

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

**Estudo de nanopartículas de Pt/C modificados com Sn, Ru
e Ta para células a combustível de álcool direto**

**Study of Pt/C nanoparticles modified with Sn, Ru and Ta for direct alcohol fuel
cells**

Maria Aparecida Ribeiro Queiroz

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2020**

Maria Aparecida Ribeiro Queiroz

Estudo de nanopartículas de Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta para células a combustível de álcool direto

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de eletrocatalisadores

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

VITÓRIA

2020

Estudo de nanopartículas de Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta para células a combustível de álcool direto

Maria Aparecida Ribeiro Queiroz

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Aprovada em 23/04/2020 por:

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

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Antônio Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Jussara Farias Fardin
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Adilson Ribeiro Prado
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Abril de 2020

Queiroz, Maria Aparecida Ribeiro, 1987-
Q3e Estudo de nanopartículas de Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta para células a
combustível de álcool direto / Maria Aparecida Ribeiro Queiroz. - 2020.
101 f. : il.

Orientador: Josimar Ribeiro
Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo,
Centro de Ciências Exatas.

1. Eletrocatalisadores de Platina. 2. Células a combustíveis de álcool direto. 3.
Medidas de CO-Stripping. 4. Eletro-oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol
e glicerol. I. Ribeiro, Josimar. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

*Aos meus pais que, sob o sol causticante e com a enxada nas mãos, jamais
imaginaram uma filha doutora.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força para continuar;

Ao meu orientador Josimar Ribeiro pela paciência e ensinamentos, não sei manifestar em palavras minha gratidão;

Aos amigos do laboratório de Eletroquímica da UFES onde encontrei apoio, em especial a Maria que mesmo no final na jornada me ajudou tanto;

Aos amigos do NCQP;

À FAPES, CAPES e CNPq;

Ao meu pai, Galziro, e minha mãe, Angela, que sempre me ofereceram amor incondicional, sempre trabalharam arduamente dia após dia para me proporcionar condições e oportunidades para estudar, sempre buscaram me incentivar nas minhas escolhas, por mais que as dificuldades de uma vida no campo puderam impor;

E por fim ao meu esposo, Josué Junior, por estar ao meu lado em todos os momentos e por sempre me apoiar e me ajudar a terminar esta jornada.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas, o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.” (Madre Teresa de Calcuta).*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de funcionamento de célula a combustível.....	2
Figura 2. Representação esquemática para o sistema montado para os experimentos de CO-Stripping.	30
Figura 3. Termograma da solução precursora representativa do sistema PtSnRuTa/C com rampa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ da temperatura ambiente até 450 °C em atmosfera de ar sintético.....	33
Figura 4. Padrão de difração dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta suportados em carbono Vulcan XC72, com radiação K α Cu (λ = 1,5406 Å) em temperatura ambiente, 2 θ = 10° a 90° e passo de 0,01° s ⁻¹	36
Figura 5. Histogramas e as respectivas micrografias dos eletrocatalisadores obtidas por MET.	39
Figura 6. Voltamograma cíclico representativo do sistemas PtSnRuTa/C com diferentes volumes do material eletrocatalítico adicionado sobre a superfície do eletrodo de trabalho, em eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) com velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹	40
Figura 7. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta suportados em carbono Vulcan XC72, em eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) com velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹ . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.	42
Figura 8. (A – E) Voltamograma cíclico de 50, 500 e 1000 ciclos dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta em eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) com velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹ . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas. (F) Valores de ECSA calculadas a partir da área de dessorção dos picos de hidrogênio.....	44
Figura 9. Voltamograma cíclico de CO-Stripping para os eletrocatalisadores dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹ . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.....	46
Figura 10. Comparação entre os valores de ECSA calculadas a partir dos experimentos de CO-Stripping e a partir da área de dessorção dos picos de hidrogênio. (A) Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C, (B) Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C, (C) Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C, (D) Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C e (E) Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C.....	49

Figura 11. (A – E) Voltamograma cíclico de CO-Stripping após 50, 500 e 1000 ciclos dos eletrocatalisadores em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas. (F) Valores de ECSA calculadas a partir do voltamograma de CO-Stripping...	51
Figura 12. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.	53
Figura 13. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.	55
Figura 14. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em etilenoglicol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.	56
Figura 15. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.	58
Figura 16. (A) Comparação entre os valores de i_{p2} e (B) comparação dos E_{onset} dos álcoois.	59
Figura 17. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta na presença de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol em eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com potencial aplicado de $0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 7200s (corrente normalizada por massa de Pt em gramas).	61
Figura 18. Cronopotenciograma dos eletrocatalisadores em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com densidade de corrente aplicada de 3 mA cm^{-2} durante 15 horas.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de células as combustíveis e suas características....	4
Tabela 2. Massas das resinas dos metais e do carbono utilizados para a síntese dos eletrocatalisadores.....	26
Tabela 3. Quantidade de metais, oxigênio e carbono obtidos por EDX para os eletrocatalisadores.	34
Tabela 4. Valores de α , V e D para cada eletrocatalisador, calculados a partir dos resultados de DRX.	36
Tabela 5. Valores de A_{H_2} , Q_H e ECSA obtidos a partir da área de dessorção de hidrogênio para o sistema representativo PtSnRuTa/C com diferentes volumes de material eletrocatalítico adicionado à superfície do eletrodo de trabalho. ...	41
Tabela 6. Valores de E_{onset} , i_p e E_p para os eletrocatalisadores obtidos na presença de metanol.....	53
Tabela 7. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em etanol para os eletrocatalisadores sintetizados.	55
Tabela 8. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em etilenoglicol para os eletrocatalisadores sintetizados.	57
Tabela 9. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em glicerol para os eletrocatalisadores sintetizados.	58
Tabela 10. Valores de densidades de corrente durante experimentos a potencial constante de 0,4 V vs. Ag/AgCl.	62
Tabela 11. Potenciais iniciais, finais para metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol para a eletrólise de 15 h com densidade de corrente de 3 mA cm^{-2}	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
AFC	Célula a Combustível Alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
ATG	Análise Termogravimétrica
CA	Cronoamperometria
CFC	Cúbica de face centrada
CP	Cronopotenciometria
DAFC	Célula a Combustível de Álcool Direto (<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>)
DEFC	Célula a Combustível de Etanol Direto (<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
DEGFC	Célula a Combustível de Etilenoglicol Direto (<i>Direct Ethylene Glycol Fuel Cell</i>)
DGFC	Célula a Combustível de Glicerol Direto (<i>Direct Glycerol Fuel Cell</i>)
LFC	Célula a Combustível Líquido (<i>Liquid Fuel Cell</i>)
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DPP	Decomposição de precursores poliméricos
DRX	Difração de raios X
ECSA	Área superficial eletroquimicamente ativa (<i>Electrochemical Surface Area</i>)
EDX	Energia dispersiva de raios X
EG	Etilenoglicol
FWHM	Largura do pico à meia altura da máxima intensidade
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MEA	Conjuntos de eletrodos de membrana (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Protóns (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>)
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
VC	Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	<i>Angstrom</i>
A	Área geométrica do eletrodo de trabalho
A_{H_2}	Área do pico de dessorção de hidrogênio
a	Parâmetro de rede
α	Coeficiente de transferência de carga
β	Largura do pico à meia altura da máxima intensidade
C	Concentração da espécie em solução
CO_{ads}	Monóxido de carbono adsorvido
D	Tamanho aparente do cristalito
E_{onset}	Potencial de início de oxidação
F	Constante de Faraday
i_p	Corrente específica de pico (por unidade de massa de Pt)
K	Fator de forma
K_s	Velocidade de transferência de carga
$\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	Metro quadrado por grama de Platina
m_{Pt}	Massa de platina depositada no eletrodo
n	Número de elétrons
Pt/C	Platina suportada em carbono
PtRu/C	Platina e rutênio suportados em carbono
PtSn/C	Platina e estanho suportados em carbono
PtSnRu/C	Platina, estanho e rutênio suportados em carbono
PtSnRuTa/C	Platina, estanho, rutênio e tântalo suportados em carbono
Q_{CO}	Carga de adsorção de monóxido de carbono
Q_{H}	Carga de dessorção de hidrogênio
θ	Ângulo de incidência de radiação
θ_β	Ângulo correspondente à máxima intensidade do pico
λ	Comprimento de onda da radiação
v	Velocidade de varredura

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência da adição de Sn, Ru e/ou Ta na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores de Pt/C, sintetizados pelo método de decomposição térmica dos precursores poliméricos. Na caracterização físico-química as medidas de ATG forneceram a temperatura de calcinação da síntese, 350 °C, com DRX observou-se o aumento do parâmetro de rede da estrutura CFC da Pt devido à incorporação dos metais Sn e Ta, e as nanopartículas apresentaram tamanho de cristalito entre 3,8 a 9,8 nm com distribuição homogênea no suporte. Na caracterização eletroquímica foi definido o volume de 20 µL de material eletrocatalítico para ser adicionado na superfície do eletrodo de trabalho, pois o aumento do volume não apresentou relação com a ECSA. Foi observada uma relação entre o aumento da proporção entre Pt:Sn com o aumento da ECSA e aumento da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisador sendo a proporção 9:1 com os melhores resultados. No teste de estabilidade realizado com 1000 ciclos e nos experimentos de *CO-Stripping* o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C apresentou menor perda de atividade em termos de área, 29%, ao final dos 1000 ciclos e foi o eletrocatalisador com o maior valor de ECSA, 39,4 m² g_{Pt}⁻¹. Nos resultados de voltametria cíclica em álcoois o eletrocatalisador citado apresentou os maiores valores de corrente para todos os álcoois sendo o maior valor, 764 A g_{Pt}⁻¹, para o metanol e o menor, 95 A g_{Pt}⁻¹, para o glicerol. A partir dos resultados de cronoamperometria e cronopotenciometria, foi observado que o eletrocatalisador Pt₇Sn₁Ta₂/C apresentou menor variação de corrente e de potencial sendo o eletrocatalisador com maior capacidade de renovação da superfície eletrocatalítica e menos suscetível ao envenenamento principalmente para o metanol, sendo o mais indicado para eletro-oxidação deste álcool. Para os demais álcoois, etanol, etilenoglicol, e glicerol os resultados mostraram que a adição de Sn, Ru e Ta em nanopartículas de Pt/C levaram ao aumento atividade eletrocatalítica na eletro-oxidação destes álcoois. Sendo o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C o que apresentou os melhores resultados, representando uma alternativa para o uso em célula a combustível de álcool direto.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores, PtSnRuTa/C, DAFC, ECSA.

ABSTRACT

In this work, the influence of the addition of Sn, Ru and/or Ta on the electrocatalytic activity of Pt/C electrocatalysts, synthesized by the thermal decomposition method of polymeric precursors, was studied. Chemical-physical characterization, the measurements of ATG provide calcination temperature, 350 °C; with DRX obtained an increase in the parameter the CFC Pt structure due to the incorporation of Sn and Ta metals, the nanoparticles presented crystallite size between 3.8 and 9.8 nm with homogeneous distribution in the support. In the electrochemical characterization, the volume of 20 μL of electrocatalytic material was defined to be added on the surface of the working electrode, since the increase in volume was not related to ECSA. A relationship was observed between the increases in the proportion of Pt: Sn with the increase in ECSA and the electrocatalytic activity of the electrocatalysts, where a 9:1 ratio presented the best results. In the stability test with 1000 cycles and *CO-Stripping* experiments the electrocatalyst, $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ had the least area loss, 29%, until the end of 1000 cycles and was electrocatalyst with higher ECSA value, $39.4 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Results of cyclic voltammetry in alcohols the cited electrocatalyst showed the highest current values for all alcohols with the highest value being, $764 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$, for methanol and the lowest, $95 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$, for glycerol. From the results of the chronoamperometry and chronopotentiometry, it was observed that the $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ electrocatalyst had the smallest current and potential variation, being the electrocatalyst with greater capacity to renew the electrocatalytic surface and less susceptible to poisoning, mainly for methanol, being the most indicated for the electro-oxidation of this alcohol. For the other alcohols, ethanol, ethylene glycol, and glycerol, the results showed that the addition of Sn, Ru, and Ta in nanoparticles of Pt/C, increase in electrocatalytic activity in the electro-oxidation of these alcohols. Where the $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ electrocatalyst shows the best results that can be considered an alternative for use in direct alcohol fuel.

