

UNIVERSIDADE TIRADENTES - UNIT

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA ATIVIDADE CATALÍTICA
DOS CATALISADORES TIPO NANOFIO FRENTE A OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA DE ETANOL**

Autor: Edmundo Sebadelhe Valério Neto

Orientadores: Prof^a. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

ARACAJU, SE - BRASIL

JULHO DE 2015

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA ATIVIDADE CATALÍTICA
DOS CATALISADORES TIPO NANOFIO FRENTE A OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA DE ETANOL**

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

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. Dr. Joel Alonso Palomino Romero

Prof^a. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof^a. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

ARACAJU, SE - BRASIL

29 de Julho de 2015

V164i Valério Neto, Edmundo Sebadelhe
Influência do substrato na atividade catalítica dos catalisadores tipo nanofio frente a oxidação eletroquímica de etanol / Edmundo Sebadelhe Valério Neto ; orientação [de] Pro^a. Dr^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Prof^a. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2015.

127 p. il.:

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Nanofios. 2. Platina. 3. Suporte. 4. Estabilidade. 5. Oxidação de etanol. I. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios . (orient.). II. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU:

661.772.097

Aos meus pais Erick e Maria Auxiliadora e ao meu irmão Erick, por todo amor, carinho, confiança e incentivo que me ofereceram durante todo esse tempo. Dedico-lhes esse trabalho.

*“Quem tem pressa acorda cedo
Vai de frente, não tem medo
Corre atrás o tempo inteiro
Sabe onde quer chegar
Não dá para ficar tentando
Ser o que não é, tentando se enganar
Pois o que vem de dentro nada pode
derrubar”.*

Tihuana

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelos dons recebidos, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação, pela força que me deu nos momentos difíceis e por ter realizado esse sonho.

Aos meus pais Erick e Maria Auxiliadora, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas, sempre me apoiaram e nunca deixaram de acreditar em mim. Pelo amor que sempre me deram.

Ao meu irmão Erick, pelo carinho e apoio que sempre me deu, por estar sempre disponível para baixar artigos para mim e por sempre procurar me fazer crescer.

A minha namorada Juliana, por ser minha companheira e estar sempre presente em todas as horas.

Aos meus orientadores Prof.^a Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda, por estarem sempre disponíveis a tirarem minhas dúvidas, me auxiliarem na realização das atividades e me guiarem durante esse tempo. Por todo conhecimento e simpatia que transmitem.

A todos os professores do PEP pela dedicação e preocupação que demonstraram pelos alunos. Pela paciência e entusiasmo que mostraram no momento de transmitir os conhecimentos e, principalmente, por cobrarem dos alunos o constante crescimento.

Aos meus amigos e companheiros do Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN): Samir, Adla, Maria, Lays, Glaucia, Marília, Fred, Mychelli, Yasmim, Dara, Letícia, Hatamy, Lucas e Caio, pelos laços de amizade criados, auxílio mútuo e respeito demonstrados durante essa jornada.

A Dra. Maria de Andrade Gomes, Lays e Lucas, que me ajudaram bastante, principalmente durante a realização dos experimentos de MEV e DRX.

Aos todos meus amigos de Alagoinhas, que apesar da distância sempre mantemos contato.

A UNIVERSIDADE TIRADENTES e aos seus funcionários.

A CAPES/FAPITEC pela bolsa de estudo fornecida.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquema de uma célula a combustível. Adaptado de KIRUBAKARAN 2009... 10
- Figura 2** - Classificação das células a combustível quanto a sua temperatura de operação. Adaptado de SRINIVASAN 2006..... 12
- Figura 3** - Design esquemático de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons. Adaptado de PEIGHAMBARDOUST et al., 2010. 13
- Figura 4** - Fluxograma de reação do etanol nas DEFC. Fonte: KAMARUDIN et al., 2013. 15
- Figura 5** - Possíveis caminhos para a reação de oxidação do etanol. Fonte: KOWAL et al., 2009. 15
- Figura 6** - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto. Fonte: VILLULLAS et al., 2002. 19
- Figura 7** - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica. Adaptado de TICIANELLI e GONZALEZ, 1998..... 33
- Figura 8** – (A) Difração de raios X entre os planos A-A' e B-B'. (B) Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = espécie, C = detector e O = eixo no qual a espécie e detector giram. Fonte: CALLISTER JR, 2012..... 37
- Figura 9** - Fluxograma do método de preparação dos catalisadores tipo nanofios pelo método da redução por ácido fórmico. (1) nanofios de Pt e (2) nanofios de Pt-Rh. 41
- Figura 10** - Eletrodos utilizados: (1) Eletrodo de referência (H_2), (2) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e (3) Contra eletrodo (fio de Pt)..... 42
- Figura 11** – (A) Representação esquemática da célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo constituída por: (1) Contra eletrodo, (2) Eletrodo de trabalho, (3) Eletrodo de referência (H_2), (4) Entrada e saída de gases. (B) Imagem real da célula em funcionamento. 43
- Figura 12** - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono em $0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$, a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica. 47

Figura 13 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ a v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.....	48
Figura 14 - (A) Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/C em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , a v = 20 mV s ⁻¹ , com a área utilizada para o cálculo sinalizada. (B) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.	49
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v = 20 mV s ⁻¹ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	50
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono (Alfa Aesar) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ antes e após a eletrólise, v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.....	51
Figura 17 - Ampliação da Figura 16 considerando somente a varredura anódica (→).	52
Figura 18 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/SnO ₂ :Sb em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , a v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	53
Figura 19 - (a) Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/C em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , a v = 20 mV s ⁻¹ , com a área utilizada para o cálculo sinalizada. (b) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.	54
Figura 20 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/SnO ₂ :Sb em 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ a v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.....	55
Figura 21 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	56
Figura 22 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ a v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	57

Figura 23 - Ampliação da Figura 22 considerando somente a varredura anódica (→).	58
Figura 24 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os electrocatalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ . Eletrodos polarizados a 0,5 V.	59
Figura 25 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os electrocatalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.	60
Figura 26 - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potencioestática medida após 300 s a cada 20 mV, para os electrocatalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb em solução aquosa de 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ . Temperatura de 25 °C.	62
Figura 27 - Difratoograma de raios X para o electrocatalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (25:75).	65
A Figura 28 apresenta os voltamogramas obtidos para o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (25:75) antes e após a eletrólise no eletrólito de suporte H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura igual a 20 mV s ⁻¹ . A análise da figura permite afirmar que o catalisador apresentou um perfil semelhante ao perfil da platina policristalina apresentado na figura 12. Figura 28 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (25:75) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v = 20 mV s ⁻¹ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	65
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (25:75) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ antes e após a eletrólise, v = 20 mV s ⁻¹ . (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	67
Figura 30 - Ampliação da Figura 29 considerando somente a varredura anódica (→).	68
Figura 31 - Difratoograma de raios X para o electrocatalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (50:50).....	69
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (50:50) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v = 20 mV s ⁻¹ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	70
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (50:50) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) +	

etanol 0,5 mol L ⁻¹ antes e após a eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	72
Figura 34 - Ampliação da Figura 33 considerando somente a varredura anódica (→).	72
Figura 35 - Difratograma de raios X para o eletrocatalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (75:25).	74
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (75:25) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a $v =$ 20 mV s ⁻¹ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	75
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (75:25) no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ antes e após a eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	76
Figura 38 - Ampliação da Figura 37 considerando somente a varredura anódica (→).	77
Figura 39 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre todos os catalisadores no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ antes da eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	78
Figura 40 – Difratograma de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C.	80
Figura 41 – (A-C) Imagens de MEV-FEG obtidas para o catalisador Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C. (C) Região da imagem (B) com maior magnificação.	81
Figura 42 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores de: Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	83
Figura 43 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol 0,5 mol L ⁻¹ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.	84
Figura 44 - Ampliação da Figura 43 considerando somente a varredura anódica (→).	84
Figura 45 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,5 V.	85

- Figura 46** - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V..... 86
- Figura 47** - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potencioestática medida após 200 s a cada 20 mV, para os electrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C. 87
- Figura 48** - Difratograma de raios X para os electrocatalisadores Pt/SnO₂:Sb, Rh/SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb..... 89
- Figura 49** - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores de: Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a v = 20 mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica..... 90
- Figura 50** - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol 0,5 mol L⁻¹ a v = 20 mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica..... 91
- Figura 51** - Ampliação da Figura 50 considerando somente a varredura anódica (→). 92
- Figura 52** - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,5 V..... 93
- Figura 53** - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V..... 94
- Figura 54** - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potencioestática medida após 300 s a cada 20 mV, para os electrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C. 95
- Figura 55** - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador (A) Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e (B) Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75) no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a v = 20 mV s⁻¹ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica..... 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados.	39
Tabela 2: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt/C.	52
Tabela 3: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para cada material estudado.	59
Tabela 4: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s.	61
Tabela 5: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização.	63
Tabela 6: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (25:75).	68
Tabela 7: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (50:50).	73
Tabela 8: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (75:25).	77
Tabela 9: Comparação entre os potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico anódico antes da eletrólise.	78
Tabela 10: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C.	85
Tabela 11: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s.	87
Tabela 12: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização.	88
Tabela 13: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para os catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /SnO ₂ :Sb e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /SnO ₂ :Sb	92
Tabela 14: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s.	94

Tabela 15: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização.....	97
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFC – Alkaline fuel cell;

DBFC – Direct borohydride fuel cell;

DEFC – Direct ethanol fuel cell;

DFAFC – Direct formic acid fuel cell;

DMFC – Direct methanol fuel cell.

XRD - X-ray diffraction;

EDX – Energy dispersive X-ray;

EHMS – Hydrogen electrode in the same solution;

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy;

kW – Kilowatts;

kWh/Kg - Kilowatt hours per kilogram;

MCFC – Molten carbonate fuel cell;

TEM - Transmission electron microscopy;

PAFC – Phosphoric acid fuel cell;

PCFC – Proton ceramic fuel cell;

PEMFC – Proton exchange membrane fuel cell;

ppm - Parts per million;

SOFC – Solid oxide fuel cell;

J – Pseudo current density ($A (g Pt)^{-1}$).

Resumo da dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES TIPO NANOFIO FRENTE A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanofios de platina e platina-ródio suportados em pó de carbono, óxido de estanho dopado com antimônio e misturas destes dois, via redução química por ácido fórmico para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido, avaliando também a influência do substrato na estabilidade eletroquímica do catalisador. Nos eletrocatalisadores de Pt–Rh, foi variada a proporção atômica entre a platina e o ródio, e a proporção de metal/suporte foi mantida constante em 40%. Foram preparados os eletrocatalisadores: Pt/C, Pt/ SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75), Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (50:50), Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (75:25), Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C, Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb. A reação de oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica, curvas de polarização e cronoamperometrias. A influência do suporte foi testada a partir da análise da estabilidade dos eletrocatalisadores através da realização de eletrólises exaustivas a 0,6 V e posterior comparação das voltametrias cíclicas realizadas antes e após as eletrólises. A caracterização física dos eletrocatalisadores foi feita por difratometria de raios X e por microscopia eletrônica de varredura. Os eletrocatalisadores se mostraram eficientes frente à eletro-oxidação de etanol e o suporte influencia diretamente a estabilidade dos eletrocatalisadores.

Palavras-chave: Nanofios, platina, suporte, estabilidade, oxidação de etanol.

Abstract of the dissertation presented to the Process Engineering graduate program of University Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

INFLUENCE OF THE SUBSTRATE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF CATALYST
KIND NANOWIRE TOWARDS THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF
ETHANOL

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

ABSTRACT

This work aims the synthesis of platinum and platinum-rhodium nanowires supported on carbon powder, on antimony doped tin oxide and on mixtures of these two, through chemical reduction by formic acid for the electro-oxidation of ethanol in acid media, also evaluating the influence of the substrate in the electrochemical stability of these catalysts. For the Pt-Rh electrocatalysts it was varied the atomic ratio between platinum and rhodium while the ratio of metal/support was kept constant at 40%. The prepared electrocatalysts were: Pt/C, Pt/SnO₂:Sb, Pt_{0.70}Rh_{0.30}/C, Pt_{0.70}Rh_{0.30}/SnO₂, Pt_{0.70}Rh_{0.30}/SnO₂:Sb, Pt_{0.70}Rh_{0.30}/C-SnO₂:Sb (25:75), Pt_{0.70}Rh_{0.30}/C-SnO₂:Sb (50:50), Pt_{0.70}Rh_{0.30}/C-SnO₂:Sb (75:25), Pt_{0.80}Rh_{0.20}/C, Pt_{0.90}Rh_{0.10}/C, Pt_{0.80}Rh_{0.20}/SnO₂:Sb and Pt_{0.90}Rh_{0.10}/SnO₂:Sb. The ethanol oxidation reaction was studied by cyclic voltammetry, polarization curves and chronoamperometry. The influence of the support was tested by analyzing the stability of the electrocatalysts through the realization of exhaustive electrolysis at 0.6 V and subsequent comparison of cyclic voltammetry performed before and after the electrolysis. The physical characterization of electrocatalysts was carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrocatalysts were efficient towards the electro-oxidation of ethanol and the support directly influences the stability of the electrocatalysts.

Keywords: nanowires, platinum, support, stability, oxidation of ethanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Histórico da célula a combustível	6
3.2 Características gerais das células a combustível.....	8
3.3 Princípio de funcionamento de uma célula a combustível.....	10
3.4 Classificação das células a combustível	11
3.4.1 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).....	12
3.4.1.1 Célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC)	13
3.4.1.2 Célula a combustível de etanol direto (DEFC)	14
3.4.2 Célula a combustível alcalina (AFC)	16
3.4.2.1 Célula a combustível de cerâmica protônica (PCFC)	16
3.4.2.2 Célula a combustível de boro-hidreto direto (DBFC).....	17
3.4.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC).....	17
3.4.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)	18
3.4.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).....	18
3.4.6 Célula a combustível de metanol direto (DMFC)	18
3.5 Eletrocatalisadores para a oxidação de etanol	20
3.5.1 Liga Pt-Ru	21
3.5.2 Liga Pt-Sn.....	22
3.5.3 Liga Pt-Rh	23
3.6 Mecanismo de oxidação do etanol	27

3.7 Nanofios de Pt.....	30
3.8 Técnicas de caracterização.....	32
3.8.1 Voltametria cíclica	32
3.8.2 Cronoamperometria.....	34
3.8.3 Curva de polarização.....	35
3.8.4 Difratomia de raios X.....	35
3.8.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1 Reagentes	38
4.2 Preparo dos catalisadores.....	39
4.3 Fixação dos Compósitos no eletrodo de carbono vítreo	41
4.4 Eletrodos	42
4.5 Célula eletroquímica e preparo dos materiais.....	42
4.6 Caracterização e estudo da atividade eletrocatalítica dos compósitos.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Catalisador Pt/C	46
5.2 Catalisador Pt/SnO ₂ :Sb.....	53
5.3 Catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ e Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb.....	55
5.3.1 Caracterização eletroquímica	55
5.3.2 Oxidação eletroquímica do etanol.....	57
5.4 Catalisadores Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb.....	64
5.4.1 Catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (25:75).....	64
5.4.1.1 Caracterização física	64
5.4.1.2 Caracterização eletroquímica	65
5.4.2 Catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (50:50).....	69
5.4.2.1 Caracterização física	69
5.4.2.2 Caracterização eletroquímica	70

5.4.3 Catalisador Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C-SnO ₂ :Sb (75:25).....	73
5.4.3.1 Caracterização física	73
5.4.3.2 Caracterização eletroquímica	74
5.5 Influencia da variação da composição dos catalisadores contendo Pt e Rh (Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C).....	79
5.5.1 Caracterização física	79
5.5.2 Caracterização eletroquímica	82
5.6 Influencia da variação da composição dos catalisadores contendo Pt e Rh (Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb, Pt _{0,80} Rh _{0,20} /SnO ₂ :Sb e Pt _{0,90} Rh _{0,10} /SnO ₂ :Sb)	88
5.6.1 Caracterização física	88
5.6.2 Caracterização eletroquímica	90
6. CONCLUSÕES.....	98
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	99
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica é um dos aspectos fundamentais da sociedade moderna. Quando se fala em produção de energia costuma-se pensar nas grandes hidrelétricas, que produzem milhares de megawatts, e nas grandes redes de distribuição de energia. Entretanto, é igualmente importante a energia elétrica produzida por pequenas pilhas e baterias, que acionam equipamentos portáteis, às vezes pequenos, como, por exemplo, os relógios de pulso e os computadores portáteis (VILLULLAS *et al.*, 2002).

O crescimento populacional aliado ao alto desenvolvimento tecnológico dos dias atuais resultou tanto no aumento da produção e, conseqüentemente, do consumo de energia elétrica, como também criou uma preocupação que vem se tornando mais crítica e evidente com o passar dos anos: o prejuízo ao meio ambiente. A energia elétrica infelizmente ainda é problemática pelo fato dela não poder ser facilmente armazenada em quantidades grandes o suficiente para suprir a demanda em larga escala ou suprir eficientemente a demanda de dispositivos que necessitem de muita energia para o seu funcionamento.

Essa preocupação em minimizar os prejuízos causados pelas atividades geradoras de energia fizeram com que os pesquisadores em todo o mundo buscassem formas alternativas de produção de energia que fossem igualmente eficientes e menos agressivas ao meio ambiente, alguns desses modelos já são utilizados amplamente em todo o mundo como é o caso da energia eólica e da energia solar. Entretanto, a principal fonte de produção de energia atualmente ainda é a queima de combustíveis fósseis que, por sua vez, são utilizados em quase todos os tipos de máquinas térmicas, atividades industriais e motores de combustão interna. Esses combustíveis atualmente compreendem cerca de 80% do consumo global de energia primária, desse montante 58% representa o consumo somente do setor de transporte (MOGHADDAM *et al.*, 2015). Quando queimados os combustíveis fósseis liberam grandes quantidades de gases, hidrocarbonetos e materiais particulados que são extremamente nocivos à saúde humana e também causam efeitos atmosféricos indesejáveis como o efeito estufa e a chuva ácida.

Juntamente com as novas formas de produção de energia, uma nova tecnologia de geração limpa de energia surgiu e já em um futuro próximo essa tecnologia deve ganhar

espaço para o uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias. É a tecnologia das células a combustível, que são dispositivos silenciosos que transformam energia química em energia elétrica sem causar danos ao meio ambiente. Essas células têm se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução de problemas da geração de energia elétrica limpa com alta eficiência e apresentam grandes possibilidades para a conversão de energia elétrica no futuro. As células atuais mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo e a reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo que, por sua vez, realiza o trabalho elétrico. Já se encontram no mercado células a combustível com eficiência elétrica de 45% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 80%, aproveitando também o calor gerado pela própria célula (cogeração). Um problema ainda encontrado por essa tecnologia é o seu elevado custo de entrada no mercado (SPINACÉ *et al.*, 2004). Atualmente, essa tecnologia das células a combustível está mudando de pesquisa laboratorial para aplicações no mundo real e todo o avanço alcançado por esses sistemas é devido ao grande avanço da área da eletrocatalise na década passada (BROUZGOU *et al.*, 2013).

As células a combustível têm atraído mais e mais atenção principalmente devido à alta demanda de energia, a depreciação dos combustíveis fósseis e a poluição ambiental. No que se refere à questão do controle da poluição, o hidrogênio é, ao que tudo indica, o combustível mais limpo, já que a célula que utiliza hidrogênio como combustível libera como produto somente água, mesmo se for verdade que a sua produção através da reforma e oxidação produza dióxido de carbono, um conhecido gás do aquecimento global. Entretanto, todos os combustíveis líquidos considerados como alternativa ao hidrogênio são compostos químicos que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente e ainda não se sabe exatamente quais os impactos ecológicos e toxicológicos dessas substâncias (DEMERCI, 2007).

Nas células a combustível, o etanol é um candidato promissor para substituir o metanol devido a sua alta energia que corresponde a 12 elétrons por molécula na oxidação completa. Entretanto, a conversão total de etanol a CO₂ é o principal problema da eletrocatalise desse álcool. A oxidação completa de etanol implica em uma clivagem da ligação C-C e na formação de duas ligações C-O que são formados a partir do fragmento do álcool. A eficiência da ligação C-C é a chave para fazer essa reação útil para a aplicação nas células a combustível. A oxidação de etanol é uma reação complexa, onde reações sequenciais e paralelas acontecem. Como combustível, o etanol oferece várias propriedades ideais tais como: baixa toxicidade, logística fácil, além de uma provável produção em larga escala a

partir de fontes renováveis e uma elevada densidade de corrente de 8 kWh/kg, características essas que quando tomadas em conjunto fazem com que o etanol seja um combustível atrativo para ser utilizado nas células a combustível atuais principalmente aquelas que operam em baixa temperatura. O etanol é considerado um combustível quase ideal para as células a combustível, onde a sua energia química pode ser convertida diretamente em energia elétrica. Entretanto, a comercialização em grande e pequena escala da célula a combustível de etanol direto tem sido prejudicada pela oxidação lenta e ineficiente do etanol, até mesmo nos melhores catalisadores (KOWAL *et al.*, 2009).

O maior desafio do desenvolvimento das células a combustível de etanol direto é desenvolver catalisadores que facilitem o rompimento da ligação C–C, assim como uma total oxidação do etanol em potenciais baixos. Todavia, existe um consenso que o caminho da oxidação parcial do etanol (sem a clivagem da ligação C–C) domina nos catalisadores de Pt pura. A incorporação de materiais como Ru e Sn pode aumentar a atividade da reação de eletro-oxidação do etanol, mas também pode diminuir a seletividade frente a formação do CO₂. Então, os esforços têm se concentrado na adição de Rh a esses catalisadores, visto que o Rh aumenta o rendimento da reação de produção do CO₂, facilitando o rompimento da ligação C–C na molécula do etanol.

Neste contexto, as nanoestruturas 1D (tais como: nanotubos e nanofios) tem atraído muito interesse devido ao seu potencial para aplicações tecnológicas. Nanoelectrodos baseados na morfologia de nanofios tem sido usado para a oxidação de metanol e etanol, para a detecção de H₂O₂ e também para a fabricação de biosensores. As razões superfície/volume extremamente elevadas associados a estas nanoestruturas, fazem com que as suas propriedades sejam muito sensíveis as espécies adsorvidas na superfície e, como resultado, os materiais com esse tipo de estrutura apresentam elevada atividade e sensibilidade. Para os eletrocatalisadores com essa morfologia, a Pt e os materiais baseados em Pt são amplamente reconhecidos como os melhores materiais para a eletro-oxidação de álcoois (ZHANG *et al.*, 2008).

Assim, neste trabalho foram preparados nanofios de Pt e Pt–Rh suportados em pó de carbono e em óxido de estanho dopado com antimônio em diferentes proporções pelo método de redução química dos precursores, sem a adição de surfactantes, para estudar a reação de oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido. Os nanocatalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e fisicamente por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta dissertação é o desenvolvimento de nanofios de platina e platina-ródio suportados em carbono, em óxido de estanho dopado com antimônio e em misturas contendo diferentes proporções de carbono e de óxido de estanho dopado com antimônio, com a finalidade de analisar a eficiência desses nanofios frente à oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, assim como avaliar a estabilidade destes compósitos catalíticos. Assim, visa-se, com estes estudos, desenvolver catalisadores que possam ser aplicados de maneira eficiente no ânodo das células a combustível de etanol direto.

2.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar catalisadores do tipo nanofio contendo Pt e Pt–Rh suportados em pó de carbono e óxido de estanho dopado com antimônio utilizando o método de redução química;
- II. Realizar a caracterização física dos nanofios preparados utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- III. Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores preparados usando a técnica de voltametria cíclica;

- IV. Estudar a oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, testes cronoamperométricos e curvas de polarização em estado estacionário;
- V. Comparar a atividade catalítica dos nanofios sintetizados para a oxidação de etanol;
- VI. Avaliar, por voltametria cíclica, a estabilidade dos catalisadores após eletrólises exaustivas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico da célula a combustível

A célula a combustível foi inventada no século XIX, entretanto, as suas fundamentações só foram aprimoradas durante o século XX. Todos os esforços realizados nesse período levaram a chamada era da geração de energia limpa e eficiente, que é o século XXI no qual estamos inseridos. Os principais fatos que levaram ao surgimento e aprimoramento das células a combustível são apresentados abaixo sob a forma de um breve histórico.

O princípio básico de um sistema de célula a combustível foi descoberto no ano de 1838 pelo cientista suíço Christian Friedrich Schönbein. No ano de 1839 Sir Willian Grove desenvolveu por acidente a primeira célula a combustível de que se tem conhecimento, que funcionava com base na eletrólise reversível da água. Em 1877, A. C. Becquerel e A. E. Becquerel utilizaram barras de carbono como combustível em um eletrólito de nitrato de prata fundido, onde uma placa de Pt funcionava como contra eletrodo. A partir desse fato, o carbono começou a ser utilizado diretamente como combustível. Em 1889, L. Moud e C. Langer aumentaram a escala da célula que até então era utilizada para 700 cm² e com isso obtiveram uma densidade de corrente entre 2,5 e 3,5 mA/cm², o que representou na época um aumento de 50% na eficiência do sistema. Em 1894, W. Ostwald foi o primeiro a notar a vantagem de se converter a energia química em elétrica como uma maneira de se obter processos de alta eficiência. Esse fato foi, então, a primeira análise da eficiência de uma célula a combustível frente a outras fontes de geração térmica. No ano de 1896, J. J. Jacques construiu a maior pilha (produzia 1,5 kW de energia e uma densidade de corrente de 10 mA/cm² em 1 V) utilizando carvão como combustível em um eletrólito de potássio ou hidróxido de sódio fundido. Em 1897, W. Nernst produziu lâmpadas de alta temperatura

usando ânion sólido de ZrO_2 com 15% de Y_2O_3 , eletrólito esse que ainda é usado em algumas células a combustível.

Durante os séculos XX e início do século XXI ocorreram algumas invenções e demonstrações que levaram a vários tipos de células a combustível que existem atualmente. As contribuições mais importantes são relatadas a seguir.

- **1904 a 1907** – A primeira evidência para uma célula a combustível indireta foi encontrada quando a reação anódica da célula com o carbono ($C \rightarrow H_2 \rightarrow H_2O$) e o Pd no eletrodo de difusão de hidrogênio foi realizada. Os efeitos da temperatura e pressão na reação que ocorria no interior da célula levaram os pesquisadores a focarem os estudos nas células a combustível de alta temperatura;
- **1910 a 1939** – E. Baur e colaboradores usaram sódio e carbonato de potássio fundidos em uma placa cerâmica porosa (MgO) como eletrólito, com Hg fundido como o cátodo e uma vareta de carbono, Pt-Co ou Pt- H_2 como ânodo. O potencial de circuito aberto demonstrou 1 V em uma temperatura de 1000 °C com um combustível de $H_2 + CO$, potencial esse que era igual ao potencial termodinamicamente reversível. Este fato gerou a ideia de usar matrizes cerâmicas para reter o eletrólito nas células a combustível de carbonato fundido atuais;
- **1932 a 1952** – F. T. Bacon produziu um sistema de célula a combustível alcalina (gerava 5 kW). Ele foi o pioneiro na pesquisa da célula a combustível moderna, que deu origem ao programa espacial Apollo nos Estados Unidos da América. Eletrodo de níquel de dupla porosidade foi usado no lugar do eletrocatalisador de metal nobre. Os eletrodos foram tornados resistentes à corrosão, através da impregnação do cátodo em óxido de níquel com LiOH para se formar óxido de níquel-litiado. A célula foi operada a uma temperatura de 200 °C e a uma pressão de 5 bars;
- **1938 a 1971** – O. K. Davtyan e colaboradores produziram combustível através de um processo de gaseificação do carvão por fusão de uma mistura de areia monazite, óxido de tungstênio e vidro. Uma matriz de argila foi utilizada para o eletrólito de Na_2CO_3 . A 70 °C o potencial da célula em uma densidade de corrente de 20 mA/cm² foi de 0,79 V e o potencial de circuito aberto foi de 0,85 V;

- **1948 a 1975** – E. W. Justi inventou as células a combustível de dois eletrodos. A célula foi construída utilizando um eletrocatalisador de níquel com 30-50% de KOH como eletrólito. Em uma temperatura de 67 °C, o potencial da célula em uma densidade de corrente de 250 mA/cm² foi de 0,65 V. A célula durou um tempo de 1,5 anos funcionando em uma temperatura entre 30 e 35 °C. As empresas Varta AG e Siemens continuaram a desenvolver esse processo;
- **1958 até o presente** – As células a combustível alcalinas com níveis de potência entre 0,5 e 10 kW foram desenvolvidas no final dos anos 50. O uso de metais não nobres e eletrocatalisadores a base de óxidos, baixa carga de catalisadores suportados em Pt e placas plásticas condutoras bipolares são características principais dessas unidades. Uma curiosidade desse sistema é que quando o ar é utilizado como reagente catódico, os níveis de CO₂ reduzem de 350 ppm para valores próximos a zero.

A Siemens desenvolveu os sistemas de células a combustível de óxidos sólidos mais avançados que existem. Designs tanto tubulares como bipolares foram utilizados em estações geradoras de energia atingindo valores de energia que variam de 1 até 100 kW. Essas estações são sistemas bifásicos atrativos que não possuem a necessidade do manejo de eletrólitos líquidos. Problemas relacionados à corrosão são menos severos do que em outros tipos de célula.

3.2 Características gerais das células a combustível

As células a combustível são basicamente sistemas termodinâmicos abertos. As mesmas operam com base em reações eletroquímicas e consomem reagentes através de uma fonte externa (MEKHILEF *et al.*, 2012). Estas são uma boa alternativa aos métodos de geração de energia convencionais para serem utilizadas em sistemas de pequeno porte.

Essa tecnologia é um substituto promissor para os combustíveis fósseis, de modo a fornecer energia para áreas rurais onde a rede pública não tem acesso ou a construção do cabeamento é muito cara para ser realizada e, assim, poder transferir energia dos grandes centros até locais mais distantes. Nesse tocante, um termo muito utilizado é “distribuição da

geração” e indica que qualquer geração de energia de pequena escala seja localizada preferencialmente perto dos consumidores, ao invés de serem localizadas perto de grandes centrais ou locais remotos, o que facilitaria que todas as comunidades tenham acesso à energia.

Essas células, além de possuírem um design simples e um sistema operacional confiável, operam com uma eficiência muito maior do que os sistemas de distribuição de energia convencionais. No cenário atual, essas células são amplamente utilizadas tanto em sistemas de pequena escala como de grande escala, tais como: sistemas combinados de calor e energia, sistemas de energia portáteis (geradores), notebooks e equipamentos de comunicação militar. Dentre todos os diferentes sistemas de geração de energia disponíveis hoje em dia, as células a combustível têm atraído muita atenção, já que as mesmas possuem um potencial enorme de gerar tanto calor como potência.

Entrando em um conceito mais formal, as células a combustível são dispositivos que possuem a capacidade de converter as reações químicas que ocorrem nos combustíveis (circuito externo) diretamente em energia elétrica e calor sem a necessidade de fazer a queima do combustível, gerando como produto somente água, ao passo que as máquinas térmicas convencionais produzem eletricidade através da energia química, utilizando o auxílio de energia mecânica, o que resulta em uma redução da eficiência do processo, quando este é comparado com as células. Outra questão interessante é que, pelo fato das células a combustível não serem máquinas térmicas, elas não são limitadas pelo ciclo de Carnot, resultando em um processo muito mais eficiente. O sistema de uma célula a combustível combina as melhores características existentes nos motores de combustão interna e nas baterias, ou seja, uma célula a combustível pode trabalhar como um motor (operando enquanto houver combustível sem o auxílio de nenhuma conversão mecânica), apresentando também características similares a uma bateria, desde que esteja sob condições de carregamento.

Uma célula a combustível unitária é constituída por dois eletrodos separados por um eletrólito, cuja composição depende do tipo da célula. Por trás dos eletrodos, existem separadores que têm por finalidade distribuir os gases reagentes e conduzir eletricidade. Um empilhamento de várias células unitárias constitui um gerador.

