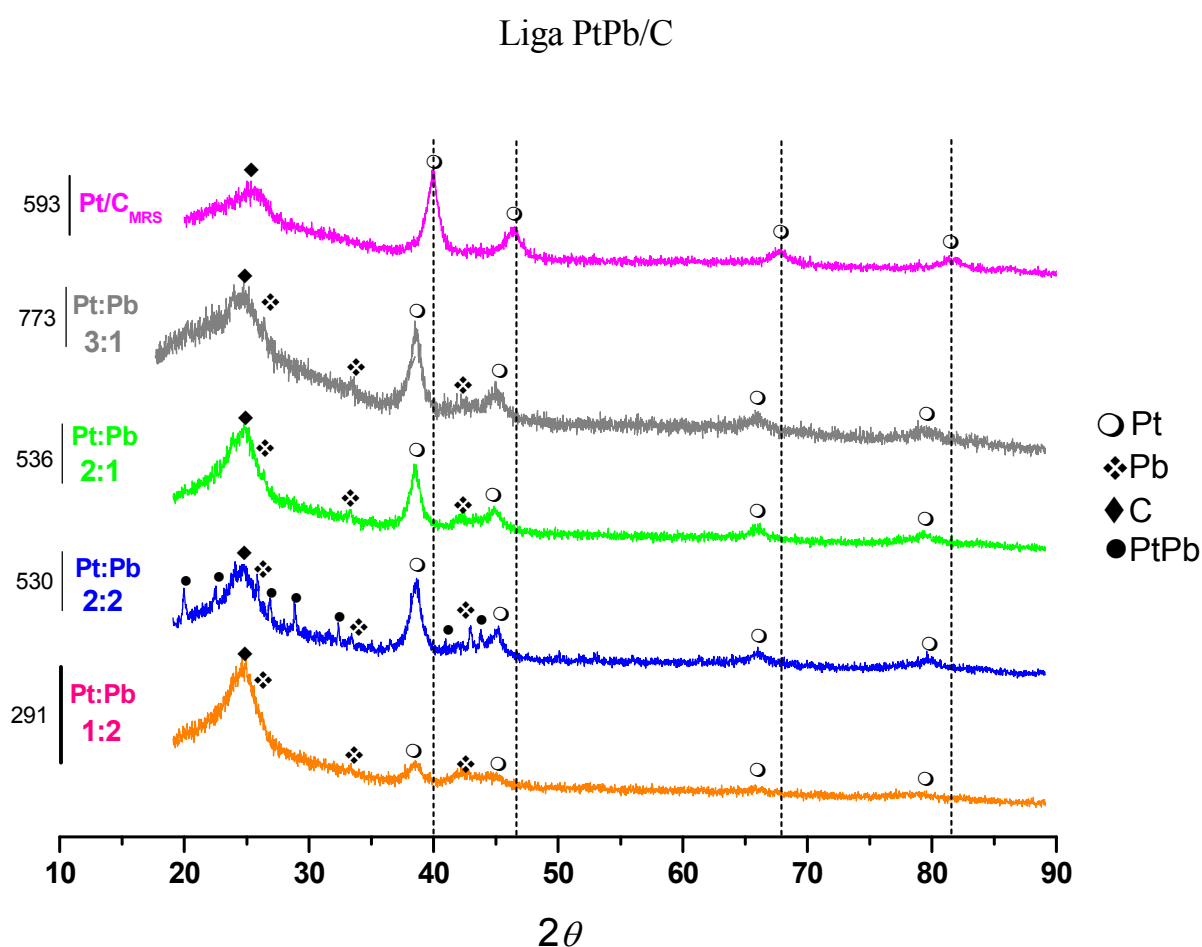


Figura 22. Difratomogramas de raios X para os catalisadores liga: $\text{Pt}_3\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb}_2/\text{C}$, PtPb_2/C e Pt/C , preparados por MRS.

Tabela 3. Valores do tamanho do cristalito e parâmetros de rede para os catalisadores Pt/C_{MRS}, casca-núcleo e liga da série Pt_xPb_y/C.

Eletrocatalisadores				
	Casca-núcleo e Pt/C _{MRS}		Ligae Pt/C _{MRS}	
	Tamanho do cristalito / nmPlano (220)	Parâmetro de rede Å	Tamanho do cristalito / nmPlano (220)	Parâmetro de rede Å
Pt ₃ :Pb	2,104	3,959	1,652	4,002
Pt ₂ :Pb	2,153	3,953	2,071	4,004
Pt ₂ :Pb ₂	2,378	3,960	2,122	4,005
Pt:Pb ₂	2,214	3,961	5,406	4,013
Pt/C _{MRS}	2,692	3,910	2,692	3,910

5.3.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C também foram caracterizadas por MET. As técnicas de microscopia eletrônica são de grande importância na caracterização de materiais nanoestruturados. Em especial, a MET nos fornece a distribuição média de tamanho e informações a respeito da homogeneidade, da forma e da organização destes materiais. Um microscópio eletrônico de transmissão opera de maneira semelhante a um microscópio ótico. A diferença é que o MET opera com um feixe de elétrons e usa lentes eletromagnéticas no lugar das lentes de vidro. Assim, as imagens são formadas pelos elétrons transmitidos pelas amostras que chegam a uma tela fluorescente, onde pela diferença de contraste (regiões claras correspondem à incidência de elétrons e escuras onde não houve incidência de elétrons) a imagem é obtida. As imagens de MET das amostras Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt₂@Pb/C, bem como os histogramas de distribuição de tamanho (obtidos através da contagem individual das partículas) se encontram na Figura 23. As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas entre as várias obtidas para cada amostra, sendo que estas foram escolhidas

justamente por serem as mais representativas do conjunto de imagens coletadas de todas as amostras.

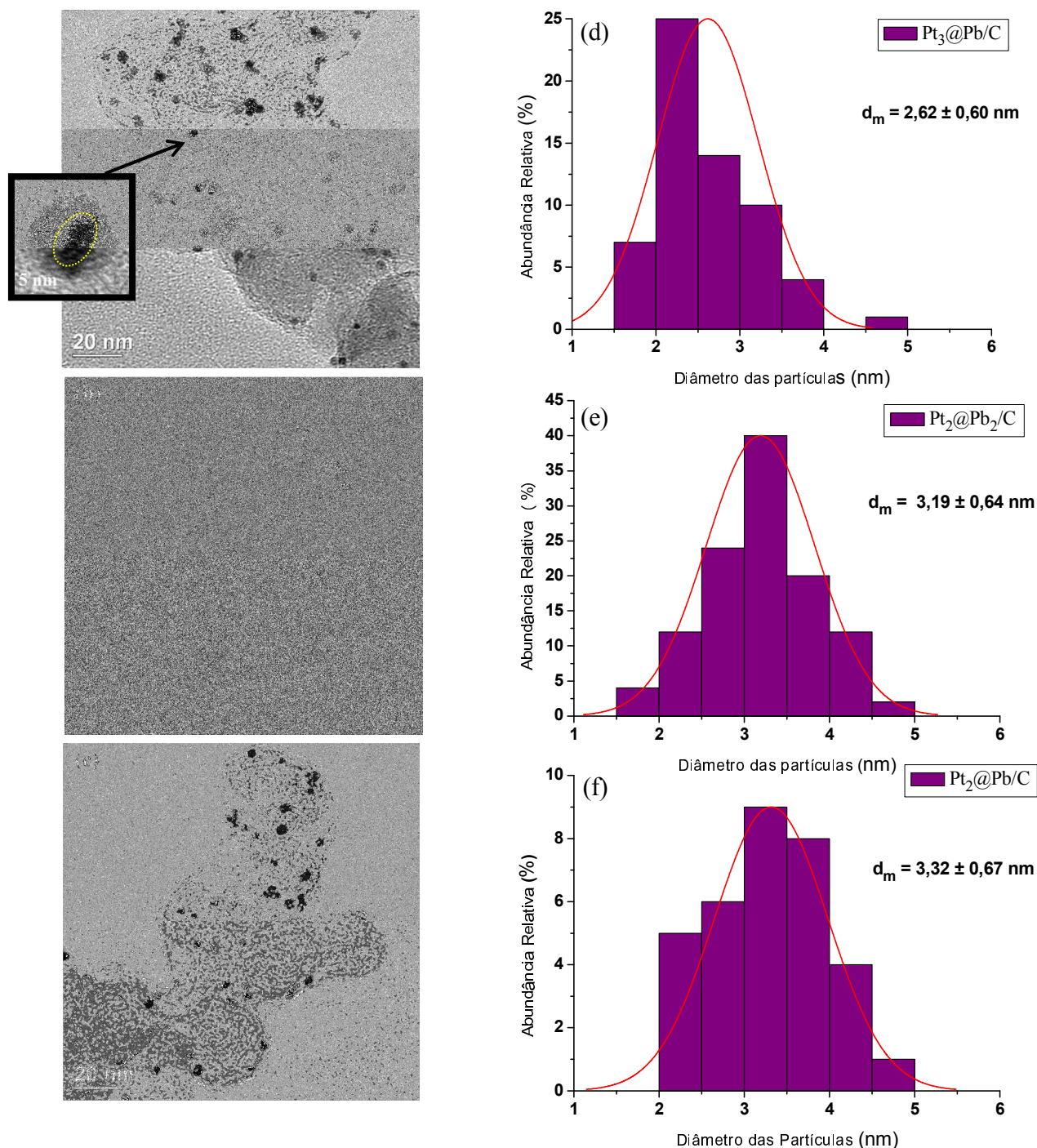


Figura 63. Micrografias obtidas por MET: imagens (a), (b) e (c); e histogramas da distribuição de tamanhos de partícula no intervalo de 0-10 nm, dos eletrocatalisadores casca-núcleo preparados por MRS:Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt₂@Pb/C: figuras (d), (e) e (f). Todas as barras de escala são iguais a 20 nm.

As imagens obtidas por MET, Figura 23, foram usadas para avaliar a distribuição e o tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores. Os histogramas foram construídos baseados na contagem de cerca de 300 nanopartículas.

As Figuras 23(a), 23(b) e 23(c) apresentam imagens de MET típicas de nanopartículas aparentemente esféricas (morfologia), com boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono. As partículas do $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$ suportadas em carbono apresentaram-se em menor quantidade se comparadas à $\text{Pt}_2\text{@Pb}_2\text{/C}$, onde obtivemos uma maior quantidade de partículas no suporte, porém, com diâmetros maiores. Os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$ apresentam diâmetro médio de 2,62 nm (Figura 23(a)), enquanto que os eletrocatalisadores $\text{Pt}_2\text{@Pb}_2\text{/C}$ e $\text{Pt}_2\text{@Pb/C}$ (Figura 23(b) e 23(c)) apresentaram tamanhos médios de 3,19 e 3,32 nm para 100% das nanopartículas. Estas diferenças são observadas claramente nos histogramas onde o catalisador $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$ apresentou partículas com diâmetros inferiores comparado aos demais, caracterizando assim uma forte influência desta composição dos metais Pt-Pb sobre as nanopartículas. De maneira comparativa pôde-se notar que o diâmetro médio das nanopartículas nas imagens aumenta com o aumento da quantidade de Pb.

Na Figura 23(a) encontra-se uma ampliação de umas das nanopartículas (região em amarelo), obtida a partir da técnica (HRTEM—do inglês: *high-resolution transmission electron microscopy*) onde, observa-se uma região mais escura provavelmente característica do metal do núcleo (Pb) e uma região mais clara ao redor, presumivelmente do metal da casca (Pt). SILVA *et al.* (2010), comprovaram a formação de eletrocatalisadores casca-núcleo $\text{SnO}_2\text{@Pt/Ca}$ partir das técnicas de caracterização física apresentadas neste trabalho (MET e HRTEM).

Todos os eletrocatalisadores apresentaram tamanhos de partículas concordantes com os reportados por SHIMIZU *et al.* (2009) e LIMA *et al.* (2006), como sendo ótimo para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Os resultados apresentados neste trabalho estão em acordo com resultados obtidos a partir dos dados quantitativos de difração de raios X,

confirmando que esta metodologia de síntese proposta é promissora para a preparação de eletrocatalisadores para oxidação de etanol e glicerol.

5.4 Ensaios eletroquímicos para eletrocatalisadores casca-núcleo de Pt e Pb

5.4.1 Comportamento voltamétrico dos eletrocatalisadores e determinação da AEA

Na Figura 24(a), os perfis voltamétricos mostram-se condizentes com uma estrutura casca-núcleo, devido à aproximação com o comportamento típico da Pt policristalina em meio ácido, relacionado às regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio e a formação de óxidos. O pequeno deslocamento dos picos de redução de oxigênio para potenciais mais positivos nas amostras casca-núcleo Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt@Pb₂/C, podem ser atribuídos à diminuição da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) de Pt-OH, Pt-O ou Pt-O₂, devido a presença do segundo metal na estrutura morfológica, fato este que facilita a redução das espécies oxigenadas (SILVA *et al.*, 2010).

A Figura 24(a) apresenta uma comparação das curvas voltamétricas obtidas dos eletrodos de trabalho formados pelas combinações casca-núcleo preparadas e Pt/C_{MRS} em solução 0,5 molL⁻¹ de H₂SO₄, respectivamente em uma janela de potencial de 0,05 V a 1,30 V vs. EHMS. E a Figura 24(b) mostra a ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio. Após o cálculo da AEA, todos os voltamogramas foram normalizados pela quantidade de Pt utilizada no eletrodo.