Keyword: Electrocatalysts, PtSnRuTa/C, DAFC, ECSA.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Células a combustível.....	1
1.2 Célula a Combustível Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)....	5
1.3 Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)	7
1.4 Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC)	7
1.5 Célula a Combustível de Etilenoglicol Direto (DEGFC)	9
1.6 Célula a Combustível de Glicerol Direto (DGFC)	10
1.7 Eletrocatalisadores.....	11
CAPÍTULO 2	17
2.1 Técnicas para caracterização físico-química.....	17
2.1.A Análise termogravimétrica	17
2.1.B Energia dispersiva de raios X	17
2.1.C Difração de raios X	18
2.1.D Microscopia eletrônica de transmissão.....	19
2.2 Técnicas Eletroquímicas.....	20
2.2.A Voltametria cíclica.....	20
2.2.B CO-Stripping	22
2.2.C Cronoamperometria.....	22
2.2.D Cronopotenciometria	23
2. OBJETIVOS	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 Funcionalização do suporte	25
3.2 Síntese dos eletrocatalisadores	25
3.3 Caracterização físico-química	27
3.3.A Análise Termogravimétrica	27
3.3.B Energia dispersiva de raios X	27
3.3.C Difração de raios X	28
3.3.D Microscopia eletrônica de transmissão.....	28
3.4 Caracterização eletroquímica.....	28

3.4.A Estudo da quantidade de material eletrocatalítico no eletrodo de trabalho	29
3.4.B Teste de Estabilidade	30
3.4.C CO-Stripping	30
3.4.D Voltametria cíclica em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	31
3.4.E Cronoamperometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	31
3.4.F Cronopotenciometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Caracterização Físico-Química.....	33
4.1.A Análise Termogravimétrica	33
4.1.B Energia dispersiva de raios X	34
4.1.C Difração de raios X	35
4.1.D Microscopia eletrônica de transmissão	37
4.2 Caracterização Eletroquímica	39
4.2.A Estudo da quantidade de material eletrocatalítico no eletrodo de trabalho	39
4.2.B Voltametria cíclica em eletrólito de suporte	41
4.2.C Teste de estabilidade	43
4.2.D CO-Stripping	46
4.2. E Voltametria cíclica em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	52
4.2.F Cronoamperometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	60
4.2.G Cronopotenciometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol	64
5. CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS.....	69
Anexo I - Trabalhos Futuros.....	84
Anexo II - Trabalhos Publicados a Periódicos Indexados, Resumos em Congresso ou Outros Tipos de Produção Bibliográfica no Período de 2016 – 2020	85

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, a União Europeia lançou um roteiro de ação climática global, que teve tem como objetivo atingir uma redução de 80% em emissões de gases estufa até 2050 em relação a 1990, conforme objetivos fixados no Acordo de Paris.¹ Esta crescente preocupação com a qualidade ambiental tem levado os países a procurar alternativas tecnológicas mais limpas e matérias primas menos tóxicas com a finalidade de reduzir o impacto e a degradação ambiental. Diante deste cenário, as indústrias têm investido em modificação de processos, aperfeiçoamento de mão de obra, substituição de insumos, redução na geração de resíduos e racionalização no consumo de recursos naturais. Contudo, as próprias indústrias são consideradas grandes fontes de poluição, pois produzem grande quantidade de resíduos e gases poluentes. Com isso, diante da pressão de instituições e governos, um dos grandes desafios das empresas consiste em minimizar os danos ao meio ambiente.

Somado a estes fatores está à problemática ambiental relacionada ao petróleo, já que as emissões de gases nocivos como o SO_x , NO_x e compostos orgânicos voláteis para a atmosfera são responsáveis por graves danos ambientais, como, por exemplo, o efeito estufa (CO_2), bem como a incidência de problemas respiratórios em seres humanos.²⁻⁴ Esses temas, somados às oscilações do preço do petróleo no mercado, têm levado à procura de outros meios de produção de energia e de investimentos para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas, destacando-se nesse cenário as células a combustíveis.

1.1 Células a combustível

As células a combustível podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos nos quais a energia química de um combustível é convertida diretamente em eletricidade.²

Uma célula a combustível típica, como apresentada na Figura 1, consiste em uma camada fina de um material eletrolítico entre dois eletrodos. São necessários sistemas externos para entrada de combustível, normalmente oxigênio e hidrogênio, em cada eletrodo. Os eletrodos devem ser porosos para que os gases sejam difundidos facilmente a fim de reagir na interface entre

eletrólito e eletrodo. Um circuito externo é necessário para que os elétrons sejam conduzidos do ânodo para o cátodo.^{2,3}

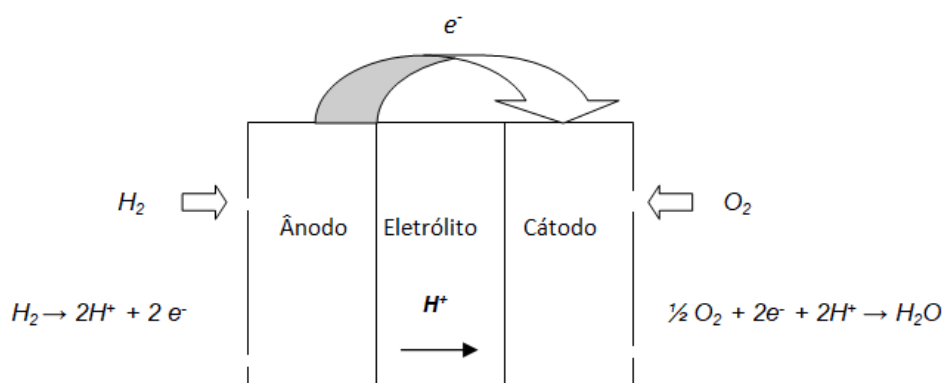


Figura 1. Princípio de funcionamento de célula a combustível.

Nas células a combustíveis a energia é fornecida a partir de uma reação química espontânea, sendo a mais conhecida (mas não a única) a reação entre o oxigênio e hidrogênio.³⁻⁵



De maneira simplificada a reação entre o oxigênio e o hidrogênio pode ser dividida em três reações parciais: a primeira etapa, que ocorre no ânodo, envolve a molécula de hidrogênio, que se divide em dois átomos de hidrogênio e libera um elétron para cada átomo, levando à formação do íon carregado positivamente, o H^+ .³⁻⁵



No cátodo, a segunda reação parcial envolve a molécula de oxigênio, que também se divide em dois átomos de oxigênio. Cada um deles recebe dois elétrons, liberados dos dois átomos de hidrogênio, para produzir o íon oxigênio carregado negativamente.^{2,4}



A terceira e última etapa envolve os produtos das reações (2) e (3).^{2,4}



Em uma célula a combustível de baixa temperatura o H_2 é adsorvido na superfície do eletrocatalisador, no ânodo, fazendo com que ocorra a ruptura da ligação. No cátodo, o O_2 é adsorvido nos sítios ativos do material eletrocatalítico, onde suas ligações são enfraquecidas.^{4,5} Além do eletrocatalisador, é essencial a presença de um eletrólito que impeça a mistura entre os gases, H_2 e O_2 , conforme mostrado na Figura 1. Um bom eletrólito

deve ser impermeável aos gases e permitir a passagem de íons hidrogênio carregados positivamente.⁶⁻⁸

No ânodo, os íons H^+ produzidos podem atravessar o eletrólito em direção ao cátodo. Os elétrons produzidos no ânodo são transportados através do circuito externo até o cátodo. Neste último, as moléculas de O_2 adsorvidas no eletrocatalisador são dissociadas com a chegada dos elétrons, levando à formação dos íons O^{2-} , os quais podem reagir com íons H^+ para formar as moléculas de água.^{4,9}

O hidrogênio necessário para que uma célula a combustível opere pode ser produzido por um reformador, o qual pode ser acoplado à própria célula a combustível. Neste dispositivo, o hidrogênio é produzido pela queima de combustíveis fósseis ou álcoois oriundos de fontes renováveis.¹⁰ O hidrogênio também pode ser produzido a partir da eletrólise, que é uma fonte livre de compostos capazes de envenenar os eletrocatalisadores, como o monóxido de carbono.^{9,10}

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com a temperatura de operação e o tipo de eletrólito. Na Tabela 1 estão representados os principais tipos de células.^{4,9,10}

Tabela 1. Principais tipos de células a combustíveis e suas características.

Célula a combustível	Eletrólito / Espécie transportadoras	Faixa de temperatura (°C)	Reação anódica	Reação catódica
AFC^a	KOH / OH ⁻	25 - 200	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PAFC^c	Ácido fosfórico / H ⁺	150 - 200	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC^d	Carbonatos de Li e K / CO ₃ ²⁻	650 - 700	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC^e	ZrO ₂ e Y ₂ O ₃ / O ²⁻	700 - 1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
PEMFC^b	Membrana de Nafion [®] / H ⁺	70 - 90	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

^aAFC - *Alkaline Fuel Cell* - Célula a Combustível Alcalina

^bPEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* - Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons

^cPAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cell* - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico

^dMCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell* - Célula a Combustível de Carbonato Fundido

^eSOFC - *Solid Oxide Fuel Cell* - Célula a Combustível de Óxido Sólido

A AFC apresenta elevada eficiência de conversão de energia, 70%, opera em temperaturas relativamente baixas e foi a primeira célula a combustível desenvolvida por completo. Foi utilizada pela NASA para fornecer água potável e energia elétrica em espaçonaves. Esta célula utiliza o hidróxido de potássio com eletrólito e níquel como eletrocatalisador. Estas células possuem a desvantagem devido a necessidade de hidrogênio e oxigênio puros e por serem facilmente envenenadas com dióxido de carbono. Este envenenamento ocorre, pois o eletrólito, KOH, absorve o CO₂ e converte o KOH em carbonato de potássio levando ao envenenamento da célula. A necessidade de oxigênio e hidrogênio de elevada pureza aumenta os custos operacionais.^{4,11,12}

A célula de ácido fosfórico foi a primeira disponibilizada comercialmente no anos 90. Esta célula utiliza ácido fosfórico como eletrólito e por sua reduzida condutividade iônica em baixas temperaturas a PAFC opera na faixa de temperatura de 150–220 °C. Diferentemente da AFC, impurezas do processo de reforma, como o CO₂, não afeta em seu funcionamento. A eficiência elétrica desse tipo de célula a combustível está entre 40% e 50%, são destinadas à aplicações estacionárias.^{4,12}

A MCFC opera em elevadas temperaturas e utilizam uma mistura de sais e carbonatos fundido como eletrólito. O hidrogênio é obtido a partir da reforma de metano e água o que leva a formação do combustível e também de monóxido e dióxido de carbono o que não representa queda na eficiência uma vez que esta célula não sofre envenenamento por esta espécie. Atualmente são empregadas em usinas de energia elétrica que utilizam gás natural e carvão além de outras aplicações como geradores de energia para indústrias. Devido aos longos períodos necessários para sua inicialização e seu resfriamento acabam gerando problemas mecânicos que acabam limitando sua utilização.^{4,12}

SOFC são células a combustível de alta temperatura e utilizam como combustíveis o hidrogênio reformado a partir de hidrocarbonetos e o ar como oxidante. Estas células são destinadas como geradores de energia para larga escala em instalações de médio a grande porte, devido sua capacidade centenas de MWs. Sendo destinadas para sistemas estacionários são uma opção como sistemas de geração de energia para áreas rurais que não dispõe de acesso às redes elétricas. Assim como as MCFC, estas células necessitam de longos períodos para atingir a temperatura operacional e gerar energia.^{4,12}

A PEMFC também já foi utilizada em projetos espaciais, porém esta célula ganhou maior destaque na aplicação em veículos com o projeto NECAR 5 que foi um dos primeiros veículos desenvolvidos utilizando célula a combustível. A vantagem deste tipo de célula, frente as demais, consiste em sua baixa temperatura de operação. Além disso, esta célula é considerada pequena e pode produzir de 1–100 kW. Estas características levam à uma ampla aplicação, podendo ser utilizada como fonte de energia para sistemas estacionários, além da aplicação em veículos e eletroportáteis, tais como notebooks e celulares.^{4,12–14}

1.2 Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC).