3.3 Princípio de funcionamento de uma célula a combustível

As células a combustível consistem basicamente de uma camada eletrolítica que fica em contato com dois eletrodos de cada lado da célula. O combustível é fornecido continuamente para o ânodo e o agente oxidante ou o oxigênio é fornecido continuamente para o cátodo. No ânodo o combustível é decomposto em ânions e cátions e a membrana eletrolítica, por sua vez, permite a passagem apenas dos cátions para o cátodo, atuando também como um bom isolante elétrico. Esses elétrons se recombina do outro lado da membrana para que o sistema se torne estável e para que os elétrons livres possam se locomover através do circuito externo, conforme apresenta a Figura 1 (KIRUBAKARAN *et al.*, 2009). As reações químicas que estão envolvidas no ânodo e no cátodo, assim como a reação global das células a combustível estão apresentadas a seguir:

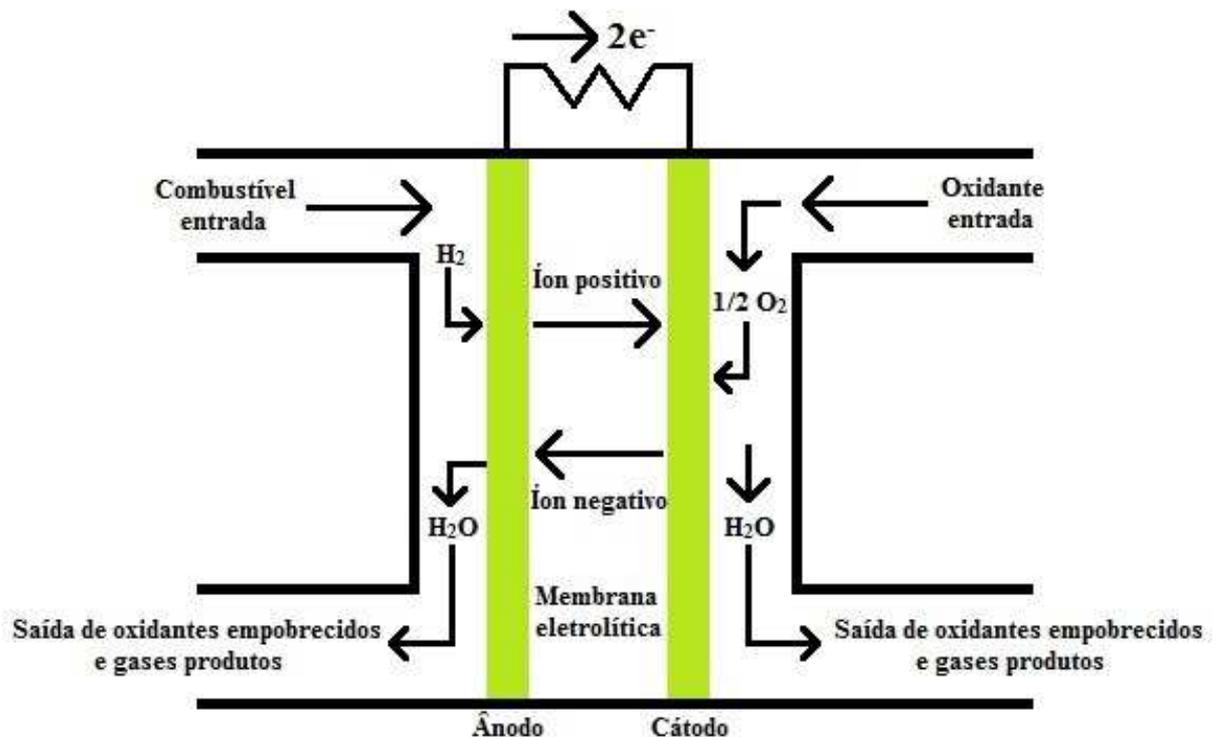
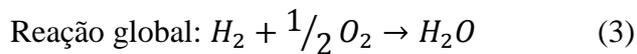
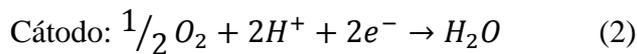
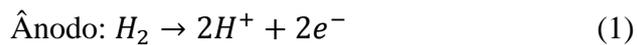


Figura 1 - Esquema de uma célula a combustível. Adaptado de KIRUBAKARAN 2009.

3.4 Classificação das células a combustível

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito ou combustível que utilizam. Entretanto, elas também podem ser classificadas de acordo com a sua temperatura de operação (alta, média e baixa). Quando são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito ou tipo de combustível, destacam-se cinco categorias principais que são apresentadas a seguir:

- 1) Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC - do inglês: *proton exchange membrane fuel cells*);
 - a) Célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC - do inglês: *direct formic acid fuel cell*);
 - b) Célula a combustível de metanol direto (DMFC - do inglês: *direct methanol fuel cell*).
 - c) Célula a combustível de etanol direto (DEFC - do inglês: *direct ethanol fuel cell*).
- 2) Célula a combustível alcalina (AFC - do inglês: *alkaline fuel cell*):
 - a) Célula a combustível de próton cerâmico (PCFC - do inglês: *proton ceramic fuel cell*);
 - b) Célula a combustível de boro-hidreto direto (DBFC - do inglês: *direct borohydride fuel cell*).
- 3) Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC - do inglês: *phosphoric acid fuel cell*);
- 4) Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC - do inglês: *molten carbonate fuel cell*);
- 5) Célula a combustível de óxido sólido (SOFC - do inglês: *solid oxide fuel cell*);

A Figura 2 (a seguir) apresenta um esquema de classificação das células a combustível quanto à temperatura de operação:

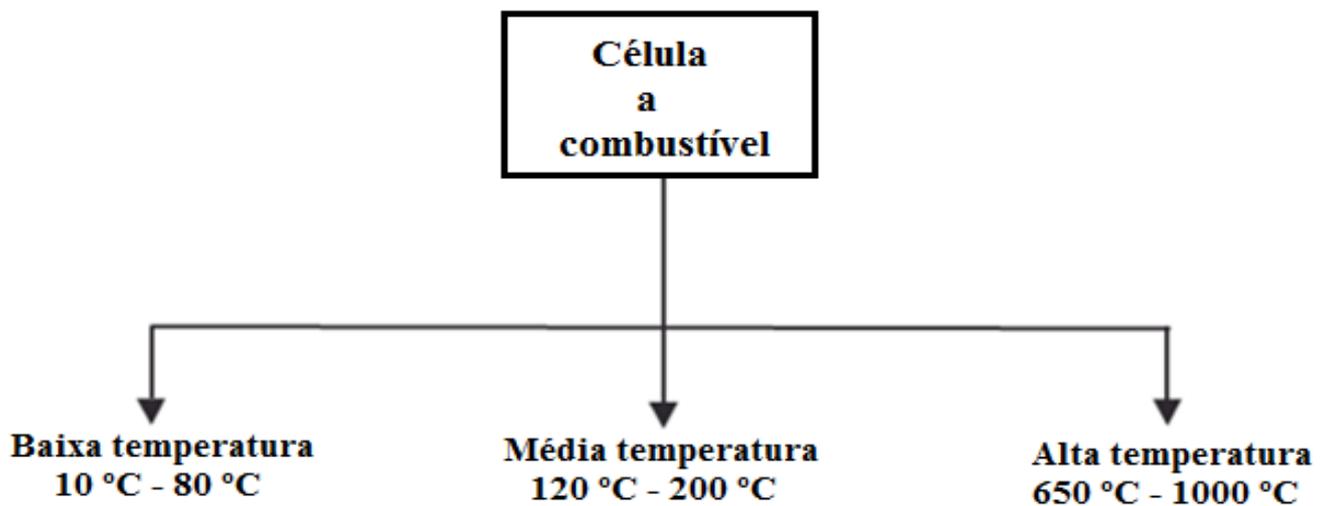


Figura 2 - Classificação das células a combustível quanto a sua temperatura de operação. Adaptado de SRINIVASAN 2006.

3.4.1 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC)

Esse tipo de célula utiliza um eletrólito polimérico sólido (tipo membrana) que serve para trocar os íons entre os dois eletrodos que estão inseridos na célula e opera em uma temperatura de 100 °C. Essa membrana possui propriedades tanto de materiais condutores como de materiais isolantes, de tal maneira que conduz de forma excelente os prótons, porém isola os elétrons, que são conduzidos através do circuito externo.

Existem várias vantagens de se utilizar esse tipo de célula, dentre as quais pode-se citar: alta densidade de potência e inicialização rápida em veículos automotores. O fato de ela operar em uma temperatura relativamente baixa faz com que esse tipo de célula seja uma boa alternativa para aplicações nos setores de transporte e de comércio, tais como: notebooks, bicicleta e celulares. Entretanto, mesmo com todo o avanço da tecnologia atual, ainda existem alguns problemas relacionados a essa célula, como por exemplo: baixa eficiência em potenciais operacionais (40–45%) e o uso da platina como catalisador (alto custo da platina). Um esquema de um sistema de célula a combustível de membrana trocadora de prótons é apresentado na Figura 3.



Figura 3 - Design esquemático de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons. Adaptado de PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010.

3.4.1.1 Célula a combustível de ácido fórmico direto (DFAFC)

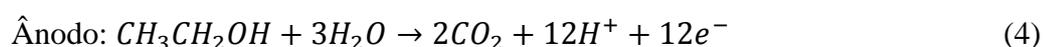
Nesse tipo de célula, o combustível ácido fórmico ($HCOOH$) é introduzido diretamente no ânodo. A principal característica desse tipo de célula é que o combustível não atravessa a membrana em direção ao cátodo, o que acaba resultando em uma alta eficiência na geração de energia. O potencial de circuito aberto é de 0,55 V a uma temperatura de 60 °C, o que é bem menor do que o potencial teórico de 1,45 V dado pela equação da energia livre de Gibbs. Entretanto, o uso da platina como catalisador faz com que essa célula apresente um alto sobrepotencial eletroquímico durante condições de carregamento, resultando em uma redução da eficiência do processo. Alguns pesquisadores estudam o uso de outros metais como catalisadores (ex.: Pd), de forma a diminuir o sobrepotencial e consequentemente potencializar a eficiência da célula.

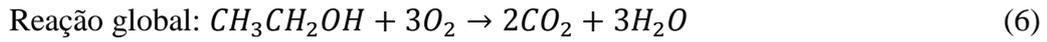
3.4.1.2 Célula a combustível de etanol direto (DEFC)

As células a combustível de etanol direto são encaixadas nas subcategorias das células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), principalmente pelo fato dessas células utilizarem o Náfion[®] como membrana. Nesse tipo de célula, as reações químicas que ocorrem no interior são iguais aos outros tipos, diferindo apenas no fato de que neste caso o combustível que é inserido é o etanol. O etanol, por sua vez, apresenta muitas vantagens em relação ao seu uso como combustível, já que ele pode ser facilmente extraído da biomassa (cana de açúcar, trigo, milho e até mesmo a palha da cana) através de um simples processo de fermentação.

O etanol também é menos tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos da agricultura ou biomassa. Adicionalmente alguns pesquisadores tem demonstrado que o etanol tem uma baixa permeabilidade através da membrana trocadora de prótons e, portanto, afeta menos a eficiência do cátodo. Entretanto, ao contrário da reação de oxidação de metanol, que pode ser completamente oxidado a CO₂, a reação de oxidação do etanol sofre tanto reações de oxidação paralelas quanto consecutivas, o que resulta em intermediários e subprodutos adsorvidos mais complexos. A oxidação completa do etanol a CO₂ requer a clivagem da ligação C–C, que acontece entre dois átomos com baixa eletroafinidade ou energia de ionização, o que torna mais difícil o rompimento da ligação C–C em baixas temperaturas.

As DEFCs que possuem funcionamento baseado na tecnologia de membrana trocadora de prótons têm atraído grande interesse por parte de pesquisadores em várias regiões do mundo para ser utilizada como fonte de energia renovável já em um futuro próximo, fato este que é devido principalmente à sua alta eficiência teórica (97%) aliado à pronta disponibilidade e alta densidade de energia do bioetanol. As reações que ocorrem no interior da célula estão descritas abaixo, o fluxograma da reação de oxidação de etanol está representado na Figura 4 e os possíveis caminhos da reação de oxidação de etanol nas DEFCs estão representados na Figura 5.





Célula a combustível de etanol direto

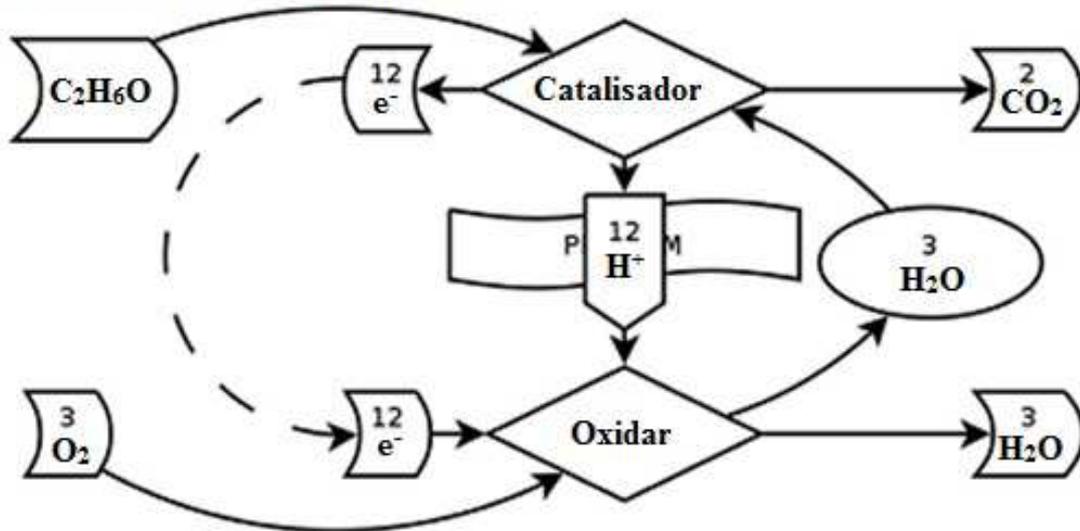


Figura 4 - Fluxograma de reação do etanol nas DEFC. Fonte: KAMARUDIN *et al.*, 2013.

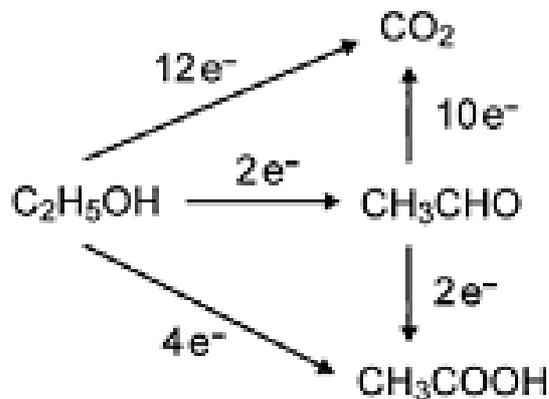
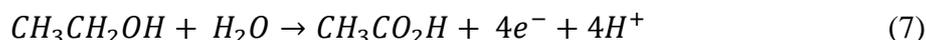


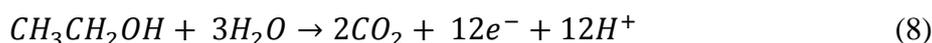
Figura 5 - Possíveis caminhos para a reação de oxidação do etanol. Fonte: KOWAL *et al.*, 2009.

Entretanto, o alto sobrepotencial anódico, o cruzamento de etanol para o cátodo e a oxidação incompleta do etanol, resultando em acetaldeído e ácido acético, tornam essas células atualmente inviáveis (MAJIDI *et al.*, 2014). Destes problemas, o mais grave é a formação de ácido acético, visto que ele não pode ser oxidado sob as condições normais de operação das DEFCs, o que resulta em uma acentuada redução na eficiência da célula, já que

a oxidação incompleta do etanol transfere apenas 4 elétrons por molécula do álcool, enquanto que a oxidação completa resulta na transferência de 12 elétrons. As equações referentes à oxidação incompleta e completa são apresentadas a seguir:



e



3.4.2 Célula a combustível alcalina (AFC)

A célula a combustível alcalina foi um dos primeiros sistemas empregados nas missões da NASA (do inglês: *National Aeronautics and Space Administration*). Foi chamada anteriormente de célula a combustível de Bacon pelo seu inventor britânico. Essa célula utiliza uma solução aquosa de hidróxido de potássio e opera em uma temperatura por volta de 100 °C, apresentando uma eficiência que varia de 60 a 70 %. A principal vantagem dessa célula é o seu rápido carregamento e a principal desvantagem é a sua alta sensibilidade ao CO₂, já que é preciso um tempo maior para reagir e consumir a base (eletrólito), reduzindo, assim, a concentração do hidróxido durante as reações químicas. A AFC não tem sido usada comercialmente, sendo usada apenas em alguns veículos e, principalmente, em ônibus espaciais.

3.4.2.1 Célula a combustível de cerâmica protônica (PCFC)

É um tipo de célula a combustível relativamente nova, que foi desenvolvida tomando-se como base um material cerâmico. Opera em uma temperatura em torno de 750 °C e por isso está enquadrada na categoria de células a combustível de alta temperatura. Uma característica marcante desta célula, é que ela oxida eletroquimicamente as moléculas gasosas dos hidrocarbonetos utilizados como combustíveis diretamente no ânodo. Esta célula apresenta um potencial de circuito aberto quase idêntico ao potencial teórico, entretanto, a sua

maior deficiência é uma baixa densidade de corrente, que pode ser aumentada através da redução da espessura do eletrólito e a otimização das condições dos eletrodos.

3.4.2.2 Célula a combustível de boro-hidreto direto (DBFC)

É uma célula a combustível de baixa temperatura de operação (por volta de 70 °C) e apresenta como maiores vantagens a alta densidade de potência, o fato de não utilizar a platina no catalisador (alto custo da Pt) e um alto potencial de circuito aberto (em torno de 1,64 V). Entretanto, mesmo com todas essas qualidades, a sua eficiência fica em torno de 35%, que é muito baixa. Aliado ao custo da platina, o alto custo do boro-hidreto também é um fator que impede um maior investimento no estudo deste tipo de célula, e o que os pesquisadores têm tentado fazer é aumentar a eficiência da hidrólise do boro-hidreto utilizando catalisadores a base de metais alternativos, como por exemplo: Pd e Ni. Esse alto custo dos materiais tornam a DBFC imprópria para ser utilizada em dispositivos portáteis. Essa tecnologia ainda está em desenvolvimento em relação a outros tipos de célula, em especial a célula de hidrogênio.

3.4.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

Esse tipo de célula utiliza o ácido fosfórico (H_3PO_4) como eletrodo e opera em uma faixa de temperatura entre 175 e 200 °C, sendo assim considerada uma célula de temperatura intermediária. Essa faixa de operação de temperatura é quase que o dobro das células a combustível de membrana trocadora de prótons convencionais. As reações eletroquímicas que ocorrem nessa célula são semelhantes às reações que ocorrem nas células onde o hidrogênio é utilizado como combustível. A cogeração também é possível devido a sua alta temperatura de operação e seu potencial também está disponível tanto para o fornecimento de água quente, bem como eletricidade dependendo do calor e do perfil de carga da energia elétrica (KIRUBAKARAN *et al.*, 2009). A desvantagem de se utilizar esse tipo de célula é o alto custo dos metais nobres para serem utilizados nos catalisadores.

3.4.4 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC)

Consiste basicamente de dois eletrodos porosos com boa condutividade que ficam inseridos na célula em contato com o eletrólito. A temperatura de operação desse tipo de célula é em torno de 600–700 °C, o que a enquadra na categoria das células a combustível de alta temperatura. As maiores vantagens de se utilizar esse sistema são a sua alta eficiência (entre 50 e 60%) e o fato dela não necessariamente precisar da utilização de catalisadores metálicos. Em contrapartida, essa célula é intolerante a enxofre e a sua inicialização é lenta. As MCFCs podem dar bons resultados quando utilizadas em sistemas de geração de energia de médio e grande porte.

3.4.5 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

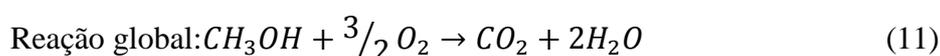
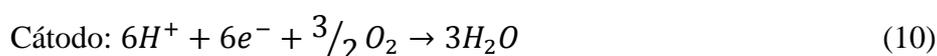
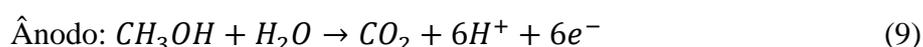
São basicamente células de alta temperatura de operação, que produzem eletricidade em uma temperatura de aproximadamente 1000 °C. Utiliza zircônio estabilizado com ítrio como um eletrólito cerâmico sólido. No interior da célula o oxigênio se combina com espécies H^+ gerando calor e água. A sua maior vantagem é a alta eficiência em sua operação (50–60%). Um carregamento lento, alto custo e a intolerância a espécies contendo enxofre figuram entre as principais desvantagens em se trabalhar com as SOFCs. O subproduto gerado durante a operação dessa célula pode ser utilizado para gerar uma eletricidade adicional através de um processo de cogeração (KIRUBAKARAN *et al.*; 2009). As SOFCs podem ser utilizadas em sistemas de médio a grande porte.

3.4.6 Célula a combustível de metanol direto (DMFC)

Essa tecnologia é relativamente nova em comparação com os outros tipos de células e é muito promissora para uma infinidade de aplicações estacionárias ou móveis, principalmente devido a sua simplicidade. Nessa célula, durante a reação química, o ânodo extrai o hidrogênio do metanol (CH_3OH) líquido através da dissolução do álcool em água, de tal maneira a eliminar o excesso de álcool que por acaso esteja na célula. No cátodo, ocorre a

combinação dos íons positivos e negativos que são providos pelo ânodo através do circuito externo e esses íons são então combinados com o ar para produzir água como bioproduto.

Em condições normais de operação, as DMFCs produzem cerca 0,3-0,5 V de energia e são usadas usualmente em baterias para câmeras e notebooks. A eficiência dessa célula é prejudicada por dois fatores, o primeiro é o cruzamento de metanol do ânodo para o cátodo e o segundo é a baixa cinética de oxidação do metanol no ânodo. As semi-reações assim como a reação global da célula a combustível de metanol direto são as seguintes:



A Figura 6 apresenta um esquema simplificado de uma célula a combustível de metanol direto. A solução de metanol é introduzida no ânodo, onde parte do metanol é oxidado para gerar elétrons, prótons e CO_2 enquanto o restante é transportado diretamente para o cátodo através da membrana.

No cátodo o O_2 é fornecido e a sua maior parte irá reagir com os prótons que são conduzidos pela membrana a partir do ânodo e também com os prótons que vem do circuito externo para formar H_2O , ao mesmo tempo em que o O_2 restante reage eletroquimicamente com o metanol permeado pela membrana. O CO_2 produzido no ânodo e a H_2O produzida no catodo são expelidos para fora da célula.

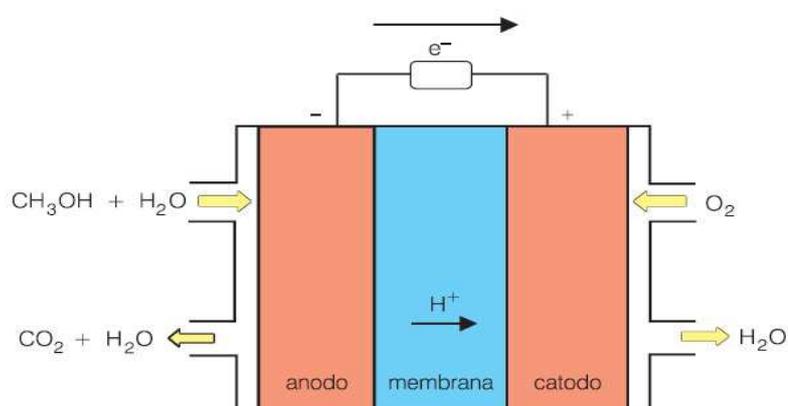


Figura 6 - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto. Fonte: VILLULLAS *et al.*, 2002.

3.5 Eletrocatalisadores para a oxidação de etanol

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores e pode ser utilizada tanto nos eletrocatalisadores anódicos quanto catódicos, aumentando de forma considerável a cinética das reações eletroquímicas e possibilitando o amplo desenvolvimento das células a combustível. Por outro lado, o alto custo da platina e o comprometimento das reservas limitam a sua utilização. Porém, com o advento dos eletrodos de difusão de gás esta limitação foi bruscamente reduzida, visto que a platina na forma de nanopartícula é dispersa em carbono de alta área superficial, se tornando assim necessária apenas platina para catalisar as reações.

Até agora, os eletrocatalisadores baseados em platina são considerados os mais promissores materiais de eletrodos para a eletro-oxidação de metanol e etanol. Esses eletrocatalisadores são compostos principalmente de nanopartículas e material de suporte. Os mesmos são depositados sobre um material suporte para aumentar a área superficial e reduzir os efeitos de agregação (LEE *et al.*, 2008).

Normalmente, o carbono tem sido utilizado como suporte nas células a combustível que operam em baixa temperatura, principalmente nas células a combustível de membrana polimérica. Entretanto, a reação de oxidação eletroquímica do combustível sobre o suporte de carbono é cineticamente lenta, mesmo assim ainda é termodinamicamente favorável nos potenciais das células a combustível, limitando a estabilidade em longo prazo dos catalisadores suportados. Em geral, os requisitos que os materiais precisam ter para que possam ser utilizados como suportes com sucesso são: alta área superficial para uma boa dispersão dos nanocatalisadores, baixa resistência elétrica para facilitar o transporte de elétrons durante as reações eletroquímicas, estrutura porosa adequada para um máximo contato com o combustível ou oxidante e a liberação do subproduto e, por fim, forte interação entre o catalisador e o suporte (PARK *et al.*, 2011). O carbono é conhecido por se oxidar eletroquimicamente em solução aquosa de acordo com a seguinte reação:



A platina acelera ainda mais a taxa de corrosão do carbono, conduzindo à aglomeração grave ou crescimento de partículas do eletrocatalisador causando assim a diminuição do desempenho da célula. Então, como é conhecido que este material inerte (carbono) não ajuda

a atividade eletrocatalítica, servindo apenas como um suporte mecânico, os esforços foram concentrados em encontrar um material alternativo ao carbono para ser usado como suporte. Assim, os óxidos condutores têm sido estudados para determinar se eles podem servir como bons suportes resistentes à corrosão.

O SnO_2 tem sido indicado como um bom candidato para o material de suporte principalmente por causa de suas propriedades químicas: adsorve espécies OH^- em baixos potenciais ou induz o efeito eletrônico com os catalisadores a base de platina. Essas propriedades conferem ao SnO_2 a capacidade de oxidar eletroquimicamente o CO e álcoois de baixo peso molecular, tais como o metanol e o etanol. Além da sua atividade eletroquímica, a estabilidade desse material como suporte nas reações eletroquímicas também merece destaque (LEE *et al.*, 2008).

O SnO_2 é um semicondutor extrínseco tipo n e pode ser utilizado como material de eletrodo em vários processos tecnológicos. Dentre as suas várias aplicações pode-se citar: células fotovoltaicas, displays de cristal líquido, dispositivos eletrocromáticos, sensores de gás e material de eletrodo para a eletro-oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água. A fim de atingir a condutividade elétrica necessária para a reação, o SnO_2 pode ser dopado com flúor, cloro ou antimônio antes de ser aplicado nas células a combustível. As propriedades do eletrodo irão depender das características físico-químicas desse material (dopante), as quais, por sua vez, dependem fortemente das condições de preparação (RODRIGUES e OLIVI, 2003).

3.5.1 Liga Pt-Ru

As ligas Pt-Ru são caracterizadas por apresentar uma alta cinética de eletro-oxidação de CO quando comparadas com a Pt pura, e este fato é devido ao mecanismo bifuncional e ao efeito eletrônico induzido pela interação eletrônica entre a Pt e o Ru, que aumenta a oxidação do CO adsorvido na superfície do metal. A eletro-oxidação de etanol, por sua vez, sofre reações paralelas, produzindo acetaldeído, ácido acético e CO_2 . Uma mudança no centro da banda d tem sido notada em ligas com dois ou mais metais, ou para superfícies de fases segregadas de um determinado metal em uma nanopartícula de metal. No caso de formar liga Pt com Ru ou Rh, há uma redução no centro da banda d da Pt, que é causado principalmente pela incompatibilidade das redes, assim como uma forte interação eletrônica entre a Pt e o Ru

ou Rh, o que leva a uma redução da força de adsorção dos adsorbatos na superfície da platina (LEÃO *et al.*, 2011).

LIMA *et al.* (2008), prepararam nanopartículas de Ru e Rh suportadas em carbono através da impregnação em carbono de alta área superficial, que foram utilizados como substrato para uma monocamada de Pt. A deposição da monocamada de Pt sobre as superfícies dos diferentes substratos (Ru/C ou Rh/C) foram verificadas através de voltametria cíclica e os resultados obtidos para as monocamadas de Pt (denotadas por Pt–Ru/C e Pt–Rh/C) foram comparados com as ligas de Pt correspondentes (representadas por Pt–Ru/C e Pt–Rh/C). Os voltamogramas foram realizados com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em um eletrólito de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as correntes foram normalizadas em termos de área geométrica superficial. Os eletrocatalisadores Pt–Ru/C e Pt–Rh/C apresentaram uma redução no potencial de início de oxidação do etanol e do CO, fato este que foi atribuído a uma melhor sintonização da monocamada geométrica da Pt e as propriedades eletrônicas, que são requisitos para a ocorrência da reação.

3.5.2 Liga Pt-Sn

Dentre os vários eletrocatalisadores binários que utilizam a Pt, os eletrocatalisadores Pt–Sn/C são efetivos durante a eletro-oxidação de etanol em meio ácido. O desempenho superior desses eletrocatalisadores durante o processo de eletro-oxidação do etanol quando comparado aos eletrocatalisadores de Pt pura é atribuído ao mecanismo bifuncional e à interação eletrônica entre a Pt e o outro metal na liga (mecanismo intrínseco). No mecanismo bifuncional, a oxidação das espécies oxigenadas fortemente adsorvidas é facilitada pela presença do óxido de estanho, o qual fornece átomos de oxigênio para um sítio adjacente em um potencial mais baixo do que a Pt pura. Já no mecanismo intrínseco, o estanho modifica a superfície da Pt e, como consequência, modifica também a adsorção das espécies oxigenadas (LÓPEZ-SUÁREZ *et al.*, 2014).

SOUZA *et al.*, (2014), sintetizaram catalisadores binários (Pt-Sn/C) e ternários (Pt-Sn-Rh/C) obtidos tanto pela substituição de Sn por Rh ou pela adição do Rh à liga binária. Os catalisadores foram preparados através do método do ácido fórmico e foram caracterizados com o auxílio de técnicas eletroquímicas e espectroeletroquímicas combinadas. A célula eletroquímica utilizada foi uma célula convencional de três eletrodos, onde uma placa de Pt de

elevada área superficial foi utilizada como contra eletrodo. Todos os potenciais foram medidos contra o eletrodo de hidrogênio reversível na mesma solução. Foi observado que tanto a adição de Rh quanto a substituição de Sn por Rh no catalisador Pt-Sn/C resultou em um catalisador ternário Pt-Sn-Rh/C com atividade de eletro-oxidação comparável e até mesmo superior aos catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Rh/C. Entretanto, o catalisador ternário obtido pela substituição apresentou o melhor resultado, já que neste catalisador o parâmetro de rede possui um maior número de heteroátomos presentes ao redor dos sítios ativos da Pt, diminuindo a adsorção de etanol e conseqüentemente diminuindo a formação de ácido acético e CO₂, resultando portanto em uma maior taxa de oxidação de etanol frente aos catalisadores binários.

3.5.3 Liga Pt-Rh

Um dos maiores problemas relativos à eletro-oxidação de etanol é a falta de catalisadores que promovam uma eficiente oxidação do álcool a CO₂ e, como uma consequência, os catalisadores baseados em Pt para a eletro-oxidação de etanol apresentaram uma produção em massa de acetaldeído em várias condições experimentais, prejudicando o desenvolvimento das células a combustível de etanol direto. Nesse contexto, o entendimento do mecanismo da reação de oxidação do acetaldeído nos eletrodos de Pt é muito importante na eletrocatalise, como um passo fundamental para aumentar a eficiência faradáica do processo. Por exemplo, sabe-se que a adsorção e oxidação do acetaldeído na Pt são fortemente afetados pela sua estrutura superficial.

IWASITA *et al.*, (2000) observaram que a Pt (1 0 0) produz maiores quantidades de CO₂ e ácido acético do que a Pt (1 1 1). A Pt (1 0 0) também mostra uma maior capacidade do que Pt (1 1 1) para o rompimento das ligações C–C, porém, em valores maiores de potenciais, a mesma perde a sua atividade. Os catalisadores baseados na liga Pt–Rh têm sido considerados como os catalisadores adequados para melhorar o rompimento das ligações C–C durante a eletro-oxidação de etanol e 2-propanol, onde é demonstrado que a superfície da liga Pt–Rh aumenta a dissociação da ligação C–C quando a mesma é comparada com a Pt pura, assim como também promove melhoria da seletividade para a produção de CO₂.

KOWAL *et al.*, (2009) desenvolveram um novo eletrocatalisador para a oxidação de acetaldeído, Pt-Rh-SnO₂/C, que é eficaz no rompimento da ligação C-C à temperatura ambiente, conduzindo assim, a uma produção de CO₂ predominantemente em baixos sobrepotenciais. De acordo com os autores, a propriedade catalítica desse eletrocatalisador ternário é atribuída a um efeito sinérgico entre os constituintes. O SnO₂ adsorve fortemente a água e interage com a Pt e o Rh que está depositado em sua superfície. Aparentemente este fato é responsável pela exclusão dos sítios do Rh e da Pt para reagir com a H₂O e formar M-OH, tornando-os disponíveis para a oxidação do etanol. Dessa maneira, aparentemente a função do SnO₂ é fornecer espécies OH para oxidar o CO dissociado nos sítios do Rh e da Pt, para facilitar a desidrogenação do etanol. Além disso, a estrutura eletrônica do Rh é modificada pela presença da Pt, enfraquecendo, assim, a ligação de etanol e dos intermediários com a superfície, facilitando o rompimento da ligação C-C.