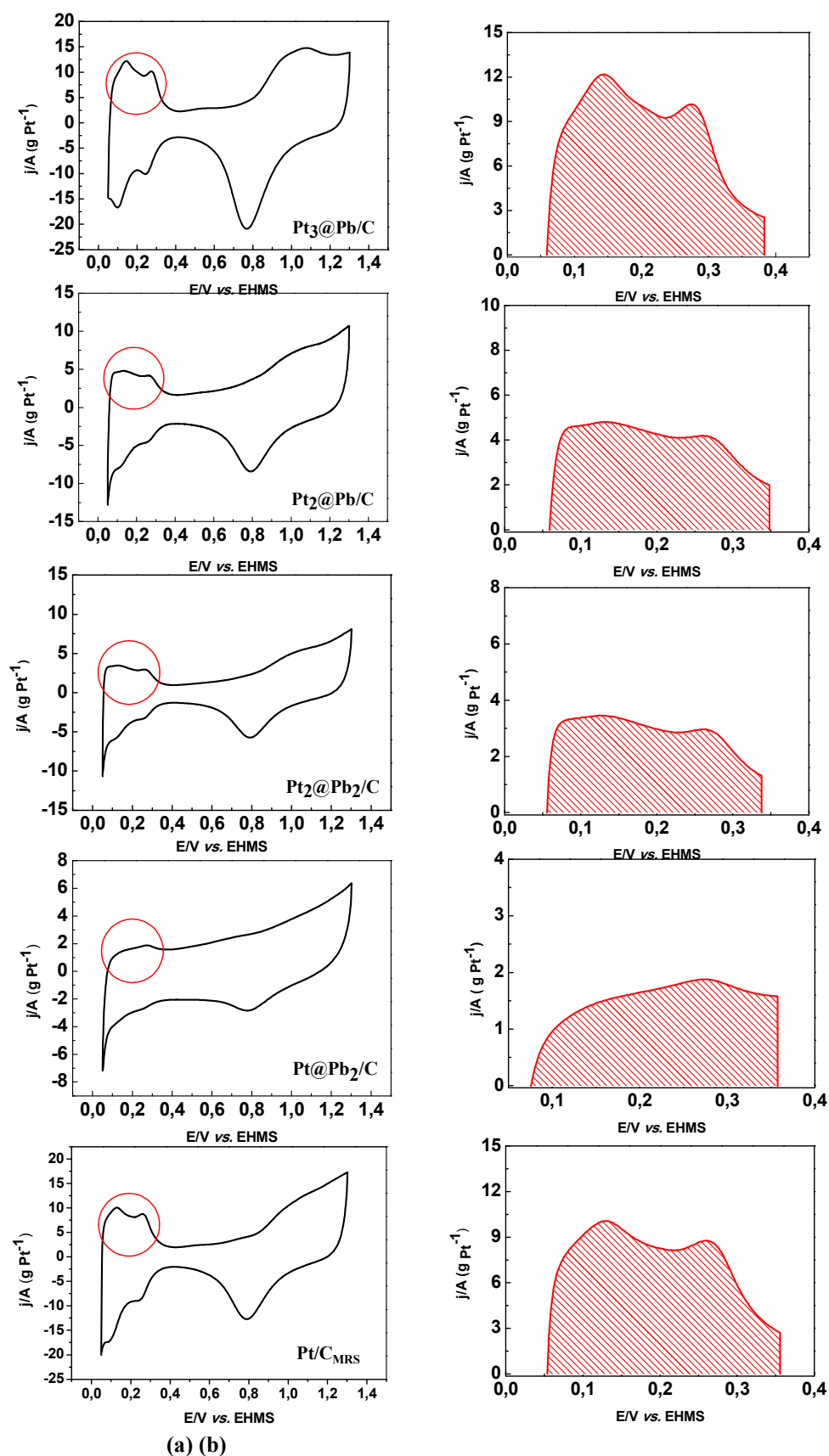


Figura 24.(a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}$ e $\text{Pt}@\text{Pb}_2$ e $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$ em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a temperatura de 25 °C e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ com a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio assinalada. (b) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.

A área eletroquimicamente ativa foi determinada pela integração da carga envolvida no processo de dessorção de hidrogênio atômico, região compreendida entre 0,05 e aproximadamente 0,35 V vs. EHMS (na varredura positiva), assumindo-se uma carga total de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície de Pt (WATANABE *et al.*, 1989). Este valor corresponde à carga teórica de adsorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a Pt(100), calculada a partir da evidência de que o hidrogênio se adsorve sobre platina em proporção de (1:1) e que o eletrodo apresenta um empacotamento superficial de $1,3 \times 10^{15}$ átomos por centímetro quadrado, de acordo com resultados apresentados por SANTOS E TREMILIOSI (2001). Este método, apesar de aproximado, reflete de forma real a área disponível para as reações eletroquímicas. Vale ressaltar que tanto a densidade de corrente quanto a carga total envolvida nesse processo de adsorção e dessorção de hidrogênio estão diretamente relacionados com o número de sítios de Pt disponíveis (GUHA *et al.*, 2007; OH *et al.*, 2007).

Na Figura 24(a) a dessorção de hidrogênio apresentou resposta satisfatória depois de dois ciclos durante os testes. Isso mostra a excelente dessorção de hidrogênio para configurações casca-núcleo Pt-Pb/C, obteve-se uma resposta rápida para a dessorção de hidrogênio (do inglês: “*fast response of hydrogen desorption*”). Esse efeito da forte sensibilidade e atividade de dessorção de hidrogênio é uma prova clara, que conduz à hipótese de que a alta sensibilidade da superfície e a atividade são devidas ao efeito sinérgico das nanopartículas (CORAIN *et al.*, 2004). Dessa forma pode-se concluir que nanocatalisadores casca-núcleo aceleram a velocidade de dessorção de hidrogênio, ou seja, mais facilmente nota-se características da Pt (LONG *et al.*, 2011). Evidenciando que a natureza dos efeitos do tamanho (obtidos por MET) na nanoestrutura das partículas metálicas e bimetálicas no nanocatalisador Pt-Pb mostraram-se diferentes.

Para todas as combinações casca-núcleo estudadas, foi observado que o voltamograma obtido para amostra Pt₃@Pb/C apresentou picos anódicos e catódicos mais pronunciados na

região compreendida entre 0,05 e 0,35 V vs. EHMS em comparação com as demais composições de Pt@Pb/C(2:1; 2:2; 1:2). Atribui-se que picos bem definidos nesta região resultam da dessorção de átomos de hidrogênio provenientes de sítios de Pt com rede cristalina bem definida, e partículas com tamanhos menores (TAMIZHMANI *et al.*, 1996; SALGADO e GONZALEZ, 2003).

Observa-se ainda uma diminuição nas densidades de corrente para estes materiais e Pt/C_{MRS} em relação ao catalisador Pt₃@Pb, que pode ser atribuída a uma menor área eletroquimicamente ativa dos materiais.

O eletrocatalisador Pt@Pb₂/C mostrou regiões de hidrogênio bastante reduzidas, este efeito pode estar relacionado ao alto teor de Pb (66,6% de Pb) quando comparado com os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt₂@Pb/C, destacando possíveis indícios de uma estrutura oca (*hollow*), devido às nanopartículas Pb difundir-se para a superfície (WANG *et al.*, 2011), ou até mesmo o não recobrimento das partículas de chumbo, devido a insuficiência de átomos de Pt (ALAYOGLU *et al.*, 2008). Destacando que para o recobrimento total de uma nanopartícula de 2nm de Pb (raio atômico = 1,54 Å) com 6,4935 átomos compondo o núcleo, faz-se necessário 14,388 átomos de Pt (raio atômico = 1,39 Å).

Os eletrocatalisadores (Pt:Pb) 3:1 e 2:1, que apresentaram quantidades suficientemente altas de Pt, (de forma a recobrir o núcleo) mostraram somente perfil característico da Pt_{pc}, ou seja, sem exposição do metal Pb. Sugerindo a formação da estrutura casca-núcleo.

A partir das cargas envolvidas, os valores de área eletroativa de Pt calculados foram 24,95cm², 7,19cm², 6,66cm² e 1,75cm² para os materiais Pt₃@Pb, Pt₂@Pb, Pt₂@Pb₂, Pt@Pb₂ e 17,13cm² para Pt/C_{MRS}, respectivamente. Assim, a superfície exposta (eletroquimicamente ativa) das nanopartículas Pt₃@Pb/C é maior quando comparada com as demais amostras estudadas, resultados estes que condizem com as micrografias e histogramas obtidos a partir de análises de MET. Observaram-se também valores de carga próximos para as nanopartículas preparadas com combinações PtPb (2:1 e 2:2).

5.4.2 Atividade eletrocatalítica de catalisadores $Pt_x@Pb_y/C$ para a oxidação de etanol

Na Figura 25 são mostrados os testes eletrocatalíticos os para a oxidação de etanol para as amostras preparadas pelo método de redução sucessiva, $Pt_3@Pb$; $Pt_2@Pb$; $Pt_2@Pb_2$ e $Pt@Pb_2$. São mostrados também comparativamente o eletrocatalisador comercial Pt/C Alfa Aesar e Pt/C preparado por MRS.

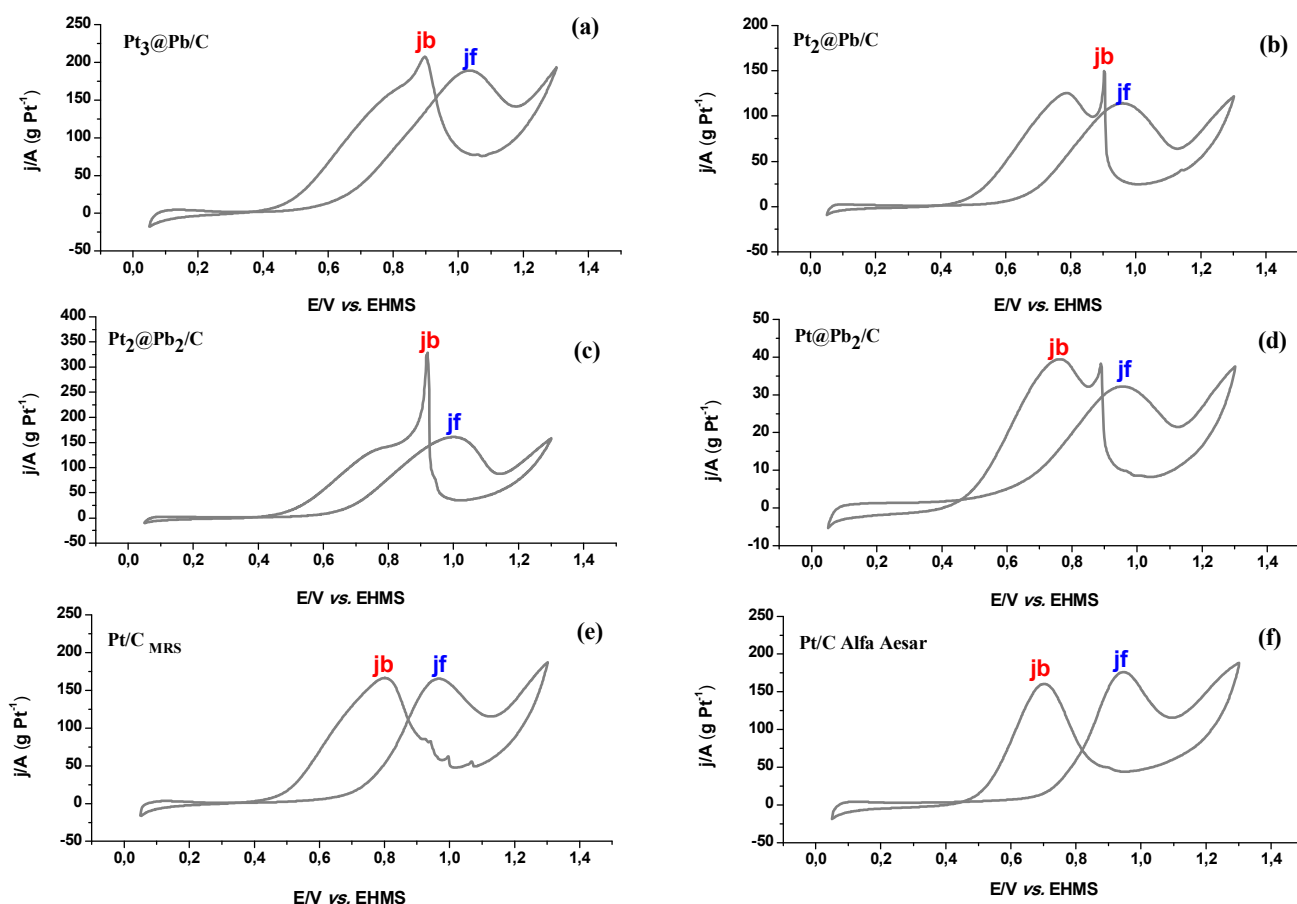
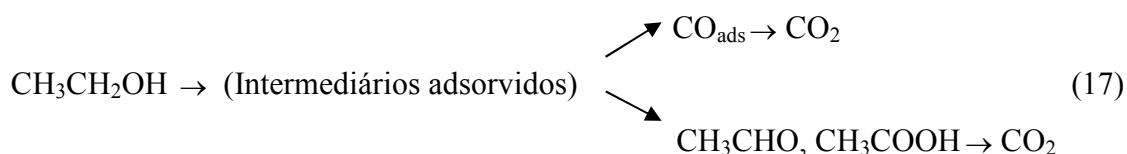


Figura 75. Voltamogramas cíclicos para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores casca-núcleo: (a) $Pt_3@Pb$, (b) $Pt_2@Pb$, (c) $Pt_2@Pb_2$, (d) $Pt@Pb_2$ e sobre a Pt/C (e) preparado pelo MRSe Pt/C (f) Alfa Aesar em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Para todos os catalisadores, observa-se na região de baixos potenciais, (entre 0,05 até 0,35 V vs. EHMS), o bloqueio dos picos da Pt (100) e (110) com a adição do etanol. Neste

comportamento os picos são suprimidos por adsorbatos provenientes da decomposição do álcool, formados sobre a superfície da Pt(COLMATI *et al.*, 2009). Que pode ser atribuído a reações de desidrogenação e formação do CO_{ads} proveniente da adsorção dissociativa do etanol (IWASITA, 2002), em princípio formuladas como especificado na reação 17.



Os eletrocatalisadores com morfologias casca-núcleo apresentaram um deslocamento do potencial de início de oxidação do etanol para valores menos positivos (obtidos utilizando um valor médio de $j = 7 \text{ A (g Pt}^{-1})$). Na Tabela 4 são apresentados os valores de potencial de início de oxidação, as pseudodensidades de corrente dos picos direto (j_f) e reverso (j_b) e valores da razão j_f/j_b referentes aos eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar e $\text{Pt}_3@\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, Pt/C preparados por MRS.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos da oxidação de etanol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores casca-núcleo.

Compósitos	Potencial de início oxidação (V vs. EHMS)*	Pseudodensidades de pico direto (j_f) (A gPt ⁻¹)*	Pseudodensidades de pico reverso (j_b) (A gPt ⁻¹)*	Razão j_f/j_b
$\text{Pt}_3@\text{Pb/C}$	0,52	189,35	206,68	0,92
$\text{Pt}_2@\text{Pb/C}$	0,61	114,05	127,08	0,89
$\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$	0,58	160,41	158,73	1,01
$\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$	0,64	32,27	39,36	0,81
Pt/C _{MRS}	0,63	165,39	167,73	0,98
Pt/C Alfa Aesar	0,64	176,36	160,82	1,09

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

É possível observar o efeito sinérgico do Pb nas amostras $Pt_3@Pb$, $Pt_2@Pb$ e $Pt_2@Pb_2/C$ quando comparados aos eletrocatalisadores contendo somente platina. Os eletrocatalisadores contendo 25,0% ($Pt_3:Pb$), 33,3% ($Pt_2:Pb$) e 50,0% ($Pt_2:Pb_2$) de Pb apresentaram o início de oxidação em potenciais inferiores (0,52 V, 0,61 V e 0,58V vs. EHMS), em relação à combinação contendo 66,6 % do metal não-nobre e quando comparado aos eletrocatalisadores com 100% de Pt, sendo estes, aquele sintetizado por MRS e o obtido comercialmente, com valores E_i em torno de 0,64 V; 0,63 V e 0,64 V vs. EHMS, respectivamente.