A PEMFC é constituída de um conjunto de membrana e eletrodos. Os eletrodos (cátodo e ânodo) são obtidos a partir da deposição de nanopartículas dos eletrocatalisadores em tecidos de carbono. Entre os eletrodos há uma

membrana polimérica, geralmente o Náfion[®]. Esse conjunto é prensado a quente, formando a MEA (*Membrane Electrode Assembly*).^{2,5}

A vantagem desse tipo de célula repousa no seu funcionamento em baixas temperaturas quando comparada a outros modelos. Um fator que limita a temperatura de operação desta célula é a dependência de água para que a membrana apresente condutividade aceitável, sendo uma desvantagem para sua aplicação no mercado, já que operar em temperaturas baixas (entre 70 e 90 °C) traz a necessidade da utilização materiais com alta atividade eletrocatalítica, geralmente necessitando-se utilizar metais nobres na composição dos eletrocatalisadores como, por exemplo, a platina.^{3,4,6}

Como a atividade eletrocatalítica da platina é severamente comprometida pelo envenenamento por moléculas de monóxido de carbono em seus sítios ativos, a utilização de hidrogênio se torna mais restrita necessitando de processos para a redução de CO no processo final de reforma. Dessa forma, a produção do hidrogênio deve ser realizada cuidadosamente, pois até mesmo pequenas quantidades de CO, 50 ppm, podem envenenar o eletrocatalisador.^{10,15-17}

Além da necessidade de hidrogênio com alta pureza, sua utilização como combustível deve seguir alguns cuidados para maior segurança. Como o hidrogênio é armazenado sob alta pressão durante a operação da célula e possui alta inflamabilidade, a segurança é fator de grande preocupação. Outros problemas relacionados a esse gás são a ausência de uma rede de produção e distribuição suficientes para suprir a demanda necessária para a implementação de células a combustível alimentadas com hidrogênio.^{18,19}

Com isso, diante das dificuldades encontradas na utilização do hidrogênio como combustível para PEMFC, as células a combustível de líquido (*Liquid Fuel Cell* - LFC) apresentam-se como alternativa, já que utilizam combustíveis líquidos e de fácil manuseio.²⁰⁻²²

Nas LFC, o ânodo é alimentado com o combustível líquido, o qual sofre oxidação, enquanto o ar ou oxigênio é direcionado ao cátodo para a reação de redução. Uma característica importante desse tipo de célula é que sempre haverá algum subproduto produzido no ânodo devido à oxidação incompleta do combustível utilizado. No cátodo, o produto residual será a água.^{9,23}

Diferentes combustíveis líquidos podem ser utilizados na LFC, como como ácido fórmico, éter dimetílico, hidrazina, amônia-borano, boro-hidreto de sódio. Os Mono e poliálcoois como o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, foram propostos como combustíveis de LFC em solução aquosa levando a uma nova classe denominada células a combustível de álcool direto (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*).^{20,22–24}

1.3 Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)

Inicialmente, as pesquisas se concentraram no desenvolvimento de células de combustível de metanol direto (DMFC) com base na Equação 4 que ocorre no ânodo.^{20,23}



Uma das vantagens na utilização do metanol consiste em sua atividade eletroquímica, sua disponibilidade, por ser biodegradável e relativamente barato. Além disso pode ser manipulado, transportado e armazenado facilmente. Um outro fator que motivou a utilização deste álcool em células a combustíveis foi por sua densidade de energia teórica, 4820 Wh L^{-1} , ser superior ao do hidrogênio 180 Wh L^{-1} .^{20,22,25}

No entanto a utilização de DMFCs apresentaram algumas desvantagens, tais como uma reação lenta para a oxidação do metanol e envenenamento do ânodo por intermediários, com destaque para o CO. O metanol, por ser uma molécula simples e de baixo peso molecular, apresentou uma alta taxa de *crossover*.^{26–28} Foi verificada a presença de metanol no cátodo de células a combustíveis de metanol direto, comprovando que o metanol consegue atravessar a membrana polimérica e ocupar os sítios ativos da platina que deveriam ser utilizados para o processo de enfraquecimento das ligações do gás oxigênio, mecanismo denominado *crossover*.^{23,26} Além disso, sua alta toxicidade, inflamabilidade e volatilidade são fatores que levaram a busca de outros álcoois para DAFC.^{20,29}

1.4 Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC)

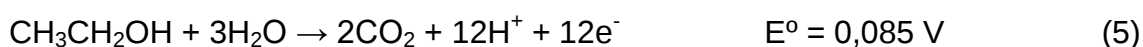
Outro combustível para LFC é o etanol, que possui menor toxicidade e maior densidade de energia (5442 Wh L^{-1} frente a 4820 Wh L^{-1} para o metanol).

Além disso, possui menor taxa de *crossover*, afetando o desempenho da célula em menor proporção quando comparado ao metanol.^{3,20,21}

Outra vantagem reside no fato do etanol ser um combustível obtido a partir de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir da cana de açúcar, milho, beterraba, além de outras biomassas, como o pasto, resíduos florestais e resíduos urbanos.^{3,20,29}

Para o funcionamento de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC - Direct Ethanol Fuel Cells), a solução de etanol é inserida no ânodo. Nele, são produzidos os íons H^+ a partir da ionização do etanol, que atravessam a membrana eletrolítica em direção ao cátodo. O gás oxigênio puro ou ar atmosférico são inseridos no cátodo. O oxigênio, ao reagir com os íons H^+ provenientes da membrana, produz água líquida. A geração de energia elétrica se dá pela liberação de elétrons, que fluem do ânodo para o cátodo.^{3,29,30} As reações que ocorrem quando o etanol é utilizado em uma DEFC são apresentadas nas Equações 5 a 7:^{3,20}

Reação anódica:



Reação catódica:



Reação global:



A reação completa do etanol é difícil de ser alcançada devido à presença de uma forte ligação C-C, cuja dificuldade de clivagem reduz a eficiência da reação. Tal comportamento se deve à ligação entre os carbonos C1 e C2 em sua estrutura. O carbono C1, ligado apenas a hidrogênios, possui caráter doador de elétrons, sendo menos suscetível a qualquer reação nucleofílica, neste caso a oxidação.³⁰⁻³²

Além da ligação C-C na estrutura do etanol, algumas condições, tais como sua concentração e temperatura da célula influenciam nos produtos obtidos. O ácido acético e o dióxido de carbono são os produtos majoritários quando em baixas concentrações de etanol (menor que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e altas temperaturas.²⁹ Em altas concentrações de etanol (acima de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) o acetaldeído é o produto principal.^{21,32}

1.5 Célula a Combustível de Etilenoglicol Direto (DEGFC)

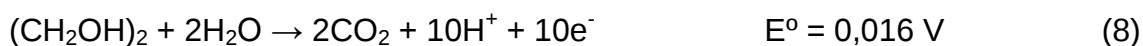
A utilização de metanol e etanol em DMFC e DEFC são as mais populares entre as DAFCs. Porém estas células são mais eficientes em baixas temperaturas, abaixo de 75 °C , acima desta temperatura a pressão de vapor desses álcoois apresenta-se elevada levando a perda desses combustíveis, na forma de voláteis, no processo de geração de energia.^{20,22,33}

O etilenoglicol é amplamente utilizado como aditivo anticongelante em radiadores de automóveis e como ingrediente de plásticos o que garante uma produção constante. Diferente do metanol, que é tóxico por inalação e ingestão, o etilenoglicol quando ingerido pode causar danos no sistema nervoso, cardiopulmonares podendo levar à morte, como aconteceu com algumas pessoas que ingeriram cerveja artesanal contaminada com este álcool em Belo Horizonte, Minas Gerais, em 2019.^{22,33,34}

Com relação à oxidação anódica, o etilenoglicol, é mais ativo que o etanol, pois possui duas hidroxilas, uma em cada átomo de carbono. As propriedades como sua baixa pressão de vapor e alta temperatura de ebulição (198 °C) o torna um combustível atrativo para DAFCs.^{22,33,35}

As Equação 8 e 9 mostram as reações que ocorrem no ânodo e cátodo da célula a combustível de etilenoglicol direto (Direct Ethylene Glycol Fuel Cells – DEGFC).³³

Reação anódica:



Reação catódica:



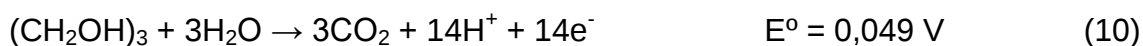
Em sua oxidação completa à CO₂, podem ser transferidos 10 elétrons para o cátodo. No entanto devido a dificuldade na clivagem da ligação C-C, assim como ocorre no etanol, dificilmente a oxidação completa do etilenoglicol é alcançada. A eletro-oxidação do etilenoglicol em eletrocatalisadores de Pt produz uma mistura de produtos: ácido glicólico e CO₂ em meio ácido. Quando são utilizados eletrocatalisadores Pt-Sn o ácido glicólico é o produto principal.^{22,33}

Assim como ocorre com o metanol e etanol as moléculas de etilenoglicol acabam permeando a membrana do eletrólito chegando ao cátodo e diminuindo a eficiência da célula.^{20,33,36}

1.6 Célula a Combustível de Glicerol Direto (DGFC)

O glicerol é amplamente produzido como subproduto da síntese do biodiesel e sua utilização em células a combustível poderia contribuir para reduzir a preocupação existente a respeito deste subproduto de alto impacto ambiental. Dentre as suas vantagens, é possível citar a baixa volatilidade e toxicidade, além de elevada densidade de energia – 5 kWh Kg⁻¹, e também o reduzido índice de *crossover* quando comparado ao metanol.^{37,38}

O glicerol é capaz de fornecer energia a partir de sua eletro-oxidação, também sendo possível sua aplicação como combustível para as células. Uma molécula de glicerol pode fornecer 14 elétrons em sua oxidação completa, Equação 10.^{37,39}



Assim como etanol e etilenoglicol a eletro-oxidação completa do glicerol não ocorre devido a dificuldade para a clivagem da ligação C-C, e no glicerol ainda é mais acentuada por possui três carbonos.^{32,37,39}

Vale salientar que devido a combinação de parâmetros como eficiência e energia específica, apenas o metanol e o etanol podem competir com o hidrogênio como combustível em temperaturas baixas, abaixo de 75 °C, enquanto na faixa intermediária de temperatura (até 300 °C) os álcoois etilenoglicol e glicerol são mais vantajosos.^{22,32}

Por estes quatro álcoois apresentarem boas alternativas para aplicação em DAFC em diferentes faixas de temperatura como mencionado, são necessários estudos que possam melhorar atividade eletrocatalítica para a oxidação destes álcoois além de aumentar a tolerância ao envenenamento por monóxido de carbono. Uma das maneiras que podem auxiliar na melhora destas características é a adição de metais em eletrocatalisadores baseado em platina para ânodo das DAFC.^{40,41}

1.7 Eletrocatalisadores

Eletrocatalisadores a base de platina são os mais comuns para células de baixa temperatura como PEMFC e DAFC, pois a platina oferece maior atividade eletrocatalítica e estabilidade química. Contudo, devido à escassez global de platina e seu alto custo, tornou-se urgente a necessidade de reduzir seu consumo e ao mesmo tempo melhorar a eficiência das células a combustíveis.^{42,43}

O desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para romper a ligação C-C durante a eletro-oxidação de álcoois como etanol, etilenoglicol e glicerol é de extremo interesse em eletrocatalise. Muitos fatores podem influenciar a atividade e a seletividade do eletrocatalisador, sendo o primeiro passo em seu preparo consistir na escolha da metodologia empregada.³⁰

A síntese dos eletrocatalisadores podem seguir metodologias como a deposição eletroquímica, rotas coloidais e métodos químicos. Na deposição eletroquímica ocorre a deposição de metais sobre um suporte condutor utilizando técnicas eletroquímicas que aplicam de corrente entre dois eletrodos, de maneira que os sais de metais sejam reduzidos no eletrodo, formando o eletrocatalisador. Este método possui várias vantagens, incluindo o fato de que este método permite controlar a concentração do material eletrocatalítico na superfície externa do suporte, não exigindo nenhum tipo de tratamento térmico. Este método tem como fator limitante a liberação de gás hidrogênio devido à redução do metal durante a aplicação dos pulsos de corrente, diminuindo o rendimento faradaico do processo.^{10,44}

Os métodos de síntese que empregam a formação de colóides consistem no uso de agentes surfactantes com o objetivo de formar micro-reatores nos quais os sais precursores de metal são reduzidos, limitando a dispersão e agregação das nanopartículas de metal formadas. Após a preparação dos eletrocatalisadores, os surfactantes utilizados são removidos com lavagem exaustiva e calcinação a temperatura controlada.^{10,30,45}