A fim de conseguir eletrocatalisadores Pt-Rh que fossem eficientes frente a eletro-oxidação do acetaldeído (principal subproduto da eletro-oxidação do etanol), LEÃO *et al.*, (2011) investigaram a influência da composição atômica de eletrodepósitos Pt-Rh em meio ácido. Os catalisadores foram estudados por meio de técnicas eletroquímicas e de FTIR (do inglês: *Fourier Transform Infrared*) in situ. Os eletrodos utilizados para a realização deste trabalho foram um disco de ouro polido de 0,78 cm² de área (para os experimentos de FTIR) e uma folha de ouro de 0,32 cm² de área (para as voltametrias cíclicas) e o eletrodo de referência foi um eletrodo de hidrogênio na mesma solução. A composição dos eletrocatalisadores variou de 10 a 80% de Rh.

Os resultados observados, sugeriram que a composição dos catalisadores Pt-Rh exerce uma forte influência sobre a atividade catalítica destes materiais sobre a eletro-oxidação do acetaldeído. A magnitude dos picos observados durante os voltamogramas também se mostrou dependente da composição dos eletrodos. CO₂ e o ácido acético foram os produtos da oxidação do acetaldeído em todas as composições Pt-Rh. O Rh desempenha um duplo papel durante o processo, já que ajuda a quebrar as ligações C-C, enquanto também inibe a ativação da água necessária para promover as etapas de oxidação. E, finalmente, quando as superfícies são enriquecidas com Rh, a prevenção da produção do ácido acético faz com que o caminho do CO₂ seja o mais relevante para a atividade global.

SHEN *et al.*, (2010) relataram que o ródio possui um alto potencial para alcançar a clivagem da ligação C-C, entretanto, como o Rh é muito pouco ativo frente à oxidação de

etanol, é comum a formação de ligas com a Pt para aumentar a sua atividade catalítica. Existem dois fatores que são responsáveis pela baixa taxa de oxidação de etanol nos catalisadores Pt-Rh em meio ácido, o primeiro fator é que o Rh tem menos eficiência de desidrogenação que a Pt, levando a uma menor taxa de clivagem da ligação para formar CO_{ads} , baixando, assim, a taxa da reação global. Outro fator está relacionado com a alta barreira para a oxidação do CO_{ads} , causado pela forte ligação CO-Rh. A cinética de oxidação do CO_{ads} pode ser acelerada aumentando o pH do eletrólito (mudança de meio ácido para meio alcalino), fato este que pode facilitar a clivagem da ligação C-C durante a reação de oxidação de etanol.

Embora a Pt ainda seja o metal mais estudado e empregado nos catalisadores, a sua atividade frente a eletro-oxidação do etanol é baixa, principalmente por causa da sua habilidade limitada para o rompimento da ligação C-C. Visando resolver este problema, SILVA-JUNIOR *et al.*, (2013) pesquisaram e prepararam nanopartículas de Pt-Rh e Pt-Rh-Sn dispersas sobre o suporte de carbono, seguindo o método de Polyol. As proporções atômicas dos catalisadores binários foram 90:10, 55:45 e 20:80 e dos catalisadores ternários as proporções foram mantidas constantes em 60:10:30, e o eletrólito utilizado foi H_2SO_4 .

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Os potenciais foram medidos contra o eletrodo reversível de hidrogênio inserido na mesma solução. Uma placa de Pt de alta área foi usada como contra eletrodo. Os autores utilizaram a técnica de EDX para determinar as composições atômicas reais e as cargas de metal correspondentes para cada nanopartícula, e o que pode ser observado é que as composições nominais estão muito próximas das composições reais obtidas por EDX, onde as composições reais foram: $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_{09}/\text{C}$, $\text{Pt}_{57}\text{Rh}_{43}/\text{C}$, $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$, e $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_{09}\text{Sn}_{30}/\text{C}$. Os gráficos obtidos a partir do DRX mostraram que os picos de difração foram claramente ampliados, o que indica que as partículas dos catalisadores são de tamanho muito pequeno. As conclusões obtidas com todos os experimentos foram que a eletro-oxidação do etanol nos catalisadores Pt-Rh e Pt-Rh-Sn é fortemente influenciada pela composição da superfície, entretanto, a produção de CO_2 é proporcional a presença do Rh, sugerindo que o Rh exerce uma espécie de efeito deletério para a atividade eletrocatalítica dos catalisadores binários. Finalmente, o catalisador Pt-Rh-Sn parece facilitar tanto a oxidação quanto a adsorção, o que resulta em uma maior atividade frente a eletro-oxidação de etanol.

LIMA *et al.*, (2008) estudaram nanopartículas de Pt/Rh suportadas em carbono (1:1) para a eletro-oxidação de etanol. As influências do tamanho de cristal e a temperatura da célula na eficiência de oxidação de etanol a CO₂, acetaldeído e ácido acético foram estudadas. Os eletrocatalisadores metálicos foram preparados por duas rotas diferentes, com 20 e 40% de metal sobre o suporte de carbono: impregnação sobre pó de carbono, seguido por redução térmica em atmosfera inerte de hidrogênio, e redução por ácido fórmico. A área superficial ativa e a atividade eletroquímica dos eletrocatalisadores foram estimadas através do *Stripping* de uma monocamada de CO e voltametria cíclica na ausência e na presença de etanol, respectivamente. Todos os experimentos com o CO e o etanol foram realizados em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ ou 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄/0,5 mol L⁻¹ de C₂H₅OH, preparados a partir de reagentes de alta pureza (Merck) e água purificada em sistema Milli-Q (Millipore). Uma tela de platina platinizada com grande área superficial foi utilizada como contra eletrodo e um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE - do inglês: *reversible hydrogen electrode*) em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ foi utilizado como eletrodo de referência. Os autores observaram que a eletro-oxidação de CO foi mais pronunciada para os materiais com 40% de carga de metal/C, e isto foi atribuído a uma força menor da adsorção de Pt-CO e/ou uma maior ativação de água devido aos tamanhos maiores dos cristais, o que facilita o acoplamento CO-O.

RODRIGUES e NART 2006, produziram catalisadores de Pt e Pt-Rh para estudar a eletro-oxidação de 2-propanol. O álcool 2-propanol foi escolhido por uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar: o 2-propanol é o menor álcool secundário e a sua eletro-oxidação é de grande interesse em estudos fundamentais, principalmente devido à particularidade da estrutura de sua molécula. Reconhecidamente, o 2-propanol é a única molécula na qual o carbono C₃ do álcool não se dissocia em CO na superfície do eletrodo de platina. Devido à complexidade da eletro-oxidação de álcoois, as investigações mais recentes de adsorção e oxidação de 2-propanol foram feitas usando principalmente espectroscopia de infravermelho in situ e espectroscopia de massa em linha. De acordo com esses estudos, a acetona é o principal produto da eletro-oxidação do 2-propanol, onde a mesma atua tanto como produto final como produto intermediário, o que diminui a eficiência do sistema.

Dessa maneira, os autores citados acima buscaram entender a influência que os eletrodos bimetálicos platina-ródio exercem na seletividade da eletro-oxidação do 2-propanol, já que em estudos anteriores os mesmos observaram que os eletrodos binários favorecem a produção de CO₂ sobre a produção de produtos parcialmente oxidados, de acordo com que já foi observado para o processo de oxidação do etanol. O ródio puro não é ativo para a oxidação

de 2-propanol. Embora o ródio possa dissociar a ligação C-C, a presença da platina acelera o andamento da reação. O efeito do ródio nessa dissociação pode estar relacionado com a interação do ródio com álcoois alifáticos. Então, os autores buscaram elucidar as mudanças na distribuição do produto e os caminhos da reação da eletro-oxidação do 2-propanol como uma função da adição do ródio na platina.

Foi observado que a adição de ródio à platina causa um aumento na eficiência da produção de CO₂, indicando que estes eletrodos são mais eficientes para a dissociação da ligação C-C do que a platina pura. A oxidação do álcool 2-propanol produz principalmente acetona, onde a dissociação da ligação C-C é necessária e de acordo com estudos anteriores, a acetona é o principal produto de oxidação do 2-propanol, independente da natureza da superfície do eletrodo. A partir da densidade de corrente para cada um dos produtos, chegou-se à conclusão que o ródio não aumenta a quantidade total de CO₂ em relação ao eletrodo feito de platina pura. Foi observado também que a adição de mais de 16% de ródio à platina, causa a inibição da reação de oxidação do 2-propanol. Então, parece que neste caso há um ponto ótimo de ródio que deve ser adicionado, que aumente a atividade catalítica frente à oxidação do 2-propanol.

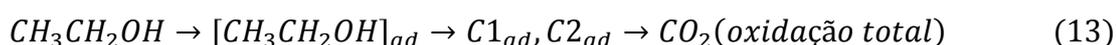
É conhecido que o maior desafio para a eletro-oxidação de etanol é o desenvolvimento de catalisadores eficientes que facilitem o rompimento das ligações C-C existentes no álcool e consigam oxidar o etanol em potenciais baixos. Para que esses catalisadores sejam sintetizados com sucesso, é necessário combinar a Pt com outros metais (ex.: Ru e Rh), já que é conhecido que catalisadores de Pt pura apenas oxidam parcialmente o etanol, o que resulta em uma redução na eficiência da célula, visto que a oxidação parcial deste álcool não libera 12 elétrons. Ao que tudo indica, a adição do Ru pode aumentar a atividade de oxidação do etanol, porém, também pode diminuir a seletividade frente à formação de CO₂. Assim, o Rh parece ser a opção mais viável para oxidar o etanol eficientemente, já que o mesmo aumenta o rendimento da reação de produção de CO₂ e facilita a clivagem da ligação C-C do álcool, resultando em uma maior eficiência da célula a combustível de etanol direto.

3.6 Mecanismo de oxidação do etanol

O mecanismo de oxidação do etanol ocorre de maneira diferente dependendo do tipo de célula a combustível (ácida ou alcalina). Em baixo pH (célula ácida), a água é consumida

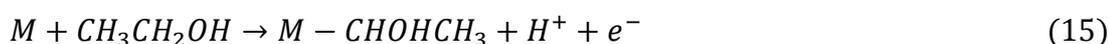
no ânodo juntamente com o álcool, enquanto que os prótons são transportados do ânodo através da membrana eletrolítica até o eletrólito e, em seguida, é consumido no cátodo para formar água. Em alto pH (célula alcalina) acontece exatamente o contrário, a água é consumida no cátodo em um processo de redução de oxigênio formando íons hidroxila. Esses íons são transportados pela célula através da membrana eletrolítica até o ânodo, onde serão consumidos juntamente com o álcool para formar principalmente acetaldeído, ácido acético e um pouco de CO₂ (BROUZGOU *et al.*, 2013).

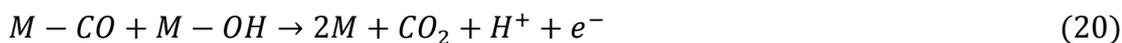
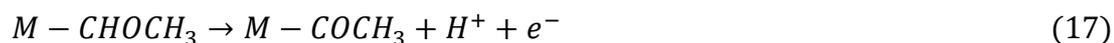
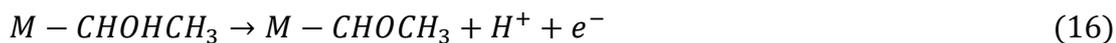
Muitos estudos sobre a eletro-oxidação do etanol têm sido realizados a fim de elucidar totalmente o mecanismo de reação e identificar as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Segundo ANTOLINI, (2007) o mecanismo global de oxidação de etanol em meio ácido pode ser resumido a partir da seguinte sequência de reações paralelas:



A análise das equações (13) e (14) mostra que a formação de CO₂ acontece a partir da formação de dois intermediários ($C1_{ad}$ e $C2_{ad}$) que representam fragmentos com um e dois carbonos respectivamente. Todavia, alguns aspectos desse mecanismo permanecem desconhecidos. Existe uma controvérsia se o ácido acético é formado em um único passo ou se é formado através da formação de aldeído. Se não ocorrer o rompimento da ligação C–C, uma grande quantidade de compostos contendo 2 carbonos serão formados, embora alguns pesquisadores digam que esses compostos contêm apenas um carbono e são do tipo C1 (ANTOLINI, 2007). Essas reações paralelas causam uma considerável redução na capacidade do combustível de gerar energia elétrica, reduzindo assim a eficiência total do sistema.

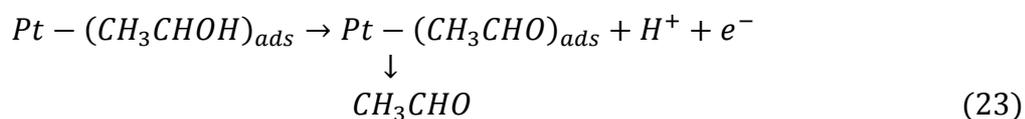
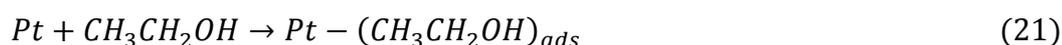
GUPTA E DATTA, (2006) elaboraram outro mecanismo aceito para a eletro-oxidação de etanol sobre os catalisadores de Pt. A reação acontece em uma sequência de etapas (M é um sítio ativo):



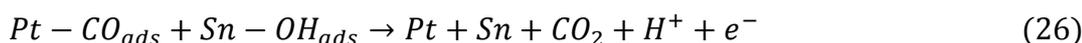
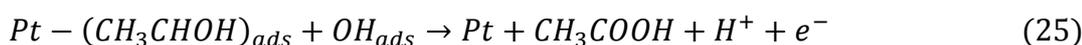


Um catalisador eficiente frente a eletro-oxidação de etanol deve facilitar os processos de desidrogenação (equações (15), (16) e (17)), o rompimento da ligação C–C (equação (18)) e a oxidação do CO_{ads} (equação (20)) para que uma completa conversão de etanol a CO_2 aconteça. Adicionalmente, a ativação da água (equação (19)) em baixos potenciais é muito importante para a subsequente oxidação do CO_{ads} . CAMARA e IWASITA, (2005) relataram que os caminhos da oxidação de etanol são sensíveis à natureza do catalisador, ao efeito bifuncional (um metal fornece átomos de oxigênio para um sítio adjacente em um potencial mais baixo do que a Pt pura) e ao efeito ligante (modificação da superfície da Pt através da adição de um segundo metal, modificando também a adsorção das espécies oxigenadas) são responsáveis pelo aumento da atividade catalítica.

Muitos eletrocatalisadores baseados em Pt usados no ânodo das células a combustível (principalmente Pt–Ru e Pt–Sn) têm sido bastante estudados. Dentre os diversos catalisadores tipo liga, binários e ternários, o eletrocatalisador Pt–Sn é até o momento o que apresenta a melhor atividade frente a reação de oxidação de etanol. O mecanismo da eletro-oxidação de etanol sobre o catalisador Pt–Sn em meio ácido foi descrito por BROUZGOU *et al.*, (2013), onde a etapa determinante da reação sobre o catalisador Pt–Sn/C foi descrita em diferentes regiões de potencial. A adsorção dissociativa do etanol na superfície da Pt é o principal passo na região de baixo potencial:



Para a região de potencial alto, a etapa determinante da taxa é a ativação da oxidação da H_2O para OH^- . O mecanismo para a região de potenciais maiores é descrito através das equações a seguir:



3.7 Nanofios de Pt

A perda da área eletroquimicamente ativa da platina (que ocorre nas nanopartículas) ao longo do tempo por causa da corrosão do suporte de carbono e agregação/dissolução da platina é considerada como um dos maiores contribuintes para a diminuição do desempenho das células a combustível. Pensando nisso, os estudos têm se concentrado no desenvolvimento de nanoestruturas unidimensionais de platina, tais como nanofios e nanotubos, visto que estes têm se mostrado muito interessantes para superar as desvantagens apresentadas pelas nanopartículas de platina usadas nas células a combustível, principalmente devido a sua estrutura 1D. Os nanofios de platina são muito importantes, já que os mesmos possuem a capacidade de aumentar a atividade da reação de redução do oxigênio que ocorre no cátodo das células a combustível (SUN *et al.*, 2011).

Os catalisadores de Pt tipo nanofios tem mostrado em estudos recentes que são capazes de prover melhorias na estabilidade e/ou durabilidade destes catalisadores frente à reação de redução de oxigênio em comparação com os catalisadores convencionais de Pt (tipo nanopartículas). O aumento na atividade pode ser atribuído tanto ao grande número de átomos de alta coordenação na superfície da Pt quanto ao aumento nas propriedades de transporte de massa. Já a melhoria na estabilidade é resultado do aumento na resistência à dissolução da Pt, que por sua vez é atribuído à baixa energia superficial das nanoestruturas 1D (nanofios) em comparação com as estruturas 0D (nanopartículas) (LI *et al.*, 2014).

Os nanofios de Pt possuem uma alta razão área superficial/volume, longos segmentos de planos cristalinos e baixo número de sítios defeituosos na sua superfície, características essas que são atributos desejáveis para que o catalisador apresente uma boa eficiência durante a operação de uma célula a combustível. Além disso, a geometria 1D permite a exposição preferencial da face de baixa energia do cristal, que por sua vez são mais ativos frente à reação de redução de oxigênio. Por outro lado, os nanofios de platina são uma importante classe de materiais metálicos para o estudo dos fenômenos de transporte em estruturas de pequenas dimensões e o crescimento de tais estruturas de uma forma dirigida permite sua aplicação como blocos de construção para dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e nanoeletromecânicos (WEN *et al.*, 2012). A síntese de nanoestruturas metálicas 1D (nanofios e nanotubos) levaram a uma alternativa interessante, já que essas estruturas possuem a capacidade de combinar alta área superficial com alta resistência a perda de área superficial eletroquimicamente ativa e elevada resistência ao envenenamento por CO (GARBARINO *et al.*, 2009).

SUN *et al.*, (2011) sintetizaram nanofios de Pt suportados em carbono em formato de estrela através do método da redução química da Pt por ácido fórmico para serem usados no cátodo das células a combustível e perceberam que a durabilidade do catalisador pode ser aumentada através da eliminação do suporte de carbono. Como resultado da sua morfologia 1D única, os nanofios de Pt em formato de estrela oferecem inúmeras vantagens, dentre as quais podem ser citadas: a rede de nanofios em formato de estrela interconectada através de “braços” com comprimento de 10 nanômetros torna a Pt menos vulnerável a dissolução, maturação de Oswald (*Oswald ripening*) e aglomeração durante a operação da célula em comparação com as nanopartículas de Pt. Essa estrutura de rede reduz o número de sítios dos eletrocatalisadores incorporados aos microporos do suporte de carbono e a transferência de massa dentro da estrutura do eletrodo pode ser efetivamente facilitada pela anisotropia da rede de nanofios.

LI *et al.*, 2014 sintetizaram nanofios de Pt suportados em carbono através da técnica simples e barata da redução química da Pt por ácido fórmico, para serem utilizados no cátodo das células a combustível de membrana trocadoras de prótons. A atividade e durabilidade desses nanofios foram avaliadas através dos efeitos causados pela variação de parâmetros incluindo quantidade de agente redutor e tempo de reação durante a síntese desses materiais. Eles perceberam que a quantidade de agente redutor e o tempo de reação afetam diretamente a estrutura e a eletroatividade desses catalisadores tipo nanofio, onde foi claramente observado

que o ácido fórmico é capaz de produzir estruturas 1D com secção transversal de 4 nm e comprimento de 20–40 nm uniformemente distribuídas sobre o suporte de carbono. Quanto ao tempo de reação, foram testados 48, 72 e 96 h e foi observado que com 48 h os nanofios começam a tomar forma, com 72 h os nanofios atingem o máximo do seu diâmetro e com 96 h os nanofios começam a se aglomerar sobre o suporte de carbono, mostrando claramente que o tempo ideal de reação para a formação e crescimento dos nanofios é 72 h. Esse estudo comprova que o método de preparo, assim como, as condições experimentais devem ser bem controlados pelo experimentalista para que os nanofios sejam formados com sucesso.

Assim, os nanofios de platina podem ser usados como um novo e promissor eletrocatalisador, que pode contribuir para a melhoria do desempenho das células a combustível de etanol direto, principalmente devido a várias características benéficas decorrentes da sua anisotropia sobre a oxidação eletroquímica dos álcoois: vias fáceis para a transferência de elétrons através da redução do número de interfaces entre os catalisadores e exposição eficaz da superfície para funcionar como sítios catalíticos ativos na interface do eletrodo e do eletrólito (CHOI *et al.*, 2008).

3.8 Técnicas de caracterização

3.8.1 Voltametria cíclica

As bases para as técnicas de voltametria foram creditadas a Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), um químico nascido na antiga Tchecoslováquia (atual República Tcheca) que desenvolveu as bases voltaméricas por meio do estudo de sistemas que envolviam eletrodos de mercúrio em processos contendo íons metálicos em soluções. Esses procedimentos foram classificados em conjunto com a polarografia, gerando muita repercussão na época, o que acabou conferindo a Jaroslav o Prêmio Nobel de Química em 1959. Desde as primeiras configurações experimentais dos sistemas eletroquímicos até os dias atuais, esses sistemas vêm recebendo substanciais contribuições dos avanços da química e da eletrônica, permitindo, por exemplo, o desenvolvimento de eletrodos híbridos mais versáteis, estáveis, confiáveis e de fácil manipulação (PACHECO *et al.*; 2013). As principais vantagens de se utilizar essa técnica são: alta sensibilidade e baixo custo (instrumental e operacional).

Resumidamente, a voltametria é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (região interfacial). As informações sobre o analíto são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Na voltametria, as condições experimentais devem ser necessariamente ajustadas de tal maneira que o transporte de massa por migração e por convecção seja minimizado, e o processo de difusão seja maximizado (PACHECO *et al.*, 2013).

O método consiste em, a partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com uma velocidade de varredura (v), constante até um potencial catódico final (E_f), e, então, retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. Esta programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho está representada na Figura 7. A medida experimental consiste de gráficos de variação da corrente em função do potencial. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam desde 10 mV s^{-1} até 10 kV s^{-1} , sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV s^{-1} .

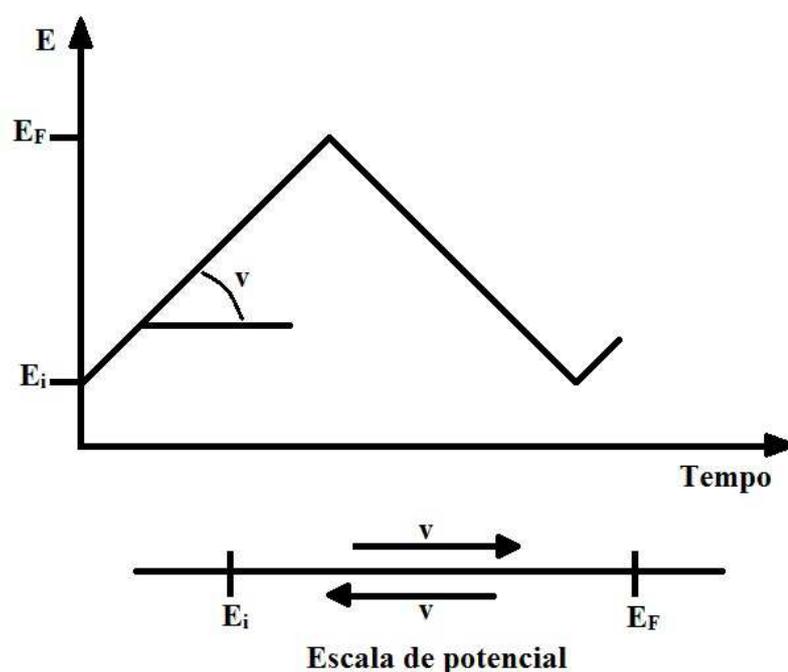


Figura 7 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica. Adaptado de TICIANELLI e GONZALEZ, 1998.

A voltametria cíclica por sua vez, é uma técnica clássica amplamente difundida, que é usada principalmente para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos que estão ocorrendo na célula eletroquímica. Geralmente, a voltametria cíclica é a primeira técnica a ser empregada para a caracterização eletroquímica de um sistema, já que através dela podem ser determinados os potenciais de oxidação e de redução das espécies eletroativas. Essa técnica é muito eficiente, principalmente, pela sua característica de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos de adsorção. Durante a realização de um experimento voltamétrico, a aplicação do potencial inicia-se na região onde não está ocorrendo nenhuma reação. Com a variação do potencial para regiões mais negativas (varredura catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial atingir um valor no qual nenhuma reação ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial (PACHECO *et al.*, 2013). No caso de uma reação reversível, todos os produtos que tiverem sido gerados na varredura direta (anódica) serão oxidados gerando um pico simétrico ao pico de redução. O formato do voltamograma depende do tipo de mecanismo de oxirredução que o composto sofre sobre o eletrodo, fato este que torna a voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos.

3.8.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é o estudo da variação da resposta da corrente em função do tempo sob o controle potencioestático (potencial fixo) (BRETT e BRETT, 1993). Para o caso de um arranjo regular de eletrodos, a tendência central desta técnica é bem fundamentada, entretanto, para arranjos de microeletrodos a resposta cronoamperométrica é bastante complexa e depende diretamente do tempo de duração e das condições do experimento (ZOSKI, 2007).

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas tradicionais e consiste no registro da corrente gerada (i), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (E_o de oxidação ou E_r , de redução) em função do tempo. Nesta técnica fixa-se um valor de potencial e ao final do experimento observa-se o comportamento da corrente em função do tempo.

3.8.3 Curva de polarização

A curva de polarização é um método voltamétrico onde a corrente no eletrodo de trabalho é medida enquanto que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência varia linearmente com o tempo. A oxidação (curva de polarização anódica) ou redução (curva de polarização catódica) é registrada sob a forma de um pico no sinal de corrente onde a espécie em estudo é oxidada ou reduzida. Esse método é uma boa maneira de realizar uma avaliação do desempenho dos eletrocatalisadores perante o processo de oxidação ou redução dos álcoois (neste caso o etanol).

A determinação experimental da curva de polarização de uma determinada espécie em um eletrólito pode ser feita através de dois métodos: galvanostático e potenciostático. O método galvanostático é o mais antigo e simples e é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula o sistema, a qual varia por meio de uma resistência. Já o método potenciostático é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente. Esses dois métodos são realizados através de um potenciostato/galvanostato variando no sentido anódico ou catódico.

3.8.4 Difratometria de raios X

A difração é um fenômeno que acontece quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados (comparáveis em magnitude ao comprimento de onda) que possuem a capacidade de espalhar a onda incidente. Além disso, a difração é uma consequência de uma relação estabelecida entre uma fase específica e duas ou mais ondas que foram espalhadas pelos obstáculos (CALLISTER JR, 2012).

A difração de raios X é uma ferramenta de investigação do ordenamento do material (cristalinidade). Essa técnica teve início com a descoberta de Max Von Laue em 1912, onde ele percebeu que o cristal difratava os raios-X de tal maneira que a difração revelava a estrutura desse material. A princípio, a difração de raios-X foi utilizada somente com o intuito de revelar a estrutura do cristal, posteriormente mais usos para essa técnica foram

desenvolvidos e atualmente esse método é aplicado também em diversos problemas da química analítica, medições de tensão, estudos do equilíbrio de fases e medição do tamanho de partícula, determinação da orientação de um cristal único ou um conjunto de orientações de um cristal policristalino.

A difração de raios X ocorre quando os raios X (radiação eletromagnética com alta energia e baixo comprimento de onda), ao atingirem a superfície de dois planos espaçados paralelamente com os mesmos índices de Miller h, k e l e separados por uma distância interplanar $d_{h,k,l}$, são espalhados elasticamente sem a perda de energia pelos átomos. O fóton de raios X, após a colisão com o elétron, muda a sua trajetória, porém, mantém a fase e energia do fóton incidente. As condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente, condição essa que é expressa pela lei de Bragg (equação 27).

$$n\lambda = d_{h,k,l} \sin \theta + d_{h,k,l} \sin \theta = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad (27)$$

Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n corresponde um número inteiro (ordem da difração), $d_{h,k,l}$ corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos (hkl) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). Na Figura 8 está representado um esquema de como ocorre a difração de raios X (A) e um diagrama esquemático ilustrando o funcionamento de um difratômetro de raios X (B).

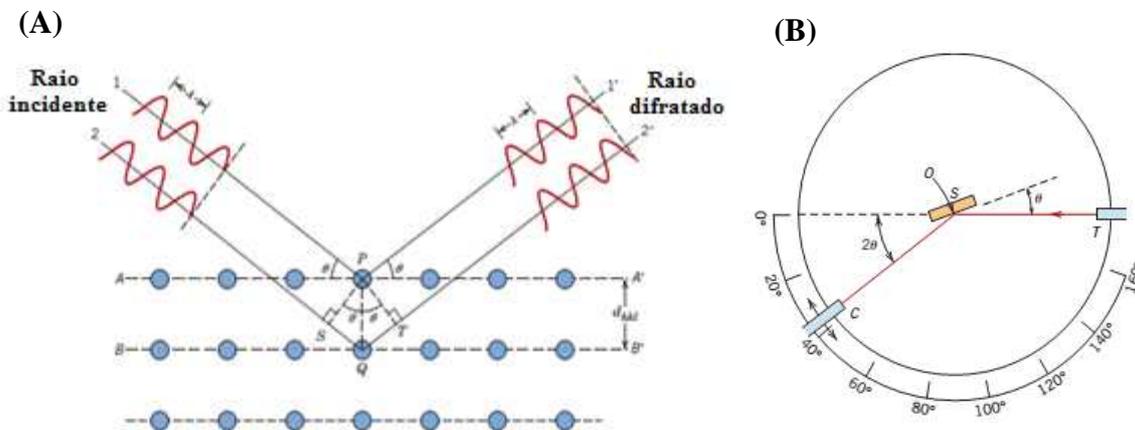


Figura 8 – (A) Difração de raios X entre os planos A-A' e B-B'. (B) Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = espécie, C = detector e O = eixo no qual a espécie e detector giram. Fonte: CALLISTER JR, 2012.

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, podendo ser utilizada nos mais diversos campos do conhecimento, sendo aplicada principalmente na engenharia e ciência dos materiais. Neste trabalho, os catalisadores produzidos foram caracterizados tanto por difratometria de raios X quanto por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de determinar a estrutura cristalina dos nanocatalisadores, bem como as fases presentes na composição destes eletrocatalisadores e obter o tamanho médio do cristalito das nanopartículas sobre o suporte.

3.8.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece uma grande imagem ampliada da superfície do material muito similar ao que se veria se a imagem fosse vista com os próprios olhos. Este fato cria uma tendência de simplificar consideravelmente a interpretação da imagem, mas a confiança nas reações intuitivas pode ocasionar erro nos resultados. A resolução do MEV pode alcançar alguns nanômetros e o microscópio pode facilmente operar em ampliações que vão de 10x até 300.000x. A microscopia eletrônica de varredura fornece não somente informações topográficas das amostras, mas fornece também informações acerca da composição das regiões próximas a superfície do material (BRUNDLE *et al.*, 1992).

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem é resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é usado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos equipamentos utiliza um feixe de tungstênio (W) aquecido, que opera numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV (DEDAVID *et al.*, 2007).

Capítulo IV

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento dos nanofios contendo Pt e Pt-Rh suportados em pó de carbono e em óxido de estanho dopado com antimônio, juntamente com a caracterização eletroquímica dos catalisadores e o estudo da oxidação eletroquímica do etanol sobre os catalisadores, foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT). Já a caracterização física (DRX e MEV) foram realizados no Laboratório de difratometria de raios X situado no departamento de física da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

4.1 Reagentes

Na Tabela 1 estão descritos todos os reagentes que foram utilizados tanto durante a síntese dos eletrocatalisadores, bem como na preparação das soluções usadas para os testes eletroquímicos. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água ultrapura,

purificada pelo sistema Milli-Q e as medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1: Reagentes utilizados

Reagente	Procedência	Pureza
Cloreto de ródio hidratado	Sigma-Aldrich [®]	99%
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich [®]	95–97%
Ácido hexacloroplatínico	Sigma-Aldrich [®]	37,50% de Pt
Ácido fórmico	Vetec	98–100%
Pó de Carbono	Alfa Aesar	100%
Iso-propanol	Sigma-Aldrich [®]	99,8%
Nafion [®]	Sigma-Aldrich [®]	5%
Óxido de estanho dopado com Sb	Sigma-Aldrich [®]	99,5% de metal base
Etanol	Sigma-Aldrich [®]	99,8%
Nitrogênio	White Martins	99,9%

4.2 Preparo dos catalisadores

Os nanofios de Pt e de Pt–Rh foram sintetizados pela rota livre de surfactante, usando ácido fórmico como agente redutor (SUN *et al.*, 2011). Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa e a temperatura ambiente. Os eletrocatalisadores de Pt e Pt–Rh foram obtidos com 40% de catalisador em massa de metal em relação ao suporte.