CALEGARO *et al.* (2006), afirmam que a energia de adsorção do etanol no eletrodo na presença do chumbo é maior do que quando o eletrodo contém apenas platina, de forma que, conformações mais estáveis em que o grupo OH da molécula do álcool esteja apontado para o eletrodo de Pt, de forma que facilite a oxidação do mesmo.

Já quando o chumbo encontra-se no interior formando um núcleo, faz com que a molécula do etanol se posicione de maneira diferenciada durante a adsorção se comparado à platina pura, resultando em potenciais iniciais baixos e altas pseudodensidades de corrente. Existem duas possíveis razões para estes resultados: (i) um aumento na área de superfície de Pt (ALAYOGLU *et al.*, 2008; SHIMIZU *et al.*, 2009; KRISTIAN e WANG *et al.*, 2008), e (ii) uma alteração no nível de banda "d" do material (SOUZA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2006; FREITAS *et al.*, 2009) o que pode estar relacionado com uma oxidação mais eficiente de intermediários e/ou uma diminuição do envenenamento por espécies fortemente ligadas geradas durante a oxidação do etanol (ZHU *et al.*, 2009). De acordo com JIANG e KUCERNAK (2002), a oxidação do CO adsorvido a CO_2 ocorre em regiões de potenciais próximas a 0,8 V. Outro fator em destaque é a varredura reversa para todas as combinações casca-núcleo, onde se evidencia um pico acentuado (em torno de 0,9 V vs. EHMS), com valores de corrente consideravelmente altos, mostrando que a superfície pode se encontrar carregada com espécies não oxidadas (HUANG, 2012).

Já para os eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar e Pt/C_{MRS} a varredura catódica apresenta valores de corrente semelhantes às correntes anódicas, ocorrendo preferencialmente o mesmo processo nos dois ciclos (processos da mesma natureza), sem a presença de espécies que contribuam com o ganho de corrente durante o processo.

A razão j_f/j_b também foi utilizada para avaliar a tolerância do eletrodo ao acúmulo de espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas, uma vez que isso pode também levar ao envenenamento dos catalisadores casca-núcleo, comprometendo as suas atividades catalíticas (ZHAO e LI, 2008).

Desta forma, encontramos valores de j_f/j_b de 0,92; 0,89; 1,01 e 0,81 para as combinações Pt₃@Pb; Pt₂@Pb; Pt₂@Pb₂ e Pt@Pb₂. Já no caso dos eletrocatalisadores Pt/C Alfa Aesar e Pt/C_{MRS} essa relação foi de 0,98 e 1,09. No voltamograma da combinação (3:1) PtPb, pela maior pseudodensidade de corrente apresentada no pico anódico, pôde-se concluir que uma maior quantidade de etanol está sendo oxidada, e em consequência disso, ocorre um maior acúmulo de espécies não oxidadas na superfície do eletrodo, fato que reflete o valor da relação j_f/j_b . Entretanto, nos voltamogramas dos dois eletrocatalisadores de Pt/C foram identificados picos com baixos valores de pseudodensidades de corrente em comparação aos catalisador Pt₃@Pb, sugerindo que nestes casos, uma menor quantidade de etanol está sendo oxidada, e devido a esse fator o acúmulo de espécies carbonáceas que não foram completamente oxidadas é menor, levando a um elevado valor de j_f/j_b (CHEN e LU, 2008).

5.4.3 Cronoamperometria na oxidação de etanol

A Figura 26 mostra os cronoamperogramas dos catalisadores casca-núcleo, Pt/C_{MRS} e Pt/C Alfa Aesar, realizados em potenciais de 0,5 e 0,6 V vs. EHMS, para avaliação do desempenho ao longo do tempo.

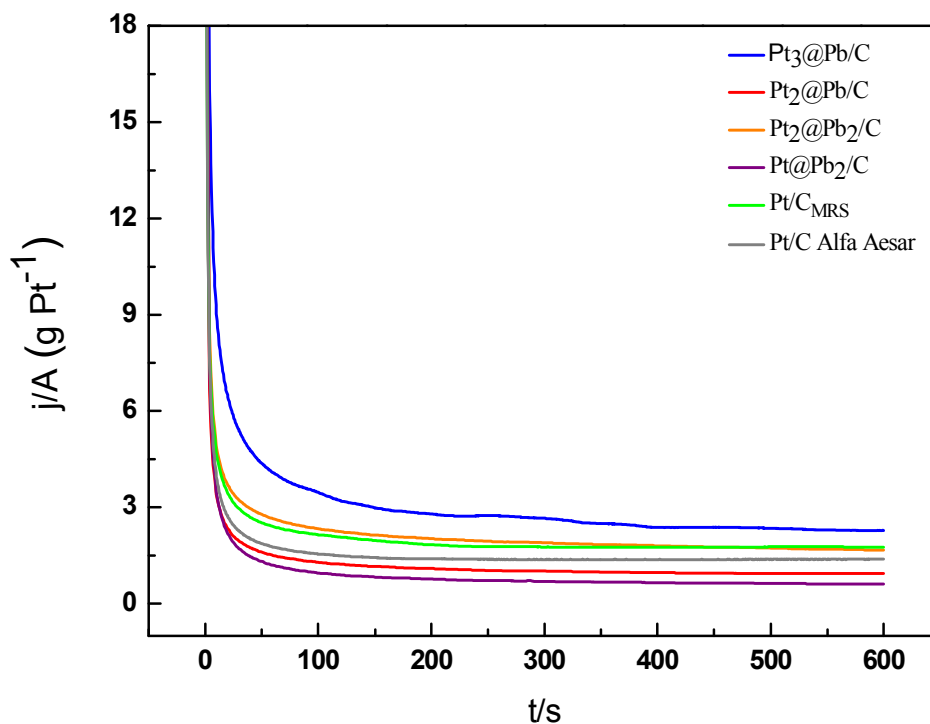


Figura 86. Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$ e Pt/C Alfa Aesar em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,5 \text{ V}$.

Em todas as curvas cronoamperométricas da Figura 26, há uma queda de corrente nos primeiros 100 s, posteriormente, os valores de corrente praticamente permanecem constantes até 10 min. Destaca-se que $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, após operar por 400 s, mostra uma queda da pseudodensidade de corrente, atingindo valor de $j_{\text{eq}} = 1,39 \text{ (g Pt}^{-1}\text{)}$. Essa redução pode ser causada pelo envenenamento do catalisador, devido à adsorção de CO e resíduos da oxidação incompleta do etanol, ou até mesmo a perda de material durante o processo.

Os valores de corrente de j_{eq} obtidos para a oxidação de etanol do eletrocatalisador $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ foram superiores àqueles obtidos para os demais catalisadores, concordando com o observado em experimentos de voltametria cíclica. Os valores de j_{eq} depois dos eletrodos polarizados em $0,5 \text{ V vs. EHMS}$, apresentaram a seguinte ordem de atividade $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}} > \text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C} > \text{Pt}/\text{C Alfa Aesar} > \text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C} > \text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$.

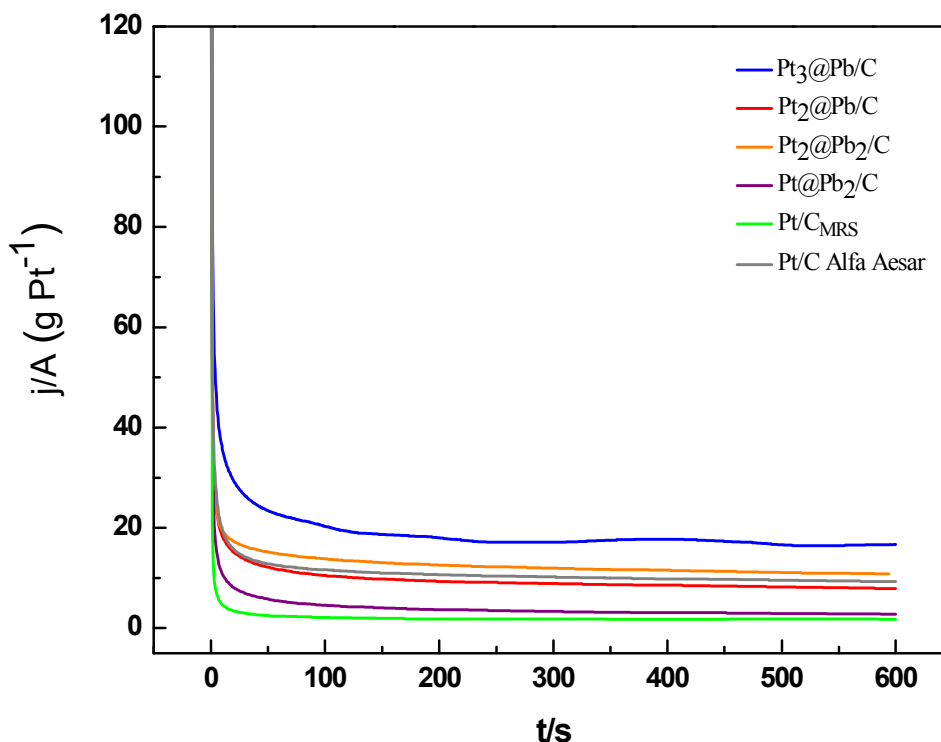


Figura 27. Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$ e Pt/C Alfa Aesar em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Eletrodos polarizados a $0,6 \text{ V}$.

Já na Figura 27 os cronoamperogramas mostram uma acentuada queda da corrente inicial nos primeiros 50 s e os valores da corrente praticamente permanecem constantes até o fim do experimento, com a seguinte ordem de atividade $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C} > \text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}$ Alfa Aesar $> \text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C} > \text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C} > \text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$. Os valores das pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a $0,5$ e $0,6 \text{ V}$ estão sumarizados na tabela 5.

O aumento da atividade para eletro-oxidação de etanol da amostra $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$ nos dois casos, foi resultante da satisfatória formação de uma estrutura casca-núcleo, e esta pode ser atribuída aos mecanismos geométrico e eletrônico, de forma a promover a oxidação de monóxido de carbono ou outros intermediários na superfície da platina. Novamente, como discutido nos experimentos de voltametria cíclica, um aumento na área superficial de Pt (ALAYOGLU *et al.*, 2008; YOUN *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2005) ou uma mudança no nível da banda "d" do material podem ser sugeridas como possíveis explicações para o aumento da atividade eletrocatalítica na oxidação do etanol.

Tabela 5. Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante eletro-oxidação de etanol, após 600 s.

Compósito	Pseudodensidades de corrente de equilíbrio(j_{eq}) a 0,5 V *	Pseudodensidades de corrente de equilíbrio(j_{eq}) a 0,6 V *
	(A gPt ⁻¹)	(A gPt ⁻¹)
Pt ₃ @Pb/C	1,74	16,75
Pt ₂ @Pb/C	1,04	8,20
Pt ₂ @Pb ₂ /C	1,39	11,05
Pt@Pb ₂ /C	0,85	2,97
Pt/C _{MRS}	1,46	1,54
Pt/C Alfa Aesar	1,27	9,15

* Valores obtidos utilizando o SoftwareOriginPro8.0.

5.4.4 Diagramas de Tafel

Para um melhor entendimento do desempenho catalítico de todos os materiais estudados para oxidação de etanol até o momento, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário, onde ocorre a diminuição de processos capacitivos e obtém-se respostas apenas de correntes faradáicas nas condições apresentadas na Figura 28.

Os eletrocatalisadores Pt₃@Pb/C e Pt₂@Pb₂/C modificados estruturalmente apresentaram uma melhor atividade catalítica para reação de eletro-oxidação de etanol a baixos potenciais (< 0,45 V vs. EHMS), resultados expressos na Figura 28. A Tabela 6 mostra os valores dos coeficientes de Tafel (Inserção na Figura 28) para todos os eletrocatalisadores casca-núcleo estudados, para Pt/C_{MRS} e Pt/C Alfa Aesar. Torna-se evidente que pelo menos três composições casca-núcleo apresentam uma diminuição de 90 mV (para Pt₃@Pb/C), 80 mV (para Pt₂@Pb₂/C) e 20 mV (para Pt₂@Pb/C) comparados ao Pt/C Alfa Aesar durante o início da reação oxidação de etanol. Os valores de início de oxidação para todos os catalisadores foram obtidos utilizando o primeiro ponto presentes dos diagramas de Tafel.

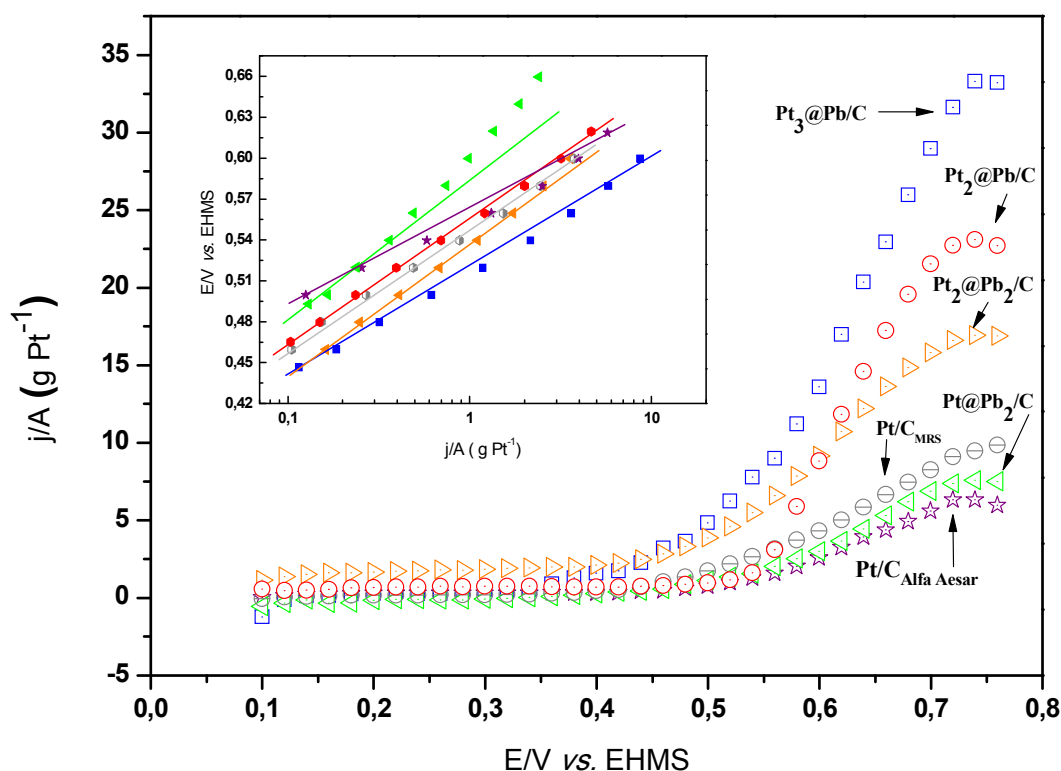


Figura 98. Curvas de polarização em estado quase-estacionário obtidos a partir de curvas de polarização dos electrocatalisadores casca-núcleo: $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$, $\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$, de $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$ e Pt/C Alfa Aesar, com valores de corrente potencioestática medida após 200 s a cada 20 mV, em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e de etanol 0,5 mol L⁻¹. Inserção: Diagramas de Tafel correspondentes a cada uma das curvas de polarização.