Já os métodos químicos utilizam diferentes reagentes durante a síntese dos eletrocatalisadores, bem como tratamentos térmicos à altas temperaturas. Na impregnação ocorrem duas etapas, na primeira parte, o suporte é ativado e forçado a interagir com o sal do metal selecionado, sendo impregnado com o metal em questão. Após impregnar o metal no suporte selecionado, esse

sistema é exposto a um redutor para fornecer uma redução total de precursores metálicos.^{27,30}

A decomposição térmica de precursores poliméricos⁴⁶ consiste, previamente na mistura de íons metálicos com etilenoglicol e ácido cítrico e posterior adição de carbono de alta área superficial. Este material é então sujeito a calcinação sob uma temperatura programada.⁴⁶ A decomposição de metais pelo método de Pechini-Adams pode fornecer materiais com dimensões reduzidas e estruturas uniformes além de ser uma metodologia simples de ser realizada em laboratórios.^{9,47-49}

Além do método escolhido para a síntese do eletrocatalisador, é importante destacar o material sobre o qual estes metais são suportados. Um bom suporte deve possuir elevada área superficial, boa porosidade, condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e grupos funcionais de superfície.²⁷ Uma boa interação entre os metais e o suporte melhora a eficiência do eletrocatalisador e afeta o tamanho de suas partículas. Um dos suportes mais utilizados em células a combustíveis é o carbono Vulcan XC72.^{30,50-52}

O carbono Vulcan XC72 geralmente é obtido a partir da pirólise de hidrocarbonetos. São partículas policristalinas quase esféricas com diâmetros inferiores a 50 nm que coalescem em agregados e aglomerados de partículas podendo chegar a 250 nm de diâmetro. Possui área superficial aproximada de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, seu baixo custo e elevada disponibilidade o torna um bom suporte para a síntese de eletrocatalisadores com aplicação em células a combustíveis.^{27,30}

Os metais que podem ser adicionados como co-eletrocatalisadores da platina têm sido amplamente estudados, uma vez que contribuem para diminuir o custo na operação e ampliam a utilização de células a combustíveis, considerando a limitação das reservas de platina. O alto índice de envenenamento da platina por espécies adsorventes como CO, que diminuem o desempenho da célula, é outro objeto das pesquisas relacionadas à adição de metais aos eletrocatalisadores de Pt.⁴¹ A incorporação, na estrutura da platina, de metais de transição que são mais facilmente oxidáveis aumenta a atividade do eletrocatalisador devido aos seguintes fatores: mecanismo bifuncional, efeito eletrônico e efeito geométrico.^{31,41,53}

No mecanismo bifuncional, o aumento da presença de hidroxilas resultantes da dissociação da água (que ocorre na superfície dos co-eletrocatalisadores) contribui para o aumento da oxidação do CO, liberando os sítios ativos da platina para que novas moléculas de combustível sejam oxidadas. Dessa forma, há uma melhora na cinética de oxidação das espécies de CO residual e também um aumento da atividade eletrocatalítica.⁵⁴ Metais como o Sn são bastante estudados devido ao aumento da atividade eletrocatalítica em eletrocatalisadores de platina.^{40,53,55–57}

No efeito eletrônico, ocorre a modificação da estrutura eletrônica da Pt devido a interação de orbitais dos átomos metálicos adjacentes, como Ru e Sn, levando ao enfraquecimento da ligação Pt-CO e à melhora na cinética de oxidação do CO.^{41,58,59}

O efeito geométrico ocorre quando um metal é inserido na rede cristalina da Pt, levando à modificação no parâmetro de rede (a). Este aumento ou diminuição das distâncias entre os planos geométricos da Pt diminui a adsorção de CO e espécies carbônicas, aumentando a atividade do material.^{54,60}

Muitos metais são utilizados juntamente com a platina como eletrocatalisadores anódicos para a oxidação de álcoois em DAFCs, buscando superar a dificuldade na clivagem da ligação C-C presente em álcoois como etanol, etilenoglicol e glicerol.

Dentre os trabalhos, ZHOU e colaboradores (2004)⁶¹ e LAMY e colaboradores (2014)⁶² observaram que a liga PtSn apresentou melhores resultados para a oxidação do etanol frente aos eletrocatalisadores de Pt puros e também com relação aos eletrocatalisadores binários de PtRu⁶³.

TAYAL, RAWAT e BASU (2011)⁶⁴ sintetizaram eletrocatalisadores binários de Pt e Sn para oxidação do etanol. Os resultados indicaram uma diminuição no a da platina com a adição do Sn. Também foi investigada a adição de um terceiro metal (Ir) na composição inicial de PtSn, resultando num aumento da atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do etanol.

SPINACÉ e colaboradores (2006)⁶⁵ investigaram a influência do método de síntese dos eletrocatalisadores e a proporção atômica entre Pt e Sn. Os autores utilizaram duas proporções atômicas, a saber: Pt50:Sn50 e Pt90:Sn10, obtendo melhores resultados com a composição 90:10. ZHENG e

colaboradores (2011)⁶⁶ também investigaram a proporção atômica entre Pt e Sn em eletrocatalisadores e, a partir de resultados de medidas difração de raios X, confirmaram que o átomo de Sn foi introduzido na rede cristalina da Pt, aumentando seu a . A composição Pt₉Sn₁ apresentou a maior taxa de consumo para o etanol quando comparada às nanopartículas de Pt comercialmente disponíveis. Os resultados de energia de ativação levaram à conclusão que a maior atividade eletrocatalítica do catalisador Pt₉Sn₁ é atribuída ao mecanismo bifuncional.

CRISAFULLI e colaboradores (2014)⁶⁷ prepararam eletrocatalisadores PtSn suportados em carbono Vulcan XC72 pelo método da redução com NaBH₄ e posterior tratamento em ácido nítrico para a remoção de impurezas. Os voltamogramas realizados em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ apresentaram uma região de oxidação de hidrogênio mais definida após tratamento com ácido nítrico, devido ao enriquecimento de Pt na superfície dos eletrocatalisadores. Para PtSn/C tratado com ácido nítrico com razão atômica Pt50:Sn50, verificou-se um aumento de 83% do desempenho para a oxidação do etanol em DEFC quando comparado com o PtSn/C comercial.

LI e colaboradores (2007)⁶⁸ compararam eletrocatalisadores binários de PtSn e PtRu com Pt pura. Nos resultados obtidos, observaram que a adição de um segundo metal apresentou efeitos diferentes na estrutura cristalina da Pt. Como o Sn possui maior raio atômico, sua adição levou à expansão da estrutura cristalina da Pt, enquanto a adição de Ru levou à contração. Foi observado, também, que o aumento da oxidação de etanol em PtSn/C está associado ao efeito estrutural, devido à expansão da rede cristalina, enquanto no catalisador PtRu/C o aumento da oxidação do etanol foi explicado pelo mecanismo bifuncional, devido à ativação de moléculas de água nos sítios do Ru. Comparando a densidade de potência máxima entre os eletrocatalisadores de PtSn/C e PtRu/C, os resultados foram equivalentes para o desempenho de uma célula DEFC.

CUNHA e colaboradores (2011)⁶⁹ comprovaram que o método da decomposição térmica dos precursores poliméricos pode ser utilizado no preparo de eletrocatalisadores ternários, tais como PtSnRu/C. Os eletrocatalisadores sintetizados apresentaram uma relação metal/carbono de 40/60 e diferentes proporções atômicas entre os metais. Medidas de

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), realizadas após eletrólise com etanol, evidenciaram que o produto principal da eletrólise é o acetaldeído, verificando-se a presença de traços de CO_2 e ácido acético. O eletrocatalisador $\text{Pt}_{80}\text{Ru}_{10}\text{Sn}_{10}/\text{C}$ apresentou um potencial de início de oxidação do etanol de 0,2 V vs. RHE, inferior ao obtido para o catalisador Pt puro (0,45 V vs. ERH). Os resultados das medidas eletroquímicas demonstraram que a adição de Ru e Sn à eletrocatalisadores de Pt melhorou o desempenho na oxidação de etanol.

NETO e colaboradores (2007)⁷⁰ também avaliaram o efeito do Sn e Ru em eletrocatalisadores de Pt na oxidação do etanol e metanol. No trabalho, foram preparados eletrocatalisadores binários de PtSn/C e PtRu/C e ternário PtSnRu/C . Os resultados obtidos por cronoamperometria indicaram que o catalisador binário PtSn/C apresentou melhor desempenho frente à oxidação do etanol, apresentando maior corrente ao longo do tempo. O autor relacionou estes resultados à formação de óxidos de estanho (SnO_2), que aumentou a atividade devido ao mecanismo bifuncional.

WANG e colaboradores (2014)⁷¹ sintetizaram eletrocatalisadores ternários de PtSnRu/C com carga metálica de 60%. O desempenho dos eletrocatalisadores foi testado em DEFC, nas quais a composição $\text{Pt}_{2,6}\text{Sn}_1\text{Ru}_{0,4}/\text{C}$ apresentou maior desempenho que as composições binárias (PtSn/C).

Dentre os metais que podem ser utilizados como co-eletrocatalisadores da Pt o tântalo (Ta) tem sido empregado com bons resultados, aumentando a estabilidade, durabilidade e atividade eletrocatalítica.⁷² O aumento da atividade eletrocatalítica do eletrodo de Pt ocorre devido ao enriquecimento da superfície do eletrodo com a presença de espécies OH^- , as quais aumentaram a oxidação do metanol. O aumento na atividade do eletrocatalisador foi relacionado à presença de óxido de tântalo não estequiométrico (TaOx) em sua superfície. Estes óxidos favoreceram a dissociação de moléculas de H_2O para formar OH^-_{ads} que auxiliam na oxidação de metanol e/ou venenos adsorvidos (como CO) nos sítios ativos da Pt, renovando estes sítios para que a reação de oxidação prossiga continuamente.^{72,73} Foi observado também que a adição de Ta à eletrocatalisadores de PtSn/C melhora o desempenho da eletro-oxidação do etanol. O aumento no desempenho dos eletrocatalisadores foi avaliado em DAFC que mostrou a influência da presença de Ta no aumento da atividade, e

esta melhora no desempenho pode ser atribuído, assim como foi para o metanol, ao mecanismo bifuncional devido a presença de óxido de Ta.⁷⁴

Já com relação à tolerância ao monóxido, ligas de PtRu/C quando modificadas com Ta indicaram um efeito sinérgico destes metais uma vez que ocorreu o aumento da oxidação de monóxido de carbono melhorando a tolerância dos eletrocatalisadores ao envenenamento por CO.⁷⁵

O uso de Ta também foi investigado como suporte juntamente com nanopartículas de óxido de titânio, observando que a presença de Ta aumentou a durabilidade do cátodo de Pt e manteve sua atividade eletroquímica em teste de *stress* acelerado.⁷² Além disso, o estudo do Ta para aplicações tecnológicas é de grande interesse nacional, uma vez que o Brasil possui a segunda maior reserva mundial (33,5%), respondendo por 20,3% da produção mundial.⁷⁶

Devido ao aumento da atividade eletrocatalítica devido à presença de Sn e Ru em eletrocatalisadores baseados em Pt e a importância do Ta no cenário nacional, foram estudadas a influência da adição de Sn, Ru e Ta aos eletrocatalisadores de Pt/C para eletro-oxidação de CO e dos álcoois metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol.