Para a preparação dos catalisadores, primeiramente foram pesadas quantidades adequadas de ácido hexacloroplatínico em um Becker de 10 mL, adicionou-se aproximadamente 2 mL de água ultrapura e posteriormente a solução foi levada para o banho no ultrassom até que o ácido hexacloroplatínico fosse totalmente dissolvido. Após essa etapa,

a solução (agora com o ácido hexacloroplatínico totalmente dissolvido) foi transferida para um Becker de 100 mL e em seguida foi adicionado água ultrapura até que o volume total da solução fosse aproximadamente igual a 70 mL. A solução resultante foi levada para agitação onde foram adicionados 0,06 g de carbono ou óxido de estanho dopado com antimônio (para o crescimento dos metais) ou uma mistura dos dois nas proporções 25:75, 50:50 e 75:25, e a solução resultante ficou sob agitação por 15 minutos. Em seguida, foi adicionada uma quantidade adequada de ácido fórmico (98–100% de pureza) e a solução foi deixada novamente em agitação por mais 15 minutos. Posteriormente, a solução foi estocada a temperatura ambiente por 72 horas. O produto foi então separado por centrifugação, filtrado a vácuo e levado para secagem na estufa a 60 °C por 30 minutos, e depois de seco foi estocado. O fluxograma ilustrando o procedimento de preparação dos nanofios de Pt e Pt–Rh é apresentado na Figura 9.

Os nanofios de Pt e/ou Pt–Rh suportados em carbono, óxido de estanho dopado com antimônio e nas misturas de carbono e óxido de estanho dopado com antimônio foram preparados usando diferentes proporções atômicas. As proporções de Pt:Rh sobre os diferentes tipos de suportes foram: $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}$, $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}$.

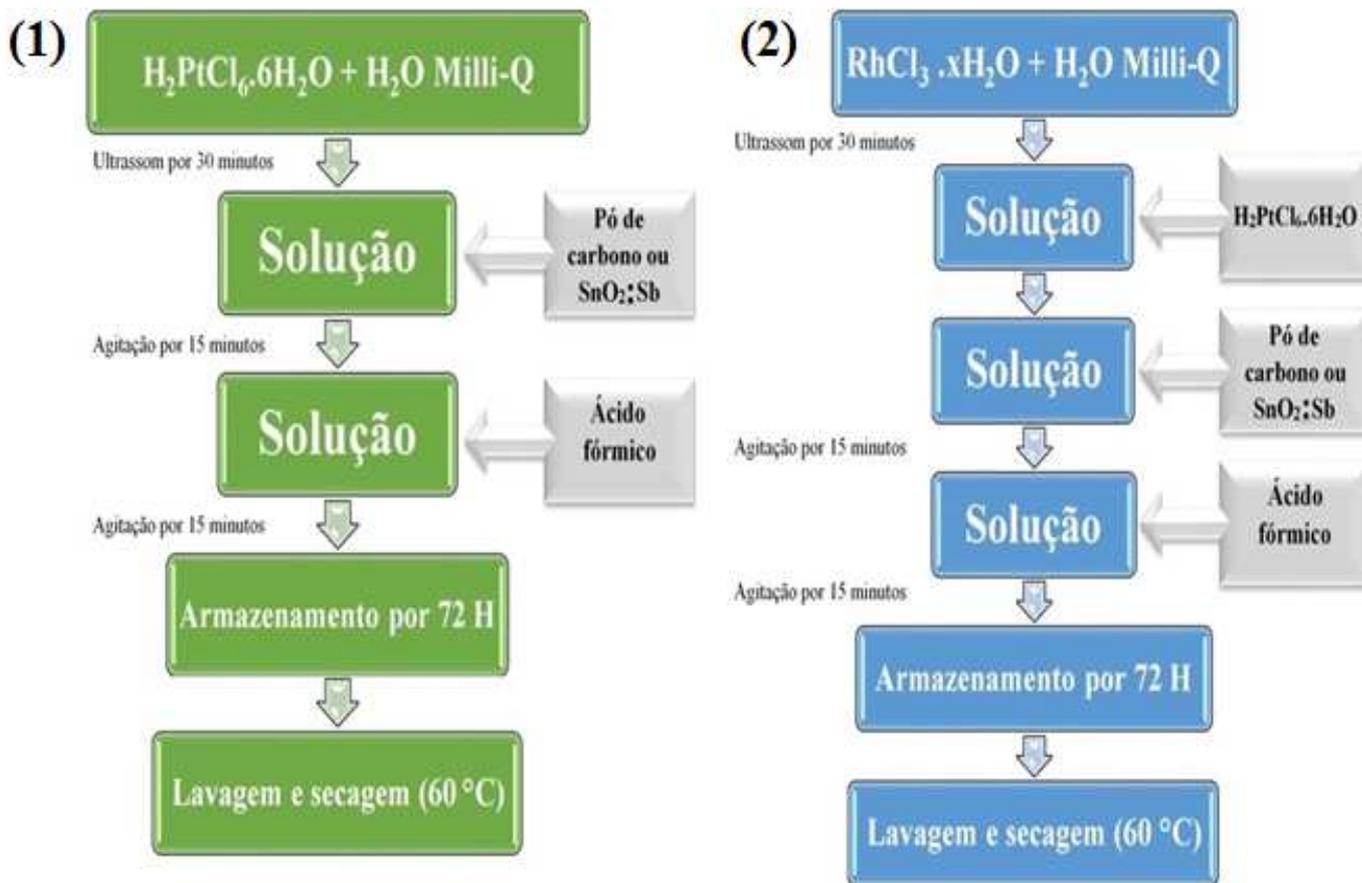


Figura 9 - Fluxograma do método de preparação dos catalisadores tipo nanofios pelo método da redução por ácido fórmico. (1) nanofios de Pt e (2) nanofios de Pt-Rh.

4.3 Fixação dos Compósitos no eletrodo de carbono vítreo

O procedimento utilizado para a fixação dos catalisadores no eletrodo é similar ao descrito por SCHMIDT *et al.*, (1998). Assim, 0,0029 g dos catalisadores sintetizados foram adicionadas a 1000 μL de álcool iso-propílico (Aldrich[®], 99,8 % de pureza) e 30 μL de Náíon[®]. Esse sistema foi posteriormente submetido ao ultrassom de ponteira (modelo Desruptor DE500 Eco Sonics) por 20 minutos, para uma completa dissolução e homogeneização do sistema. Após essa etapa, 5 μL da solução resultante foram transferidos para o eletrodo de carbono vítreo com o auxílio de uma micro seringa, onde o eletrodo com a solução foi deixado para secagem a temperatura ambiente por 10 minutos. Ao final desse processo, o eletrodo de trabalho estava pronto para ser inserido na célula e começar as medidas eletroquímicas.

4.4 Eletrodos

Um eletrodo de carbono vítreo com 3 mm de diâmetro e área de 0,071 cm² foi utilizado como eletrodo de trabalho e como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) imerso em um capilar de Luggin. Na Figura 10, estão representados todos os eletrodos utilizados para a realização do trabalho.



Figura 10 - Eletrodos utilizados: (1) Eletrodo de referência (H₂), (2) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e (3) Contra eletrodo (fio de Pt).

Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente 6,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo necessário até gerar o hidrogênio. Todos os potenciais apresentados aqui se encontram referidos ao eletrodo de referência imerso na mesma solução.

4.5 Célula eletroquímica e preparo dos materiais

Para os estudos eletroquímicos foi usada uma célula eletroquímica com um compartimento, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampa de Teflon, o qual possui três orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases (Figura 11).

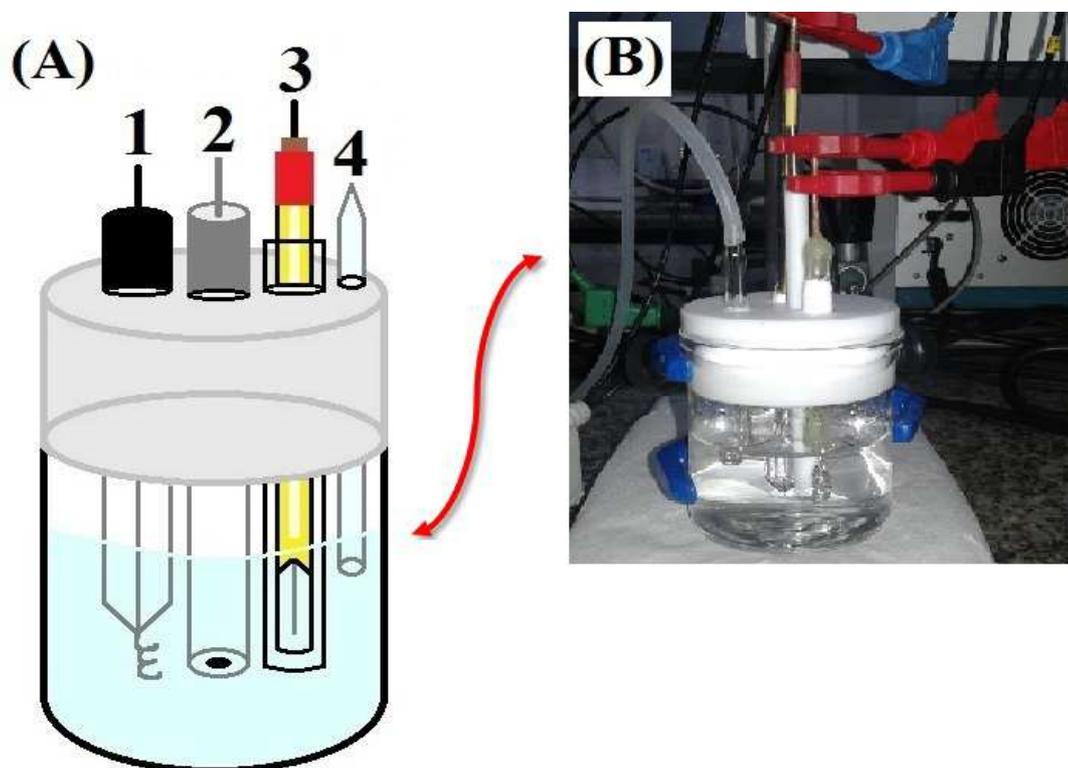


Figura 11 – (A) Representação esquemática da célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo constituída por: (1) Contra eletrodo, (2) Eletrodo de trabalho, (3) Eletrodo de referência (H_2), (4) Entrada e saída de gases. (B) Imagem real da célula em funcionamento.

Durante a realização dos experimentos, a célula eletroquímica estava conectada a um potenciostato/galvanostato (modelo Autolab PGSTAT 302N) que por sua vez estava conectada a um computador. Os resultados foram obtidos através dos softwares NOVA 1.10 e GPES que realizavam os procedimentos e armazenavam os dados obtidos. Dados esses que foram tratados com o auxílio do software Origin[®] versões 6.0 e 8.0.

Todos os experimentos foram realizados através da utilização de uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente na presença de etanol para os estudos de oxidação eletroquímica. O eletrólito foi saturado com N_2 durante 10 min antes do início da análise para a remoção do oxigênio dissolvido, e novamente após a inserção do álcool para que o mesmo consiga chegar a superfície do eletrodo.

4.6 Caracterização e estudo da atividade eletrocatalítica dos compósitos

Os catalisadores produzidos foram caracterizados através da difratometria de raios X e da microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de determinar a estrutura cristalina dos mesmos, bem como as fases presentes na composição destes eletrocatalisadores e obter o tamanho médio dos nanofios, o grau de dispersão dos nanocatalisadores sobre o suporte de carbono, óxido de estanho dopado com antimônio e as mistura contendo diferentes proporções de carbono e óxido de estanho dopado com antimônio (25:75, 50:50 e 75:25).

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro de raios X Rigaku Ultima universal + RINT 2000/PC, operando com radiação Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm), padrões gerados a 50 kV e 100 mA, com velocidade de varredura 2° min⁻¹ e intervalo de varredura entre 10° e 90°. Para esta análise uma quantidade pequena do nanocatalisador foi peneirada e compactada numa lâmina de vidro, esta lâmina foi posteriormente colocada na câmara do difratômetro de raios X para realização das análises.

Neste trabalho, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório. Os eletrodos foram submetidos a 500 ciclos de varredura em uma solução de eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a uma velocidade de varredura de 500 mV s⁻¹ em uma janela de potencial de 0,05 a 0,8 V com a finalidade de ativar os sítios do catalisador. As velocidades de varredura foram 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹ e 500 mV s⁻¹ para os catalisadores de Pt e Pt-Rh. Após este processo, foi adicionado o etanol (0,5 mol L⁻¹) para fazer a análise da oxidação eletroquímica, e as medidas foram realizadas de 0,05 V até 0,8 V e 0,05 V até 1,30 V. Nestas medidas, os voltamogramas cíclicos foram realizados com velocidades de varredura de 5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹ e 20 mV s⁻¹, em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ aeradas com nitrogênio na presença de etanol 0,5 mol L⁻¹, para que o álcool se misture na solução e consiga chegar na superfície do eletrodo.

Já os testes cronoamperométricos realizados neste trabalho, foram feitos polarizando o eletrodo a 0,5 V e 0,6 V e os valores de corrente foram obtidos ao final de 600 s e as curvas de polarização em estado estacionário obtidas neste trabalho foram realizadas em um 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. A influência do suporte foi testada a partir da análise da estabilidade dos eletrocatalisadores através da realização de eletrólises exaustivas a 0,6 V por um período de 22h.

Todos os resultados de corrente apresentados neste trabalho estão expressos em Amperes (A) e foram normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas $j / A (g Pt)^{-1}$. Para a análise dos potenciais de início de oxidação, todos os dados foram obtidos fixando um valor de j igual a $5 A (g Pt)^{-1}$, para se obter um valor de início de oxidação coerente para todos os catalisadores.

Capítulo V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados todos os resultados alcançados durante o desenvolvimento da pesquisa. Iniciando pela caracterização eletroquímica (voltametria cíclica, testes cronoamperométricos e curvas de polarização) dos catalisadores sintetizados através do método da redução por ácido fórmico, testes eletroquímicos realizados para estudar a reação

de oxidação de etanol, passando pelos testes de estabilidade e chegando, por fim, na caracterização física dos catalisadores.

5.1 Catalisador Pt/C

A Figura 12 apresenta o voltamograma cíclico do catalisador Pt/C sobre o eletrólito suporte de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . O perfil obtido se assemelha ao perfil da Pt policristalina descrito por DOS SANTOS e FILHO (2001). Segundo os autores, as reações que ocorrem sobre a superfície da Pt são processos electrocatalíticos e envolvem espécies adsorvidas, sendo assim, é necessário conhecer os aspectos estruturais do eletrodo em nível atômico, visto que, a adsorção e outros fenômenos eletroquímicos dependem da distribuição de átomos na superfície. Este perfil voltamétrico dá uma ideia das propriedades da Pt como superfície eletródica.

O catalisador de Pt suportada em carbono é o material eletródico mais utilizado em todo o mundo e, isso se deve principalmente pela sua atividade intrínseca. Entretanto, este catalisador apresenta alguns inconvenientes, tais como: alto custo dos materiais, capacidade limitada de oxidação de álcoois (principalmente metanol e etanol) e alta vulnerabilidade ao envenenamento por CO e por outras espécies carbonáceas intermediárias. Assim, o maior desafio de se trabalhar com este material é o desenvolvimento de um catalisador que apresente uma alta taxa de oxidação, baixo custo e alta resistência ao envenenamento pelas espécies intermediárias (RUIZ-CAMACHO *et al.*, 2014).

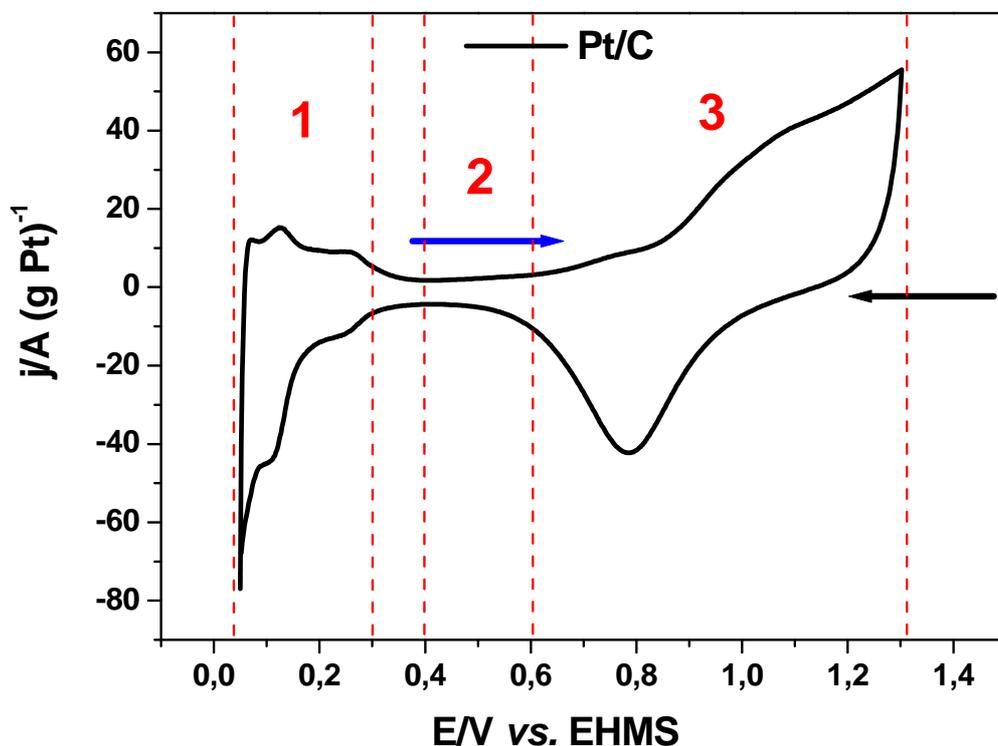


Figura 12 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Para um bom entendimento do perfil apresentado na Figura 12, pode-se dividir o voltamograma em três regiões distintas. Na região 1 do voltamograma (entre os potenciais de 0,05 e 0,30 V vs. EHMS) ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) que é formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica). Nesta região de potenciais o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio (DOS SANTOS e FILHO, 2001). Os picos reversíveis nessa região correspondem à adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina, assim, a área ativa do eletrodo pode ser estimada a partir das cargas destes picos.

Na região 2 (entre 0,4 e 0,6 V vs. EHMS) o eletrodo se comporta como idealmente polarizável (durante a varredura anódica) apresentando apenas correntes capacitivas

correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não ocorre a transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito, a resposta do voltamograma nesta região durante a varredura anódica é de corrente constante em função do potencial (DOS SANTOS e FILHO, 2001). Na terceira região de interesse deste voltamograma (entre 0,7 e 1,3 V vs. EHMS), o primeiro pico que inicia em torno de 0,8 V vs. EHMS corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH, conforme mostrado na equação (28):

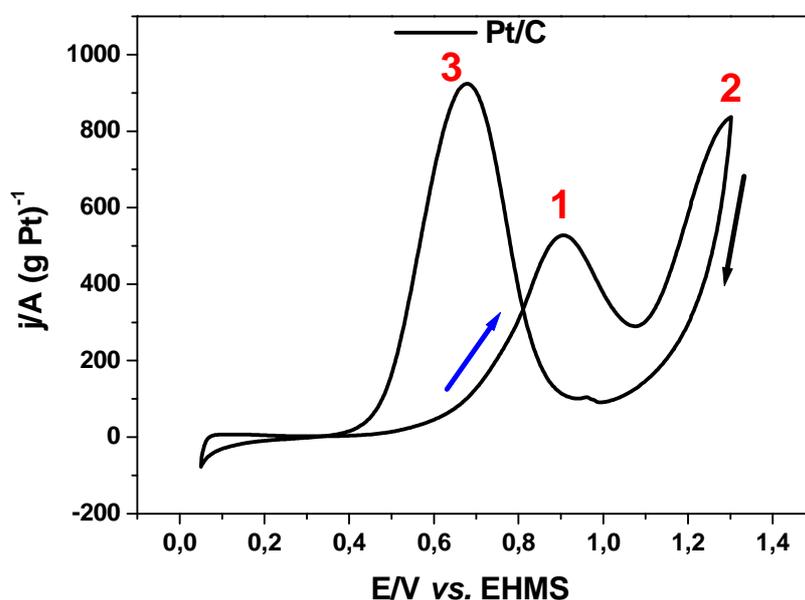
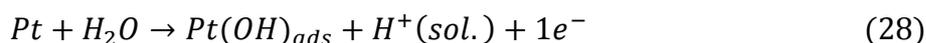


Figura 13 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹ a v = 20 mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

A Figura 13 apresenta o voltamograma cíclico para a oxidação eletroquímica de etanol sobre o catalisador de Pt/C em uma solução contendo ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹. Para a análise do voltamograma foi fixado um valor de j de 5 A (g Pt)⁻¹. Neste voltamograma destacam-se 3 picos característicos da oxidação de etanol em meio ácido. O pico 1 corresponde a adsorção de OH e oxidação de etanol, a formação de OH tem importância na formação de CO₂ pela quebra das ligações C–C. O pico 2 (sentido direto) é atribuído a formação de intermediário (predominantemente CO₂ e ácido acético e a formação concomitante de acetaldeído), já o pico 3 (sentido reverso) é atribuído a oxidação dos

intermediários (KALINKE e ZARBIN, 2014). Pode-se dizer que o potencial de início de oxidação do álcool neste catalisador é de aproximadamente 0,44 V.

O cálculo da área eletroquimicamente ativa (área disponível para a reação eletroquímica) de todos os catalisadores sintetizados durante essa pesquisa foi realizado conforme foi descrito por KALINKE e ZARBIN, (2014), onde essa área é determinada nas amostras através da região de adsorção/dessorção (Figura 14) de hidrogênio na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , considerando que a adsorção da monocamada de hidrogênio sobre a platina é de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. O cálculo é realizado através da seguinte equação:

$$A_{ativa} = \frac{Q_{Pt-H} [\mu\text{C}]}{210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (29)$$

onde Q_{Pt-H} é a carga obtida através da integral do pico da região de adsorção/dessorção de hidrogênio (valor obtido através da função “Integrate” do Origin® 6.0). Um exemplo de como o cálculo é realizado é dado nas figuras a seguir, para o mesmo catalisador apresentado nas Figuras 12 e 13. O catalisador apresentou $0,064 \text{ cm}^2$ de área ativa.

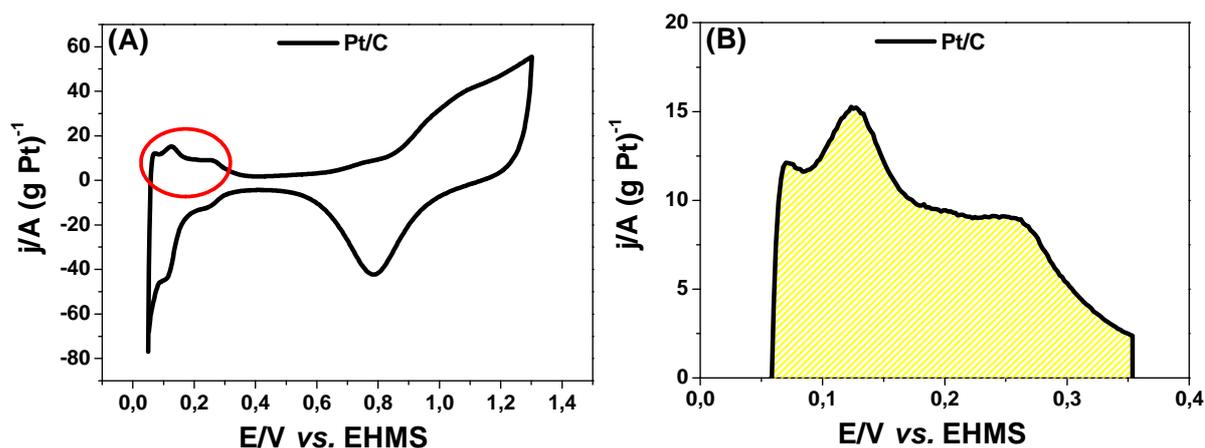


Figura 14 - (A) Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, com a área utilizada para o cálculo sinalizada. (B) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.

Após a realização da caracterização eletroquímica e da voltametria cíclica de oxidação do etanol sobre o catalisador Pt/C, foi realizada uma eletrólise a 0,6 V durante 22 h com o objetivo de verificar a estabilidade do catalisador. Primeiramente, foram realizadas duas voltametrias entre 0,05 e 1,30 V a 20 mV s^{-1} (na ausência e na presença de etanol) para obter o perfil voltamétrico e após esta etapa, foi realizada a eletrólise durante 22 h. Posteriormente foram feitas mais duas voltametrias entre 0,05 e 1,30 V a 20 mV s^{-1} (na ausência e na presença de etanol) para comparar os perfis voltamétricos dos catalisadores (estabilidade do catalisador), assim como as voltametrias de oxidação do álcool antes e após a eletrólise.

A Figura 15 apresenta uma comparação dos voltamogramas do catalisador Pt/C antes e após a eletrólise. O voltamograma obtido antes da realização da eletrólise seguiu a mesma tendência da Figura 12. Na região entre 0,05 e 0,40 V vs. EHMS percebe-se a formação de picos maiores e mais bem definidos na região dos processos de adsorção de hidrogênio atômico através da redução de H^+ (varredura catódica) e da oxidação do hidrogênio (varredura anódica) na leitura antes da eletrólise. A região 0,6 e 1,3 V vs. EHMS é onde se percebe um aumento no potencial a partir 0,6 V o qual está relacionado à formação das espécies oxigenadas sobre a superfície do catalisador tanto antes quanto após a eletrólise.

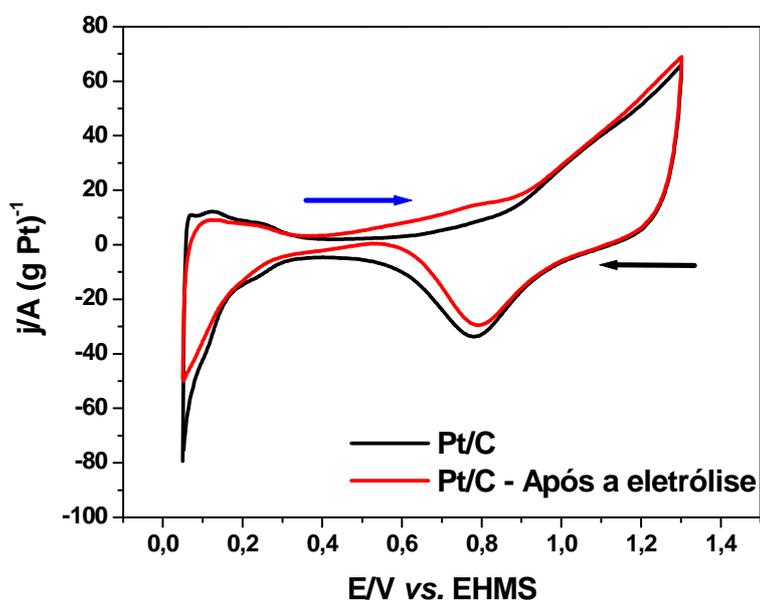


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Observa-se também que há um aumento no pico de redução das espécies oxigenadas (após a eletrólise) seguida de uma diminuição da largura da corrente capacitiva, indicando que na leitura após a eletrólise houve uma maior formação de óxidos na varredura anódica e, conseqüentemente, uma maior redução nessa mesma região na varredura catódica.

É importante ressaltar que o catalisador apresentou uma queda de sua área superficialmente ativa após a eletrólise de 22 h, pois antes da eletrólise o voltamograma apresentou 0,057 cm² de área ativa e após a eletrólise o mesmo catalisador apresentou um voltamograma com 0,043 cm² de área ativa. Essa diminuição de área voltamétrica pode ser resultado da perda do suporte de carbono, fato que indica que este catalisador não é estável.

As Figuras 16 e 17 apresentam os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para o nanocatalisador Pt/C. O catalisador apresentou um valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação, antes da eletrólise, de aproximadamente 528,9 A (g Pt)⁻¹ e após a eletrólise de 636,5 A (g Pt)⁻¹ (Tabela 2), que pode estar relacionado à exposição de mais sítios de Pt na superfície do catalisador após a eletrólise e/ou pela perda de carbono. Na análise dos valores de potencial de início de oxidação (Figura 17), foi fixado o valor de 5 A (g Pt)⁻¹ para se obter um valor coerente do início de oxidação do etanol para antes e depois da eletrólise.

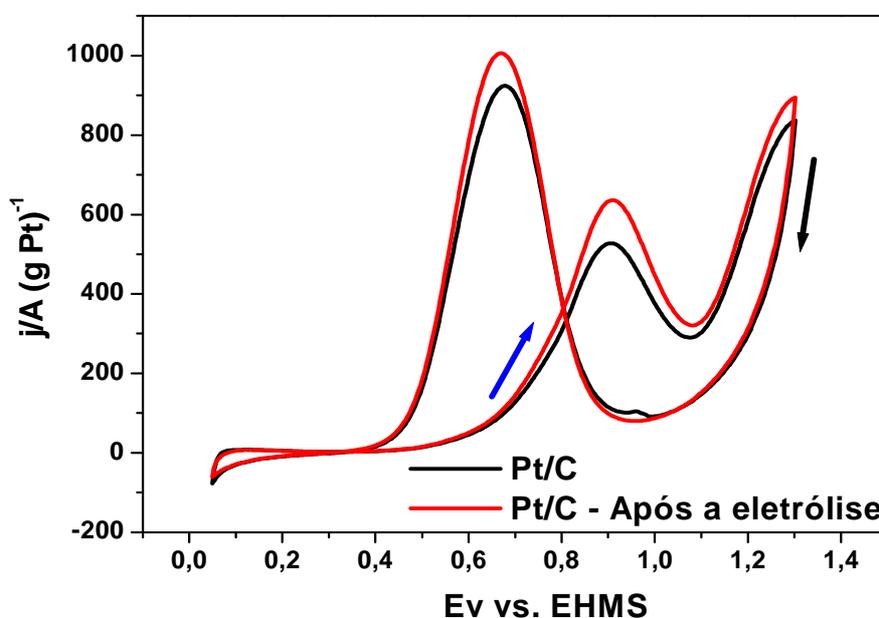


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt suportado em pó de carbono (Alfa Aesar) no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol 0,5 mol L⁻¹ antes e após a eletrólise, v = 20 mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

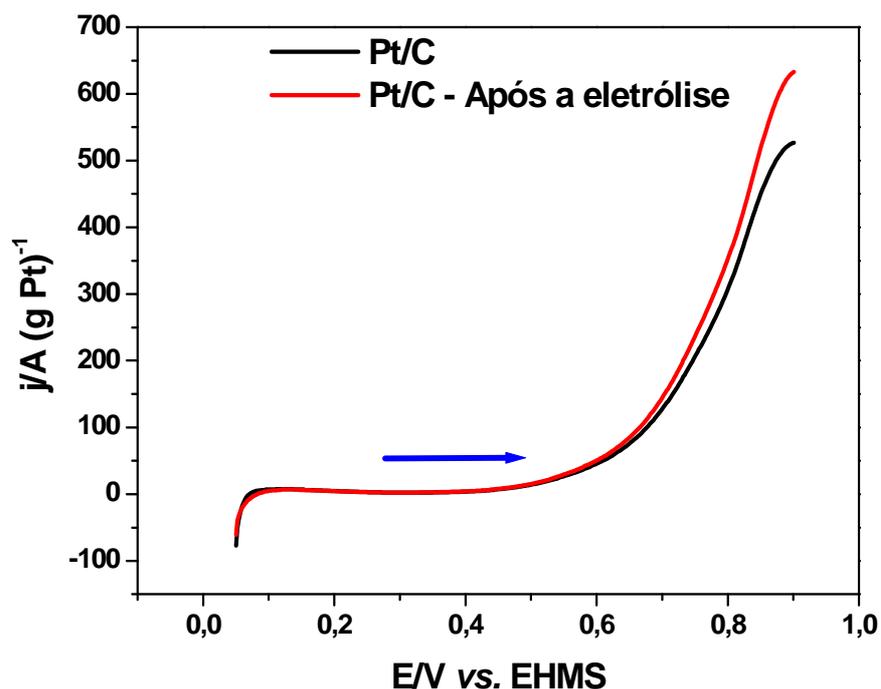


Figura 17 - Ampliação da Figura 16 considerando somente a varredura anódica (→).

Percebe-se que antes e após a eletrólise o catalisador não apresentou mudança no potencial de início de oxidação (0,42 V vs. EHMS). Isto demonstra que o aumento de área eletroativa, pela provável perda de carbono, não leva a um aumento na atividade catalítica da Pt frente à oxidação do álcool. Na Tabela 2 estão representados todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente.