Tabela 6. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de diagramas de Tafel: potenciais de início de reação de etanol, pseudodensidades de corrente e coeficientes de Tafel.

Compósitos	Potencial de início de reação (E _i) / V vs. EHMS *	Pseudodensidades de corrente determinadas a 0,55 V/ A (g Pt ⁻¹)*	Coefficientes de Tafel mV dec ⁻¹
$\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$	0,41	4,27	121
$\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{C}$	0,48	0,90	137
$\text{Pt}_2@\text{Pb}_2/\text{C}$	0,42	3,76	149
$\text{Pt}@\text{Pb}_2/\text{C}$	0,50	0,62	174
$\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$	0,47	1,11	107
Pt/C Alfa Aesar	0,50	0,71	168

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

A Tabela 8 lista todos os valores de pseudodensidades de corrente (j), medidos a 0,50 V vs. EHMS. É notório que o incremento da atividade catalítica torna-se mais expressivo para as composições 3:1 e 2:2, esse incremento corresponde a um aumento de $\sim 6,01$ e $5,29$ vezes, em relação ao catalisador Pt/C Alfa Aesar. Estes valores comprovam resultados obtidos por voltametria cíclica. Todas as pseudodensidades de corrente dos catalisadores foram encontradas numa faixa de potencial estabelecida (0,55 vs. EHMS).

Observa-se que os eletrodos casca-núcleo $\text{Pt}_3@\text{Pb}/\text{C}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}/\text{Ce}$ o $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$ apresentam coeficientes de Tafel entre 90 e 140 mV/década. Indicando que a etapa determinante da velocidade corresponde a primeira transferência eletrônica (TAPAN e PRAKASH, 2005). Já os eletrocatalisadores constituídos somente de Pt “*bulk*” apresentam valores de 107 mV/década (para $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MRS}}$) e 168 mV/década (para Pt/C Alfa Aesar, Tabela 8, o que aponta uma segunda transferência eletrônica como a etapa determinante da velocidade, no entanto este mecanismo não pode ser categoricamente afirmado visto que o coeficiente de Tafel previsto para eles seria de 120 mV/década, dessa forma outros tipos de processos poderiam estar ocorrendo concomitantemente causando essa variação no parâmetro de Tafel. Dentre os catalisadores que apresentam coeficientes de Tafel próximos a 120 mV/dec⁻¹, considera-se como os mais interessantes do ponto de vista de consumo de energia para a reação de oxidação de etanol.

5.4.5 Atividade eletrocatalítica de catalisadores $\text{Pt}_x@\text{Pb}_y/\text{C}$ para a oxidação de glicerol

A Figura 29 mostra os voltamogramas cíclicos típicos para as reações de eletro-oxidação de glicerol sobre os eletrodos casca-núcleo previamente estudados, assim como para catalisadores Pt/C Alfa Aesar e $\text{Pt}/\text{C}_{\text{MR}}$ em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 + 0,5 mol L⁻¹ de glicerol com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Na Figura 29a eletro-oxidação de glicerol é caracterizada por dois picos bem definidos nos processos de varredura direta e reversa. Na varredura direta, o pico de oxidação é

correspondente à oxidação das espécies quimissorvidas que surgem a partir da adsorção do álcool. O pico da varredura reversa está principalmente associado com a eletro-oxidação adicional de espécies carbonáceas (HUANG *et al.*, 2005), ou resíduos que permaneceram na solução da varredura direta (ETESAMI e MOHAMED, 2011).

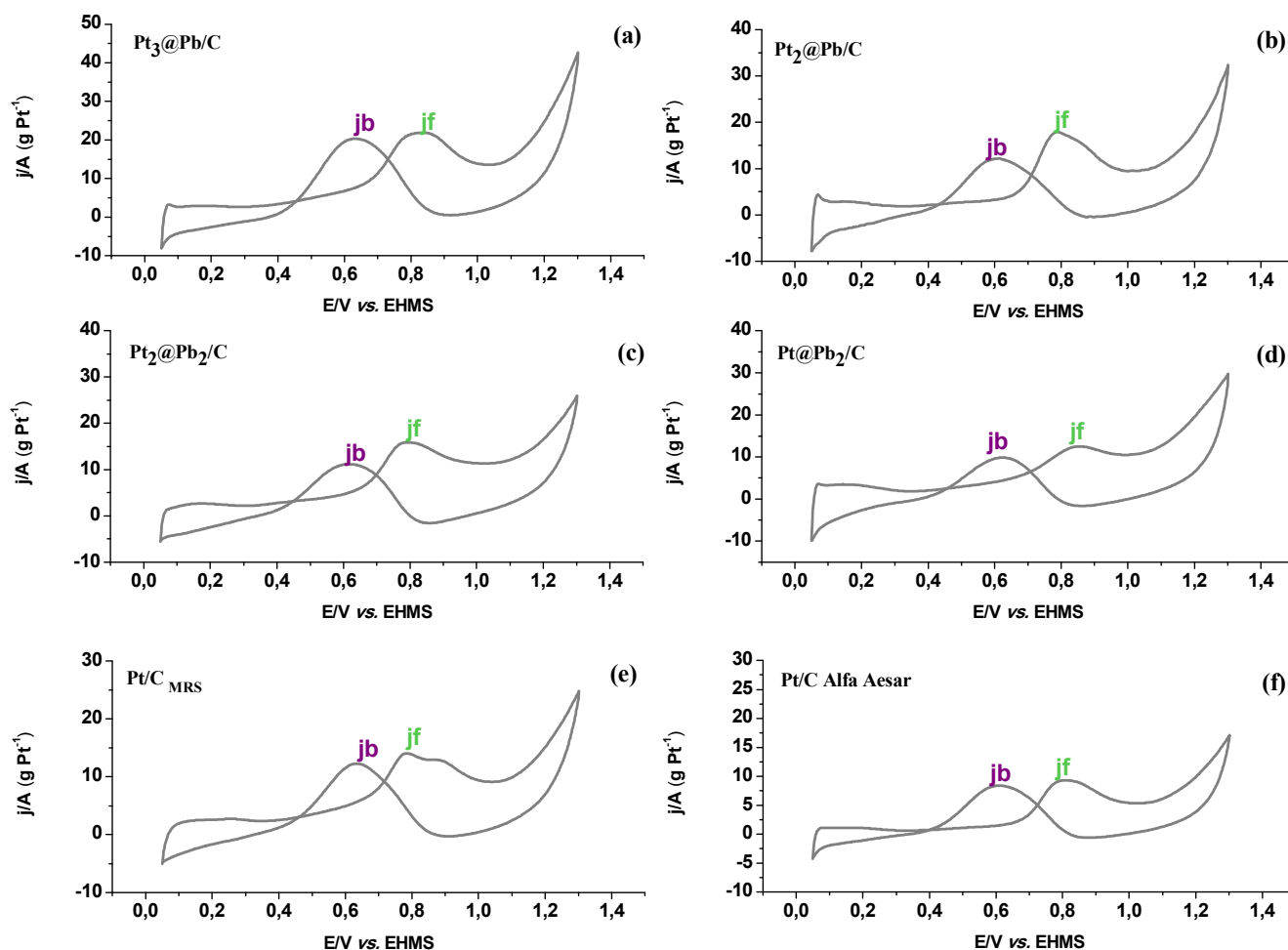


Figura 29. Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores preparados por redução sucessiva: (a) $Pt_3@Pb$, (b) $Pt_2@Pb$, (c) $Pt_2@Pb_2$, (d) $Pt@Pb_2$ e (e) Pt/C_{MRS} e (f) Pt/C Alfa Aesar em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma alta magnitude da corrente de oxidação pode ser claramente observada para todas as composições casca-núcleo durante a varredura direta. Se observados os valores da Tabela 7 há uma diminuição dos valores de j_f com o aumento da quantidade de chumbo no catalisador.

O voltamograma do catalisador Pt₃@Pb, Figura 29(a), apresenta-se com valores de $j_f = 1,23$, $1,39$ e $1,75$ vezes maior do que as composições 2:1, 2:2 e 1:2, respectivamente. Em contrapartida, essas três últimas composições mostraram-se mais toleráveis ao CO, de acordo com valores expressos na Tabela 7. A formação de “CO” sobre a superfície do eletrodo de Pt obtida a partir da oxidação de glicerol em solução ácida de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ já foi relatada por (SCHELL *et al.*, 1996). Os valores de corrente de pico na varredura reversa dos catalisadores são inferiores aos picos na varredura direta. Assim, o valor de j_b para os catalisadores Pt₃@Pb, Pt/C_{MRS} e Pt/C comercial são praticamente semelhantes aos da j_f , resultando em baixos valores de razão j_f/j_b .

Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos da oxidação de glicerol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores casca-núcleo.

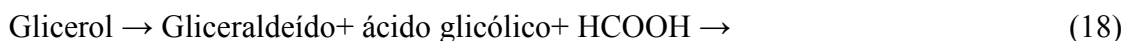
Eletrocatalisador	Potencial de início da oxidação (V vs. EHMS)*	Pseudodensidades de corrente de pico direto (j_f) (A gPt ⁻¹)*	Pseudodensidades decorrente de pico reverso (j_b) (A gPt ⁻¹)*	Razão j_f/j_b
Pt ₃ @Pb/C	0,36	22,56	20,87	1,08
Pt ₂ @Pb/C	0,56	18,29	12,48	1,46
Pt ₂ @Pb ₂ /C	0,42	16,16	11,46	1,41
Pt@Pb ₂ /C	0,50	12,87	10,15	1,27
Pt/C _{MRS}	0,46	14,30	12,52	1,14
Pt/C Alfa Aesar	0,69	9,57	8,72	1,09

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

Se comparados os valores das razões j_f/j_b , pode-se dizer que os comportamentos dos eletrocatalisadores Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt:Pb₂/C, deve-se ao teor de chumbo, para o catalisador Pt₂@Pb₂/C ainda está aliado ao fato de que esse catalisador possui uma maior dispersão das nanopartículas sobre o suporte de carbono, como pode ser visto com MET.

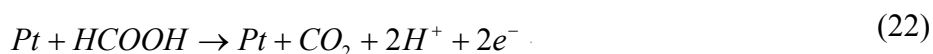
Assim, provavelmente este sinergismo intensificou o desempenho do catalisador auxiliando a formação de sítios mais reativos e/ou impedindo o bloqueio da superfície catalítica por CO_{ads} e/ou outros intermediários adsorvidos, de forma que não promova um sobrepotencial anódico e consequentemente uma menor voltagem de saída na célula e baixa eficiência nas DAFCs (GRACE E PANDIAN, 2006).

Segundo ROQUET *et al.*, (1994), a oxidação do glicerol em eletrodos de Pt produz gliceraldeído, ácido glicólico e ácido fórmico (reação 18). À medida que o potencial de oxidação aumenta a seletividade para a formação de ácido fórmico torna-se preferível (ROQUET *et al.*, 1994). Embora outros produtos sejam formados durante o processo de eletro-oxidação, o ácido fórmico desempenha um papel em destaque, uma vez que abre caminho para a formação de espécies intermediárias (CO_{ads}) sobre o eletrodo de Pt (vide reação 19) (GRACE E PANDIAN, 2006). A única possibilidade para a remoção do CO é oxidar a CO_2 através da reação com OH_{ads} formados pela dissociação das moléculas de água em superfície de Pt (reações 20 e 21).



Desta forma, relacionando o elevado valor de j_b dos catalisadores $\text{Pt}_2@\text{Pb}$, $\text{Pt}_2@\text{Pb}_2$ e $\text{Pt}@\text{Pb}_2$. Sugere-se que não há acumulação de “CO” em sítios de Pt durante a oxidação do HCOOH. O Pb induz a uma reação primeiramente através de um mecanismo de via direta (GRACE E PANDIAN, 2006). Processo expresso pela reação 22, onde a adsorção

dissociativa do HCOOH ocorre apenas na superfície daPt, e o Pb tem apenas a função de ajudar a minimizar o acúmulo de CO em sítios de Pt.



Os valores de E_i (determinados usando $j = 3 \text{ (g Pt}^{-1}\text{)}$) para todas as composições casca-núcleo centram-se numa faixa atrativamente tecnológica. Para a amostra Pt₃@Pb/C, moléculas de glicerol se adsorvem na superfície do eletrodo a potenciais menores do que 0,36 V, ponto no qual a corrente começa a aumentar, fato atribuído à eletro-oxidação de glicerol. (GRACE E PANDIAN, 2006) observaram valores de $E_i = 0,5 \text{ V}$ durante a oxidação de glicerol para catalisadores de Pt-Pd em solução ácida de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

5.5 Ensaios eletroquímicos para eletrocatalisadores ligas de Pt e Pb

5.5.1 Atividade eletrocatalítica de ligas de Pt e Pb para a eletro-oxidação de etanol

Para um estudo comparativo foram preparados catalisadores contendo liga nas mesmas composições utilizadas na síntese das nanoestruturas casca-núcleo de PtPb: 3:1, 2:1, 2:2 e 1:2. A Figura 30 mostra os voltamogramas cíclicos durante a eletro-oxidação de etanol em meio ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

Na Figura 30, a densidade de corrente de pico de oxidação de etanol das ligas de composição 3:1 e 2:1 (Figura 30(a) e 30(b), respectivamente) foi maior do que sobre composições 2:2 e 1:2 (Figura 30(c) e 30(d), respectivamente). No entanto, as composições com menores quantidades de Pt, apresentaram menores valores de pseudodensidade de corrente catódica.