CAPÍTULO 2

2.1 Técnicas para caracterização físico-química

2.1.A Análise termogravimétrica

O calor fornecido ou retirado pode provocar mudanças nos materiais, assim o conhecimento das mudanças térmicas e limites de temperatura que um material possa suportar sem o comprometimento de suas propriedades pode auxiliar em processos como moldagem, transporte e até mesmo aprimorar suas aplicações. Quando uma amostra é aquecida podem ocorrer mudanças químicas e físicas, a decomposição térmica, uma mudança química, auxilia no conhecimento dos produtos voláteis e resíduos gerados.⁷⁷

As técnicas termoanalíticas consistem em um conjunto de técnicas capazes de acompanhar uma propriedade física específica. Na análise termogravimétrica (ATG) de acordo com uma programação de temperatura ocorre variação de massa, logo, esta técnica permite avaliar a perda de massa em função da temperatura. Na ATG as informações de variação de massa são registrado com auxílio de uma termobalança. Esta permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que é aquecida ou resfriada. O aquecimento do equipamento pode chegar 2000 °C e sensibilidade é da ordem de 0,1 µg com capacidade de até 1,0 g.⁷⁷

Ao final podem ser obtidas curvas que mostram o comportamento da variação de massa em função da temperatura. A partir das curvas de ATG podem ser obtidas as curvas da primeira derivada (DTG) que auxilia na obtenção de informações como a temperatura em que se inicia uma reação ou uma mudança de fase além de fornecer informações sobre a variação de calor do processo ocorrido.⁷⁷

2.1.B Energia dispersiva de raios X

O uso da energia dispersiva de raios X (EDX) consiste numa técnica não destrutiva, qualitativa e possui limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm. Entretanto, os resultados apresentam informações gerais acerca de um elemento, não sendo possível a especiação de cada elemento presente na amostra. Essa técnica pode fornecer informações elementares simultâneas

para a composição de uma amostra, na qual o elemento deve apresentar número atômico superior a três.⁷⁸

Cada elemento presente na amostra emite radiação característica (raios X) devido à quantização dos níveis de energia dos elétrons. O equipamento detecta esse tipo de radiação e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material.⁷⁸

A análise quantitativa da concentração dos elementos por EDX são percentuais de massa ou fração molar, que são obtidos em diferentes pontos da amostra ou em área definida, podendo ser calculada por meio da comparação entre a amostra e material padrão de composição conhecida.⁷⁸

2.1.C Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) consiste numa técnica não destrutiva da amostra, simples e rápida na qual o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina.⁷⁹ É uma das técnicas mais indicadas para a determinação das fases cristalinas presentes nos eletrocatalisadores de platina, já que são sólidos e, portanto, seus átomos são ordenados em planos cristalinos separados entre si.⁸⁰

Raios X podem ser gerados quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada. Quando um elétron produzido em um tubo catódico colide com um alvo metálico, o elétron da camada K de um átomo do alvo metálico é liberado como um fotoelétron, fazendo com que haja vacância nessa camada. Para ocupar o espaço livre, outro elétron de uma camada mais externa passa para a camada K liberando energia na forma de um fóton de raios X. Para cada transição de nível de energia um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação K_{α} , por exemplo, é produzida quando um elétron passa da camada L para a camada K e a radiação K_{β} , quando a emissão ocorre da camada M para a camada K.⁸¹

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, a radiação interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, que ocorre segundo a Lei de Bragg, Equação 11, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina de um monocristal:⁸¹

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (11)$$

em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar e θ , o ângulo de difração.

Para calcular o tamanho médio de cristalito, parâmetro importante na caracterização dos eletrocatalisadores, utiliza-se a equação de Scherrer conforme Equação 12.⁸¹

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (12)$$

Na Equação 12, D é o tamanho aparente de cristalito, K é o fator forma (0,9 para forma esférica), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico à meia altura e θ_β é o ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico, em radianos.⁸¹

Os padrões de difração de raios X obtidos podem fornecer dados de a , este parâmetro é importante para avaliar eletrocatalisadores de platina. Os dados obtidos com o DRX também permitem a determinação dos a , Equação 13, e do volume dos cristalitos que são obtidos com o auxílio da Lei de Bragg, Equação 11, para estrutura cúbica de face centrada.⁸¹

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (13)$$

2.1.D Microscopia eletrônica de transmissão

Na Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), um feixe de elétrons sob alta tensão é utilizado para fornecer imagens ampliadas de 200000 a 400000 vezes. As imagens obtidas pelo microscópio óptico trazem consigo informações a respeito da morfologia e microestrutura do material.⁸²

No microscópio eletrônico, uma alta voltagem é aplicada sobre um filamento metálico em forma de V, provocando uma emissão termiônica de elétrons (canhão de elétrons). Em seguida, um campo magnético radialmente simétrico obtido por uma bobina (lente eletromagnética) é responsável por focalizar o feixe de elétrons na amostra. Ao passar através da amostra, os elétrons que constituem o feixe produzem diferentes tipos de radiação, de modo que o mapeamento da distribuição das intensidades dos feixes transmitidos e espalhados forme uma imagem direta.⁸²

2.2 Técnicas Eletroquímicas

2.2.A Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um dos métodos para a obtenção de informações sobre a reversibilidade da reação e sobre a ocorrência ou não de reações paralelas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga envolvida no processo e a reprodutibilidade da superfície. Essas características, além da facilidade operacional, fazem da voltametria cíclica uma técnica muito útil em diferentes áreas como a eletroquímica, química inorgânica, bioquímica, entre outras.⁸³

Em medidas de voltametria cíclica utiliza-se como sinal de excitação ondas triangulares, podendo variar o potencial aplicado para regiões positivas ou negativas, ocorrendo oxidação e/ou redução das espécies eletroativas o que leva a um pico de corrente proporcional à concentração da espécie em solução. Quando a reação é reversível, os produtos formados durante a variação de potencial (no caso, positiva) serão reduzidos se estiverem próximos da superfície do eletrodo, o que forma um pico simétrico ao pico da oxidação com sinais opostos. Logo, em processos reversíveis a diferença entre os potenciais, ΔE , de pico é de:

$$\Delta E \cong \frac{0,0059}{n} \quad (14)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação.⁸⁴

O tipo de voltamograma formado depende do mecanismo de reação redox que as espécies eletroativas sofrem na superfície do eletrodo.⁸⁵ As reações que ocorrem no eletrodo são determinadas por dois componentes principais: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. É possível, ainda, ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos.⁸⁵

Em uma reação reversível, a etapa de transferência de carga é rápida e, portanto, apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo. Assim, a corrente de pico é dada pela Equação 15:⁸³⁻⁸⁵

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (15)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a concentração da espécie em solução (mol L^{-1}) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Para uma reação reversível a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são a razão da corrente de pico anódico e catódico igual a unidade e independente de v , a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial e a razão $i_p/v^{1/2}$ constante e independente de v .^{83,85}

Quando a velocidade de transferência de carga é lenta, comparada com a velocidade de varredura, as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzida (R) não são mais função apenas do potencial. Neste caso, os termos de transferência de carga como α (coeficiente de transferência de carga) e K_s (velocidade de transferência de carga) devem ser considerados. Com isso, a Equação 16 que descreve a corrente de pico (i_p) é dada por:^{83,85}

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (16)$$

Nesses casos, o voltamograma costuma apresentar apenas um pico, que irá se deslocar com o aumento da velocidade de varredura, variando também com α e K_s .^{83,85}

Na reação quase reversível a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita, pois a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa quanto pela etapa de transferência de carga.⁸⁵

Na voltametria cíclica o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho em uma solução sem agitação. Varia-se a varredura de potencial entre crescente e decrescente frente à referência e os dados de corrente obtidos são registrados em um potenciostato. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados.⁸⁵

Em eletrocatalise a voltametria cíclica é utilizada para avaliar a atividade dos eletrocatalisadores tanto em eletrólito de suporte quanto a atividade para a oxidação de álcoois. Na voltametria utilizando álcoois a i_p é um importante parâmetro que permite avaliar a atividade dos eletrocatalisadores. Os valores de i_p são relacionados com fatores cinéticos das reações eletrocatalíticas (velocidade de transferência eletrônica), onde maiores i_p indicam maior velocidade de oxidação do álcool.^{86,87} O potencial onde se inicia a oxidação do

álcool (E_{onset}) é outro parâmetro importante a ser avaliado e está relacionado com a cinética e com a termodinâmica das reações.^{43,71}

2.2.B CO-Stripping

As medidas de CO-Stripping são importantes para a obtenção da área superficial eletroquimicamente ativa (*Electrochemical Surface Area*, ECSA) de eletrocatalisadores baseados em Pt.⁸⁸ Estas medidas também são importantes para avaliar os potenciais onde se iniciam a oxidação do monóxido de carbono e também os seus potenciais de pico.

Nestas medidas inicialmente borbulha-se gás CO na célula eletroquímica aplicando um potencial constante para promover o recobrimento da superfície do eletrocatalisador com moléculas de CO. Esta camada de CO quando é submetida a varredura de potencial é oxidada a CO₂ o que forma os picos de oxidação na primeira varredura de potencial. O pico obtido a partir da medida voltamétrica permite o cálculo da ECSA a partir da Equação 17:^{88,89}

$$ECSA(m^2 g_{Pt}^{-1}) = \frac{Q_{CO}}{420 \times m_{Pt}} \quad (17)$$

na Equação 17 o valor de 420 $\mu C\ cm^{-2}$ corresponde à carga de referência para oxidação de uma monocamada de CO num eletrodo de platina. Q_{CO} é a carga referente ao pico do monóxido de carbono e m_{Pt} é a quantidade de platina (g) presente na superfície do eletrodo de trabalho. O valor de Q_{CO} pode ser obtido a partir do quociente da área do perfil voltamétrico, na região do pico de CO, e a velocidade de varredura utilizada na medida.⁸⁸⁻⁹⁰

2.2.C Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica potencioestática, na qual ocorre o monitoramento da corrente que flui através do eletrodo de trabalho devido ao potencial constante aplicado, o que promove a reação *redox* no substrato em estudo levando à variação da corrente em função do tempo. Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell:⁸⁴

$$i_t = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (18)$$

onde i_t é a corrente a um tempo t , n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo, C é a concentração das espécies oxidadas e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas.

Um estudo potenciostático é importante, pois fornece informações sobre as reações de oxidação, tais como a formação de óxidos na superfície do eletrodo, a dissolução de um filme previamente formado, a oxidação de moléculas em solução, entre outras.⁸⁴

2.2.D Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica galvanostática, na qual aplica-se uma corrente constante entre os eletrodos de trabalho monitorando-se a variação do potencial em função do tempo.

A corrente anódica (i_a) aplicada deve ser suficiente para oxidar rapidamente todas as espécies reduzidas e a corrente catódica (i_c) deve ser suficiente para reduzir rapidamente todas as espécies oxidadas.⁸⁴

A curva do potencial em função do tempo depende da reação que ocorre na superfície do eletrodo, mas de maneira geral o potencial varia com as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo em função do tempo, de forma que o potencial obtido tende ao potencial característico do par redox em solução.⁸⁴

2. OBJETIVOS

Investigar a influência da adição de Sn, Ru e Ta em eletrocatalisadores de Pt/C e avaliar suas propriedades físico-químicas e eletroquímicas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar eletrocatalisadores utilizando o método da decomposição térmica dos precursores poliméricos com 40% de metal, Pt, Sn, Ru e/ou Ta, e 60% de carbono;
- Estimar as composições dos eletrocatalisadores com auxílio das análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X;
- Obter o tamanho dos cristalitos e estrutura cristalina dos eletrocatalisadores a partir dos resultados de difração de raios X;
- Estimar os tamanhos médios de partículas dos eletrocatalisadores utilizando as medidas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão;
- Avaliar a influência da quantidade de material eletrocatalítico presente no eletrodo de trabalho sobre a área eletroquimicamente ativa, utilizando volumes de 10 a 60 μL da tinta eletrocatalítica;
- Determinar a área superficial eletroquimicamente ativa para cada eletrocatalisador utilizando medidas de *CO-Stripping* em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ;
- Avaliar a estabilidade dos materiais sintetizados após 1000 ciclos;
- Avaliar a perda de área superficial eletroquimicamente ativa por meio de medidas *CO-Stripping*;
- Avaliar a atividade dos eletrocatalisadores frente à oxidação dos álcoois metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram sintetizadas eletrocatalisadores de Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta para a produção de novos materiais com a aplicação como ânodo da DAFC. Preparou-se 100 mg de cada composição dos eletrocatalisadores, dos quais 60 mg corresponde ao suporte de carbono e 40 mg correspondente a quantidade de metal.

Para o preparo e caracterização dos materiais sintetizados foram seguidos os procedimentos listados a seguir.

3.1 Funcionalização do suporte

Foi realizada uma funcionalização química com HNO_3 com intuito de modificar a superfície do suporte e, com isso, aumentar a adsorção dos metais. Para isso, 2 g do suporte, carbono Vulcan XC72 (Cabot[®], Billerica, EUA), juntamente com 50 mL de água ultrapura (SARTORIUS mini, Arium[®], Göttingen, Alemanha) com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ foram aquecidos até a ebulição durante 1 hora e, após isso, filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo e lavados com água a temperatura ambiente. O carbono filtrado foi adicionado à solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com 70% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) e levados à ebulição por 30 minutos, seguida de nova filtragem. O carbono filtrado foi seco em estufa Q317M-22 (QUIMIS[®], Diadema, Brasil) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas e calcinado em mufla (QUIMIS[®], Q318M, Diadema, Brasil) a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em ar atmosférico.

3.2 Síntese dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram sintetizados pelo método da decomposição térmica dos precursores poliméricos com carga metálica de 40% e 60% de carbono.^{74,91,92}

Para o preparo das resinas foram utilizados os seguintes sais dos metais: H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil), SnCl_2 (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil), $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Ta}$ (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil).