Tabela 2: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt/C

Pt/C	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (A (g Pt) ⁻¹)*
Antes da eletrólise	0,42	528,9
Após a eletrólise	0,42	636,5

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

5.2 Catalisador Pt/SnO₂:Sb

A Figura 18 apresenta o perfil voltamétrico do catalisador Pt/SnO₂:Sb obtido em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O perfil apresentado se assemelha levemente ao perfil da platina policristalina que pode ser observado na Figura 12. Na região entre 0,05 e 0,4 V que corresponde a região de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a superfície da Pt, observa-se que o voltamograma apresentou um único pico largo. O catalisador apresentou o pico de formação/redução dos óxidos em ~0,8 V na varredura direta e ~0,7 V na varredura reversa. Essa leve subida na pseudodensidade de corrente em 0,7 V no sentido direto indica a oxidação das espécies Sn-O do suporte, as quais não são encontradas nos catalisadores suportados sobre o carbono (LEE *et al.*, 2008).

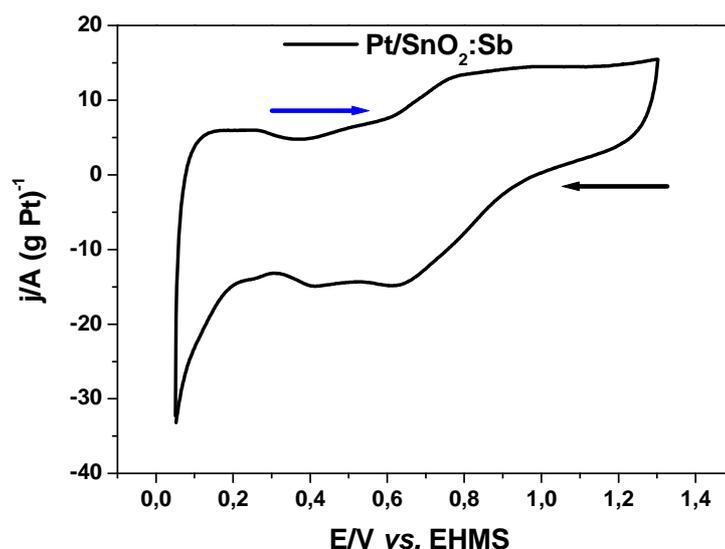


Figura 18 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/SnO₂:Sb em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, a $v = 20$ mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Para o cálculo da área eletroquimicamente ativa deste catalisador, foi utilizada a mesma metodologia apresentada no item 5.1 deste trabalho. Onde a área é determinada através da região de adsorção/dessorção de hidrogênio na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, considerando que ocorre a adsorção da monocamada de hidrogênio sobre a platina de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$. A área ativa deste catalisador foi igual a 0,033 cm².

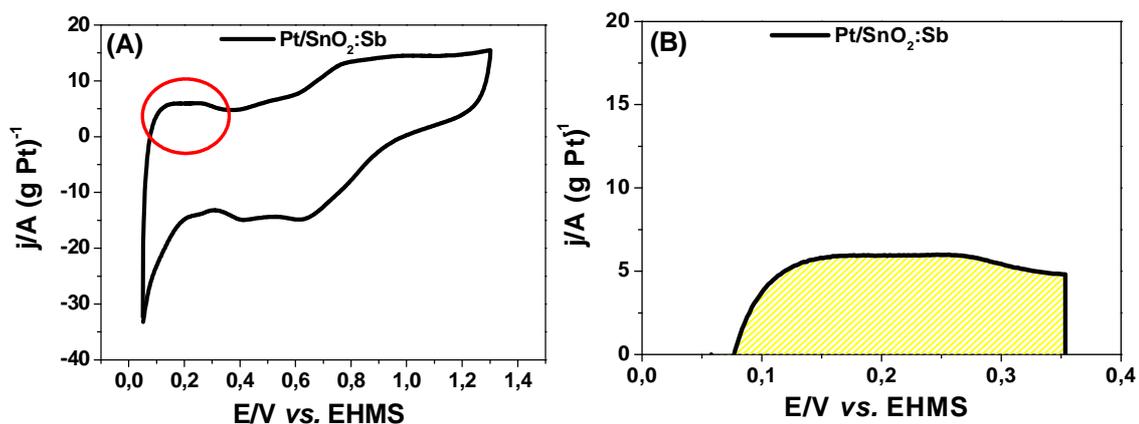


Figura 19 - (a) Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, com a área utilizada para o cálculo sinalizada. (b) Ampliação da área pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio.

A Figura 20 apresenta o perfil voltamétrico obtido do catalisador Pt/SnO₂:Sb na oxidação eletroquímica de etanol sobre o catalisador em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para a análise do voltamograma foi fixado um valor de j de 5 A (g Pt)^{-1} . Neste voltamograma também se identificam 3 picos característicos da oxidação de etanol em meio ácido.

O pico 1 corresponde a adsorção de OH e oxidação de etanol, o pico 2 (sentido direto) é atribuído a formação de intermediário (predominantemente CO₂ e ácido acético e a formação concomitante de acetaldeído) e o pico 3 (sentido reverso) é atribuído a oxidação dos intermediários (KALINKE e ZARBIN, 2014).

Pode-se dizer que o potencial de início de oxidação do álcool neste catalisador é de aproximadamente $0,35 \text{ V}$, e a sua máxima pseudodensidade de corrente anódica é de $91,58 \text{ A (g Pt)}^{-1}$. O início da oxidação de etanol neste catalisador é menor do obtido sobre a Pt/C ($0,44 \text{ V}$) o que mostra que o SnO₂:Sb tem um efeito sinérgico na oxidação do álcool.

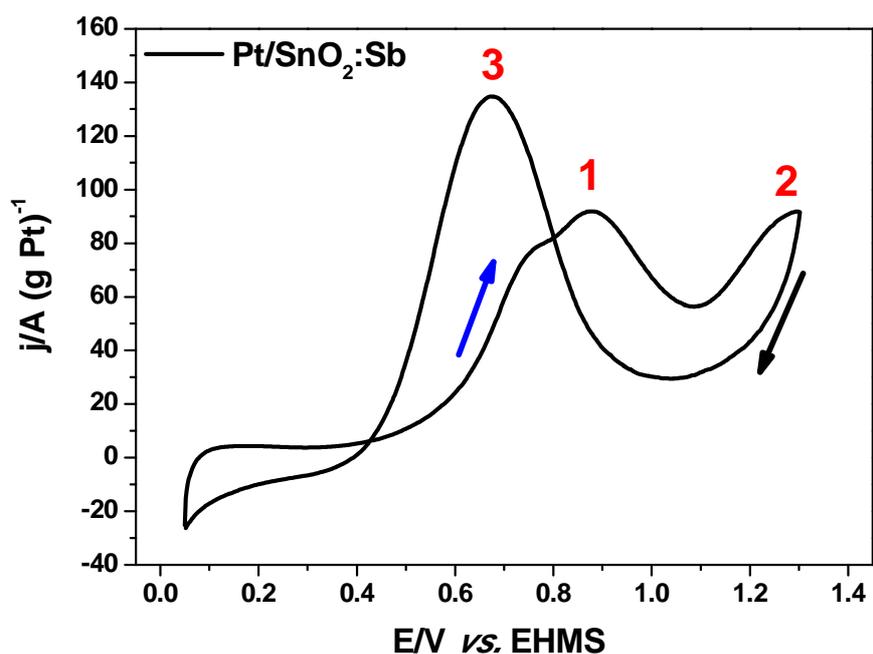


Figura 20 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt/SnO₂:Sb em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

5.3 Catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb

5.3.1 Caracterização eletroquímica

No começo dos experimentos foram sintetizados três catalisadores com a mesma proporção molar de Pt e Rh (70:30) (para a realização de testes) onde foi variado o tipo de suporte em que os metais foram ancorados, com a finalidade de observar qual o melhor tipo de suporte (mais estável) para utilizar nesses catalisadores. Os suportes testados foram: carbono, óxido de estanho (SnO₂) e óxido de estanho dopado com 7–11 % de antimônio (SnO₂:Sb). A seguir estão apresentados os voltamogramas cíclicos comparando o perfil voltamétrico de todos os catalisadores preparados.

A Figura 21 mostra os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb. Na região de potenciais entre 0,05 e 0,4 V vs. EHMS,

percebem-se, em todos os catalisadores, os processos de adsorção de hidrogênio atômico através da redução de H^+ (varredura catódica) e da oxidação do hidrogênio (varredura anódica) em todos os catalisadores.

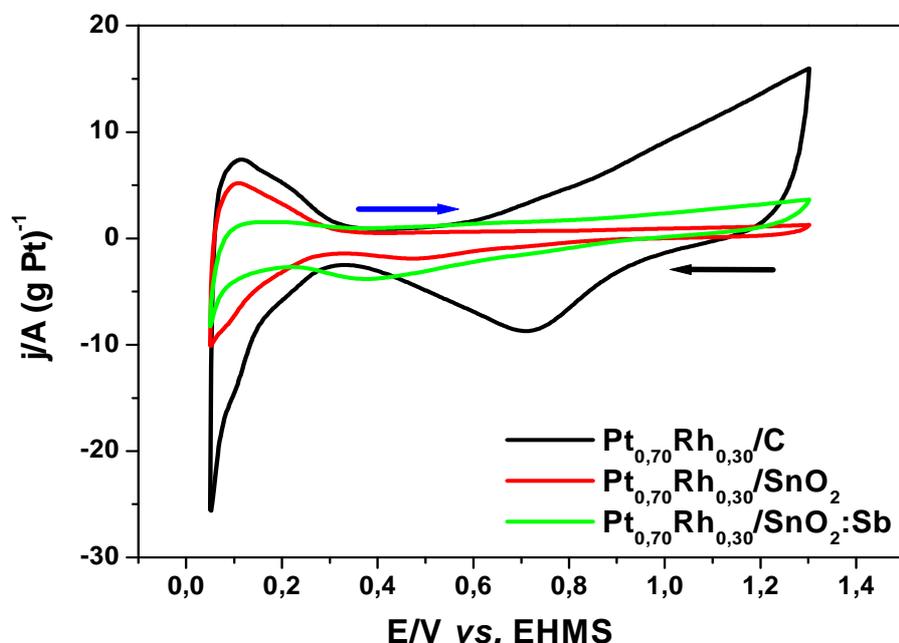


Figura 21 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C$, $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2$ e $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2:Sb$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Na região entre 0,4 e 0,8 V vs. EHMS não ocorre nenhum processo, e todos os catalisadores apresentaram somente correntes capacitivas. A região 0,8 e 1,3 V vs. EHMS corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção das espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo, onde percebe-se um aumento na corrente anódica a partir 0,6 V que provavelmente está relacionado à formação das espécies oxigenadas nos três catalisadores. O pico em aproximadamente 0,4-0,8 V na varredura reversa (na direção do cátodo) corresponde ao pico de redução dos compostos oxigenados que foram gerados na varredura direta.

Foi observado também, um deslocamento do pico de redução dos óxidos para valores mais negativos nos catalisadores suportados em SnO_2 , quando comparados ao perfil da Figura 12. Este fato pode ser atribuído à exposição da superfície do ródio na varredura catódica. Há

uma diminuição na área voltamétrica dos catalisadores com os diferentes suportes utilizados, isto está relacionado com a redução da área do substrato, onde o carbono tem 75 m²/g de área superficial enquanto que o SnO₂ e o SnO₂:Sb tem 47 m²/g. O foco deste trabalho é avaliar a estabilidade dos catalisadores em diferentes tipos de suporte.

5.3.2 Oxidação eletroquímica do etanol

A Figura 22 apresenta os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para os nanocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb. O catalisador que apresentou o maior valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação foi o catalisador suportado em carbono (~129 A (g Pt)⁻¹), o que indica portanto um melhor processo de oxidação do álcool já que apresentou um valor alto de pseudodensidade de corrente anódico.

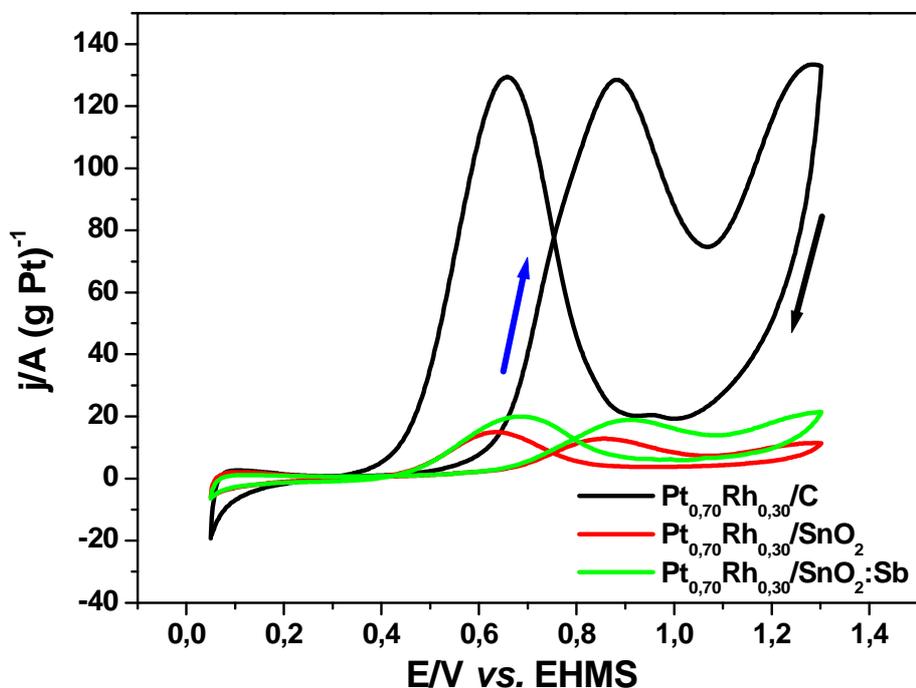


Figura 22 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol 0,5 mol L⁻¹ a v = 20 mV s⁻¹. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Percebe-se que o catalisador suportado sobre o carbono foi o primeiro a iniciar o processo de oxidação do etanol (0,56 V vs. EHMS), enquanto que os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2$ e $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ começaram a oxidar o etanol em um potencial quase igual (0,70 e 0,68 V vs. EHMS respectivamente). O fato do catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ começar a oxidar o álcool primeiro que o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2$ e apresentar uma maior pseudodensidade de pico anódico pode ser explicado pela presença do Sb, já que a dopagem do SnO_2 com o Sb faz com que o reagente apresente uma maior condutividade elétrica (RODRIGUES e OLIVI, 2003) e o SnO_2 sem ser dopado com Sb, F ou Cl é um fraco condutor de eletricidade (LEE *et al.*, 2008).

A Figura 23 apresenta uma aproximação da Figura 22 considerando somente a varredura anódica como uma maneira de facilitar a observação do potencial de início de oxidação assim como o maior valor da pseudodensidade de corrente anódica. Na Tabela 3 estão representados todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente de pico anódico.

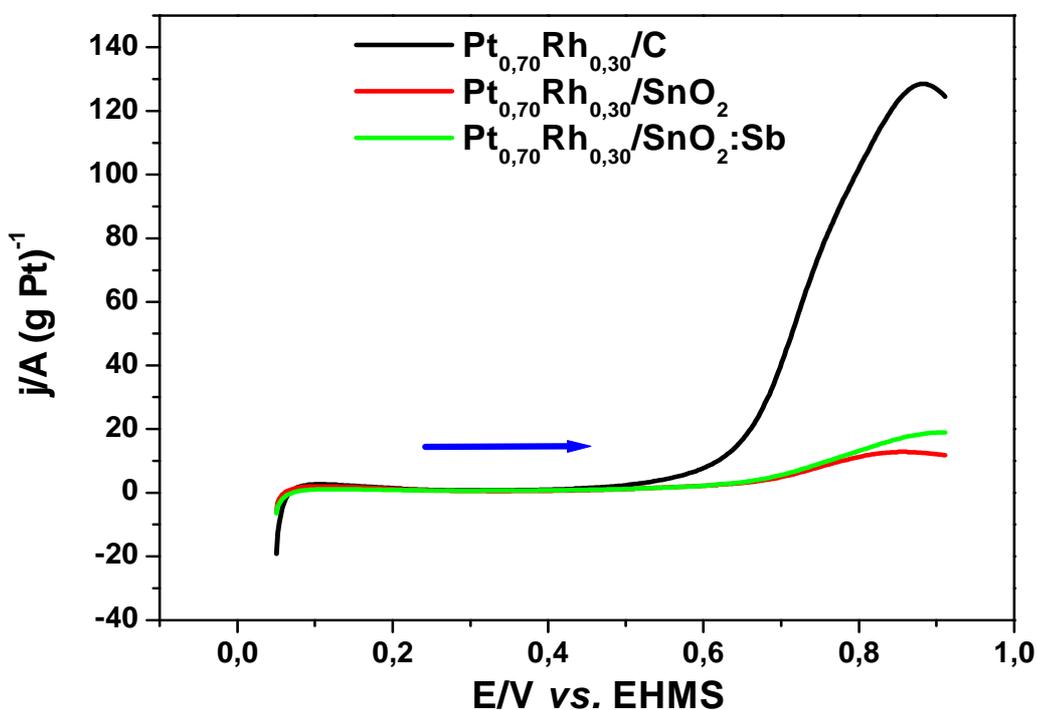


Figura 23 - Ampliação da Figura 22 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 3: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para cada material estudado

Eletrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt)^{-1})*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	0,56	129,00
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂	0,70	12,83
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb	0,68	18,87

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

Nas Figuras 24 e 25 estão representadas as curvas cronoamperométricas dos catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb polarizados a 0,5 V e 0,6 V respectivamente. Uma diminuição da corrente em função do tempo é observada para todas as amostras estudadas durante a realização do experimento.

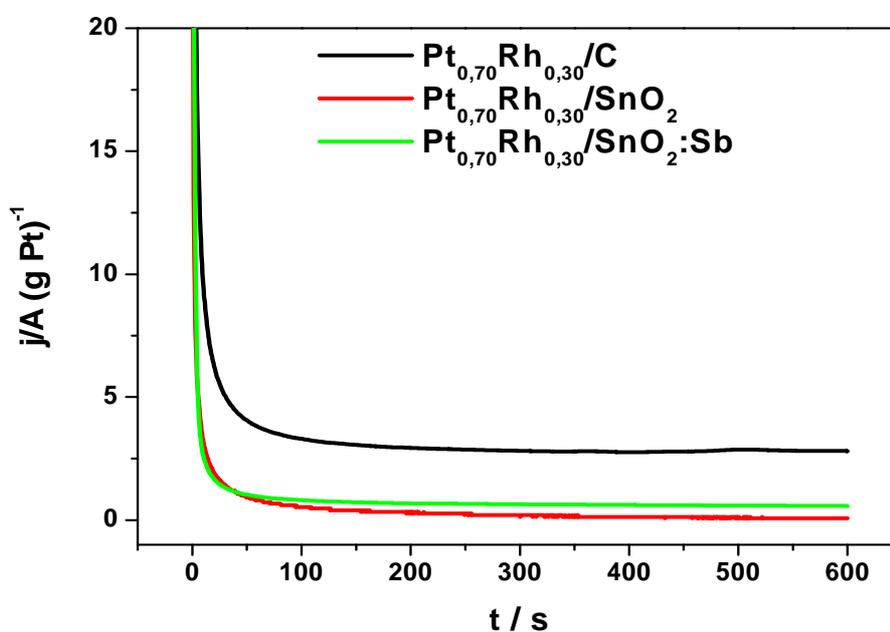


Figura 24 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol 0,5 mol L⁻¹. Eletrodos polarizados a 0,5 V.

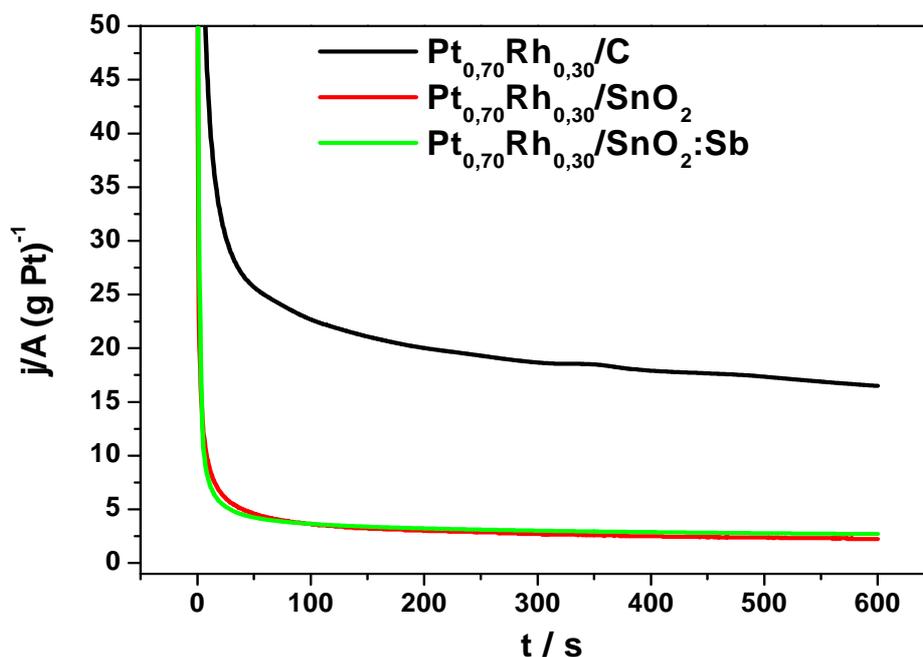


Figura 25 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os eletrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

Imediatamente após a aplicação do potencial inicial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a ocorrência de outros processos sobre a superfície do eletrodo. Este decréscimo é seguido de mudanças em direção a um estado quase estacionário depois de aproximadamente 100 segundos para o experimento a 0,5 V e 350 segundos para o experimento a 0,6 V. Quanto mais rápido o catalisador atingir o estado estacionário e quanto menor for à perda de corrente, mais estável será o catalisador.

Os valores obtidos das pseudodensidades de corrente de equilíbrio ao final de 600 s para os eletrocatalisadores de Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb polarizados a 0,5 V foram: 2,82 A (g Pt)⁻¹, 0,10 A (g Pt)⁻¹ e 0,57 A (g Pt)⁻¹ respectivamente. As cronoamperometrias com os catalisadores polarizados a 0,6 V seguiram a mesma tendência das cronoamperometrias com os eletrodos polarizados a 0,5 V, de modo que o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C foi o que apresentou uma maior pseudodensidade de corrente ao final dos 600 s (16,5 A (g Pt)⁻¹), seguido do catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb (2,65 A (g Pt)⁻¹) e do catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ (2,30 A (g Pt)⁻¹), o fato do catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C perder menos corrente ao final dos 600 s é provavelmente devido ao suporte de carbono.

A Tabela 4 apresenta os valores de pseudodensidades de corrente obtidos na realização das cronoamperometrias 0,5 V e 0,6 V para todos os catalisadores como uma maneira de auxiliar na visualização e também na interpretação dos valores descritos anteriormente. Novamente, o fato do catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb apresentar uma maior pseudodensidade de corrente (tanto a 0,5 V quanto a 0,6 V) que o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ pode ser explicado pela presença do Sb, visto que a dopagem com o Sb faz que o suporte apresente uma maior condutividade elétrica (RODRIGUES e OLIVI, 2003).

Tabela 4: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s.

Eletrocatalisador	Pseudodensidade de corrente a 0,5 V	Pseudodensidade de corrente a 0,6 V
	(A (g Pt) ⁻¹)	(A (g Pt) ⁻¹)
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	2,82	16,5
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂	0,10	2,30
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb	0,57	2,65

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

A Figura 26 apresenta as curvas de polarização para eletrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂ e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹. A curva de polarização em estado estacionário obtida para os catalisadores desenvolvidos neste estudo foi realizada em um intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V vs. EHMS a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

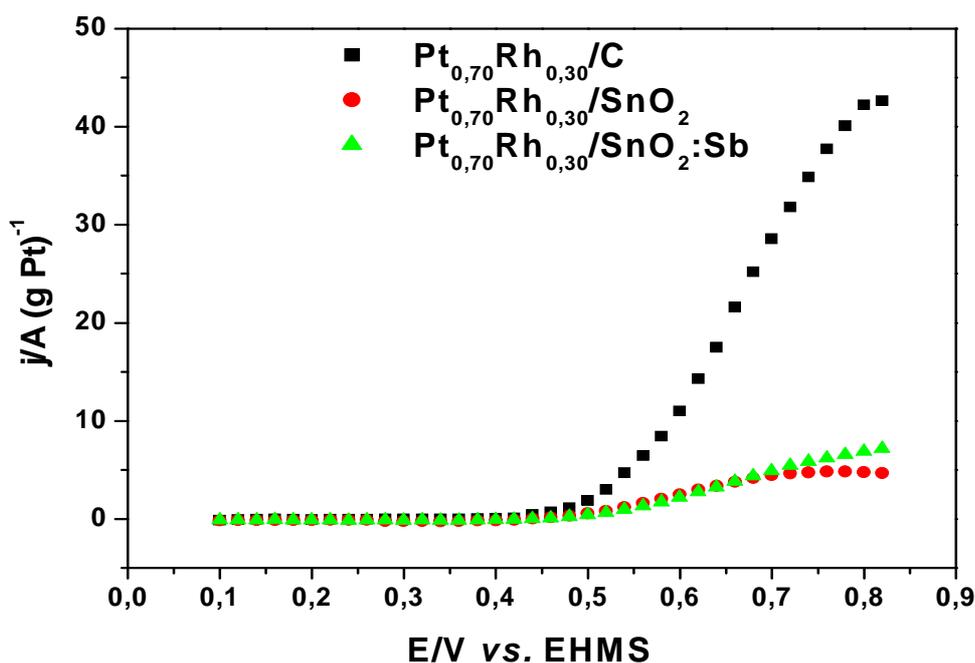


Figura 26 - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 300 s a cada 20 mV, para os electrocatalisadores $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C$, $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2$ e $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2:Sb$ em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este método é uma maneira muito útil de se estudar a oxidação electroquímica do etanol em meio ácido. A análise dos resultados obtidos permite concluir que a melhor atividade catalítica ao final das duas horas de experimento foi obtida para o catalisador $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C$ que atingiu uma pseudodensidade de corrente igual a $42,74 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ com um potencial de início de oxidação igual a $0,48 \text{ V}$, sendo seguido pelo catalisador $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2:Sb$ que obteve uma pseudodensidade de corrente igual a $7,03 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ com um potencial de início de oxidação igual a $0,45 \text{ V}$.

Por fim, o catalisador $Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO_2$ apresentou uma pseudodensidade de corrente igual a $4,74 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ com um potencial de início de oxidação igual a $0,45 \text{ V}$. Os resultados obtidos seguiram a mesma tendência das voltametrias cíclicas para a oxidação do etanol e cronoamperometrias, de modo a comprovar os resultados obtidos anteriormente. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos nas curvas de polarização como forma de auxiliar na interpretação dos valores descritos anteriormente.

Tabela 5: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização

Eletrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt)⁻¹)*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	0,48	42,74
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂	0,45	4,74
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb	0,45	7,03

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

Até este ponto, todos os catalisadores suportados sobre o carbono apresentaram melhores resultados em relação aqueles que foram ancorados sobre o SnO₂ e o SnO₂:Sb e estes resultados podem ser explicados através de uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar: alta área superficial em relação aos outros catalisadores (75m² g⁻¹), baixa resistência elétrica e estrutura porosa. Entretanto, a oxidação do carbono nos potenciais de operação das células a combustível limita a estabilidade em longo prazo dos catalisadores suportados sobre o carbono (PARK *et al.*, 2011).

Esta oxidação do suporte deve ser levada em consideração no momento da escolha de um bom material de substrato. Se as partículas do catalisador não mantiverem a sua estrutura ao longo do tempo de vida da célula, a mudança na morfologia da camada do catalisador pode resultar na perda da atividade eletroquímica do catalisador. Para aqueles mais rígidos, um catalisador pode ser dito estável quando mantiver a mesma atividade por um período de 40.000 a 60.000 h (ANTOLINI, 2009).

Assim, SnO₂ e SnO₂:Sb surgem como bons candidatos para serem utilizados como material de suporte, principalmente por serem eletroquimicamente ativos e muito estáveis durante as reações eletroquímicas (ANTOLINI, 2009). Tendo essas características em mente, foram preparados catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30} suportados em uma mistura de C e SnO₂:Sb nas proporções (25:75), (50:50) e (75:25). Esses catalisadores foram submetidos a uma eletrólise de 22 h em um potencial de 0,6 V para poder avaliar a sua estabilidade, os resultados são apresentados em seguida.

5.4 Catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb

Dando continuidade, foram confeccionados três catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30} suportados sobre uma mistura dos melhores materiais de suporte estudados (carbono e SnO₂:Sb). Essas misturas tiveram diferentes proporções (25:75, 50:50 e 75:25) com a finalidade de se observar o comportamento dos metais sobre o suporte e avaliar a influência que o suporte causa sobre os metais. Essas três misturas foram caracterizadas eletroquimicamente e fisicamente, os resultados serão apresentados em seguida.

5.4.1 Catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75)

5.4.1.1 Caracterização física

Todos os difratogramas de raios X (radiação Cu K α) foram obtidos por varredura contínua em baixo ângulo para os catalisadores sintetizados neste trabalho. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS (sigla do inglês: *Joint Committee of Power Diffraction Standards*).

A Figura 27 apresenta o difratograma de raios X para o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75). As estruturas cristalinas encontradas com as suas respectivas fichas catalográficas foram as seguintes: Pt (04-0802), C (26-1080) e SnO₂ (77-0447). Pode-se observar a presença dos picos característicos da platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC) nos ângulos: 39,80°, 46, 28° e 67,52°. Nota-se também que os picos estão estreitos e afiados, indicando que o cristalito possui um grande tamanho (PUTHIYAPURA *et al.*, 2014). O fato do ródio não aparecer no difratograma é um indicativo da formação de liga com a platina. Além da Pt, o SnO₂ foi observado nos ângulos $2\theta = 26,62^\circ$, $33,92^\circ$, $51,84^\circ$ e $61,97^\circ$.

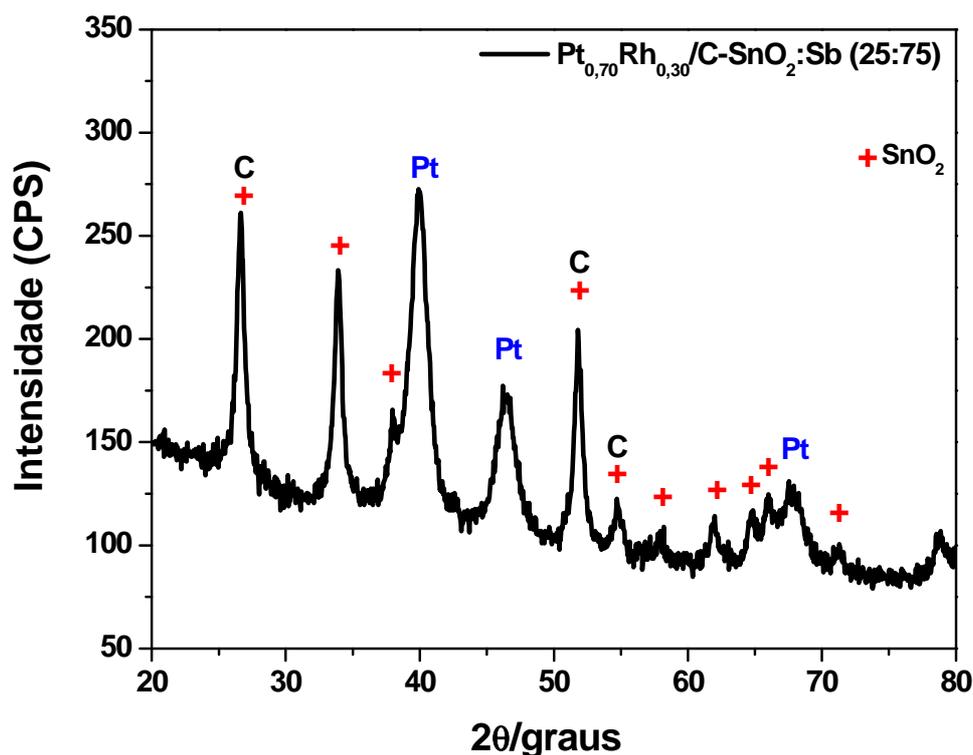


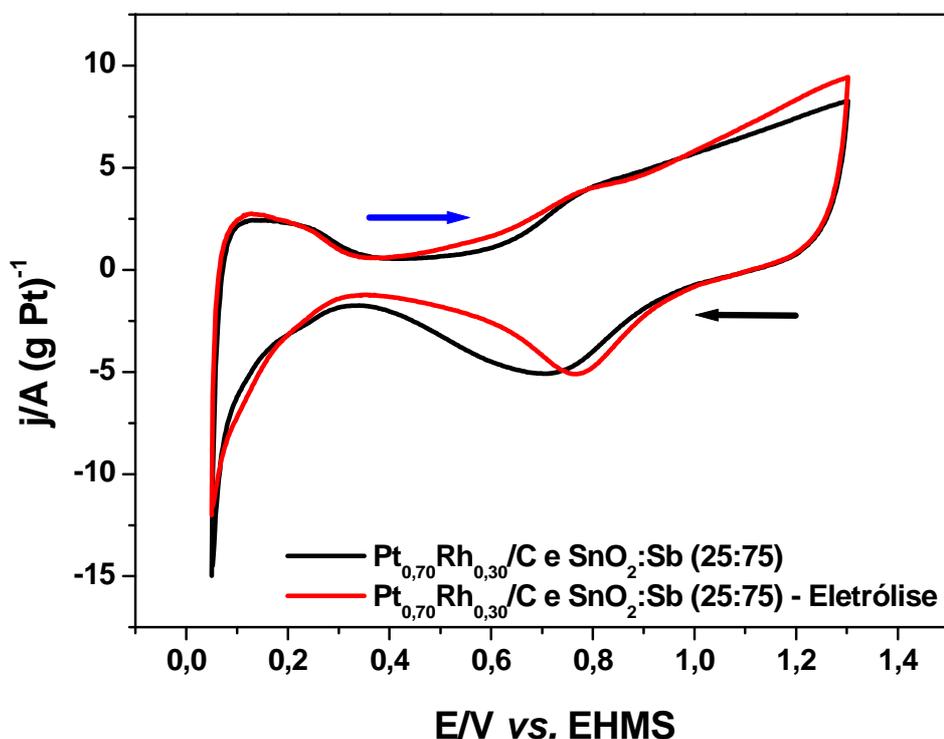
Figura 27 - Difratoograma de raios X para o electrocatalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C-SnO}_2:\text{Sb}$ (25:75).