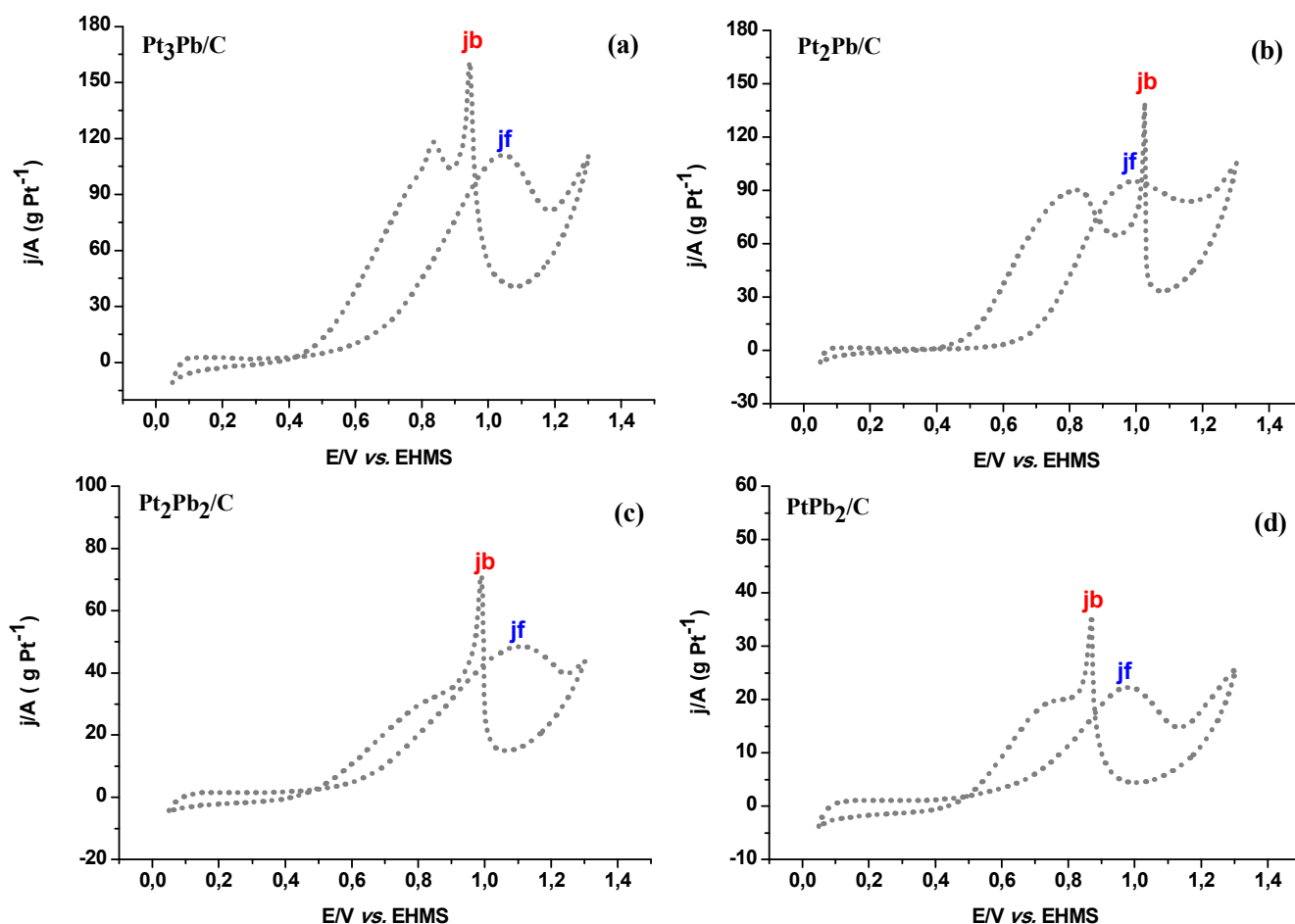


Figura 3010. Voltamogramas cíclicos para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores liga baseados em Pt e Pb por redução sucessiva: (a) Pt₃Pb, (b) Pt₂Pb, (c) Pt₂Pb₂, (d) PtPb₂ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Temperatura de 25 °C e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

As razões calculadas para os catalisadores Pt₃Pb/C, Pt₂Pb/C, Pt₂Pb₂/C e PtPb₂/C foram $j_f/j_b = 0,68, 0,68, 0,69$ e $0,66$, respectivamente. Correlacionando os valores de j_f/j_b dos perfis observados na Figura 30, confirma-se que o chumbo pode promover a eletro-oxidação de espécies intermediárias, indicando melhor tolerância ao envenenamento por CO (LIU *et al.*, 2004). Já que para as composições Pt₂Pb₂/C e PtPb₂/C, não foram observados dois picos catódicos expressivos durante a varredura negativa. BUZZO *et al.* (2012) mostraram que catalisadores contendo 25% de Pt e 75 % de Pb exibiram sinais eletroquímicos satisfatórios para a oxidação de ácido fórmico quando comparados aos catalisadores 90% Pt - 10 % Pb,

75% Pt - 25 % Pb e 50% Pt - 50 % Pb. Neste sentido, utilizando a teoria de orbital molecular, (SHILLER e ANDERSON,1990) estudaram os efeitos substitucional e de quimissorção dos metais Ge, Sn e Pb sobre Pt (111). Eles observaram que a ligação substitucional de M, M-OH e M-O, onde M = Ge, Sn e Pb, na superfície da Pt (111) pode causar o enfraquecimento das energias de adsorção de CO. Na Tabela 8 estão especificados os valores de j_f , j_b , E_i e j_f/j_b para todos os catalisadores de liga Pt₃Pb/C, Pt₂Pb/C, Pt₂Pb₂/C, PtPb₂/C preparados por MRS.

Tabela 8. Comparação dos parâmetros eletroquímicos da oxidação de etanol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores ligas e casca-núcleo.

Eletrocatalisador	Potencial de início oxidação (V vs. EHMS)*	Pseudodensidades de pico direto (J_f) (A gPt ⁻¹)*	Pseudodensidades de pico reverso (J_b) (A gPt ⁻¹)*	Razão I_f/I_b
Pt ₃ Pb/C	0,57	111,32	161,92	0,68
Pt₃@Pb/C	0,52	189,35	206,68	0,92
Pt ₂ Pb/C	0,66	96,30	140,16	0,68
Pt₂@Pb/C	0,61	114,05	127,08	0,89
Pt ₂ Pb ₂ /C	0,65	49,36	71,91	0,69
Pt₂@Pb₂/C	0,58	160,41	158,73	1,01
PtPb ₂ /C	0,73	22,70	34,28	0,66
Pt@Pb₂/C	0,64	32,27	39,36	0,81

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

Comparando os valores de j_f e de E_i dos eletrocatalisadores casca-núcleo e liga na Tabela 8, observa-se que maiores valores de pseudodensidade de corrente associado ao processo de oxidação, bem como de início de oxidação a potenciais mais baixos, são observados para as estruturas casca-núcleo. O catalisador Pt₃Pb/C apresentou E_i de 0,57 V, enquanto que um valor de 0,52V foi encontrado na Pt₃@Pb/C, indicando que o efeito catalítico está claramente relacionado com a estrutura do catalisador. Faz-se necessário frisar

que todos os valores de E_i obtidos seguiram valores de $j = 7 \text{ A (g Pt}^{-1}\text{)}$, como para os demais estudos, para uma segura comparação.

CASADO-RIVERA *et al.* (2004) estudaram a atividade eletrocatalítica de uma vasta gama de eletrocatalisadores intermetálicos para a oxidação de uma variedade de combustíveis possíveis (isto é, metanol, etanol, etileno glicol e ácido acético). As fases intermetálicas PtBi, PtIn e PtPb apareceram como as mais promissoras para aplicações em DAFCs. Em particular PtPb mostrou um potencial de início de oxidação menos positivo de 240 mV e uma densidade de corrente de pico ~ 20 vezes mais elevada do que aquelas observadas por Pt, no caso da oxidação de etanol. Assim, pelos resultados obtidos até este ponto e outros reportados na literatura disponível, o uso de nanoestruturas contendo Pb e Pt é bastante recomendável para uso em ânodos para a oxidação de etanol em meio ácido.

5.5.2 Atividade eletrocatalítica de ligas de Pt e Pb para a eletro-oxidação de glicerol

A Figura 31 mostra os voltamogramas cíclicos para a eletro-oxidação de glicerol sobre eletrodos liga de Pt e Pb preparados por MRS, em solução ácida de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. Durante a varredura anódica, a partir de $\sim 0,5 \text{ V vs. EHMS}$ observa-se o aumento da curva de pseudodensidade de corrente com o início do processo de oxidação, que atinge valores máximos, de $j_f = 10,09$ (para Pt₃Pb), $8,88$ (para Pt₂Pb₂) e $12,64$ (para Pt₂Pb) e $11,36$ (para PtPb₂) com a formação de um pico anódico típico para muitos compostos orgânicos eletroquimicamente oxidáveis (RODRIGUES e ÂNGELO, 2010).

A partir dos voltamogramas expostos, é evidente que a formação de CO é minimizada para alguns processos eletroquímicos. Foram observadas alterações nas curvas voltamétricas dos catalisadores com 50% e 66,6% de Pb, como por exemplo, a redução da corrente faradaica catódica, indicando que possivelmente as superfícies dos materiais não sofreram alta desativação por adsorção de espécies que eventualmente possam bloquear os sítios ativos,

resultando assim em altos valores de razão j_f/j_b , quando comparados as composições Pt:Pb (3:1 e 2:1). A literatura afirma que quando a Pt forma sistemas bimetálicos na condição de liga com um segundo metal não-nobre, este por sua vez ajuda na melhoria da taxa de oxidação a uma extensão considerável, com o consequente efeito sinérgico (GRACE E PANDIAN, 2006). Os parâmetros eletroquímicos extraídos dos perfis voltamétricos da Figura 31 estão sumarizados na Tabela 9.

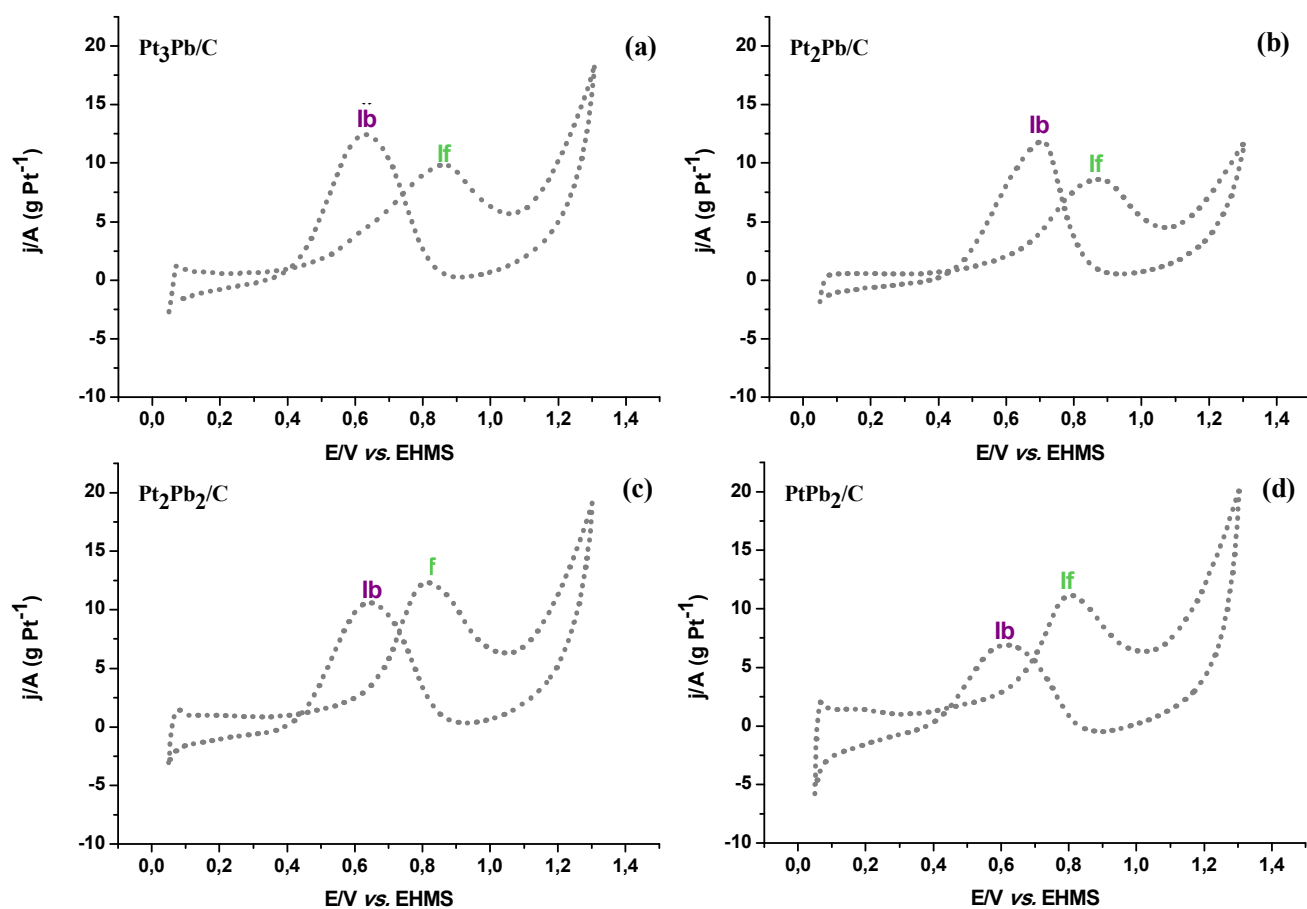


Figura 31. Voltamogramas cíclicos para a oxidação de glicerol sobre eletrocatalisadores de liga baseados em Pt e Pb: (a) Pt_3Pb , (b) Pt_2Pb , (c) Pt_2Pb_2 , (d) PtPb_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 9. Comparação dos parâmetros eletroquímicos da oxidação de glicerol obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores ligas e casca-núcleo.

Eletrocatalisador	Potencial de início oxidação (V vs. EHMS)*	Pseudodensidades de pico direto (J_f) (A gPt ⁻¹)*	Pseudodensidades de pico reverso (J_b) (A gPt ⁻¹)*	Razão I_f/I_b
Pt ₃ Pb/C	0,57	10,09	12,74	0,79
Pt₃@Pb/C	0,36	22,56	20,87	1,08
Pt ₂ Pb/C	0,66	8,88	12,22	0,72
Pt₂@Pb/C	0,56	18,29	12,48	1,46
Pt ₂ Pb ₂ /C	0,62	12,64	10,87	1,16
Pt₂@Pb₂/C	0,42	16,16	11,46	1,41
PtPb ₂ /C	0,60	11,36	7,24	1,57
Pt@Pb₂/C	0,50	12,87	10,15	1,27

* Valores obtidos utilizando o Software OriginPro8.0.