As resinas dos precursores metálicos foram preparadas separadamente pela mistura de ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) na proporção molar de 1

Metal : 4 AC : 16 EG.^{74,91,92} Inicialmente, 1,28 g de AC com 99% de pureza (Sigma-Aldrich®, Cotia, Brasil) e 10 mL de EG com 99,8% de pureza (Sigma-Aldrich®, Cotia, Brasil) foram aquecidos (entre 60 e 65 °C) em chapa aquecedora (DiagTech®, DT3110H, São Paulo, Brasil) até a completa dissolução do AC. Mantendo-se a temperatura, foi adicionada gota a gota a solução do íon metálico em isopropanol com 99,9% de pureza (NEON®, Rio de Janeiro, Brasil) com concentração de 0,05 mol L⁻¹. Após a completa adição da solução do íon metálico o sistema foi aquecido sob agitação entre 80 e 95 °C durante a etapa de polimerização e evaporação do excesso de isopropanol (entre 1 e 2 horas de aquecimento). Após isso, foram obtidas resinas dos metais com as seguintes concentrações: resina de Pt - 1,51 x 10⁻⁴ mol Pt g⁻¹; resina de Sn - 7,34 x 10⁻⁵ mol Sn g⁻¹ ; resina de Ta - 1,23 x 10⁻⁴ mol Ta g⁻¹ e resina de Ru - 1,57 x 10⁻⁴ mol Ru g⁻¹.

No preparo a massa necessária de cada metal (Pt, Sn, Ta e Ru) foi calculada a partir de suas respectivas frações molares de acordo com a Equação 19:

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

em que, m_i , MM_i e x_i são a massa dos metais, a massa molar e a fração molar de cada metal, respectivamente e m_{total} massa total dos metais (60 mg).^{74,91,92}

A partir das concentrações das resinas precursoras dos metais foram obtidas as massas das resinas a serem misturadas com o carbono para o preparo do eletrocatalisador. As massas de resina e de carbono utilizadas para sintetizar as cinco composições teóricas dos eletrocatalisadores estão indicada na Tabela 2.

Tabela 2. Massas das resinas dos metais e do carbono utilizados para a síntese dos eletrocatalisadores.

Composição teórica (% mol)	m_{ResinaPt} (g)	m_{ResinaSn} (g)	m_{ResinaRu} (g)	m_{ResinaTa} (g)	m_{carbono} (g)
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Ru ₂₀ /C	1,0994	0,3225	0,3880	--	0,0605
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Ta ₂₀ /C	1,0087	0,2910	--	0,3576	0,0598
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Ru ₅ Ta ₁₅ /C	1,0280	0,3054	0,0760	0,2704	0,0608
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Ru ₁₀ Ta ₁₀ /C	1,0499	0,3068	0,1142	0,1837	0,0615
Pt ₇₀ Sn ₁₀ Ru ₁₅ Ta ₁₅ /C	1,0760	0,3145	0,2230	0,0942	0,0608

O carbono e as resinas foram colocados num frasco de vidro de 5,0 mL juntamente com 1,0 mL de etanol 96% de pureza (Sigma-Aldrich®, Cotia, Brasil) para facilitar a dispersão dos materiais. A mistura resultante foi levada ao banho ultrassônico USC-1400 (UNIQUE®, Indaiatuba, Brasil) com potência de 135 Watts RMS por 30 min para homogeneização seguida de 24 horas em estufa Q317M-22 (QUIMIS®, Diadema, Brasil) a 60 °C para a evaporação do solvente. Os eletrocatalisadores foram obtidos após a calcinação a 350 °C em mufla Q318M (QUIMIS®, Diadema, Brasil) por 30 minutos em atmosfera ambiente.

3.3 Caracterização físico-química

3.3.A Análise Termogravimétrica

ATG foi realizada em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments®, Lovania, Bélgica) utilizando-se cadinho de alumina com capacidade de 110 µL. As medidas de TG foram realizadas utilizando a dispersão precursora de um dos eletrocatalisadores em atmosfera de ar sintético. Com janela de temperatura de temperatura ambiente até 450 °C com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ respectivamente.

3.3.B Energia dispersiva de raios X

Anterior às medidas foi realizado o preparo das amostras dos eletrocatalisadores. Para isso foram obtidas dispersões com 1,00 mg dos eletrocatalisadores adicionando 5 µL de Náfon® (Sigma-Aldrich®, Cotia, Brasil) e 95 µL etanol 96% de pureza (Sigma-Aldrich®, Cotia, Brasil) em um tubo de microcentrífuga de 1,5 mL e levados ao banho ultrassônico USC-1400 (UNIQUE®, Indaiatuba, Brasil) com potência de 135 Watts RMS por 30 minutos. Foram adicionados 20 µL deste material eletrocatalítico, com auxílio de uma micropipeta, ao suporte do equipamento devidamente limpo e polido. Foram aguardados 30 minutos para a completa evaporação dos solventes e a devida formação do depósito eletrocatalítico sobre o suporte.

As medidas de EDX foram realizadas, com ampliação de 1200 e em três áreas diferentes a fim de obterem-se as médias das composições metálicas experimentais de cada eletrocatalisador. Para isso foi utilizado um microscópio

eletrônico de varredura modelo EVO 01 (Carl Zeiss®, São Paulo, Brasil) acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X.

3.3.C Difração de raios X

A DRX foi realizada num difratômetro D8 Discover (Bruker®) com radiação Cu K α (1,5406 Å), e varredura em 2θ de 10° a 90° (0,01° min⁻¹).

O tamanho do cristalito foi estimado utilizando-se a Equação 12 para todos os planos de difração e o a foi calculado a partir das Equações 11 e 13.

3.3.D Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias obtidas por MET foram realizadas num Microscópio Eletrônico modelo JEM-1400 (JEOL®), com magnificação de 800 k e voltagem de 120 kV.

O preparo das amostras consistiu na dispersão de parte do material em 100 μ L de etanol num tubo *Falcon* de 15 mL. O tubo foi colocado em banho ultrassônico USC-1400 (UNIQUE®, Indaiatuba, Brasil) com potência de 135 Watts RMS por 10 min. Essa dispersão foi gotejada numa malha de cobre especial para medidas de MET e seca em temperatura ambiente por 1 hora antes da realização das medidas.

O diâmetro de 100 partículas foram estimados a partir de 3 micrografias com auxílio do *software* de tratamento de imagens *ImageJ* 1.46r (*National Institutes of Health*, Maryland, EUA).

3.4 Caracterização eletroquímica

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (SARTORIUS mini, Arium®, Alemanha) com resistividade de 18,2 M Ω cm a 22 $\pm$ 2 °C. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de 50 mL com três eletrodos: um de referência de Ag/AgCl (ANALION®, R682A, Ribeirão Preto, Brasil) com solução saturada de KCl, um eletrodo de grafite com área geométrica de 3,15 cm² como contra eletrodo e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ANALION®, K5705, Ribeirão Preto, Brasil) com área geométrica de 0,046 cm².

Previamente a cada medida eletroquímica a superfície do eletrodo de trabalho foi polida com suspensão de alumina 0,3 μ m (SKILL-TEC®, São Paulo, Brasil) sobre um disco de tecido de TNT com auxílio da Politriz/lixadeira

metalográfica Aropol VV (arotec[®], Cotia, Brasil), lavado com água ultrapura e seco em estufa a 60 °C durante 10 minutos. Depois de seco, foram adicionados em sua superfície 20 µL do material eletrocatalítico com auxílio de uma micropipeta. O material eletrocatalítico foi preparado utilizando-se 1,00 mg de uma das composições dos eletrocatalisadores com 5 µL de Náfion[®] (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) e 95 µL etanol 96% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil), os quais foram adicionados num tubo de microcentrífuga de 1,5 mL e levados ao banho ultrassônico USC-1400 (UNIQUE[®], Indaiatuba, Brasil) com potência de 135 Watts RMS por 30 minutos, formando uma tinta preta.

As medidas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato VersaSTAT 4 (PAR-Ametek[®], Oak ridge, EUA) com temperatura ambiente em torno de 22 ± 2 °C.

Antes de cada medida, fez-se o procedimento de purga do sistema, célula e eletrodos, com gás nitrogênio hidratado por 15 minutos a fim de remover o oxigênio dissolvido na solução utilizada.

Foi adotado um procedimento para ativar os sítios eletrocatalíticos dos eletrocatalisadores como um condicionamento eletroquímico por meio da técnica de voltametria cíclica, realizando-se 50 ciclos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} seguidos de 2 ciclos com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , com janela potencial de -0,15 a 1,2 V vs. Ag/AgCl e como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 98% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.A Estudo da quantidade de material eletrocatalítico no eletrodo de trabalho

Foi utilizada a voltametria cíclica para avaliar o comportamento do perfil voltamétrico de acordo com quantidade do material eletrocatalítico adicionado ao eletrodo de trabalho.

No preparo do material eletrocatalítico para ser adicionado à superfície do eletrodo de trabalho são obtidos 100 µL contendo 1,00 mg do eletrocatalisador. Portanto, foi realizado um estudo para avaliar o perfil voltamétrico ao longo de 6 sucessivas adições de 10 µL do material eletrocatalítico com auxílio de uma micropipeta. A cada nova adição do

material, o eletrodo de trabalho foi submetido ao condicionamento eletroquímico seguidos de 2 ciclos voltamétricos sequenciais com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e janela de potencial igual ao do condicionamento eletroquímico.

3.4.B Teste de Estabilidade

Para verificar a estabilidade do perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores foram realizados 1000 ciclos voltamétricos com a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , com a mesma janela de varredura que o condicionamento eletroquímico em presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Foram obtidos os voltamogramas após ciclagem de 50, 500 e 1000 ciclos com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} para fins de comparação entre os perfis e cálculo da ECSA utilizando a carga de dessorção de hidrogênio e o pico de oxidação de CO para fins de comparação.

3.4.C CO-Stripping

Os experimentos de *CO-Stripping* foram realizados após o condicionamento do eletrodo de trabalho com 50 ciclos utilizando uma velocidade de 50 mV s^{-1} e janela potencial entre $-0,15$ a $1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, como mostra a Figura 2.

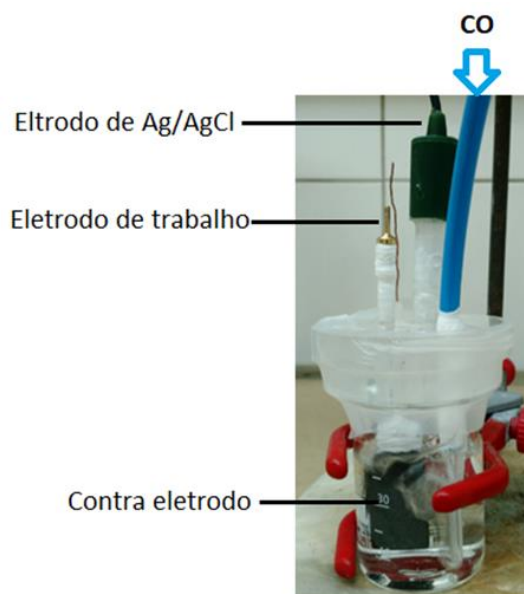


Figura 2. Representação esquemática para o sistema montado para os experimentos de *CO-Stripping*.

Em sequência, foi aplicado o potencial de 0,1 V vs. Ag/AgCl durante 40 min, sendo que durante os primeiros 20 minutos borbulhou-se CO na solução (a fim de saturar a solução do eletrodo de suporte com CO) e nos 20 minutos restantes borbulhou-se N₂ hidratado com o objetivo de retirar o CO da solução de eletrólito de suporte, permanecendo apenas o CO adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho. Por fim, foram obtidos dois voltamogramas cíclicos consecutivos com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e janela potencial entre -0,15 a 1,2 V vs. Ag/AgCl. A varredura imediatamente após a oxidação do CO foi utilizada como linha de base para o cálculo da ECSA obtida a partir da carga do pico de CO.

3.4.D Voltametria cíclica em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

Com o objetivo de avaliar a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores quanto à oxidação de álcoois foram realizadas medidas de voltametria cíclica na presença de soluções de metanol 99,8% de pureza (NEON[®], Suzano, SP, Brasil), etanol 98% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil), etilenoglicol 99,8% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) e glicerol 99% de pureza (Sigma-Aldrich[®], Cotia, Brasil) com concentração de 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para cada eletrocatalisador foram obtidos dois voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e janela potencial entre -0,15 a 1,2 V vs. Ag/AgCl em cada álcool.