5.4.1.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 28 apresenta os voltamogramas obtidos para o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (25:75) antes e após a eletrólise no eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} . A análise da figura permite afirmar que o catalisador apresentou um perfil semelhante ao perfil da platina policristalina apresentado na Figura 12.

É importante ressaltar que os voltamogramas obtidos antes e depois da eletrolise apresentaram a mesma área superficialmente ativa ($0,012 \text{ cm}^2$), fato este que é indício de uma boa estabilidade do catalisador preparado e provavelmente se deve a uma maior presença de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ que carbono no suporte. O fato de esses voltamogramas apresentarem uma baixa área voltamétrica pode ser atribuído a uma maior quantidade de óxido de estanho dopado com antimônio que carbono no suporte. Observa-se também que há um deslocamento do pico de

redução das espécies oxigenadas (após a eletrólise) e uma diminuição da largura da corrente capacitiva, fato este que pode estar relacionado a um rearranjo superficial dos átomos, expondo mais platina na superfície após a eletrólise.



Figura

28 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (25:75) no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após a eletrólise. (\rightarrow) Varredura anódica. (\leftarrow) Varredura catódica.

Nas Figuras 29 e 30 observa-se os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para o mesmo nanocatalisador. O catalisador apresentou um valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação antes da eletrólise de aproximadamente $76,4 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e após a eletrólise de $89,7 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, o que indica portanto um aumento na atividade catalítica frente a reação de oxidação de etanol, provavelmente devido ao rearranjo dos átomos como descrito anteriormente e uma boa estabilidade como observado pelo fato do tamanho dos picos de hidrogênio ser o mesmo.

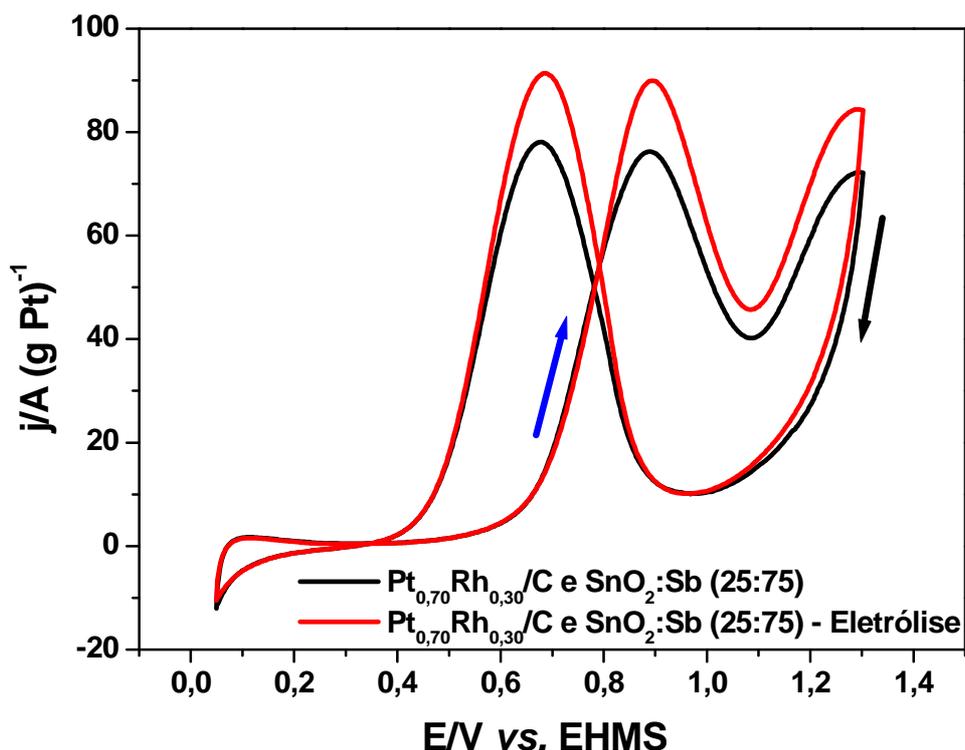


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e SnO₂:Sb (25:75) no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol 0,5 mol L⁻¹ antes e após a eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

A elevada estabilidade desse catalisador pode ser devido à resistência à corrosão do óxido de estanho dopado com antimônio (LEE *et al.*, 2008). Percebe-se na Figura 29 que antes da eletrólise o catalisador apresentou um valor de potencial de início da oxidação de etanol igual a 0,61 V vs. EHMS, e após a eletrólise o catalisador apresentou o mesmo valor (0,61 V vs. EHMS), confirmando a boa estabilidade do catalisador. Na Tabela 6 estão representados todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente.

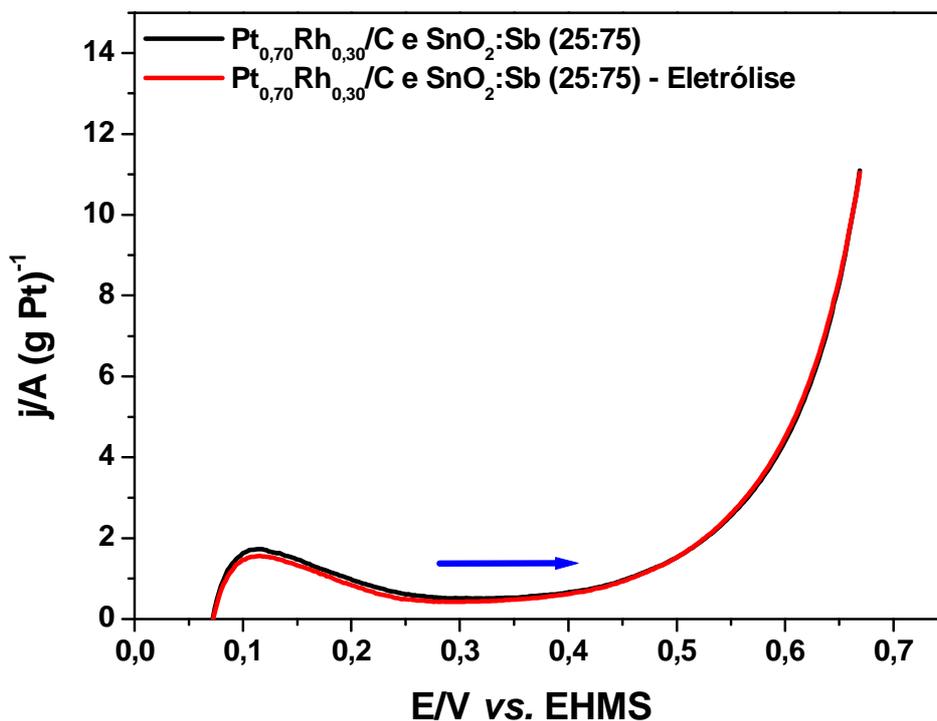


Figura 30 - Ampliação da Figura 29 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 6: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (25:75)

$\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (25:75)	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico ($\text{A} (\text{g Pt})^{-1}$)*
Antes da eletrólise	0,61	76,4
Após a eletrólise	0,61	89,7

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

5.4.2 Catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (50:50)

5.4.2.1 Caracterização física

A Figura 31 apresenta o difratograma de raios X para o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (50:50). As estruturas encontradas com as suas respectivas fichas catalográficas foram as seguintes: Pt (04-0802), C (13-0148) e SnO₂ (77-0447). Pode-se observar a presença dos picos característicos da platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC) nos ângulos: 46,52° e 54,26°. Os picos apresentaram a mesma tendência da Figura 27, estreitos e afiados, indicando que o cristalito possui um grande tamanho. O fato do ródio não aparecer no difratograma é um indicativo da formação de liga com a platina. Este comportamento foi observado também para o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75).

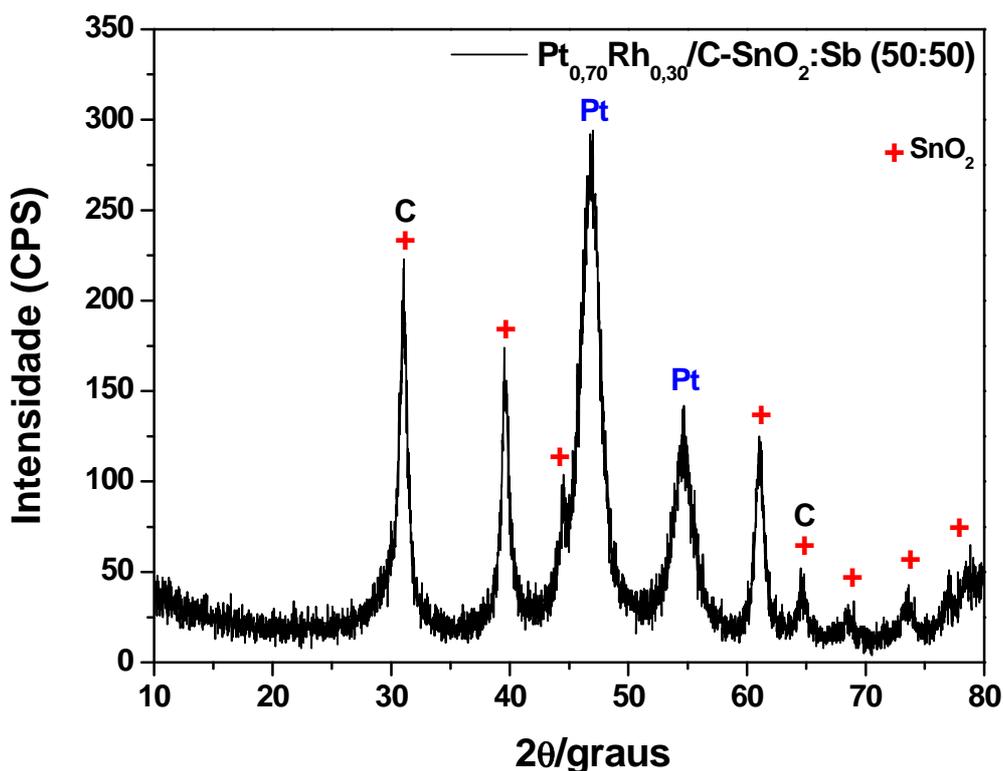


Figura 31 – Difratograma de raios X para o eletrocatalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (50:50).

5.4.2.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 32 apresenta os voltamogramas obtidos para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (50:50) no eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} . Na região entre $0,05$ e $0,3 \text{ V vs. EHMS}$ percebe-se que o catalisador mostrou os processos de adsorção de hidrogênio atômico através da redução de H^+ (varredura catódica) e da oxidação do hidrogênio (varredura anódica) em ambas as varreduras. O perfil de adsorção/dessorção é caracterizado pela presença de um único pico largo, o qual pode estar associado à adsorção/dessorção de hidrogênio na fase intermetálica Pt–Rh (LIMA *et al.*, 2008). Segundo CALDEDRÓN-CÁRDENAS *et al.* (2014) este pico único é causado pelo efeito do Rh sobre a Pt neste potencial operacional.

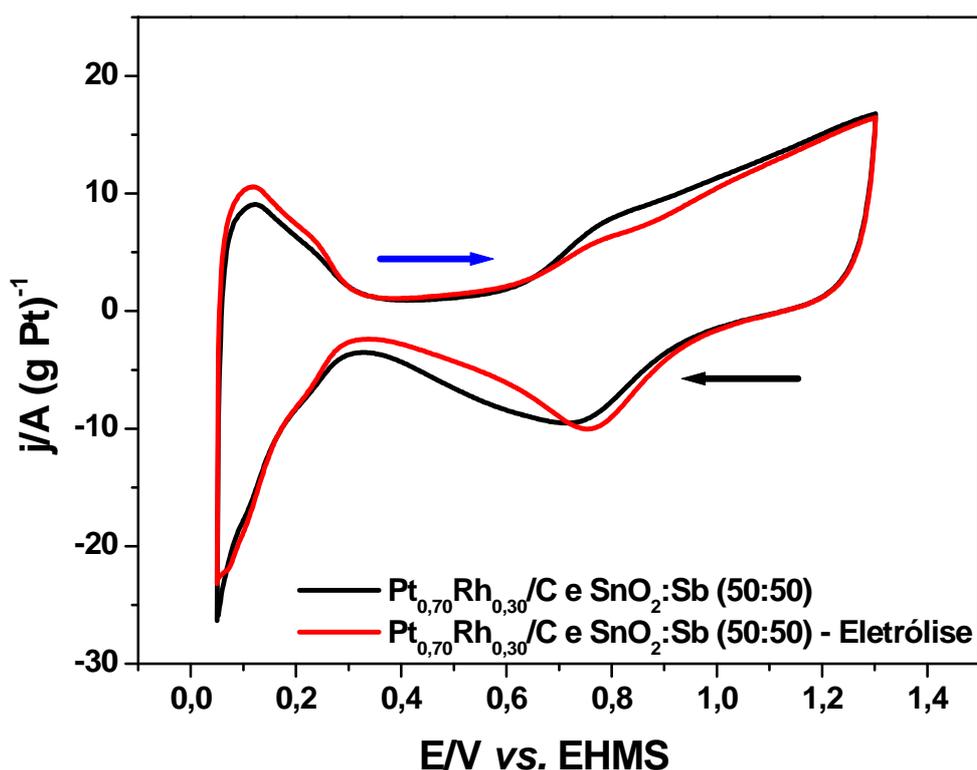


Figura 32 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (50:50) no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Nesta região, as duas leituras apresentaram comportamento e magnitudes semelhantes, indicando boa estabilidade. Na região entre 0,3 e 0,7 V *vs.* EHMS, as duas leituras (antes e após a eletrólise) apresentam somente corrente capacitiva durante a varredura no sentido do ânodo. A região 0,6 e 1,3 V *vs.* EHMS corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção das espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo, onde percebe-se um aumento no potencial a partir 0,7 V com a formação de um “ombro” em aproximadamente 0,75 V), o que está relacionado à formação das espécies oxigenadas sobre o catalisador.

O pico formado em aproximadamente 0,6-0,8 V na varredura catódica está relacionado com a redução dos compostos oxigenados que foram gerados durante a varredura anódica e o seu deslocamento para direita na varredura realizada após a eletrólise, pode estar associada a uma maior exposição da superfície da Pt.

Os voltamogramas obtidos antes e depois da eletrolise apresentaram um aumento na área ativa (0,038 cm² antes e 0,044 cm² após a eletrólise), fato este que é indício de uma boa estabilidade do catalisador preparado, provavelmente por causa da quantidade de carbono no suporte. Entretanto foi observado também um deslocamento no pico de redução de oxigênio, causado provavelmente pelo rearranjo dos átomos expondo mais platina na superfície do catalisador após a eletrólise.

As Figuras 33 e 34 apresentam os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para este mesmo catalisador. O catalisador apresentou um aumento no valor da pseudodensidade de corrente de pico de oxidação depois da eletrólise (132,7 A (g Pt)⁻¹ para 166,4 A (g Pt)⁻¹), provavelmente devido ao rearranjo dos átomos como descrito anteriormente.

Percebe-se que antes da eletrólise o catalisador apresentou um valor igual a 0,56 V *vs.* EHMS, e após a eletrólise o catalisador apresentou um valor igual a 0,54 V *vs.* EHMS, mostrando que o catalisador consegue manter praticamente o mesmo potencial de início de oxidação e conseqüentemente uma boa estabilidade. Este fato pode estar relacionado ao rearranjo dos átomos ou pela influência do suporte. Na Tabela 7 estão representados todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente.

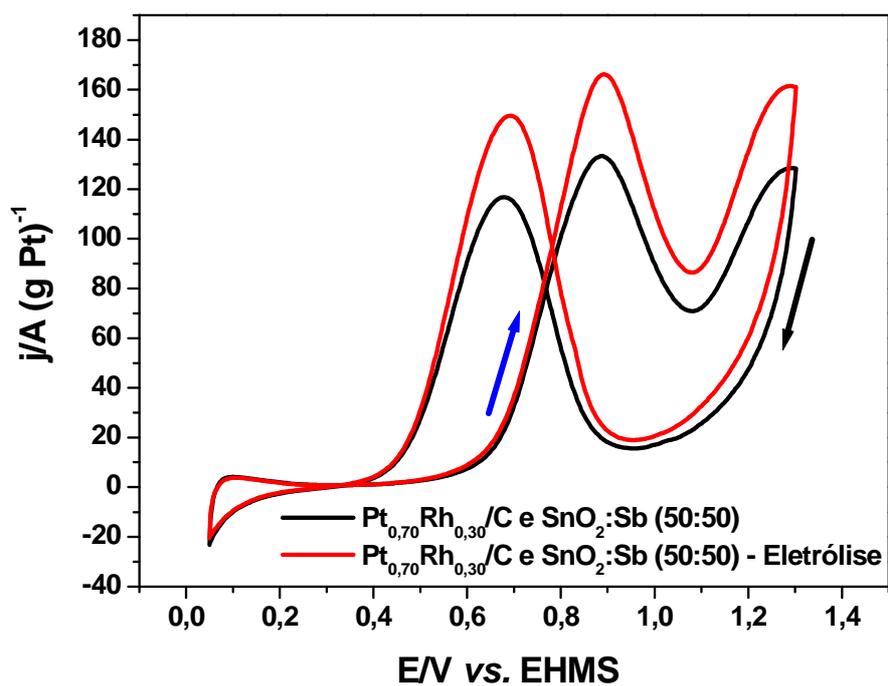


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador $\text{Pt}_{0.70}\text{Rh}_{0.30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (50:50) no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

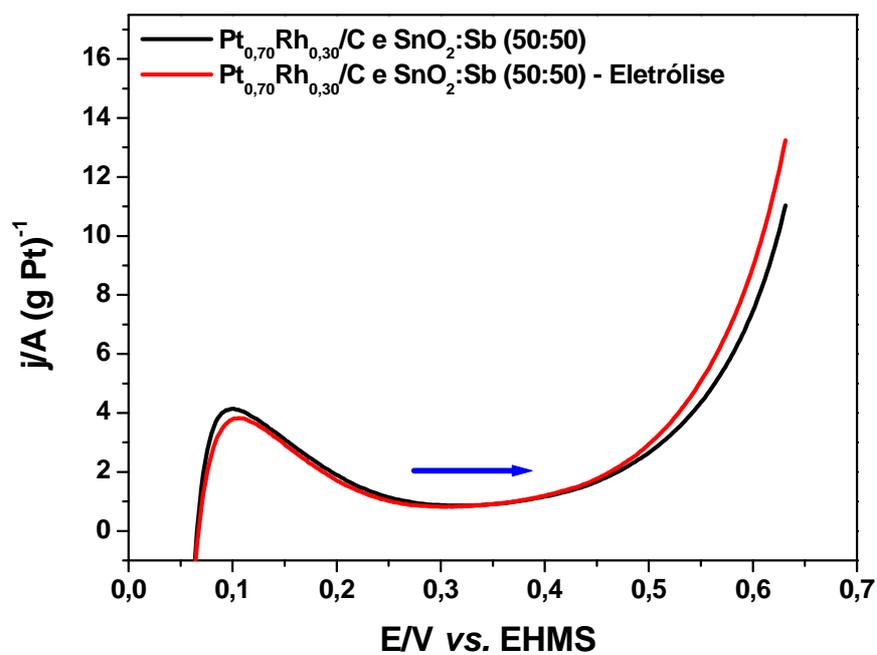


Figura 34 - Ampliação da Figura 33 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 7: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e SnO₂:Sb (50:50)

Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (50:50)	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (A (g Pt) ⁻¹)*
Antes da eletrólise	0,56	132,7
Após a eletrólise	0,54	166,4

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

5.4.3 Catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (75:25)

5.4.3.1 Caracterização física

O difratograma de raios X para o catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (75:25) é apresentado na Figura 35. Este difratograma segue as mesmas tendências apresentadas nos difratogramas apresentados anteriormente para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75) Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (50:50). As estruturas encontradas com as suas respectivas fichas catalográficas foram as seguintes: Pt (04-0802), C (02-0456) e SnO₂ (77-0447). Observa-se a presença dos picos característicos da platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC) nos ângulos: 39,80°, 46, 28° e 67,52°. O fato do ródio não aparecer no difratograma é um indicativo da formação de liga com a platina. Além da Pt, o SnO₂ foi observado nos ângulos 2θ = 26,62°, 33,92°, 38,0°, 51,84° e 61,97°.

Os três difratogramas das misturas contendo carbono e SnO₂:Sb, seguiram a mesma tendência apresentando picos característicos da Pt (CFC), do carbono e do SnO₂:Sb. Todos os difratogramas apresentaram longos picos estreitos e afiados de Pt, indicando grandes tamanhos de cristalitos (PUTHIYAPURA *et al.*, 2014 e LEE *et al.*, 2008).

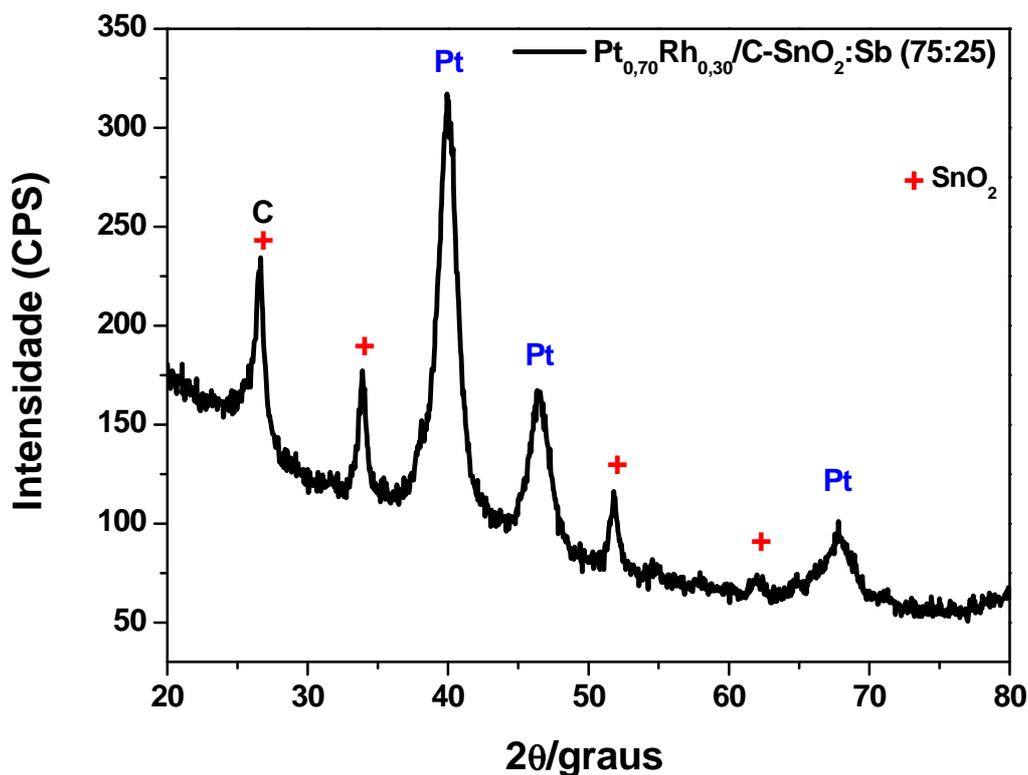


Figura 35 - Difratoograma de raios X para o electrocatalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (75:25).

5.4.3.2 Caracterização eletroquímica

Os voltamogramas obtidos para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e SnO₂:Sb (75:25) antes e após a eletrólise no eletrólito de suporte H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹ são apresentados na Figura 36. A região entre 0,05 e 0,4 V vs. EHMS apresentou os picos de adsorção/dessorção mais bem definidos em relação às outras proporções de C e SnO₂:Sb tanto antes quanto depois da eletrólise. Entretanto, houve uma diminuição do pico de adsorção de hidrogênio (varredura anódica após a eletrólise), fato este que pode estar relacionado a uma maior quantidade de carbono no material de suporte.

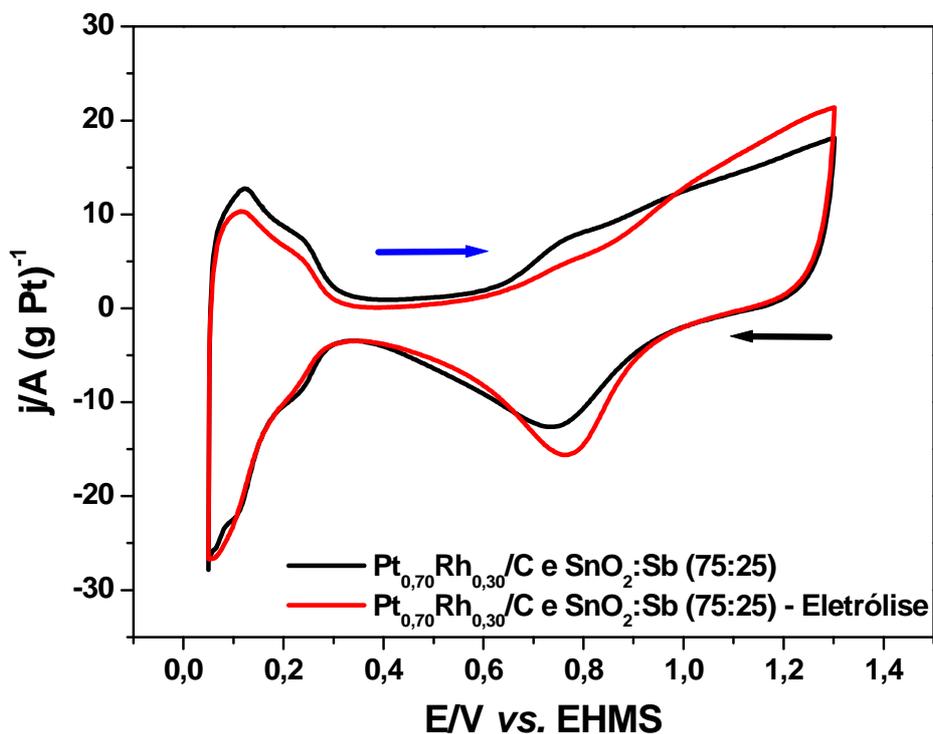


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}-\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (75:25) no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Na região entre 0,3 e 0,7 V vs. EHMS não ocorre nenhum processo, e o catalisador apresenta somente corrente capacitiva na varredura anódica. Na região entre 0,8 e 1,3 V vs. EHMS percebe-se o processo de formação dos óxidos superficiais sobre a platina seguido da dissociação da água e adsorção das espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo sobre os catalisadores, onde se percebe que houve formação de espécies oxigenadas na varredura anódica antes e após a eletrólise. O pico de redução das espécies oxigenadas apresentou um aumento considerável na varredura realizada após a eletrólise, fato este que pode ser indício de uma maior redução das espécies oxigenadas formadas na varredura anódica ou uma maior formação de espécies oxigenadas na varredura direta. O catalisador apresentou uma perda de área superficialmente ativa, já que antes da eletrólise o mesmo apresentava $0,052 \text{ cm}^2$ e após a eletrólise apresentou $0,039 \text{ cm}^2$.

As Figuras 37 e 38 apresenta os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para o nanocatalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (75:25). O catalisador apresentou um valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação antes da eletrólise de aproximadamente $183,0 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e após a eletrólise $232,11 \text{ A (g Pt)}^{-1}$.

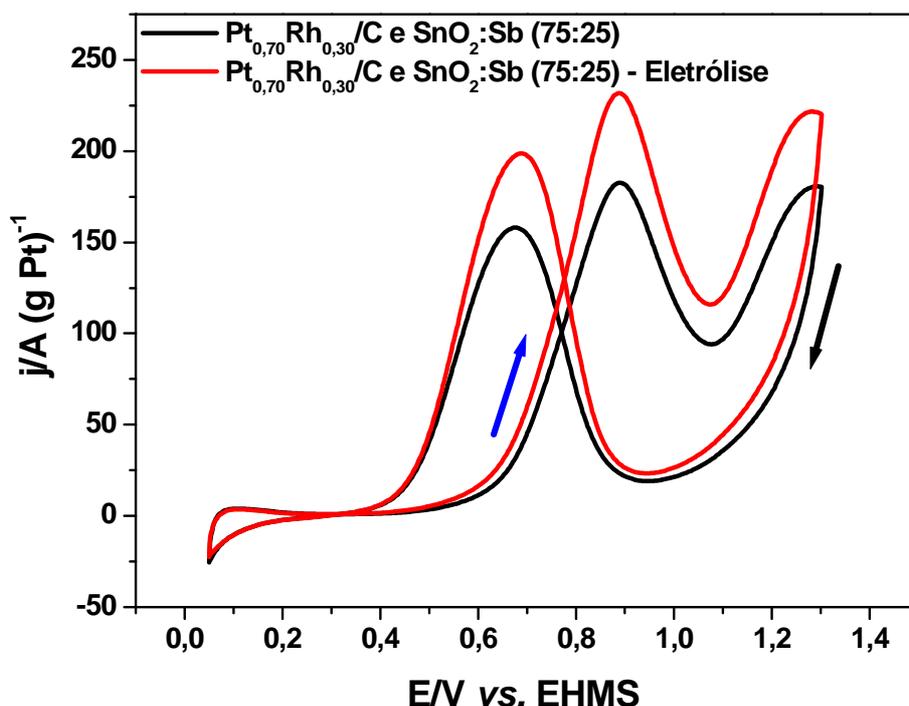


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (75:25) no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Percebe-se que antes da eletrólise o catalisador apresentou um valor de potencial de início de oxidação igual a $0,52 \text{ V vs. EHMS}$, e após a eletrólise o catalisador apresentou um valor igual a $0,49 \text{ V vs. EHMS}$, fato que pode estar relacionado ao rearranjo dos átomos na superfície após a eletrólise ou pela influência do suporte. Na Tabela 8 estão representados todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente.

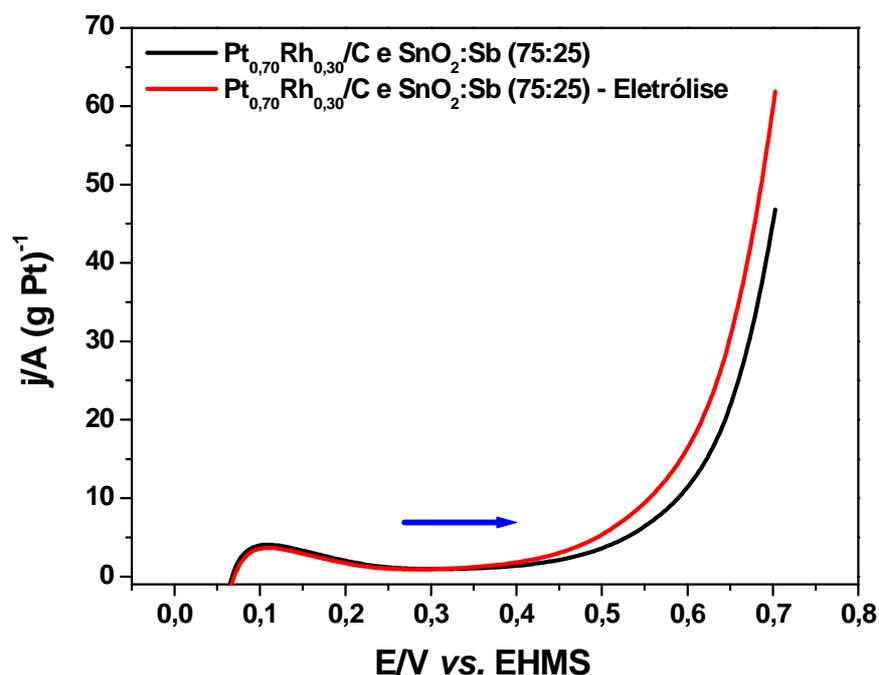


Figura 38 - Ampliação da Figura 37 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 8: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (75:25)

$\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (75:25)	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico ($\text{A} (\text{g Pt})^{-1}$)*
Antes da eletrólise	0,52	183,0
Após a eletrólise	0,49	232,11

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

Para uma melhor visualização da influência do substrato na estabilidade do catalisador, todos os resultados das voltametrias cíclicas de oxidação de etanol antes da realização da eletrólise são apresentados na Figura 39. A Tabela 9 apresenta uma comparação

com os valores de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico anódico antes da realização da eletrólise.