Se comparados os valores dos eletrocatalisadores ligas com os valores das nanoestruturas casca-núcleo, observa-se maiores valores de pseudodensidades de pico direto e menores valores de potencial de início de oxidação sobre os catalisadores com estrutura casca-núcleo do que para as ligas da mesma composição atômica. Desta forma, comprovando os efeitos adicionais durante a reação de oxidação do álcool que essas nanoestruturas oferecem. Especialmente para a composição 3:1 (Pt:Pb), com uma diminuição no valor de E_i de 210 mV e um valor de j_f = 2,24 vezes maior para a Pt₃Pb/C.

5.6 Estudo de Estabilidade para eletrocatalisadores da série Pt_x@Pb_y/C

Para finalizar o estudo das Nps com estruturas casca-núcleo obtidos por MRS realizado nesta dissertação, realizaram-se estudos de estabilidade usando voltametria cíclica em tempos de até 15 h. Estes testes foram realizados a 100 mV s⁻¹ numa faixa de potencial entre 0,05 e 1,3 vs. EHMS. A Figura 32 mostra as estabilidades eletroquímicas para os materiais Pt₃@Pb/C,

Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt@Pb₂/C, juntamente com a resposta dos valores percentuais da AEA das regiões de dessorção de hidrogênio normalizadas pela área integrada vs. o número de ciclos em solução ácida de H₂SO₄ (WANG DELI *et al.*, 2010).

Nota-se na Figura 32 que o catalisador Pt₃@Pb/C apresenta voltamogramas cíclicos sem variações significativas de correntes faradaicas comparados aos eletrocatalisadores com composições (2:1, 2:2 e 1:2). Inicialmente para todos os catalisadores é observável uma diminuição súbita dos picos de dessorção de hidrogênio, até os 500 primeiros ciclos, e para o catalisador Pt₃@Pb/C seguido de uma estabilização da área a partir de aproximadamente 1000 ciclos.

Foi observado que para o catalisador Pt₂@Pb/C uma leve estabilidade voltamétrica foi atingida aos 2500 ciclos. Esse resultado para o Pt₃@Pb/C e Pt₂@Pb/C podem ser atribuídos a uma maior quantidade de platina em superfície. Com o aumento da quantidade de Pb no catalisador os voltamogramas se distanciam do perfil voltamétrico característico da Pt_{pc}. Sugere-se a ocorrência de possíveis processos de dissolução para os catalisadores Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt@Pb₂/C, devido a aparência de um pico característico do metal Pb (HWANG *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2012) entre potenciais (0,60 e 0,80 V vs. EHMS) durante a varredura anódica. Destaca-se para o este último catalisador, o aparecimento de um segundo pico de redução entre os potenciais de (0,50 e 0,70 V vs. EHMS) na varredura catódica.

WANG DELI *et al.* (2010) destacam que eletrocatalisadores casca-núcleo tornam-se um sucesso para a viabilidade comercial de tecnologias de células a combustível se apresentam significativas estabilidades eletroquímicas. No entanto a partir dos resultados obtidos até aqui, conclui-se que a partir da razão molar 3:1 de Pt e Pb, obteve-se excelentes resultados devido as propriedades físico-químicas apresentadas, estas induzidas pela comprovação de uma estrutura casca-núcleo.

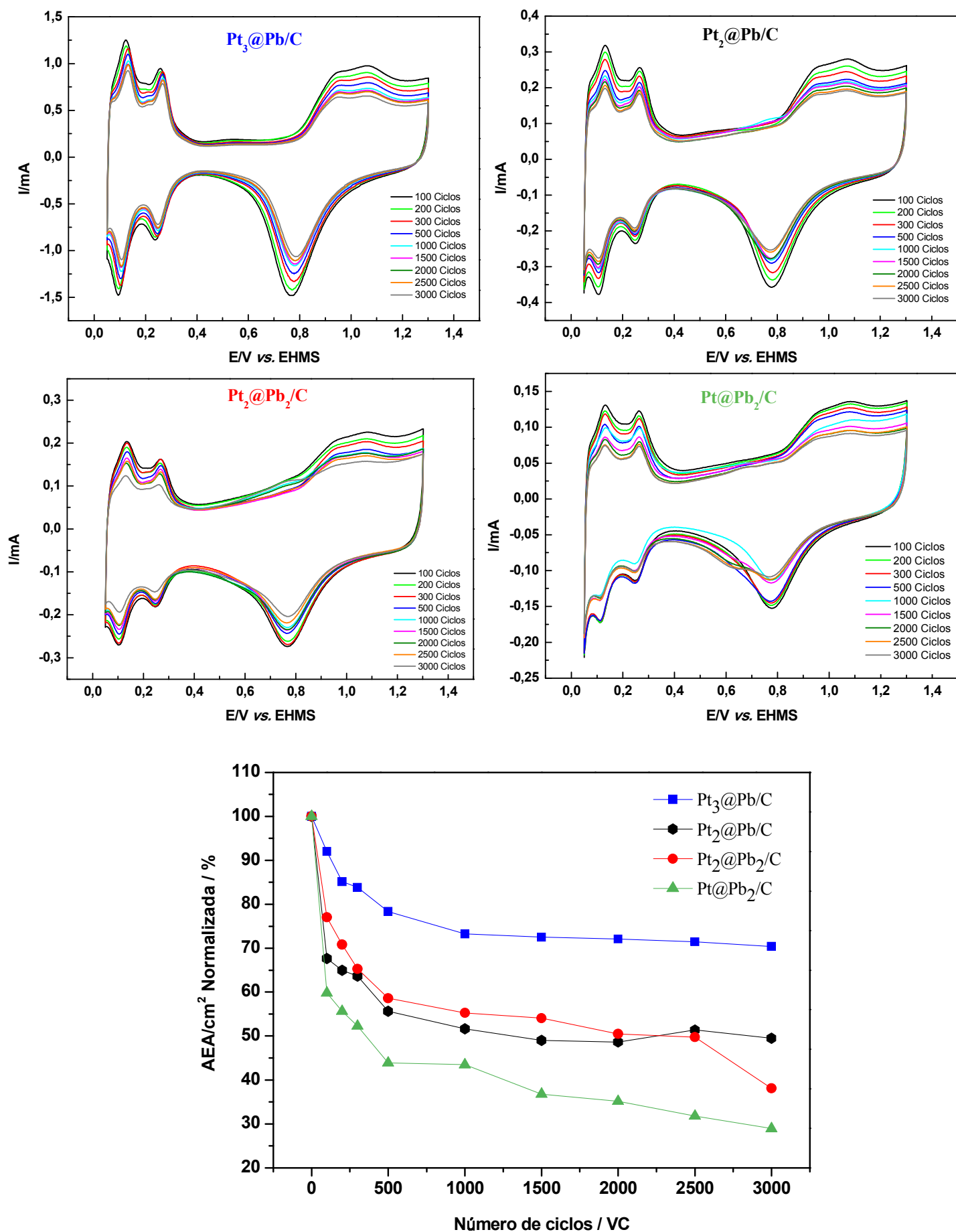


Figura 32. Estabilidade eletroquímica por VC para os catalisadores Pt₃@Pb/C, Pt₂@Pb/C, Pt₂@Pb₂/C e Pt@Pb₂/C, com tempo total de ciclagem de 15 horas, em solução de 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade da proposta inicial, que era o desenvolvimento de uma rota de síntese de nanocatalisadores casca-núcleo contendo platina e chumbo com atividades eletrocatalíticas satisfatórias para a oxidação de etanol e glicerol em meio ácido. Tem-se as seguintes conclusões finais:

- 1 – a síntese dos catalisadores Pt_3Pb/C através dos métodos de redução via borohidreto $[NaBH_4]$ e ácido fórmico $[HCOOH]$ não foi eficiente na formação de estruturas casca-núcleo de $Pt@Pb$. Assim, foi necessária uma modificação do método de redução via ácido fórmico;
- 2 – Comprovou-se que o tempo de redução e agitação durante a síntese de nanocatalisadores casca-núcleo pelo método de redução sucessiva tem influência na atividade catalítica dos mesmos frente à oxidação de etanol. Assim, o tempo de 24 h foi o mais adequado para este propósito;
- 3 – As nanopartículas de $Pt_x@Pb_y$ obtidas se mostraram ativas frente à oxidação eletroquímica de etanol e glicerol. Esse comportamento eletroquímico também sofre influência do tamanho médio das partículas, assim como da composição atômica dos mesmos;
- 4 – O elevado desempenho eletrocatalítico das Nps casca-núcleo pode ser atribuído ao efeito eletrônico e geométrico induzido pelos átomos de Pb presentes na estrutura, que diminui a força da ligação Pt-O. Assim liberando sítios ativos de Pt para as reações de oxidação de etanol e glicerol, levando a oxidação a potenciais baixos.

5—Análises de MET e de voltametria cíclica indicaram a formação da estrutura *casca-núcleos* nanocatalisadores ($\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{@Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{@Pb}_2\text{/C}$, $\text{Pt@Pb}_2\text{/C}$), os quais evoluem para uma estrutura de liga Pt–Pb, com o aumento da quantidade do metal não-nobre.

6 – A metodologia proposta para a síntese dos nanomateriais $\text{Pt}_x\text{@Pb}_y\text{/C}$ mostrou-se eficiente. O método de redução sucessiva adaptado neste trabalho corresponde ao primeiro exemplo de síntese de nanoestruturas do tipo casca-núcleo contendo Pt e Pb;

7 – As atividades eletroquímicas, frente à oxidação de etanol e glicerol, das amostras Pt/C Alfa Aesar, Pt/C_{MRS} e ligas $\text{Pt}_3\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb/C}$, $\text{Pt}_2\text{Pb}_2\text{/C}$, $\text{PtPb}_2\text{/C}$ nas condições experimentais utilizadas, não se mostraram satisfatórias quando comparadas com as nanoestruturas casca-núcleo.

8 – A resposta do catalisador $\text{Pt}_3\text{@Pb/C}$ com alta estabilidade ao longo do tempo, leva ao desenvolvimento de materiais alternativos simplificados, a produção em série e ao aumento da confiabilidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tem-se a perspectiva da realização futura onde novos experimentos deverão ser conduzidos visando uma melhoria nesta proposta. Como experimentos complementares a este trabalho, que colaborariam para o melhor entendimento dos resultados obtidos, podemos listar:

- i) A realização da caracterização física por MET, DRX e HRTEM para as amostras preparadas via redução por NaBH_4 e via redução química.
- ii) Estudar outros tempos de redução das Nps visando um melhor entendimento da influência do tempo, para a ação eletrocatalítica.
- iii) Recomenda-se para as amostras, reduzidas por 24 h, um maior tempo de análise por cronoamperometria para testes do comportamento superficial de espécies.
- iv) Estudos da composição da superfície dos eletrocatalisadores com técnicas como a energia dispersiva de raios X acoplada a microscópio eletrônico de transmissão e XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), para uma melhor discussão quanto aos estados de oxidação e a composição das espécies superficiais.
- v) Estudo de técnicas avançadas, como XANES e EXAFS, com o objetivo de fornecer evidências para formação de estruturas do tipo casca-núcleo para os eletrocatalisadores sintetizados pelo MRS.
- vi) Estudar o mecanismo de reação de oxidação de etanol e de glicerol sobre os nanocatalisadores casca-núcleo desenvolvidos neste estudo usando técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e/ou espectrometria de massas diferencial eletroquímica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications, *Journal of Power Sources*, 100, p. 60-66, 2001.
- ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, 7, 333-338, 2008.
- ALDABO, R., “Célula a combustível a hidrogênio”, Editora BROCHURA, 1 ed., ISBN: 8588098229, p. 184, 2004.
- AMIN, R. S.; E-KHATIB, K. M.; HAMEED R. M. A.; SOUAYA, E. R.; ETMAN, M. A. Synthesis of Pt-Co nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes of methanol oxidation in H₂SO₄ solution, *Applied Catalysis A: General*, 407, p.1-9, 2011.
- ANJOS, D. M., HAHN, F., LÉGER, J.-M., KOKOH, K.B., TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electrooxidation on Pt-Sn and Pt-Sn-W bulk alloys, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, p. 795-802, 2008.
- ANTOLINI, E., Review: Catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 170, p. 1-12, 2007.
- ANTOLINI, E., PASSOS, R. R., TICIANELLI, E. A., Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 48, p. 263-270, 2002.
- ARECHEDERRA, R.L.; TREU, B.L.; MINTEER, S.D. Development of Glycerol/O₂ biofuel cell, *Journal of Power Sources*, 173, p.156-161, 2007.
- BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; ZHIANI, M. “Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol),” *Journal of Power Sources*, 190, n. 2, p. 241–251, 2009.
- BERGAMASKI, K., GONZALEZ, E. R., NART, T. C., Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts, *Electrochimica Acta*, 53, p. 4396-4406, 2008.
- BIANCHINI, C and SHEN, P. K., Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells, *Chemical Reviews*, 109, p. 4183-4206, 2009.
- BUZZO, G.S.; ORLANDI, M. J. B.; TEIXEIRA-NETO, E.; HOMEM-DE-MELLO, P.; LOPES, A.C.G.; FRANCO-JUNIOR, E.; SUFFREDINI, H. B. Effects of catalyst load in

- Pt and Pb-based catalysts using formic acid oxidation as a model, *Journal of Power Sources*, 199, p.75-84, 2012.
- CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method, *Journal of Power Sources*, 156, p.300-305, 2006.
- CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. *Electrochemistry Communications*, 6, p. 812-815, 2004.
- CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 128-131, 2005.
- CASADO-RIVERA, E., VOLPE, D. J., ALDEN, L.R., LIND, C., DOWNIE, C., VÁZQUEZ-ALVAREZ, T., ÂNGELO, A.C.D., DISALVO, F.J., ABRUÑA, H.D., Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications, *Journal of the American Chemical Society*, 126, p. 4043-4049, 2004.
- CHEREXKO, S., XING, X., CHUNG, C.-H. Pt and Pd decorated Au nanowires: Extremely high activity of ethanol oxidation in alkaline media, *Electrochimica Acta*, 56, p.5771-5775, 2011.
- CHEN, L. and LU, G. Hydrothermal synthesis of size-dependent Pt in Pt/MWCNTs nanocomposites for methanol electro oxidation, 53, p. 4316-4326, 2008.
- COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E., FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, p. 9114-9123, 2009.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Borohidreto do Sódio. Disponível em <[http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BORO HIDRETO%20DE%20S%D3DIO](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BORO%20HIDRETO%20DE%20S%20D%20DIO)> Acesso em: 27 Dez. 2012.
- CORAIN, B.; SCHMID, G.; TOSHIMA, N. “Metal nanoclusters in catalysis and materials science: The issue of size control”, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- DAIMON, H. and KUROBE, Y., Size reduction of PtRu catalyst particle deposited on carbon support by addition of non-metallic elements, *Catalysis Today*, 111, 182-187, 2006.
- DEBE, M. K. Review: Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 486, p. 43-53, 2012.