3.4.E Cronoamperometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

As medidas de cronoamperometria foram realizadas para avaliar a os valores de corrente utilizando soluções de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol na concentração de 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O procedimento da cronoamperometria consistiu em aplicar o potencial fixo de 0,4 vs. Ag/AgCl por um intervalo de 7200 s, o que permitiu a construção de curvas de corrente *versus* tempo.

3.4.F Cronopotenciometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

As medidas de cronopotenciometria foram realizadas para avaliar o comportamento das curvas de potencial e também os potenciais alcançados ao longo de 15 horas aplicando-se uma densidade de corrente de 3 mA cm⁻². Foram utilizadas soluções dos álcoois metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final das medidas, foram obtidas curvas de potencial *versus* tempo para cada eletrocatalisador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Físico-Química

4.1.A Análise Termogravimétrica

Foi programada uma rampa de aquecimento similar ao processo de calcinação dos eletrocatalisadores utilizando-se atmosfera de ar sintético a fim de auxiliar na escolha da temperatura de calcinação entre 350 a 450 °C. O termograma da dispersão precursora do sistema representativo de PtSnRuTa/C é apresentado na Figura 3.

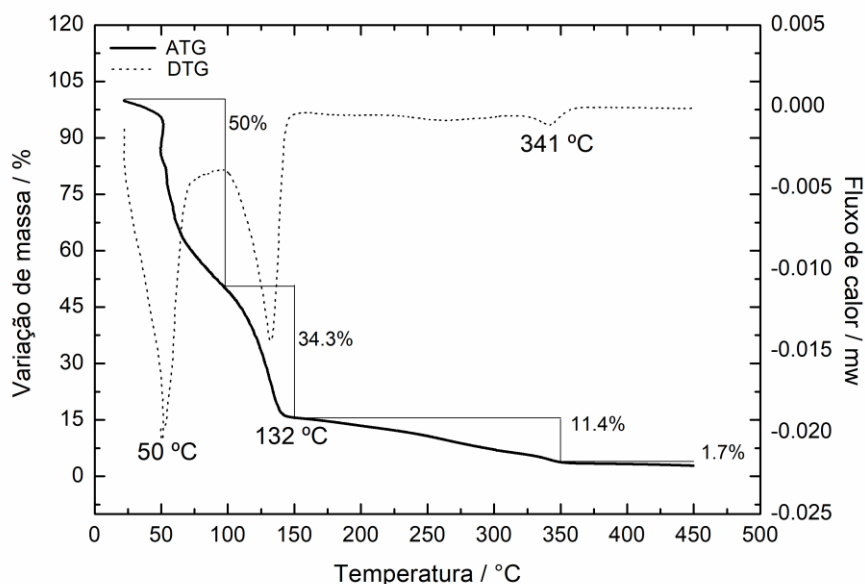


Figura 3. Termograma da solução precursora representativa do sistema PtSnRuTa/C com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 450 °C em atmosfera de ar sintético.

Os termogramas, Figura 3, exibem uma grande perda de massa (50%) até a temperatura de 100 °C. Com auxílio da curva da Derivada da Variação de Massa curva da (DTG), observa-se uma variação negativa do fluxo de calor em 50 °C, evidenciando que as perdas de massa ocorridas até 100 °C correspondem à evaporação dos solventes voláteis como etanol e isopropanol, que possuem o ponto de ebulição em 78,4 °C e 82,3 °C, respectivamente.^{92,93}

No intervalo de 100 a 150 °C ocorre a segunda maior perda de massa, de 34,3%, decorrente de um processo endotérmico relacionado à decomposição dos compostos orgânicos ainda presentes, devido à variação

negativa de fluxo de calor com pico máximo em 132 °C.^{92,94} Em 341 °C tem-se o terceiro processo endotérmico relacionado à decomposição térmica de formação dos polímeros⁹² com uma pequena perda de massa de 11,4% de 150 a 350 °C, seguido de 1,7% no intervalo de 350 a 450 °C.

Como no intervalo de 350 a 450 °C não ocorrem processos de fluxo de calor, ocorre menor perda de massa, além de assegurar a remoção de compostos orgânicos a temperatura de calcinação deve estar neste intervalo. Como já foi abordado no trabalho de ARTEM e colaboradores (2012)⁹² que menores temperaturas durante a síntese favorece uma menor granulometria do material e contribuindo para o aumento da atividade eletrocatalítica foi escolhida a temperatura de 350 °C para a síntese de todos os eletrocatalisadores.

4.1.B Energia dispersiva de raios X

Os dados das medidas de energia dispersiva de raios X, Tabela 3, indicaram que o eletrocatalisador Pt₇₂Sn₁₂Ru₁₆/C apresentou a maior quantidade de platina e o Pt₆₉Sn₈Ru₁₁Ta₁₂/C apresentou a menor carga de platina.

Tabela 3. Quantidade de metais, oxigênio e carbono obtidos por EDX para os eletrocatalisadores.

Composição							Composição Experimental Experimental (% em mol)	Fórmula Mímina (% em mol)
Nominal	Composição elementar							
Teórica	(% em massa)							
(% em mol)								
Pt:Sn:Ru:Ta	Pt	Sn	Ru	Ta	C	O		
70:10:20:0	23,3	1,5	2,2	0,0	65,4	7,5	Pt _{77.4} Sn _{8.3} Ru _{14.3} /C	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C
70:10: 0:20	22,4	2,1	0,0	4,9	57,5	13,2	Pt _{72.1} Sn _{11.1} Ta _{16.9} /C	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C
70:10: 5:15	22,3	2,7	0,5	6,4	57,4	10,7	Pt _{64.4} Sn _{13.1} Ru _{2.6} Ta _{19.9} /C	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C
70:10:10:10	22,4	1,5	1,9	3,4	65,9	9,3	Pt _{69.2} Sn _{7.8} Ru _{11.4} Ta _{11.5} /C	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C
70:10:15: 5	24,4	2,3	1,9	2,8	62,9	5,6	Pt _{69.8} Sn ₁₁ Ru _{10.6} Ta _{8.6} /C	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C

Comparando as composições nominais teóricas e as experimentais, observa-se que o método utilizado apresentou desvios dos valores teóricos. Para valores elevados como 70% em mol os desvios foram pequenos o que permitiu que todos os eletrocatalisadores apresentassem uma composição próxima a da composição teórica de Pt. No entanto, para os menores valores

como de 5% em mol uma pequena variação de $\pm 3\%$ corresponde uma alteração em torno de 60% do valor teórico o que representa uma grande variação em relação à composição nominal teórica mostrando que para pequenas quantidades de metais o método não apresentou o resultado esperado.

As fórmulas mínimas dos eletrocatalisadores foram calculadas, Tabela 3, para auxiliar na comparação dos resultado obtidos pelas composições, assim os demais resultados serão apresentados em termos de fórmulas mínimas.

Além dos metais a Tabela 3 mostra a composição elementar de carbono o qual foi próxima do valor pretendido de 60%. Quanto a presença de oxigênio nas composições dos eletrocatalisadores, sugere formação de óxidos metálicos (PtOx, SnOx, RuOx e TaOx) o que pode auxiliar na atividade eletrocatalítica dos materiais uma vez que os óxidos de Sn, Ru e Ta são relacionados com o efeito bifuncional.^{66,73,95-98} A formação de óxidos não pode ser descartada uma vez que na síntese dos eletrocatalisadores foi realizada em atmosfera ambiente e não em atmosfera inerte, como a de nitrogênio.^{57,91}

4.1.C Difração de raios X

A Figura 4 mostra o padrão de DRX dos eletrocatalisadores suportados em carbono Vulcan XC72. Os materiais apresentaram picos de difração correspondentes aos planos de difração (111), (200), (220), (311) e (222) do padrão de platina com estrutura CFC.⁹⁹ Os picos de difração relativos ao Sn, Ta e Ru em sua forma metálica isolada, ou até mesmo seus óxidos, não foram observados. No entanto, não é possível afirmar que eles não estão presentes, já que esses metais ou seus óxidos podem existir em quantidades muito pequenas ou numa fase amorfa.

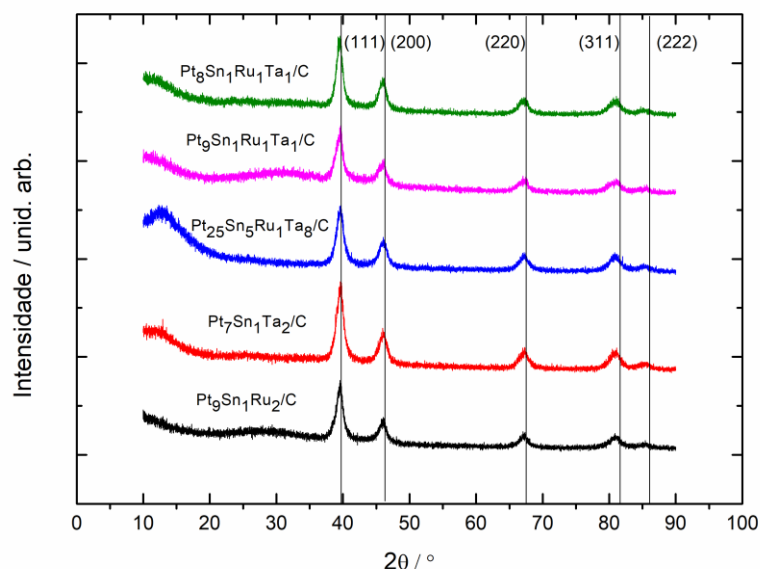


Figura 4. Padrão de difração dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e Ta suportados em carbono Vulcan XC72, com radiação $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente, $2\theta = 10^\circ$ a 90° e passo de $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$.

Os eletrocatalisadores exibiram um deslocamento dos picos de difração para valores menores dos ângulos 2θ da CFC da Pt, indicando um aumento do a da Pt pura ($a_{Pt} = 3,9231 \text{ nm}$), conforme Tabela 4, provavelmente devido à incorporação dos metais (Sn e/ou Ta) em sua estrutura.^{66,100,101}

Tabela 4. Valores de a , V e D para cada eletrocatalisador, calculados a partir dos resultados de DRX.

Eletrocatalisador	$a \text{ (\AA)}$	$v \text{ (\AA}^3\text{)}$	$D \text{ (nm)}$			
			(111)	(200)	(220)	(311)
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	3,945	61,41	7,3	5,8	6,6	5,3
Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	3,943	61,31	9,8	6,6	6,9	5,9
Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	3,943	61,32	8,6	6,0	6,5	5,9
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	3,949	61,61	4,5	3,9	3,8	4,2
Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	3,947	61,52	5,5	5,4	6,9	5,9

O aumento do a devido à incorporação de Sn ocorre devido a substituição de átomos de Pt na estrutura CFC por átomos de Sn que possui raio atômico maior (Sn = 158 pm e Pt = 138 pm) levando ao aumento das distâncias interplanares e consequentemente expansão da estrutura cristalina.^{55,64–67,102} O Tântalo (Ta = 143 pm)¹⁰² também possui raio atômico

maior que a Pt, podendo também contribuir para o aumento do a .⁷³ A partir dos dados de DRX também foi possível obter o volume e os tamanhos médios de cristalito (D) para cada plano de difração.