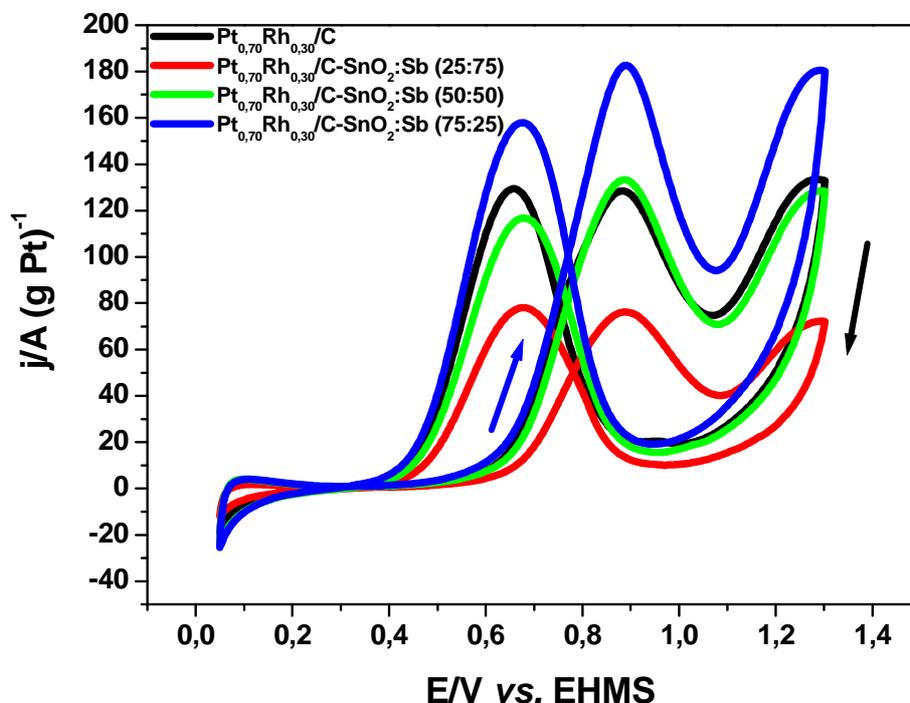


Figura 39 – Comparação entre os voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre todos os catalisadores no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ antes da eletrólise, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Tabela 9: Comparação entre os potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico anódico antes da eletrólise

Catalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (A (g Pt)^{-1})*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	0,56	129,00
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (25:75)	0,61	76,4
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (50:50)	0,56	132,7
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C e SnO ₂ :Sb (75:25)	0,52	183,0

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

A análise da Figura 39 juntamente com a Tabela 9 permite visualizar o efeito sinérgico entre o carbono e o SnO₂:Sb sobre esses catalisadores, visto que o carbono possui uma alta área superficial em relação ao SnO₂:Sb entretanto é inerte servindo apenas como suporte mecânico. Já o SnO₂:Sb apesar de ter uma baixa área superficial, o fato do mesmo ser um óxido faz com que seja condutor de eletricidade. Assim, a combinação dos dois se configura como uma alternativa viável para se obter um catalisador que inicie a oxidação de um álcool em potenciais mais baixos apresentando uma alta densidade de corrente de pico, como pode ser observado anteriormente.

Após o estudo de como os dois suportes (carbono e SnO₂:Sb) influenciam as características do catalisador, foram sintetizados diversos catalisadores variando a proporção de platina e ródio suportando-os sobre carbono puro, SnO₂:Sb puro e uma mistura contendo 75% de carbono e 25% de SnO₂:Sb. Os catalisadores sintetizados foram os seguintes:

Pt/C, Rh/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C, Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C, Pt/SnO₂:Sb, Rh/SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb, Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb e Pt/C-SnO₂:Sb (75:25)

Em seguida serão apresentados todos os resultados obtidos para os catalisadores citados acima.

5.5 Influência da variação da composição dos catalisadores contendo Pt e Rh (Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C)

5.5.1 Caracterização física

Na Figura 40 pode-se observar os difratogramas de raios x para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS. As fichas cristalográficas dos materiais encontrados nos eletrocatalisadores foram as seguintes: Pt (04-0802), Rh (05-0685) e C (41-1621). No catalisador Pt/C, os picos característicos da platina policristalina de estrutura CFC podem ser observados nos ângulos $2\theta = 46,52^\circ$ e $54,26^\circ$ que correspondem aos planos de reflexão (1 1 1) e (2 0 0).

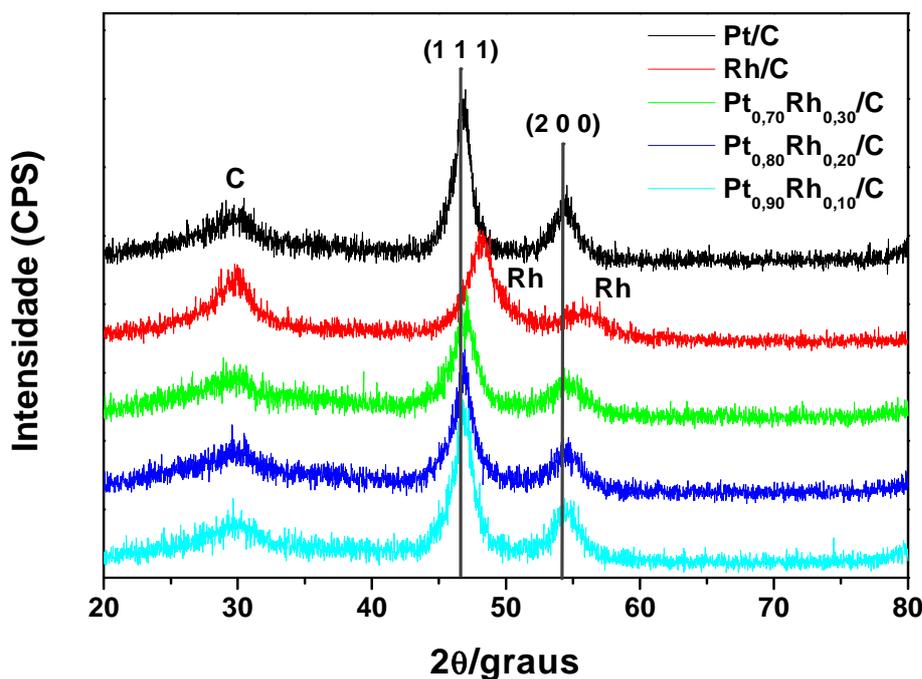


Figura 40 – Difratoograma de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C, Rh/C, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C.

A análise dos difratogramas permite observar um deslocamento dos picos da platina para valores 2θ maiores. Este fato é devido a formação da liga Pt-Rh, já que a adição de átomos de Rh faz com que ocorra uma contração da rede cristalina da Pt devido a substituição de átomos de Pt ($r = 0,139$ nm) por átomos de Rh que possui um raio atômico menor ($r = 0,134$ nm) (DEAN, 1985). Os resultados apresentados se assemelham aos resultados obtidos por BERGAMASKI *et al.*, (2008) e LIMA e GONZALEZ, (2008).

Nas Figuras 41(A–C) são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) obtidas para o catalisador Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C. Estas imagens foram selecionadas entre várias imagens disponíveis por serem as mais representativas dentro do conjunto de imagens obtidas. Nas figuras percebe-se uma boa dispersão dos metais sobre a superfície do suporte. Essa boa dispersão pode ser um indício de uma forte interação entre as partículas dos metais e os planos cristalinos expostos do pó de carbono utilizado como suporte (VIEIRA *et al.*, 2003). Na Figura 41(C) pode-se observar, em detalhe, a presença de estruturas com morfologia tipo fio aderidas ao suporte de carbono. No entanto, a resolução da imagem não foi suficiente para mensurar as dimensões dos mesmos.

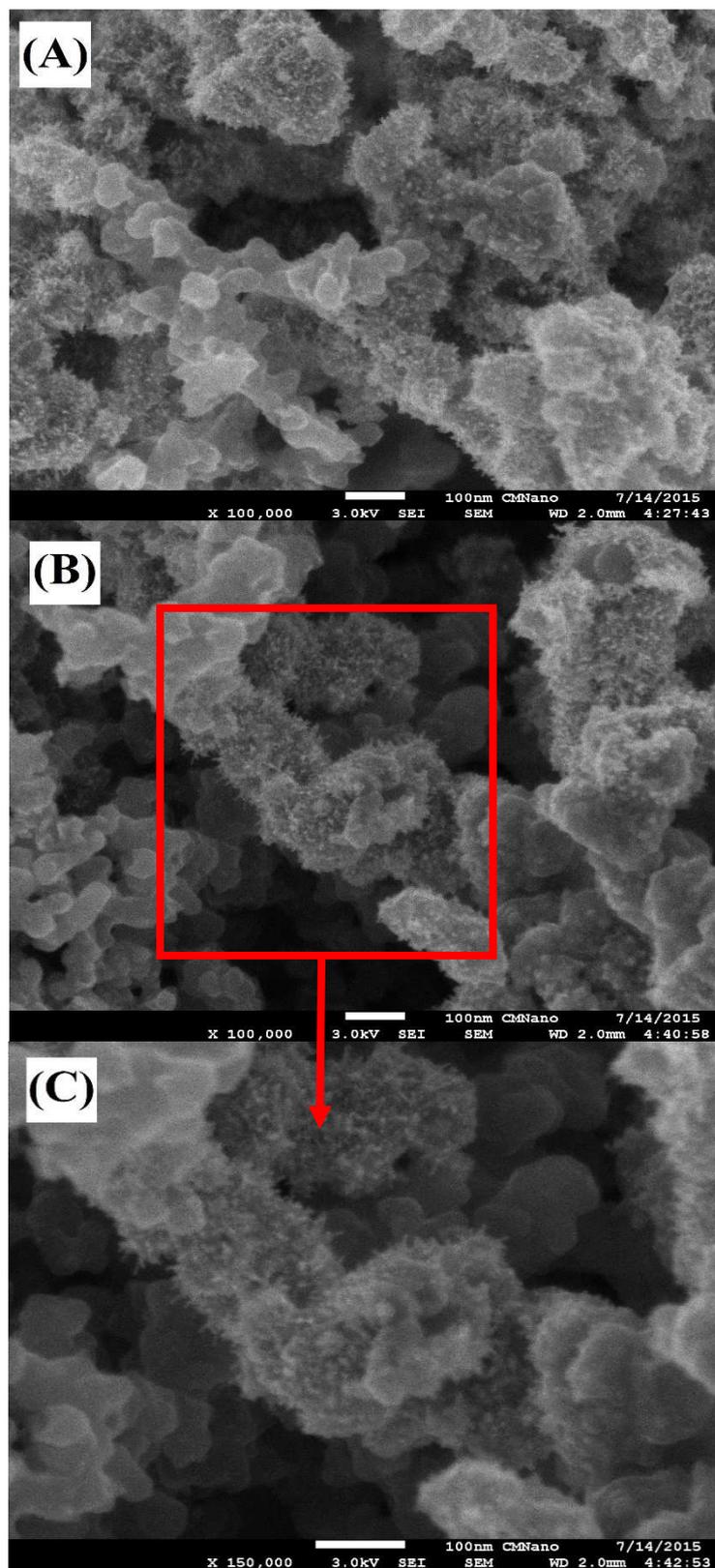


Figura 41 – (A-C) Imagens de MEV-FEG obtidas para o catalisador Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C. (C) Região da imagem (B) com maior magnificação.

5.5.2 Caracterização eletroquímica

Na Figura 42 pode-se observar os voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C realizados a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Também se observa um perfil parecido com o perfil da platina policristalina apresentado na Figura 12.

Todos os catalisadores apresentaram picos bem definidos na região de adsorção-dessorção de hidrogênio (entre 0,05 e 0,3 V em ambas as varreduras). Nota-se também que todos os catalisadores se comportaram como idealmente polarizáveis (corrente constante em função da variação do potencial) na região que vai de 0,4 V a 0,7 V (região de dupla camada). Os catalisadores que possuem ródio em sua composição, não apresentam uma diferença significativa entre a região de adsorção-dessorção de hidrogênio e a região de dupla camada. Isto indica que, para as partículas de Rh a libertação de hidrogênio estende-se para a região de dupla camada e este último também se estende para a região de formação de óxidos (BERGAMASKI *et al.*, 2008).

Na região de formação de óxidos (varredura anódica) e redução dos óxidos (varredura catódica), os picos de redução para os catalisadores com uma maior quantidade de Rh (70:30 e 80:20) aparecem levemente deslocados para valores de potenciais mais baixos, o que indica que os óxidos são mais estáveis e que a redução não se completa até se iniciar a adsorção de hidrogênio (BERGAMASKI *et al.*, 2008).

Quanto às áreas superficialmente ativas, esses catalisadores apresentaram uma área muito menor do que as apresentadas pelos catalisadores que possuíam SnO₂:Sb no suporte (apresentados anteriormente). Este fato é atribuído a condutividade melhorada pelo suporte de SnO₂:Sb. As áreas apresentadas pelos catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C foram respectivamente 0,03 cm², 0,03 cm² e 0,035 cm².

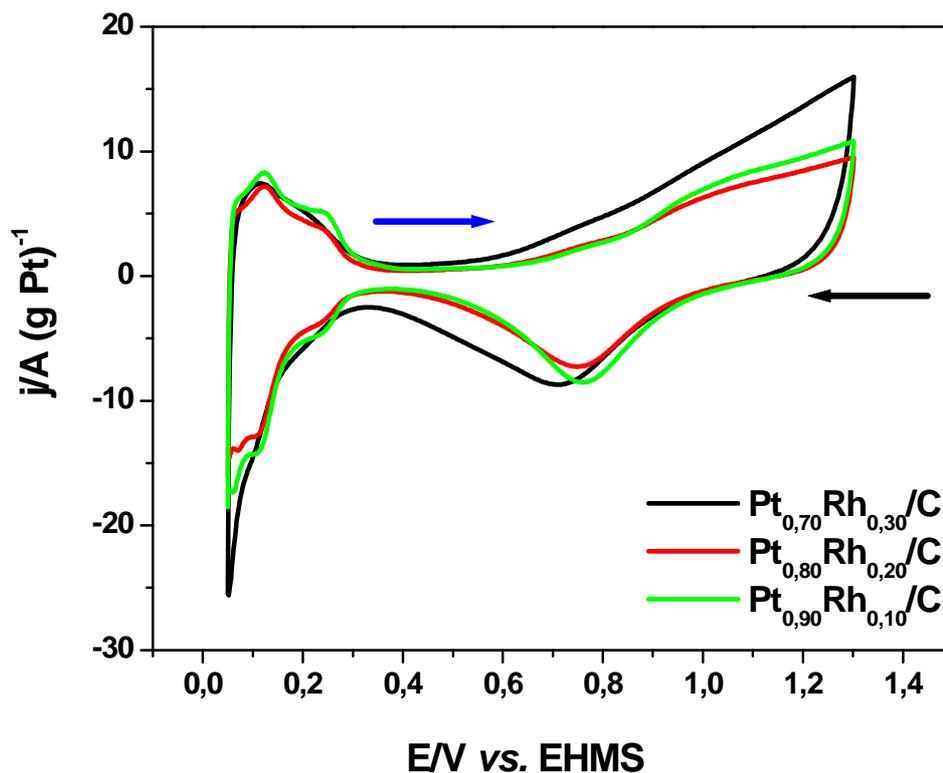


Figura 42 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores de: $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

As Figuras 43 e 44 apresentam os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$. Os maiores valores de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação foram apresentados pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$, $128 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e $127,9 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ respectivamente, indicando assim um melhor processo de oxidação para ambos os catalisadores. O catalisador $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ apresentou seu máximo valor de pseudodensidade de corrente de pico de oxidação igual a $119 \text{ A (g Pt)}^{-1}$.

Os potenciais de início de oxidação seguiram a mesma tendência das pseudodensidades de corrente de pico de oxidação apresentadas anteriormente, onde $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ apresentaram os melhores resultados (ambos com $0,54 \text{ V}$) e o catalisador $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ apresentou um potencial de início de oxidação igual a $0,57 \text{ V}$. A

Tabela 10 apresenta todos os valores de potencial de início de oxidação assim como os valores das pseudodensidades de corrente de pico anódico.

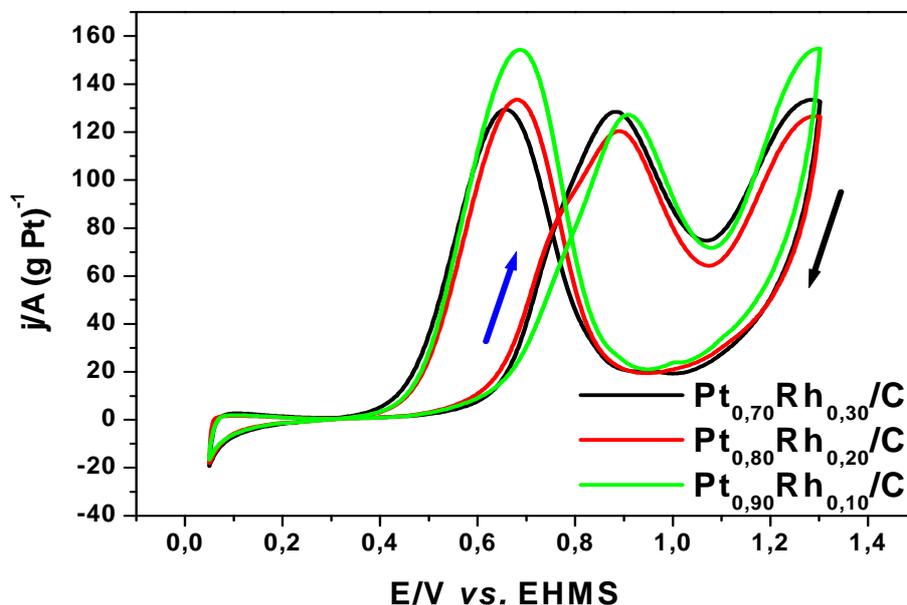


Figura 43 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

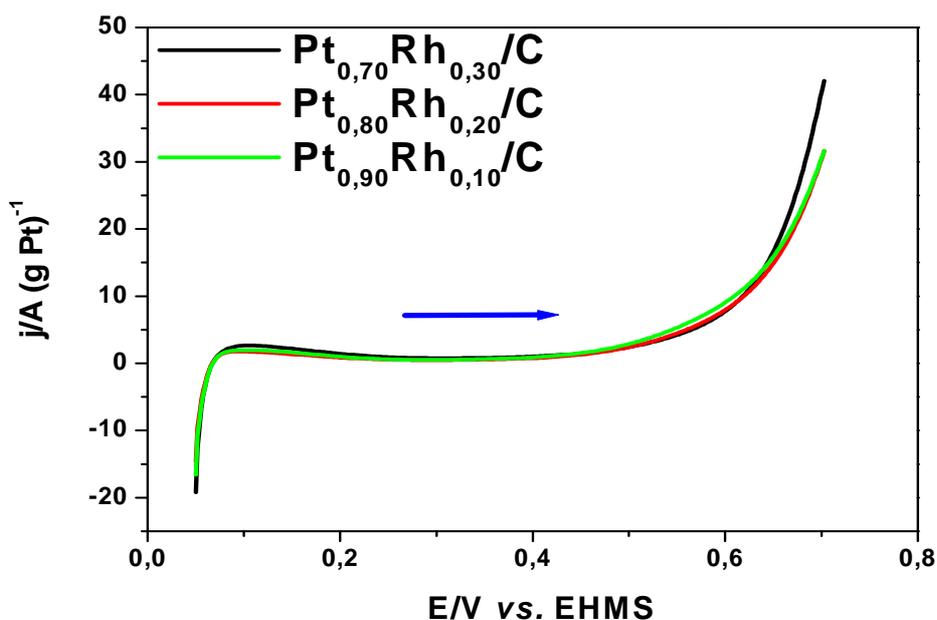


Figura 44 - Ampliação da Figura 43 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 10: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C

Eletrrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt) ⁻¹)*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	0,54	128,0
Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C	0,56	119,0
Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C	0,54	127,9

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

Nas Figuras 45 e 46 pode-se observar as cronoamperometrias para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C com os eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V respectivamente.

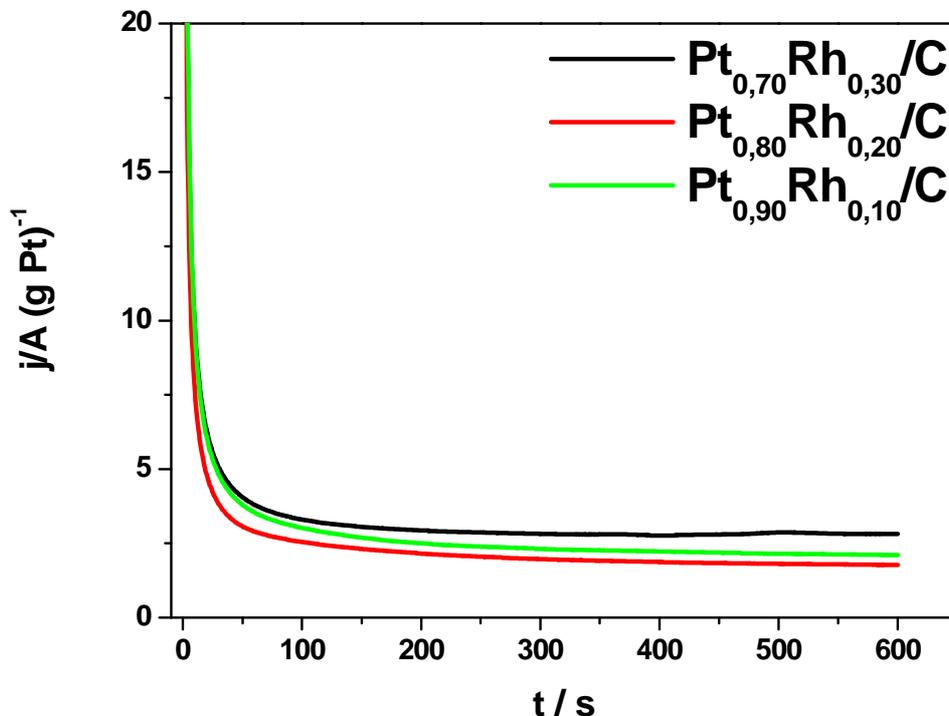


Figura 45 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,5 V.

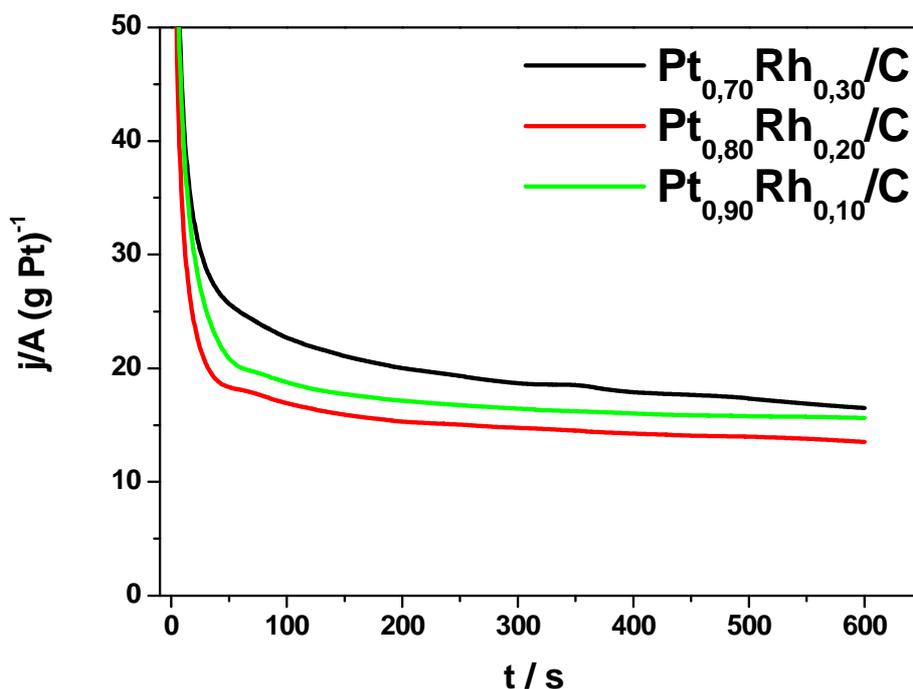


Figura 46 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol. Eletrodos polarizados a $0,6 \text{ V}$.

Em ambas as imagens, pode-se notar um rápido decaimento da corrente logo no início do experimento, com a mudança para o estado estacionário acontecendo em aproximadamente 100 s para ambos os casos. Os valores obtidos das pseudodensidades de corrente de equilíbrio ao final de 600 s para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ polarizados a $0,5 \text{ V}$ foram: $2,75 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, $1,78 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e $2,13 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, respectivamente.

As cronoamperometrias com os catalisadores polarizados a $0,6 \text{ V}$ seguiram as mesmas tendências apresentadas com os eletrodos polarizados a $0,5 \text{ V}$, de modo que o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ foi o que apresentou uma maior pseudodensidade de corrente ao final dos 600 s ($16,43 \text{ A (g Pt)}^{-1}$), seguido do catalisador $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{C}$ ($15,68 \text{ A (g Pt)}^{-1}$) e do catalisador $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{C}$ ($13,36 \text{ A (g Pt)}^{-1}$). A Tabela 11 apresenta os valores de pseudodensidades de corrente obtidos na realização das cronoamperometrias $0,5 \text{ V}$ e $0,6 \text{ V}$.

Tabela 11: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s

Eletrocatalisador	Pseudodensidade de corrente a 0,5 V	Pseudodensidade de corrente a 0,6 V
	(A (g Pt) ⁻¹)	(A (g Pt) ⁻¹)
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	2,75	16,43
Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C	1,78	13,36
Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C	2,13	15,68

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

As curvas de polarização em estado estacionário (Figura 47) para eletrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C foram realizadas em um intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V vs. EHMS partir dos valores de corrente potenciostática medida após 200 s de polarização a cada 20 mV.

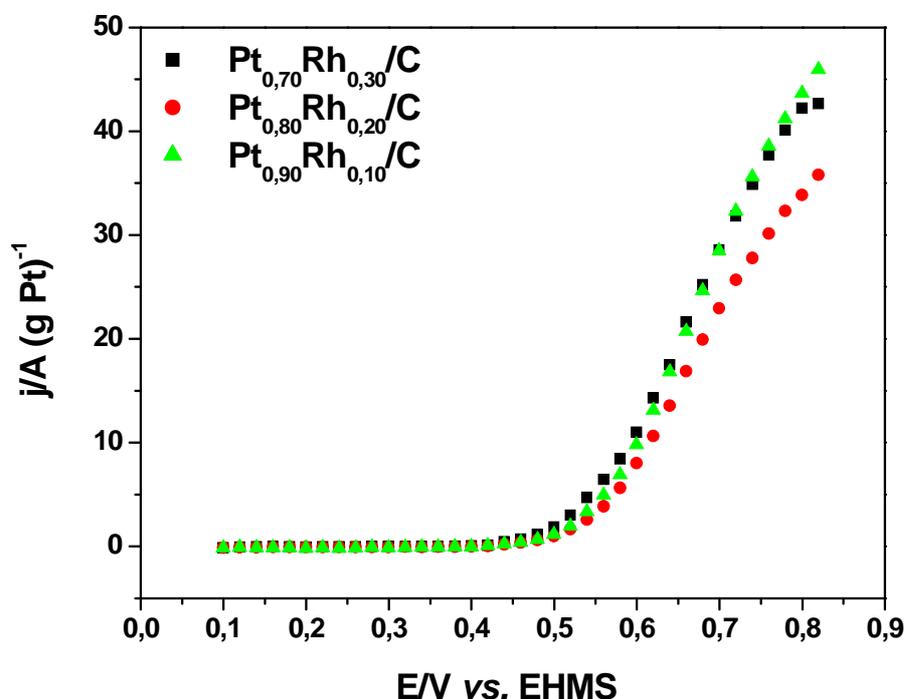


Figura 47 - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 200 s a cada 20 mV, para os eletrocatalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + etanol 0,5 mol L⁻¹. Temperatura de 25 °C.

Tabela 12: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização

Eletrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt)⁻¹)*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /C	0,43	42,74
Pt _{0,80} Rh _{0,20} /C	0,45	37,53
Pt _{0,90} Rh _{0,10} /C	0,45	46,21

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

As curvas apresentadas na Figura 47 confirmam os resultados apresentados nas voltametrias cíclicas e cronoamperometrias, de forma que o catalisador que se mostrou mais catalítico foi o Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C, seguido do Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C e Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C. A Tabela 12 apresenta os valores obtidos nas curvas de polarização como forma de auxiliar na interpretação dos valores descritos anteriormente.

5.6 Influencia da variação da composição dos catalisadores contendo Pt e Rh (Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb)

5.6.1 Caracterização física

Na Figura 48 se observa os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pt/SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, e Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS.

Nos difratogramas apresentados na Figura 48 foram encontradas as estruturas cristalinas de Pt e SnO₂ que apresentaram as fichas catalográficas: Pt (04-0802) e SnO₂ (077-0447). Assim como o difratograma apresentado na Figura 41, no catalisador Pt/SnO₂:Sb observou-se os picos característicos da platina policristalina de estrutura CFC, que podem ser

observados nos ângulos $2\theta = 46,52^\circ$ e $54,26^\circ$ que correspondem aos planos de reflexão (1 1 1) e (2 0 0) respectivamente.

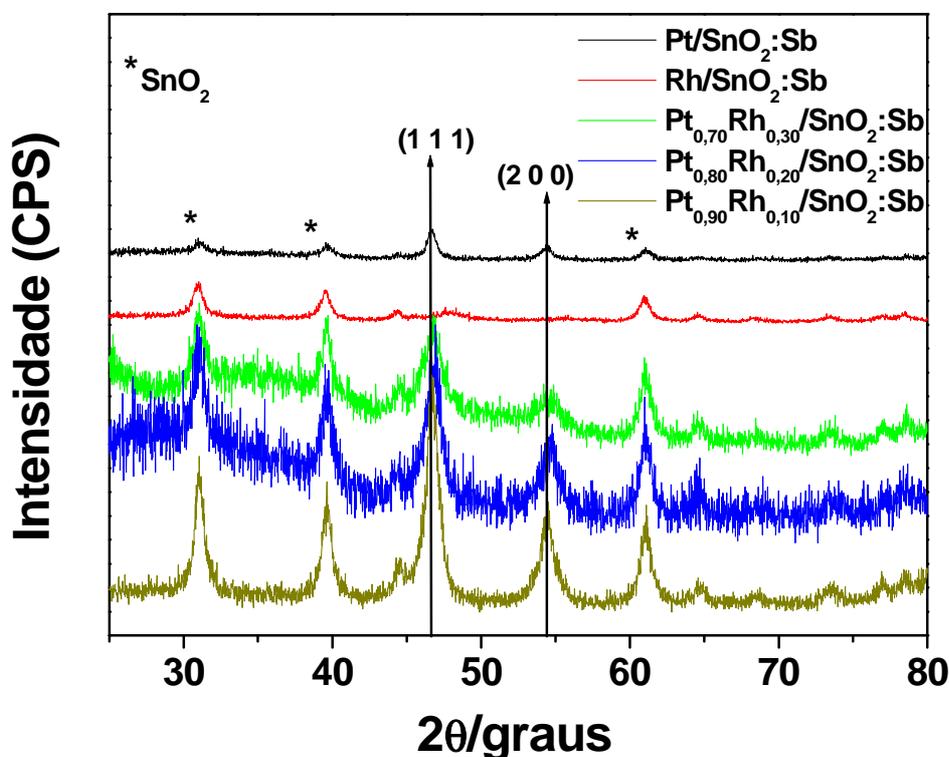


Figura 48 - Difratoograma de raios X para os eletrocatalisadores Pt/SnO₂:Sb, Rh/SnO₂:Sb, Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb.

Novamente observa-se um deslocamento dos picos da platina para valores 2θ maiores nos catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb que é devido a formação da liga Pt-Rh, já que, como citado anteriormente, a adição de átomos de Rh faz com que ocorra uma contração da rede cristalina da Pt devido a substituição de átomos de Pt ($r = 0,139$ nm) por átomos de Rh que possui um raio atômico menor ($r = 0,134$ nm) (DEAN, 1985).

5.6.2 Caracterização eletroquímica

A Figura 49 apresenta os voltamogramas cíclicos para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ realizados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} sobre o eletrólito de suporte de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os catalisadores não apresentaram picos bem definidos na região de adsorção-dessorção de hidrogênio. Como citado anteriormente, os catalisadores que possuem ródio em sua composição não apresentam uma diferença significativa entre a região de adsorção-dessorção de hidrogênio e a região de dupla camada.