- DEMIREL, S.; LUCAS, M.; WÄRNA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D.; CLAUS, P. Reaction Kinetics and modeling of the gold catalysed glycerol oxidation. *Topics in Catalysis*, 44, p.299-305, 2007.
- DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÒ, A.S.; ANTONUCCI, V. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications, *Journal of Power Sources*, 127, p.112-126, 2004.
- DUO, I.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, CH. Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)–graphite (sp²) electrodes, *Electrochemistry Communications*, 5, p. 695–700, 2003.
- DURAN, N.; CAPARELLI, M.; MORAIS, P. C. “Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação”, Editora ARTLIBRE, 1 ed., p. 131, 2006.
- EGUILUZ, K. I. B, PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A., GUZMÁN-MAR, J. L., HINOJOSA-REYES, L., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., SALAZAR-BANDA, G. R., The Use of Diamond for Energy Conversion System Applications: A Review, *International Journal of Electrochemistry*, p.1-20, 2012.
- ETESAMI, M., and MOHAMED, N. Catalytic Application of Gold Nanoparticles Electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, p. 4676 - 4689, 2011.
- FALIN, C.; SHYI-MIN, L.; YI-LIN, C. Renewable Energy in Taiwan: Its developing status and strategy, *Energy*, 32, p. 1634-1646, 2007.
- FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; MARTINS, C.A.; CAMARA, G.A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: New information on C–C bond cleavage and CO₂ production, *Electrochemistry Communications*, 15, p. 14-17. 2012.
- FERREIRA, E. C. L.; QUADROS, F. M.; SOUZA, P. I.; TANAKA, A. A. Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva, *Química Nova*, 33, p. 1313-1319, 2010.
- FREITAS, R. G.; ANTUNES, E. P.; PEREIRA, E. C. CO and metanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes, *Electrochimica Acta*, 54, p. 1999- 2003, 2009.
- GARCÍA-CONTRERAS, M. A.; FERNÁNDEZ-VALVERDE, S. M.; VARGAS-GARCÍA, J. R.; CORTÉS-JÁCOME, M. A.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; ÁNGELES-CHAVEZ, C. Pt, PtCo and PtNi electrocatalysts prepared by mechanical alloying for the oxygen reduction reaction in 0.5 M H₂SO₄, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 6672-6680, 2008.

- GOMES, J.F. and TREMILIOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis*, 2, p. 96-105, 2011.
- GRACE, A.N. and PANDIAN, K. Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes: A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol, *Electrochemistry Communications*, 8, p.1340-1348, 2006.
- GREELEY, J., NØRSKOV, J. K., MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces, *Annual Review of Physical Chemistry*, 53, p.319-348, 2002.
- GUHA, A.; LU, W.; ZAWODZINSKI, A.; SCHIRALDI, D. A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support, *Carbon*, 45, p. 1506-1517, 2007.
- HAMMER, B. and NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis-Calculations and concepts, *Advances in Catalysis*, 45, p.71-129, 2000.
- HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 10, p. 1044-1047, 2008.
- HAYWARD, T. Bp Statistical Review of World Energy 2010, Disponível em <http://www.24hgold.com/english/newscompanygoldsilverstatisticalreviewofworldenergy-2010.aspx?articleid=600695>, acesso em 20 de Out. 2012.
- HEINZEL, A. and BARRAGAN, V. M. A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 84, p.70-74, 1999.
- HUANG, J.C.; LIU, Z.L.; HE, C.B.; GAN, L.M. Synthesis of Pt nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell, *Journal Physical Chemistry - B*, 109 p. 16644-16649, 2005.
- HUANG, Y.; CAI, J.; GUO, Y. Roles of Pb and MnOx in PtPb/MnOx-CNTs catalyst for methanol electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, p. 1263-1272, 2012.
- HYUN, M.-S.; KIM, S.-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. *Catalysis Today*, v.132, p. 138-145, 2008.
- HWANG, J.J.; CHANG, W.R.; WENG, F. B.; SU, A.; CHEN C. K. Development of a small vehicular PEM fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 3801-3807, 2008.
- HWANG, S.-M.; BONEVICH, J. E.; KIM, J. J.; MOFFAT, T. P. Formic Acid Oxidation on Pt_{100-x}Pb_x Thin Films Electrodeposited on Au, *Journal of The Electrochemical Society* 158, p. 1019-1028, 2011.

- IEA (International Energy Agency). *Key World Energy Statistics*. Acesso em 23 de Jan., 2013.
- ISLAM, N. and MIYAZAKI, K., Nanotechnology innovation system: understanding hiddendynamics of nanoscience fusion trajectories, *Technological Forecasting & Social Change*, 76, p. 128-140, 2009.
- IWASITA, T., Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 47, p. 3663-3674, 2002.
- JEFFERY, D.Z. and CAMARA, G.A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences, *Electrochemistry Communications*, 12, p. 1129-1132, 2010.
- JEON, M. K.; LEE, K. R.; DAIMON, H.; NAKAHARA, A.; WOO, S. I. Pt₄₅Ru₄₅M₁₀/C (M = Fe, Co, and Ni) catalysts for methanol electro-oxidation. *Catalysis Today*, 132, p. 123-126, 2008.
- JEON, M. K.; ZHANG, Y.; MCGINN, P. J. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 55, p. 5318-5325, 2010.
- JIANG, J. and KUCERNAK, A. Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts I: CO and methanol on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 533, p. 153-165, 2002.
- KAJIKAWA, Y.; YOSHIKAWA, J.; TOKUDA, Y.; MATSUSHIDA, Y., Tracking emerging technology in energy research: Toward a roadmap for sustainable energy, *Technological Forecasting & Social Change*, 75, p. 771-782, 2008.
- KAPLAN, D.; BURSTEIN, L.; ROSENBERG, Y.; PELED, E. Comparison of methanol and ethylene glycol oxidation by alloy and Core-Shell platinum based catalysts, *Journal of Power Sources*, 196, p. 8286-8292, 2011.
- KIM, H.J.; CHOI, S.M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G.A.; LEE, S.H.; HUBER, G.W.; KIM, W.B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, p. 366–375. 2011.
- KIRKLAND, A. I. and HUTCHISON, J.L. “Nanocharacterization”, 1.ed, Editora Cambridge, p. 708-716, 2007.
- KRISTIAN, N.; YU, Y.; LEE, J-M, LIU, X.; WANG, X. Synthesis and characterization of Co_{core}-Pt_{shell} electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 56, p. 1000-1007, 2010.

- KRISTIAN, N. and WANG, X. Ptshell-Auore/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions, *Electrochemistry Communications*, 10, 12-15, 2008.
- KSAR, F.-A.; RAMOS, L.; KEITA, B.; NADIO, L.; BEAUNIER, P.; RENITA, H. Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures: Application in Ethanol, Oxidation, *Chemistry Materials*, 21, p.3677-3683, 2009.
- KWON, Y. and KOPER, M.T.M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol, *Analytical Chemistry*, 82, p. 5420-5424, 2010.
- LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the Dissociation and Electrooxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Platinum As Studied by SERS, *The Journal of Physical Chemistry*, 112, p. 19080-19087, 2008.
- LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *journal of Applied Electrochemistry*, 31, p. 799-809, 2001.
- LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, 105, p. 283-296, 2002.
- LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. -M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, 49, p. 3901-3908, 2004.
- LARMINIE J. and DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained", Editora JOHN WILEY, 2 ad., ISBN: 0-470-84857-X, p. ,2003.
- LEE, M. H. and DOO, J. S., Kinetics of oxygen reduction reaction on Co_{rich} Core-Pt_{rich} Shell/C electrocatalysts, *Journal of Power Sources*, v.188, p. 353-358, 2009.
- LEONTYEV, I. N.; CHERNYSHOV, D. Y.; GUTERMAN, V. E.; PAKHOMOVA, E. V.; GUTERMAN, A. V. Particle size effect in carbon supported Pt-Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization. *Applied Catalysis A: General*, 357, p. 1-4, 2009.
- LI, X.; LIU, J.; HE, W.; HUANG, Q.; YANG, H. Influence of the composition of core-shell Au-Pt nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 132-136, 2010.
- LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles, *Electrocatal*, 1, p. 72-82, 2010.

- LIMA, F. H. B.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes, *Electrochimica Acta*, 52, 385-393, 2006.
- LISTER, S. and MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, 130, p. 61-76, 2004.
- LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P., A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 155, p. 95 -110, 2006.
- LIU Z. L; LING X.Y.; SU X.D.; LEE J.Y. Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, p. 8234-8240, 2004.
- LIU, Z.; GUO, B.; TAY, S.; HONG, L.; ZHANG, X. Physical and electrochemical characterizations of PtPb/C catalyst prepared by pyrolysis of platinum(II) and lead (II) acetylacetonate, *Journal of Power Sources*, 184, p. 16-22, 2008.
- LONG, J. W.; STROUD, R. M.; LYONS, K. E. S.; ROLISON, D. R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation-avoid PtRu bimetallic alloys, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, p. 9772-9776, 2000.
- LONG, N. V., OHTAKI, M. DUY, HIEN, T. D., RANDY, J., NOGAMI, M., A comparative study of Pt and Pt-Pd core-shell Nanocatalysts, *Electrochimica Acta*, p.1-38 , 2011.
- MARBÁN, G. and VALDÉS-SOLÍS, T. Towards the hydrogen economy?, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p. 1625-1637, 2007.
- MARTINS, C.A.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta*, 56, p.4549-4553. 2011.
- MEHTA, M. D., Nanoscience and Nanotechnology: Assessing the nature of innovation in these fields, *Bulletin of Science, Technology Society*, 22, p. 269-273, 2002.
- MIN, M.-K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel applications, *Electrochimica Acta*, 45, p. 4211-4217, 2000.
- MULVANEY, P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles, *Langmuir*, 12, p. 788-800, 1996.
- NETO, A. O.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARD, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Éclética Química*, 31, p.81-88, 2006.

- NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of metanol and etanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by na alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 166, p.87-91, 2007.
- NETO, A. O.; WATANABE, A. Y.; RODRIGUES, R. M. S.; LINARDI, M.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; SPINACÉ, E. V. Electrooxidation of etanol using Pt rare earth-C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process, *Ioncs (Kiel)*, 14, p. 577-581, 2008.
- OH, J-G.; LU, C-H., KIM, H. Surface modified Pt/C as a methanol tolerant oxygen reduction catalyst for direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 9, p.2629-2632, 2007.
- OLIVEIRA NETO, A.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 166, p. 87-91, 2007.
- OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A. Y.; RODRIGUES, R. M. S.; LINARD, M.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; SPINACÉ, E. V. Electrooxidation of ethanol using Pt rare Earth-C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process, *Ionics*, 14, p. 577-581, 2008.
- OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 177-182, 2005.
- OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; TANIMOTO, S. T.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst, *Journal of Power Sources*, 157, p. 212-216, 2006.
- PARK, K.-W.; SUNG, Y.-E.; TONEY, M. F. Structural effect of PtRu-WO₃ alloy nanostructures on methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 8, p. 359-363, 2006.
- PERLES, C. E. Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion[®] para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, p. 281-288, 2008.
- PILKINGTON, A.; LEE, L. L.; CAHN, C. K.; RAMAKRISHNA, S., Defining key inventors: a comparison of fuel cell and nanotechnology industries, *Technological Forecasting & Social Change*, 76, p. 118-127, 2009.

- PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; MISHUK, V.Y.; LAPTEV, V.A.; PALYANOV, Y.N.; BORZDOV, Y.M. Effect of Crystal Structure on the Behavior of Diamond Electrodes Electrochemical Characteristics of Individual Crystal Faces, *Journal of The Electrochemical Society*, 149, p. 260-264, 2002.
- PRAMANIK, H.; WRAG, A. A.; BASU, S. Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, p.1321-1328, 2008.
- PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J. M.; DE ANDRADE, A. R.; 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 628, p.81-89, 2009.
- QIAO, Y. and LI, C. M. Nanostructured catalysts in fuel cells, *Journal of Materials Chemistry*, 21, p. 4027-4036, 2011.
- RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation, *Journal of Catalysis*, 154, p. 98-106, 1995.
- RAICHEVA, S. N.; KALCHEVA, S. V.; CHRISTOV, M. V.; SOKOLOVA, E. I. Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode II. The effect of acetaldehyde on the processes of formation and removal of the surface oxide, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 55, p. 223-230, 1974.
- RIFKIN, J. "A economia do hidrogênio", Editora M. BOOKS, 1 ed., ISBN:8589384039, p. 300, 2003.
- ROCO, M C. "International strategy for nanotechnology research and development", *Journal of Nanoparticles Research*, 3, p.353-360, 2001.
- RODRIGUES, da S. M. and ÂNGELO, A. C. D. Synthesis and Characterization of Ordered Intermetallic Nanostructured PtSn/C and PtSb/C and Evaluation as Electrodes for Alcohol Oxidation, *Electrocatal*, 1, p.95-103, 2010.
- ROQUET, L.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects, *Electrochimica Acta*, 39, p. 2387-2394, 1994.
- ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D. J. Bifunctional Electro catalysis in Pt-Ru Nanoparticles systems, *Langmuir*, 22, p. 2191-2199, 2008.

- SALGADO, J. R. C. and GONZALEZ, E. R. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos, *Eclética Química*, 28, p. 77-85, 2003.
- SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 141, p. 13-18, 2005.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, I. B.; PUPO, M. M. S.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; AVACA, L. A. The influence of different co-catalysts in Pt-based ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media, *Journal of Electroanalytical*, 668, p. 13-25, 2012.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S., Methanol and ethanol electro-oxidation on Pt–SnO₂ and Pt–Ta₂O₅ sol–gel-modified boron-doped diamond surfaces, *Materials Chemistry and Physics*, 117, p. 434–442, 2009.
- SALERNO, M., KRENN, J. R., LAMPRECHT, B., SCHIDER, G., DITLBACHER, H., FÉLIDJ, N., LEITNER, A., AUSSENEGG, F. R., Plasmon polaritons in metal nanostructures : the optoelectronic route to nanotechnology, *Opto-Electronics Review*, 10, p.217-224, 2002.
- SANTOS, V. P. and TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos PT (111), PT (100) e PT (110), *Química Nova*, 24, n. 6, p. 856-863, 2001.
- SASAKI, K.; KUTTIYIEL, K. A.; BARRIO, L.; SU, D.; FRENKEL, A. I.; MARINKOVIC, N.; MAHAJAN, D.; ADZIC, R. R. Carbon-Supported IrNi Core-Shell Nanoparticles: Synthesis Characterization, and Catalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry*, 115, p.9894-9902, 2011.
- SCHELL, M.; XU, Y.; SDRATESKI, Z. Mechanism for the electrocatalyzed oxidation of glycerol deduced from an analysis of chemical instabilities. *Journal of Physical Chemistry*, 100, p.18962-18969, 1996.
- SHILLER, P. and ANDERSON, A. B., Effects of chemisorbed and substitutional O I and II Ge Sn and Pb on CO absorption on Pt(111): molecular orbital theory, *Surface Science*, 236, p.225-232, 1990.
- SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, p. 354- 362, 2010.

- SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol Oxidation Reactions Using $\text{SnO}_2/\text{Pt}/\text{C}$ as an Electrocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, p. 265-271, 2010.
- SHARON, C.; REN, X.; GOTTESFELD, S.; ZELENAY, P. Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research, *Electrochimica Acta*, 47, 3741-3748, 2002.
- SHIMIZU, K.; FRANCIS CHENG, I.; WAI, C. M. Aqueous treatment of single-walled carbon nanotubes for preparation of Pt-Fe core-shell alloy using galvanic exchange reaction: Selective catalytic activity towards oxygen reduction over methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, 11, p.691-694, 2009.
- SHLAPBACH, L. and ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, p. 353-358, 2001.
- SONG, J.-H.; YU, J.-Y.; ZHANG, M.-Z.; LIANG, Y.-J.; XU, C.-W. Glycerol Electrooxidation on Au/Ni Core/shell Three-dimensional Structure Catalyst, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, p.4362 - 4368, 2012.
- SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. G.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, p.995-1001, 2005.
- SOUZA, R. F. B. DE; PARREIRA, L. S.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C., Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions, *Journal of Power Sources*, 195, p. 1589-1593, 2010.
- SOUZA, R. F. B.; FLAUSINO, A. E. A.; RASCIO, D. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO_2/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 516-523, 2009.
- SPINACÉ¹, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LAINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membranas trocadoras de prótons, *Química Nova*, 27, p. 648-654, 2004.
- SPINACÉ², E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LAINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 137, p.17-23, 2004.

- SPINACÉ³, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of metanol and etanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 129, p.426-431, 2004.
- SPINACÉ⁴, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of etanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from $(\eta - C_2H_4) (Cl)Pt(\mu Cl)_2Ru(Cl) (\eta^3, \eta^3-C_{10}H_{16})$. *Journal of Power Sources*, 124, p. 121-126, 2004.
- SPINACÉ, E. V.; VALE, L. A. I.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Preparation of PtRu/C Anode Electrocatalysts using NaBH₄ as Reducing Agent and OH⁻ ions as Stabilizing Agent. *ECS Transactions*, v. 5, p.89-94, 2007.
- SPINACÉ, E. V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by alcohol –reduction process, *Ionics*, 16, p. 91-95, 2010.
- SUFFREDINI, H. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 171, p.355-362, 2007.
- SUN, S.; ZHANG, G.; GENG, D.; CHEN, Y.; LI, R.; CAI, M.; SUN, X. A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Multiarmed starlike Nanowire Single Crystal, *Angewandte Chemie international*, 50, p. 422-426, 2011.
- TAMIZHMANI, G.; DODELET, J. P.; GUAY, D. Crystallite Size Effects of Carbon-Supported Platinum on Oxygen Reduction in Liquid Acids, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, p.18-23, 1996.
- TAPAN, N. A. and PRAKASH, J. Determination of the methanol decomposition mechanism on a polycrystalline platinum electrode. *Turkish Journal of Engineering and Electroanalytical Sciences*, 29, p. 95-103, 2005.
- TICIANELI, E.A. and GONZALEZ, R. E., “Eletroquímica: Princípios e Aplicações”, Editora EDUSP, 2 ed., ISBN: 853140424-X p. 224, 2005.
- TOOLENAAR, F. J. C. M.; STOOP, F.; PONEC, V. On electronic and geometric effects of alloying: An infrared spectroscopic investigation of the adsorption of carbon monoxide on platinum-copper alloys, *Journal of Catalysis*, 82, p.1-12, 1983.
- VIELSTICH. W, LAMN, A. AND GASTEIGER, H.A., “Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications”, Editora JOHN WILEY, 4 ed., ISBN: 9780471499268, p. 3826, 2003.
- WANG, D.; XIN, H. L.; YU, Y.; WANG, H.; RUS, E.; MULLER, D. A.; ABRUÑA, H.D.; Pt-Decorated PdCo@Pd/CCore-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and

- Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 132, p.17664-17666, 2010.
- WANG, R.; WANG, H.; WEI, B.; WANG, W.; LEI, Z. Carbon supported Pt-shell modified PdCo-core with electrocatalyst for methanol oxidation, *International Journal of Hydrogen energy*, 35, p10081-10086, 2010.
- WANG, H.; XU, C.; CHENG, F.; ZHANG, M.; WANG, S.; JIANG, S. P. Pd/Pt coreshell nanowire arrays as highly effective electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 10, 1575-1578, 2008.
- WANG, J. X., MA, C., CHOI, Y. SU, D. .; ZHU, Y., LIU, P.; SI, R., VUKMIROVIC, M. B., ZHANG, Y., ADZIC, R. R. Kirkendall effect and lattice contraction in nanocatalysts: a new strategy to enhance sustainable activity, *Journal of the American Chemical Society*, 133, p. 13551-13557, 2011.
- WASMUS, S. and KUVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: aselective review, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 46, p 14-31, 1999.
- WATANABE, M. and MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60, p.267-273, 1975.
- WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P. The Influence of Platinum Crystallite Size on the Electroreduction of Oxygen, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 261p, 375-387, 1989.
- WELCH, C. W. and COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 601-619, 2006.
- WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, 23, p. 538-546, 2000.
- WENDT, H.; LINARD, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, *Química Nova*, 25, p.470-476, 2002.
- WENDT, H., “Electrochemical Engineering, Science and Technology in Chemical and Other Industries”, Editora SPRINGER, p. 404, 1999.
- WEST, A. R. “Solid state chemistry and its applications”, Editora Wiley, ed. p.744, 2007.
- WHITE PAPER SCENARIOS: *Scenarios World Energy Council*, 2012.
- WWF (World Wide Fund for Nature). Acesso em 24 de Jan., 2013.
- XU, J. B.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; YANG, W. W. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, p. 9693-9700, 2010.

XRD-6000 equipamento de raios X – JCPDF N°00-001-0640– sistema cristalográfico hexagonal do C.

XRD-6000 equipamento de raios X – JCPDF N°01-087-0636 – sistema cristalográfico cúbico da Pt.

XRD-6000 equipamento de raios X – JCPDF N°00-044-0872– sistema cristalográfico hexagonal do Pb.

YOUN, D. H.; HAN, S.; BAE, G.; LEE, J. S. Carbon-supported PtPb intermetallic compounds for electrooxidation of methyl formate, *Electrochemistry Communications*, 13, p.806-809, 2011.

ZHANG, H. T.; DING, J.; CHOW, G.; RAN, M.; YI, J. Engineering magnetic properties of Ni nanoparticles by non-magnetic cores, *Chemistry of materials*, 21, p. 5222-5228, 2009.

ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction, *The journal physical Chemistry B*, 109, p. 22701-22704, 2005.

ZHANG, J.-H.; LIANG, Y.-J.; LI, N.; LI, Z.-Y.; XU, C.-W.; JIANG, S.P. A remarkable activity of glycerol electro-oxidation on gold in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 59 p. 156-159, 2012.

ZHAO, G-Y. and LI, H-L. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles composited MnO₂ nanowire arrayed electrode, *Applied Surface Science*, 254, p.3232-3235, 2008.

ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Pouliaitis, K.; Kontou, S.; Tsiakaras, P., Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 131, p. 217-223, 2004.

ZHOU, W. J.; SONG, S.Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 140, p.50-58, 2005.

ZHOU, J.; HE, J.; JI, Y.; ZHAO, G.; ZHANG, C.; CHEN, X.; WANG, T. Influence of hierarchical porosity in carbon material on electrocatalytic property of supported Pt nanoparticles. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24, p.839-843, 2008.

ZHONG, C.-J.; LUO, J.; FANG, B.; WANJALA, B. N.; NJOKI, P. N.; RAMESHWORI L. AND YIN, J. Nanostructured catalysts in fuel cells, *Nanotechnology*, 21, p. 1-20, 2010.

ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 54, p. 1511–1518, 2009.

ANEXO A

1 – Caracterização eletroquímica do perfil voltamétrico do catalisador Pt₃@Pb/C

Os resultados da caracterização eletroquímica tiveram como base o sistema eletroquímico do eletrodo casca-núcleo preparado por MRS com razão molar 3:1 (Pt:Pb) em solução eletrolítica 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na ausência de qualquer outra espécie eletroativa. O perfil voltamétrico deste catalisador foi escolhido pela maior aproximação de um perfil de eletrodo Pt_{pc}. A Figura 1 ilustra o voltamograma cíclico obtido para o eletrocatalisador Pt₃@Pb/C, que pode ser dividido em três regiões principais com processos distintos: (I) região de adsorção e dessorção do hidrogênio; (II) região de dupla camada elétrica e (III) região de formação de óxidos e redução de oxigênio.

Na região (I): região do desprendimento do hidrogênio que abrange o intervalo de potencial entre (0,05 V até 0,40 V *vs.* EHMS) durante a varredura catódica (varredura negativa), surgem picos de corrente catódica, características das reações de adsorção de hidrogênio atômico sobre a superfície do eletrodo, formado por meio da redução de íons H⁺ provenientes da solução eletrolítica.

Os picos de corrente anódica (varredura positiva) correspondente à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. Os processos de adsorção/dessorção são essencialmente reversíveis, caracterizados pela igualdade dos potenciais de pico anódico (E_{p,a}) e catódico (E_{p,c}) (TRIPKOVIC *et al.*, 2008).

A presença dos dois picos diferentes na região I (em aproximadamente 0,10 V e 0,25 V *vs.* EHMS) está relacionada com o fato de que várias orientações cristalográficas da platina estão expostas ao meio reacional e, conseqüentemente, cada uma delas apresenta energia diferente de adsorção e dessorção do hidrogênio (SANTOS E TREMILIOSI, 2001).

A região (II) compreende uma faixa de potencial que vai de 0,40 V até 0,80 V vs. EHMS. As correntes nesta região surgem a partir da acomodação de íons e/ou dipolos sobre a superfície metálica. Essa estrutura de íons e/ou dipolos define a estrutura da dupla camada elétrica, sendo de natureza capacitiva (correntes originadas a partir de processos não faradaicos). Nesta região a superfície se encontra livre de hidrogênio ou oxigênio adsorvido.

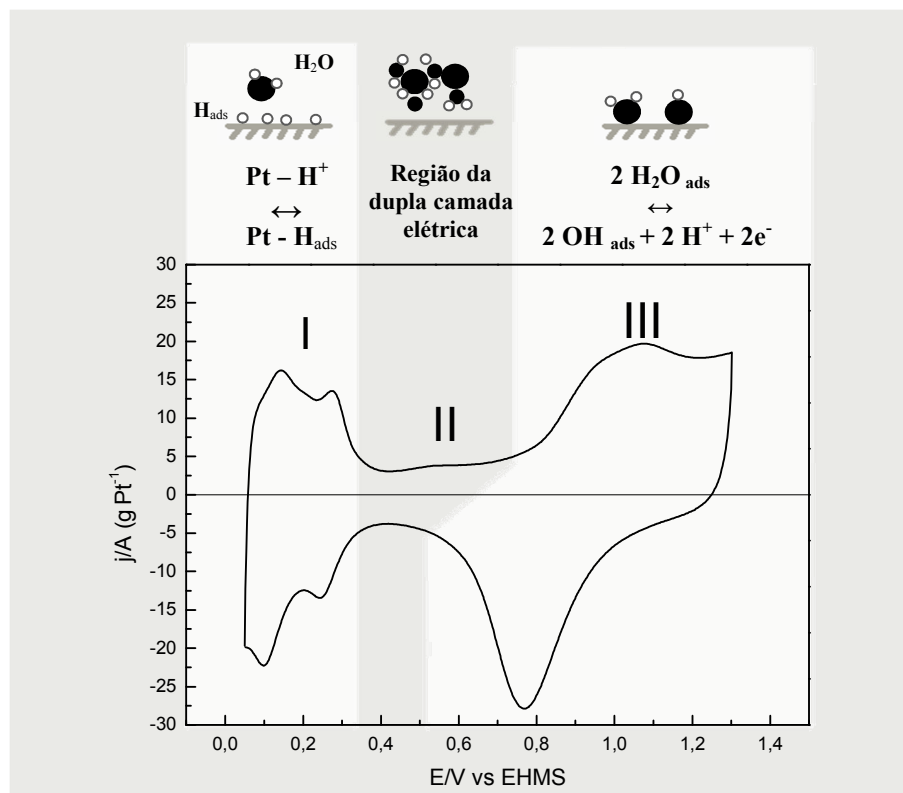


Figura 1. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador casca-núcleo $\text{Pt}_3@\text{Pb}$ em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} à temperatura de 25 °C e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Onde as diferentes regiões de potencial correspondem aos seguintes processos: região de adsorção e dessorção de hidrogênio (I), região da dupla camada elétrica (processos não-faradaicos) (II) e região de formação do óxidos (III).

Na região III, (região de formação de óxidos) que abrange um intervalo de potencial de 0,80 V até 1,10 V vs. EHMS são observados picos anódicos correspondentes à adsorção de espécies OH a partir da oxidação da água sobre a superfície do eletrodo. E posteriormente, entre os potenciais de 1,10 V até 1,30 V vs. EHMS (potenciais de desprendimento de

oxigênio) há um crescimento da fase óxido, devido à formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura inversa surge um pico de corrente relativo à redução da camada de óxidos formada anodicamente (YU *et al.*, 2003), com localização dependente da quantidade de óxidos formados e potencial de varredura inversa.

- SANTOS, V. P. and TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos PT (111), PT (100) e PT (110), *Química Nova*, 24, n. 6, p. 856-863, 2001.
- TRIPKOVIC, D. V.; STRMCNIK, D.; VAN DER VLIET, D.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. The role of anions in surface electrochemistry, *Faraday Discussions*, 140, p. 25-40, 2008.

YU, E.H.; SCOTT, K.; REEVE, R.W. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 547, p.19, 2003.