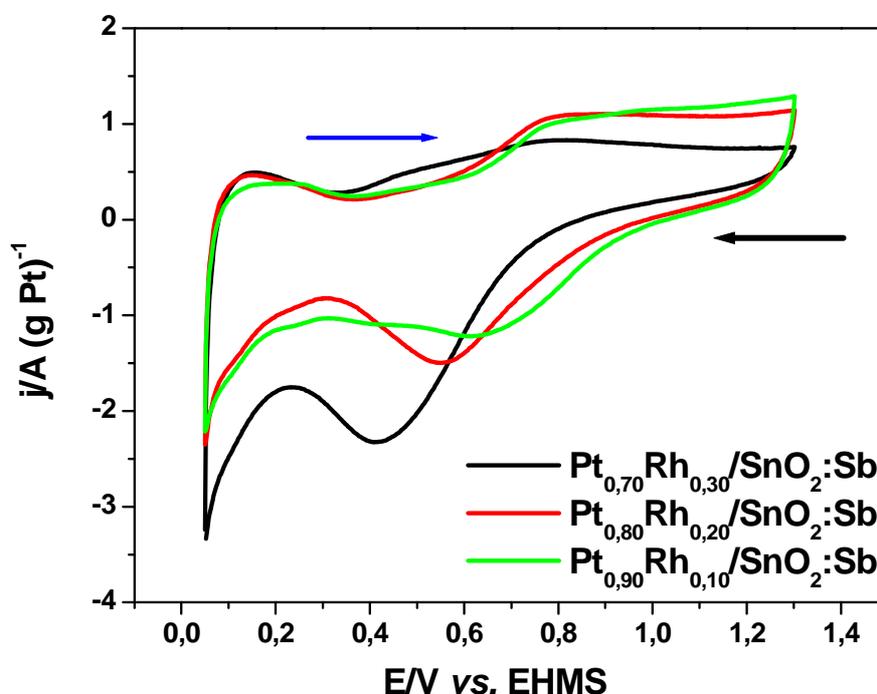


Figura 49 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores de: $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Os catalisadores com uma maior quantidade de ródio apresentaram os picos de redução mais deslocados para valores de potenciais mais baixos, indício de que os óxidos são mais estáveis e que a redução não se completa até se iniciar a adsorção de hidrogênio (BERGAMASKI *et al.*, 2008). As áreas superficialmente ativas apresentadas pelos

catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foram respectivamente $0,0022 \text{ cm}^2$, $0,022 \text{ cm}^2$ e $0,002 \text{ cm}^2$.

Nas Figuras 50 e 51 se observam os perfis voltamétricos de oxidação de etanol para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Como pode ser observado, o catalisador $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ apresentou os melhores resultados, tanto no potencial de início de oxidação quanto na pseudodensidade de corrente de pico anódico, com $0,49 \text{ V}$ e $\sim 10 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ respectivamente, indicando assim um melhor processo de oxidação do álcool.

O segundo melhor catalisador foi o $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ que apresentou $0,55 \text{ V}$ e $4,67 \text{ A (g Pt)}^{-1}$. Por fim, o catalisador $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ apresentou um potencial de início de oxidação igual a $0,57 \text{ V}$ com uma máxima pseudodensidade de corrente igual a $2,29 \text{ A (g Pt)}^{-1}$. Neste caso em particular foi fixado o valor de pseudodensidade de corrente de 1 A (g Pt)^{-1} para obter valores coerentes para todos os catalisadores. A Tabela 13 apresenta os valores apresentados por todos os catalisadores.

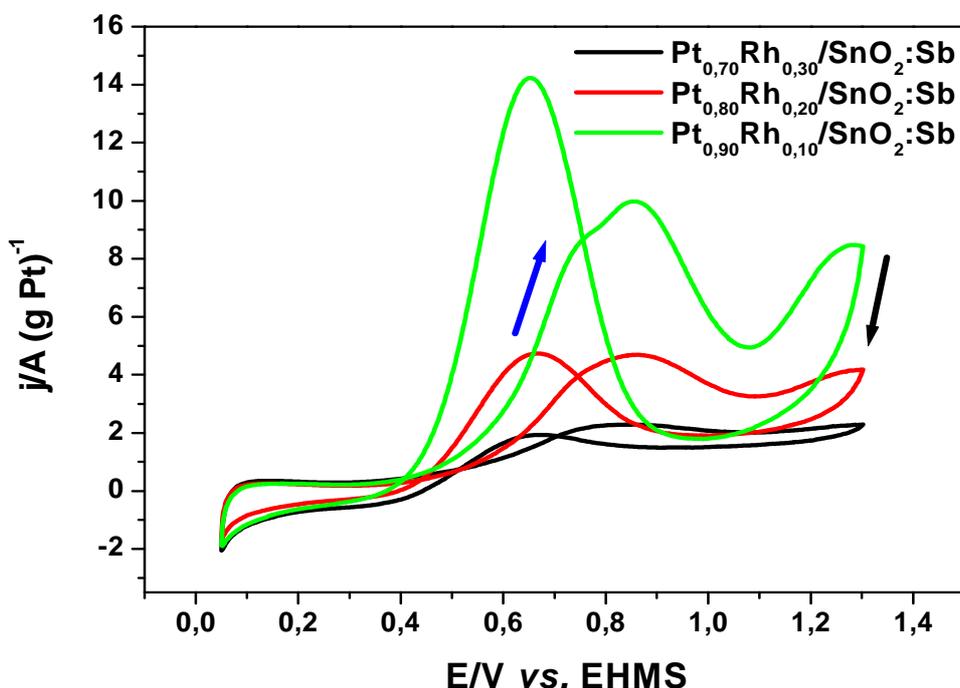


Figura 50 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

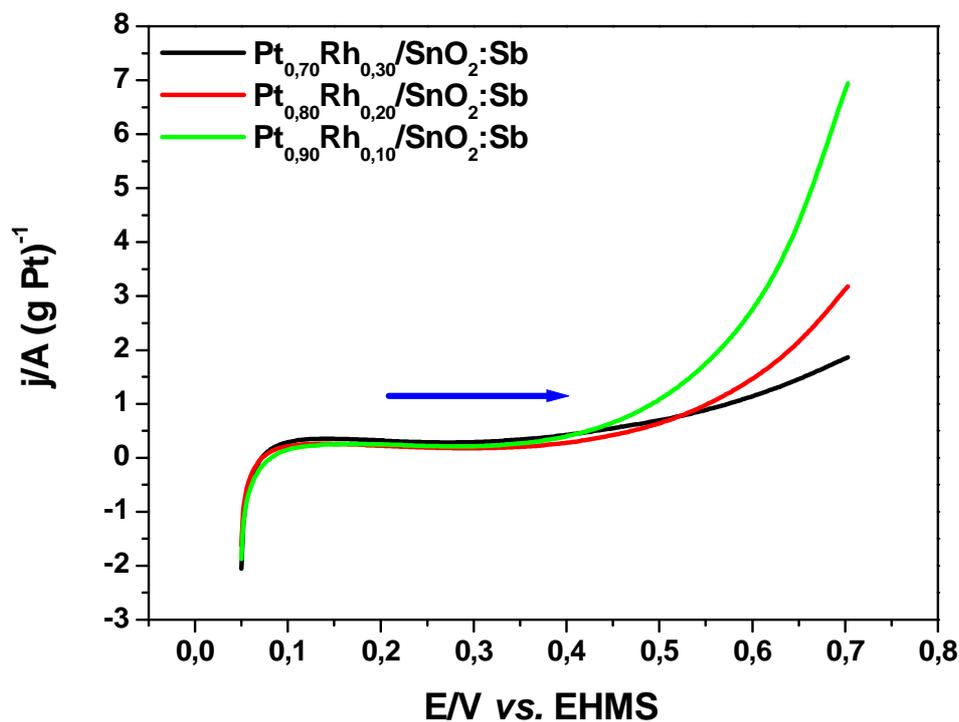


Figura 51 - Ampliação da Figura 50 considerando somente a varredura anódica (→).

Tabela 13: Potenciais de início de oxidação eletroquímica de etanol e pseudodensidades de corrente de pico para os catalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$

Eletrrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt)^{-1})*
$\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$	0,57	2,29
$\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$	0,55	4,67
$\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$	0,49	10

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

As Figuras 52 e 53 pode-se observar as cronoamperometrias para os catalisadores apresentados anteriormente com os eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V respectivamente. As

cronoamperometrias a 0,6 V não seguiram a mesma tendência apresentada no experimento realizado a 0,5 V.

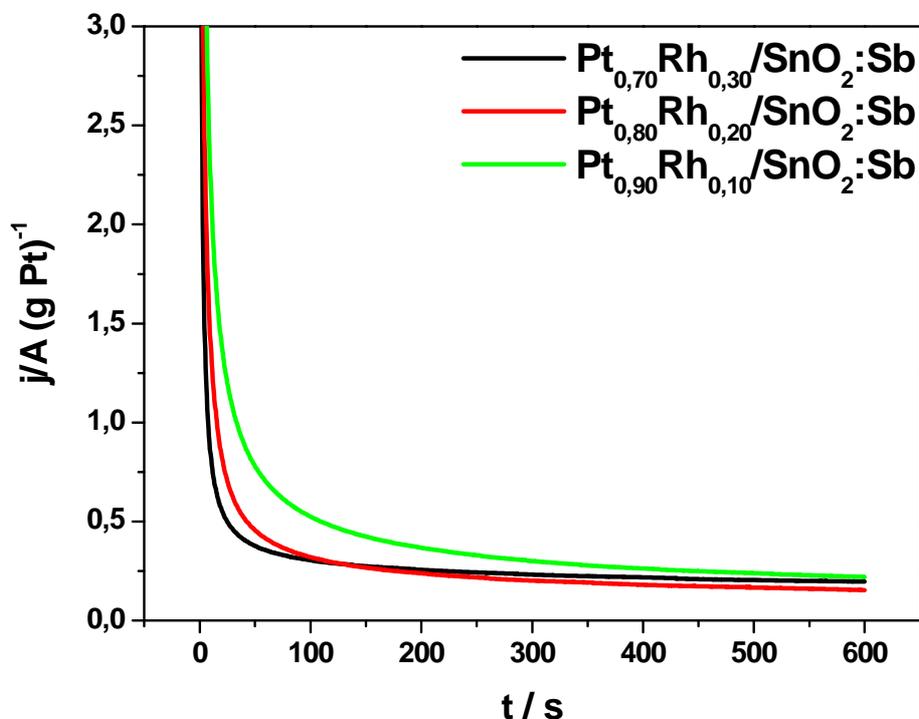


Figura 52 – Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,5 V.

Um rápido decaimento da corrente logo no início do experimento é observado, com a mudança para o estado estacionário acontecendo em aproximadamente 100 s para ambos os casos. Os valores obtidos das pseudodensidades de corrente de equilíbrio ao final de 600 s para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb polarizados a 0,5 V foram: 0,20 A (g Pt)⁻¹, 0,15 A (g Pt)⁻¹ e 0,22 A (g Pt)⁻¹ respectivamente.

Nas cronoamperometrias com os catalisadores polarizados a 0,6 V, o catalisador Pt_{0,90}Rh_{0,10}/C foi o que apresentou uma maior pseudodensidade de corrente ao final dos 600 s (1,42 A (g Pt)⁻¹), seguido do catalisador Pt_{0,80}Rh_{0,20}/C com 0,9 A (g Pt)⁻¹ e do catalisador Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C que apresentou 0,58 A (g Pt)⁻¹. A Tabela 14 apresenta os valores de pseudodensidades de corrente obtidos na realização das cronoamperometrias 0,5 V e 0,6 V.

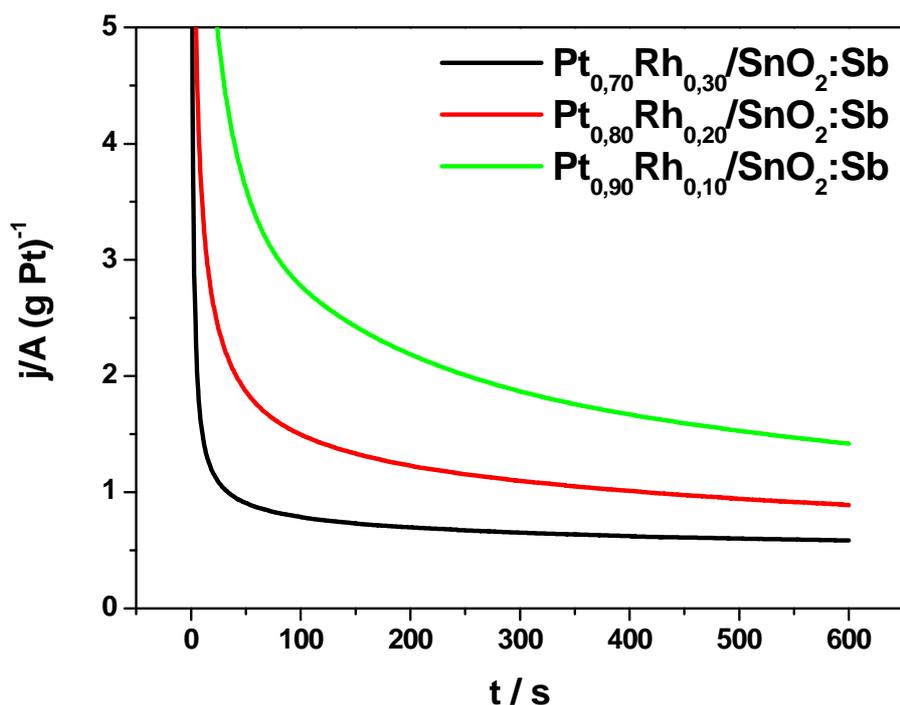


Figura 53 - Curvas cronoamperométricas obtidas para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/SnO₂:Sb, Pt_{0,80}Rh_{0,20}/SnO₂:Sb e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) + etanol. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

Tabela 14: Pseudodensidades de corrente para eletrodos polarizados a 0,5 V e 0,6 V durante a eletro-oxidação de etanol, após 600 s

Eletrocatalisador	Pseudodensidade de corrente a 0,5 V	Pseudodensidade de corrente a 0,6 V
	(A (g Pt) ⁻¹)	(A (g Pt) ⁻¹)
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb	0,20	0,58
Pt _{0,80} Rh _{0,20} /SnO ₂ :Sb	0,15	0,9
Pt _{0,90} Rh _{0,10} /SnO ₂ :Sb	0,22	1,42

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

As curvas de polarização em estado estacionário para eletrocatalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ são apresentadas na Figura 54. Essas curvas foram realizadas em um intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V vs. EHMS partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

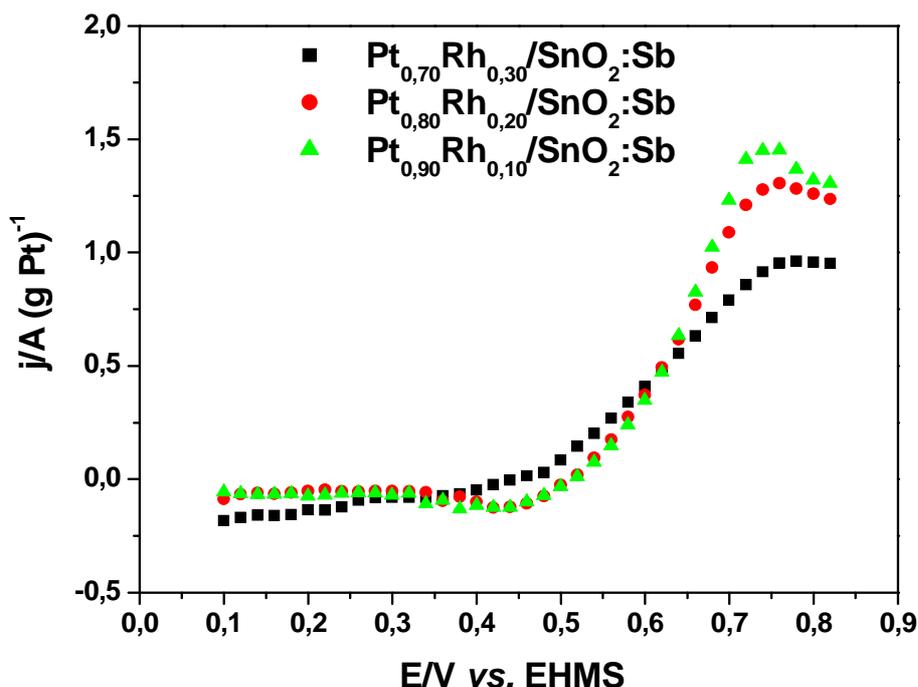


Figura 54 - Curvas de polarização em estado quase estacionário com valores de corrente potenciostática medida após 300 s a cada 20 mV, para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{ etanol } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neste caso a curva foi realizada após 300s devido ao fato dos catalisadores serem muito sensíveis a variação de corrente. Pode-se perceber uma leve instabilidade em todos os catalisadores até o potencial de 0,4 V. As curvas de polarização seguiram a mesma tendência apresentada pelas cronoamperometrias realizadas a 0,6 V, onde o catalisador $\text{Pt}_{0,90}\text{Rh}_{0,10}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foi o mais catalítico seguido dos catalisadores $\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Os valores do potencial de início de oxidação assim como os valores da pseudodensidade de pico anódico obtidos após a realização do experimento são apresentados na Tabela 15.

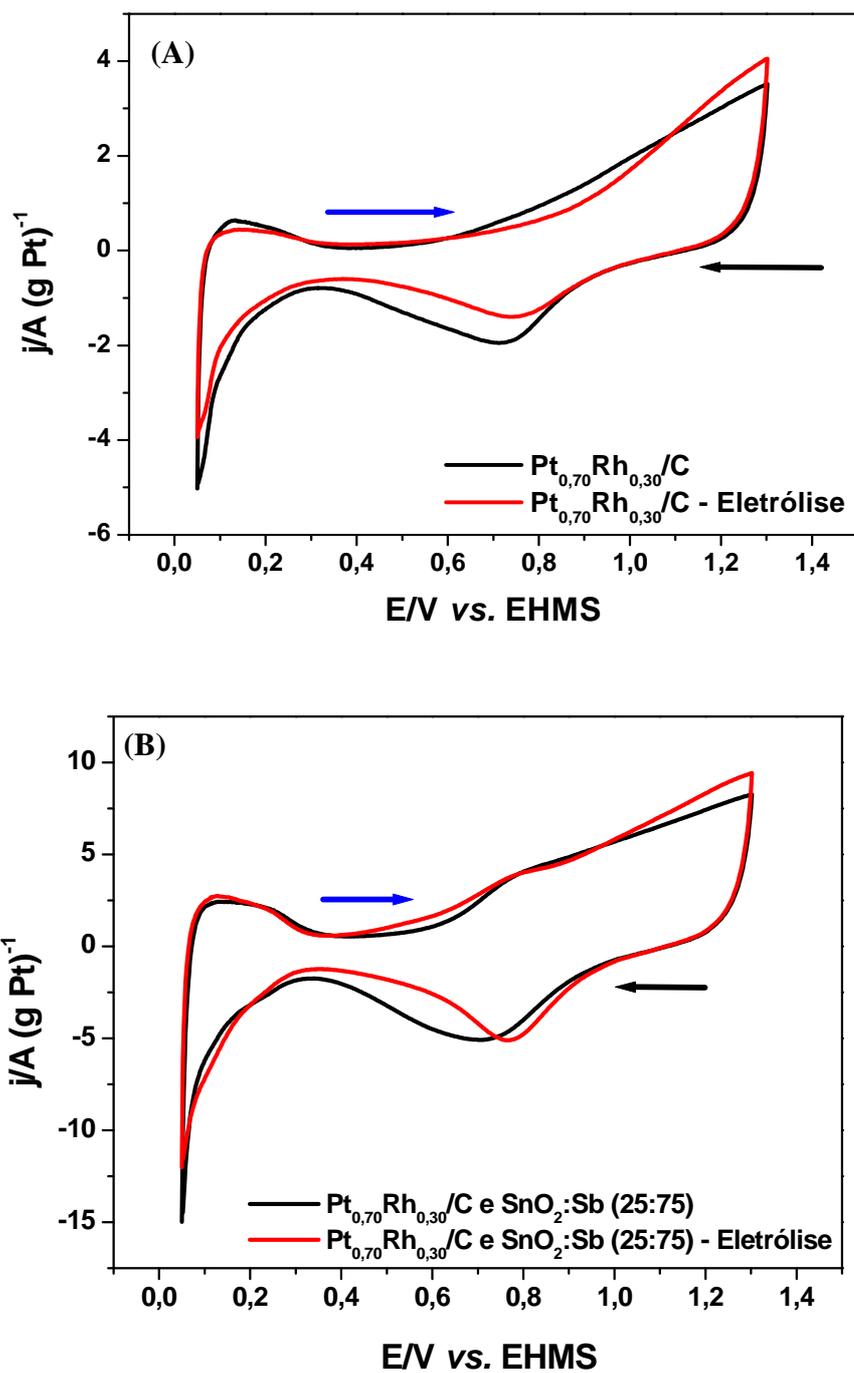


Figura 55 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre o catalisador (A) $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e (B) $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}-\text{SnO}_2\text{:Sb (25:75)}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ antes e após a eletrólise. (→) Varredura anódica. (←) Varredura catódica.

Tabela 15: Pseudodensidades de corrente e potenciais de início de oxidação obtidos nas curvas de polarização

Eletrocatalisador	Potencial de início de oxidação (V vs. EHMS)	Pseudodensidade de corrente de pico anódico (j/A (g Pt)⁻¹)*
Pt _{0,70} Rh _{0,30} /SnO ₂ :Sb	0,50	0,95
Pt _{0,80} Rh _{0,20} /SnO ₂ :Sb	0,45	1,24
Pt _{0,90} Rh _{0,10} /SnO ₂ :Sb	0,45	1,30

* Valores obtidos utilizando o Data Display (Origin 6.0).

As Figuras 55 (A) e (B) apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C-SnO₂:Sb (25:75) no eletrólito de suporte de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A análise dessas figuras permite observar o efeito sinérgico que o SnO₂:Sb faz sobre o material, conferindo ao catalisador uma maior estabilidade nas condições operacionais do sistema eletroquímico, já que pode se observar claramente que o catalisador suportado apenas em carbono perdeu área eletroquimicamente ativa após a realização da eletrólise, enquanto que o outro catalisador apresentou a mesma área eletroquimicamente ativa antes e após a eletrólise.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados anteriormente permitem afirmar que todos os catalisadores suportados em SnO₂:Sb ou aqueles contendo maior quantidade de SnO₂:Sb do que carbono no suporte, apresentaram uma maior estabilidade em comparação com aqueles suportados somente em carbono. Essa atividade e estabilidade melhoradas são devidas principalmente ao fato do carbono se aglomerar e se desativar com o passar do tempo, enquanto que com o SnO₂:Sb isso não ocorre. Além disso, o SnO₂:Sb é um óxido semicondutor o que faz com que o mesmo apresente uma maior atividade catalítica e estabilidade. Por outro lado, a diferença observada na magnitude dos voltamogramas (entre carbono e SnO₂:Sb) é devida a uma maior área superficial do carbono em relação ao óxido de estanho (75 m² g⁻¹ e 45 m² g⁻¹, respectivamente).

Os catalisadores suportados em SnO₂:Sb (puro ou nas misturas) apresentaram os menores potenciais de início de oxidação de etanol. Este fato é novamente atribuído ao SnO₂ ser um semicondutor que ativa moléculas de água a baixos potenciais, auxiliando na remoção de monóxido de carbono adsorvido, enquanto que o carbono é inerte e não auxilia na atividade catalítica. Atrelado a isso está a dopagem com Sb, visto que essa dopagem faz com que o óxido apresente uma maior condutividade elétrica.

As análises feitas por DRX para os catalisadores Pt-Rh confirmaram a formação da liga, já que os padrões de difração dos catalisadores Pt-Rh apresentaram um deslocamento para valores 2θ maiores. Imagens de MEV-FEG confirmam a formação de fios dispersos sobre o suporte de carbono. Dentre os catalisadores estudados, os mais catalíticos foram os catalisadores Pt_{0,70}Rh_{0,30}/C e Pt_{0,90}Rh_{0,10}/SnO₂:Sb.

Assim, tendo todos os resultados em vista, a alternativa para produzir catalisadores mais estáveis em longo prazo é a utilização de óxidos condutores como o SnO₂:Sb. Visto que esses óxidos além de serem mais estáveis que o carbono, também aumentam a condutividade do catalisador resultando em uma melhor atividade de oxidação eletroquímica.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, novos experimentos poderão ser realizados visando melhorar os resultados apresentados nessa pesquisa, melhorando também a compreensão dos mesmos. Dentre várias propostas pode-se citar:

- 1) Estudar a influência do substrato nos catalisadores através do uso de nanopartículas e não nanofios;
- 2) Realizar a síntese e a dopagem do SnO_2 com o Sb afim de obter um catalisador com uma maior área superficial, além de uma elevada condutividade elétrica;
- 3) Utilizar outros metais para formar liga com a Pt (Ru, Ir, Mo) para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido;
- 4) Alterar a rota de síntese dos catalisadores tipo nanofio visando obter nanofios com um maior comprimento e um maior diâmetro. Fato que resultaria em uma maior eficiência da reação de oxidação de etanol;
- 5) De acordo com a literatura, a utilização de meio básico (ao invés de ácido) para se trabalhar com a liga Pt-Rh na eletro-oxidação de etanol pode aumentar o rendimento da reação de rompimento da ligação C-C do álcool levando a uma maior eficiência dos catalisadores.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 88, p. 1–24, 2009.

ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol. 170, p. 1–12, 2007.

B

BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 4396–4406, 2008.

Brasil escola, Wagner de Cerqueira e Francisco. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/etanol.htm>> Acesso em: 03 de março de 2015.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. New York, 427 p., 1994.

BROUNDLE, C. R.; EVANS JR, C. A.; WILSON, S. *Encyclopedia of materials characterization*, USA, 782 p., 1992.

BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 43, p. 119–136, 2013.

C

CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; ORTIZ-RESTREPO, J. E.; MANCILLA-VALENCIA, N. D.; TORRES-RODRIGUEZ, G. A.; LIMA, F. H. B.; BOLAÑOS-RIVERA, A.; GONZALEZ, E. R.; LIZCANO-VALBUENA, W. H. CO and ethanol electro-oxidation on Pt-Rh/C. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 25, p. 1391–1398, 2014.

CALLISTER JR., W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8ª edição. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 817 p., 2012.

CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 578, p. 315–321, 2005.

CERQUEIRA, E. O.; POPPI, R. J.; KUBOTA, L. T.; MELLO, C. Utilização de filtro de transformada de Fourier para a minimização de ruídos em sinais analíticos, *Química Nova*, Vol. 23, p. 690–298, 2000.

CETENE, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Disponível em: <www.cetene.gov.br/pdf/met.pdf> Acesso em: 08 de Abril de 2015.

CHOI, S.M.; KIM, J.H.; JUNG, J.Y.; YOON, E.Y.; KIM, W.B.; Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 5804–5811, 2008.

CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 1ª edição. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, 1956.

D

DEAN, A.J. (Ed.); Lange's Handbook of Chemistry. 13ª edição. McGraw-Hill. New York. p. 4.30-4.34, 1985.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparações de amostras. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources*, Vol. 169, p. 239–246, 2007.

DEMIRCI, U. B. How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells? *Environment International*, Vol. 35, p. 626–631, 2009.

DIMITROV, M.; GUNCHEVA, M.; ZHIRYAKOVA, D.; LAZAROVA, Tz.; LALEV, G.; TSONCHEVA, T. Nanostructured tin dioxide – a promising multipurpose support material for catalytic and biocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 252, p. 55–63, 2014.

DOS SANTOS, V.P.; FILHO, G.T.; 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*, Vol. 24, p. 856–863, 2001.

G

GARBARINO, S.; PONROUCH, A.; PRONOVOST, S.; GAUDET, J.; GUAY, D. Synthesis and characterization of preferentially oriented (1 0 0) Pt nanowires. *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, p. 1924–1927, 2009.

GIROTTO, E. M.; PAOLI, M.-A. De. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova*, Vol. 22, p. 359–368, 1999.

GUPTA, S. S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 154, p. 65–72, 2006.

I

IOPE, Instituto Optométrico de Pernambuco. Disponível em: <http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm> Acesso em: 10 de Abril de 2015.

K

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. *Química Nova*, Vol. 37, nº 8, p. 1289–1296, 2014.

KAMARUDIN, M.Z.F.; KAMARUDIN, S.K.; MASDAR, M.S.; DAUD, W.R.W. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, p. 9438–9453, 2013.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell Technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, p. 2430–2440, 2009.

KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature Materials*, Vol. 8, p. 325–330, 2009.

KOWAL, A.; GOJKOVIC, S. Lj.; LEE, K.-S.; OLSZEWSKI, P.; SUNG, Y.-E. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ e Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters. *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, p. 724–727, 2009.

L

LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon–carbon bond break: A composition study. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, p. 1337–1343, 2011.

LEE, K.-S.; PARK, I.-S.; CHO, Y.-H.; JUNG, D.-S.; JUNG, N.; PARK, H.-Y.; SUNG, Y.-E. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *Journal of Catalysis*, Vol. 258, p. 143–152, 2008.

LI, B.; YAN, Z.; HIGGINS, D. C.; YANG, D.; CHEN, Z.; MA, J. Carbon-supported Pt nanowire as novel cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol. 262, p. 488–493, 2014.

LI, M.; ZHOU, W.-P.; MARINKOVIC, N.S.; SASAKI, K.; ADZIC, R.R. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta*, Vol. 104, p. 454–461, 2013.

LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 2963–2971, 2008.

LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.79, p. 341–346, 2008.

LIMA, F.H.B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 617, p. 121–129, 2008.

LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; BUENO-LÓPEZ, A.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Pt-Sn/C catalysts prepared by sodium borohydride reduction for alcohol oxidation in fuel cells: Effect of the precursor addition order. *Journal of Power Sources*, Vol. 268, p. 225–232, 2014.

M

MAJIDI, P; PICKUP, P. G. Sinusoidal potential cycling operation of a direct ethanol fuel cell to improving carbon dioxide yields. *Journal of Power Sources*, Vol. 268, p. 439–442, 2014.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, p. 981–989, 2012.

MOGHADDAM, E. A.; AHLGREN, S.; HULTEBERG, C.; NORDBERG, A. Energy balance and global warming potential of biogas-based fuels from a life cycle perspective. *Fuel Processing Technology*, Vol. 132, p. 74–82, 2015.

P

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, Vol. 5, p. 516–537, 2013.

PARK, K.-W.; LEE, Y.-W.; OH, J.-K.; KIM, D.-Y.; HAN, S.-B.; KO, A.-Ra; KIM, S.-J.; KIM, H.-S. TiO₂-based nanowire supported catalysts for methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17, p. 696–699, 2011.

PEIGHAMBARDOUST, S.J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, p. 9349–9384, 2010.

PUTHIYAPURA, V. K.; MAMLOUK, M.; PASUPATHI, S.; POLLET, B. G.; SCOTT, K. Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources*, Vol. 269, p. 451–460, 2014.

R

RODRIGUES, E.C.P.E.; OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 64, p. 1105–1112, 2003.

RODRIGUES, I.A.; NART, F.C. 2-Propanol oxidation on platinum and platinum–rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 590, p. 145–151, 2006.

RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; XIA, X. H., IWASITA, T. Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) e Pt(100). An in situ FTIR study. *Langmuir*, Vol. 16, p. 5479–5486, 2000.

RUIZ-CAMACHO, B.; SANTOYO, H. H. R.; MEDINA-FLORES, J. M.; ÁLVAREZ-MARTÍNEZ, O. Platinum deposited on TiO₂-C and SnO₂-C composites for methanol oxidation and oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, Vol. 120, p. 344-349, 2014.

S

SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; STAB, G.D; URBAN, P.M.; KOLB, D.M.; BEHM, R.J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, p. 2354–2358, 1998.

SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; XU, J.B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, p. 12911–12917, 2010.

SILVA-JUNIOR, L. C.; MAIA, G.; PASSOS, R. R.; SOUZA, E. A. de; CAMARA, G. A.; GIZ, M. J. Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, Vol. 112, p. 612–619, 2013.

SOUZA de, E. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta*, Vol. 147, p. 483–489, 2014.

SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.; Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons, *Química Nova*, Vol. 27, No. 4, p. 648–654, 2004.

SRINIVASAN, S. Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. Estados Unidos, EUA. Springer, 662 p., 2006.

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 Edition*, Vol. 50, p. 422–426, 2011.

T

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. São Paulo, SP. Editora EdUSP, 224 p., 1998.

V

VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição de hidrazina. *Química Nova*, Vol. 26, p. 665–669, 2003.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, p. 28–34, 2002.

W

WEN, Y.-H.; HUANG, R.; ZHU, Z.-Z.; WANG, Q. Mechanical properties of platinum nanowires: An atomistic investigation on single-crystalline and twinned structures. *Computational Materials Science*, Vol. 55, p. 205–210, 2012.

Z

ZHANG, X.; LU, W.; DA, J.; WANG, H.; ZHAO, D.; WEBLEY, P. A. Porous platinum nanowire arrays for direct ethanol fuel cell applications. *Chemical Communications*, Vol. 195, p. 195-197, 2009.

ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. Elsevier, 935 p., 2007.