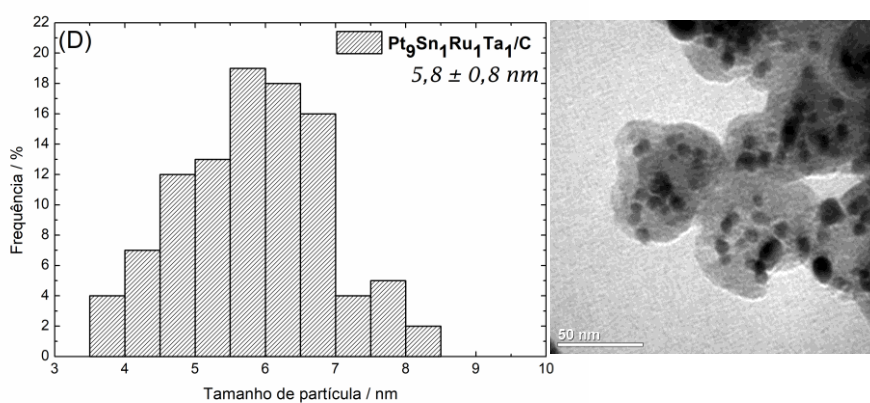
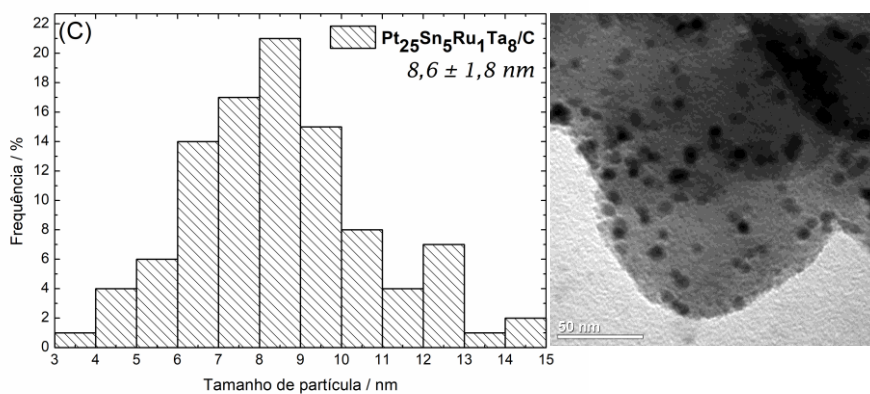
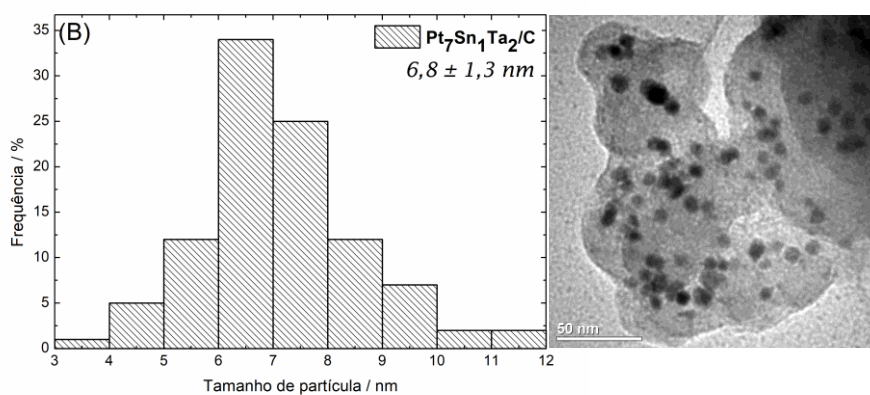
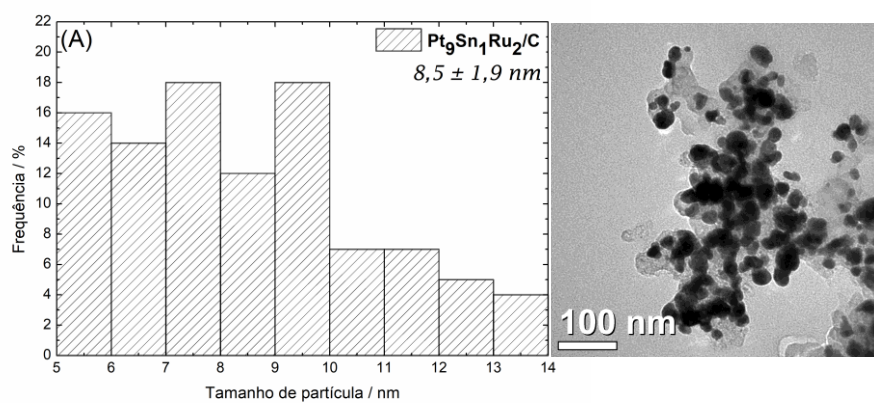
Assim como a , o volume também permite analisar a formação de ligas, quando átomos de outros metais substituem os átomos de Pt a estrutura CFC sofre expansão, quando o raio atômico do metal é maior que o da Pt, o aumento do a leva ao aumento do volume devido a estrutura expandida.^{55,66,100,102} Considerando $60,38 \text{ \AA}^3$ o volume teórico da célula unitária da Pt pura⁹⁹ os valores mostrados na Tabela 4 indicam uma provável formação de ligas metálicas devido à incorporação dos metais (Sn e Ta) na rede cristalina da Pt.

Estimativas de tamanho de cristalito é um parâmetro importante para os eletrocatalisadores, considerando que 90% das nanopartículas sejam esféricas foi utilizado a Equação 12 obtendo valores entre 3,8 e 9,8 nm que são valores dentro do esperado para o método da decomposição térmica dos precursores poliméricos.^{69,93,94,103–105}

Não foram observados picos de difração referentes aos metais ou mesmo dos óxidos de Sn, Ru e Ta, porém a formação destes óxidos não pode ser descartada devido aos resultados de EDX que indicaram a presença de oxigênio.

4.1.D Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 5 mostra as imagens obtidas por MET para os eletrocatalisadores e seus respectivos histogramas de tamanho médio de partícula que foram construídos a partir de 100 partículas coletadas em diferentes regiões de 3 micrografias.



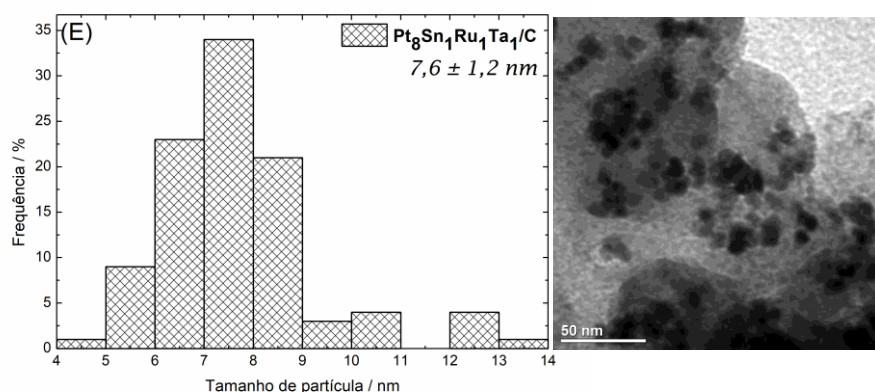


Figura 5. Histogramas e as respectivas micrografias dos eletrocatalisadores obtidas por MET.

Nas imagens pode-se observar uma distribuição homogênea das nanopartículas no suporte de carbono. A distribuição do tamanho de partícula mostram que os valores médios foram entre 5,8 e 8,6 nm. Estes valores foram próximos às estimativas de tamanho de cristalito.

Por se tratarem de materiais sintetizados para atuarem como eletrocatalisadores anódicos em DAFC e uma vez que a eletro-oxidação dos álcoois ocorre na superfície dos metais, quanto menor e mais homogênea for a distribuição das partículas no material, maior será sua área superficial e melhor sua atividade eletrocatalítica.^{106–108}

4.2 Caracterização Eletroquímica

4.2.A Estudo da quantidade de material eletrocatalítico no eletrodo de trabalho

Com o objetivo de avaliar o perfil voltamétrico dos materiais, foi realizado um estudo relacionado ao volume de material eletrocatalítico adicionado à superfície do eletrodo de trabalho, permitindo observar a influência da quantidade de material eletrocatalítico sobre o perfil voltamétrico e sobre a ECSA.^{109,110}

Para este estudo, o eletrodo de trabalho foi preparado com adições de 10 a 60 µL de material eletrocatalítico, com auxílio de uma micropipeta. A Figura 6 mostra os resultados obtidos.

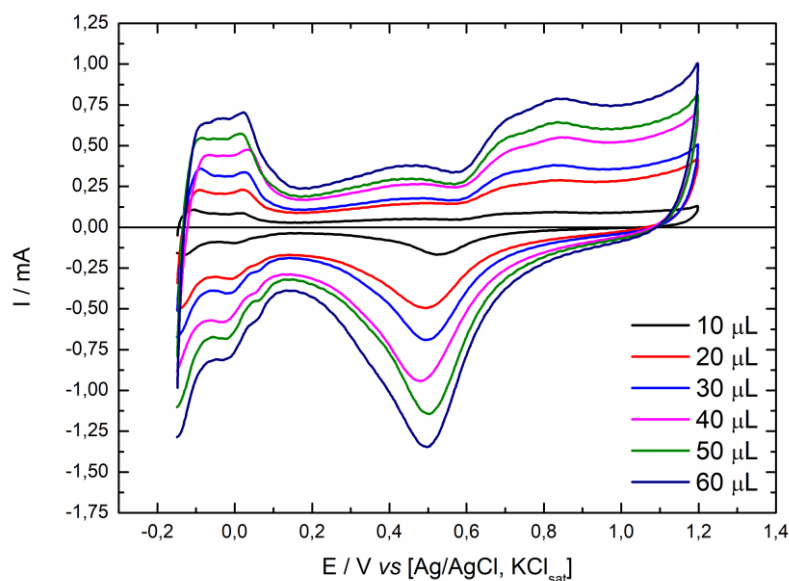


Figura 6. Voltamograma cíclico representativo do sistemas PtSnRuTa/C com diferentes volumes do material eletrocatalítico adicionado sobre a superfície do eletrodo de trabalho, em eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .

A partir dos voltamogramas da Figura 6 observa-se que com o aumento do volume de material eletrocatalítico ocorre o aumento da corrente, o que já era esperado, devido ao aumento da quantidade de Pt presente na superfície do eletrodo. No entanto, ao comparar os picos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio, entre $-0,15 - 0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, verifica-se que ficam menos definidos a partir de $40 \mu\text{L}$. Essa diminuição na definição de pico ocorre devido ao acúmulo de camadas do material eletrocatalítico quando volumes maiores são usados.¹¹⁰

Para mensurar a influência da massa de Pt foi a ECSA utilizando a área de dessorção de hidrogênio com auxílio da Equação 20:⁸⁸

$$\text{ECSA}(\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}) = \frac{Q_{\text{H}}}{210 \times m_{\text{Pt}}} \quad (20)$$

Q_{H} foi obtida a partir da área de dessorção de H_2 (A_{H_2}), integrando esta região e dividindo pela velocidade de varredura utilizada na medida, $0,02 \text{ V s}^{-1}$. A_{H_2} foi obtida a partir da integral do perfil voltamétrico na região de dessorção de H_2 .⁸⁸ O valor de 210 C m^{-2} corresponde à carga de referência necessária para promover a oxidação de uma monocamada completa de hidrogênio.^{88,110} Na Tabela 5 são mostrados os valores de ECSA obtidos.

A carga da dupla camada elétrica foi descontada de A_{H_2} para obter valores mais exatos da ECSA.

Tabela 5. Valores de A_{H_2} , Q_H e ECSA obtidos a partir da área de dessorção de hidrogênio para o sistema representativo PtSnRuTa/C com diferentes volumes de material eletrocatalítico adicionado à superfície do eletrodo de trabalho.

V (μL)	A_{H_2} (μC V)	Q_H (μC)	$\frac{Q_H}{210}$ (cm ²)	m_{Pt} (μg)	ECSA (m ² g _{Pt} ⁻¹)
10	9,39	469,56	2,24	22,60	9,89
20	24,57	1228,70	5,85	45,20	12,94
30	34,74	1737,04	8,27	67,80	12,20
40	35,23	1761,53	8,39	90,40	9,28
50	57,71	2858,38	13,61	113,00	12,05
60	64,44	3222,02	15,34	135,60	11,31

Como apresentado na Tabela 5, os valores de ECSA calculados foram muito próximos, mostrando que ao aumentar o volume de material eletrocatalítico e consequentemente aumentar a massa de metais, não acarreta necessariamente num aumento da ECSA, não aumentando a área disponível para as reações. Tal observação reside no fato que uma nova camada de material adicionada ao eletrodo de trabalho acaba bloqueando os sítios ativos da Pt da camada anterior, levando a valores próximos de ECSA.^{109,110}

Assim, pode-se inferir que a sobreposição de material adicionado à superfície do eletrodo de trabalho não leva, necessariamente, à melhores respostas quanto à ECSA e a melhores definições do perfil voltamétrico.

Dessa forma, para as medidas apresentadas neste trabalho definiu-se o volume de 20 μL como ideal para o eletrodo de trabalho com área geométrica de 0,046 cm². Esta escolha foi definida com base na melhor definição dos picos de hidrogênio e por não ocorrer o aumento da ECSA com volumes maiores.

4.2.B Voltametria cíclica em eletrólito de suporte

Os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores de Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, Figura 7, exibiram comportamentos semelhantes aos já apresentados por eletrocatalisadores baseados em Pt suportados em carbono.^{89,111,112}

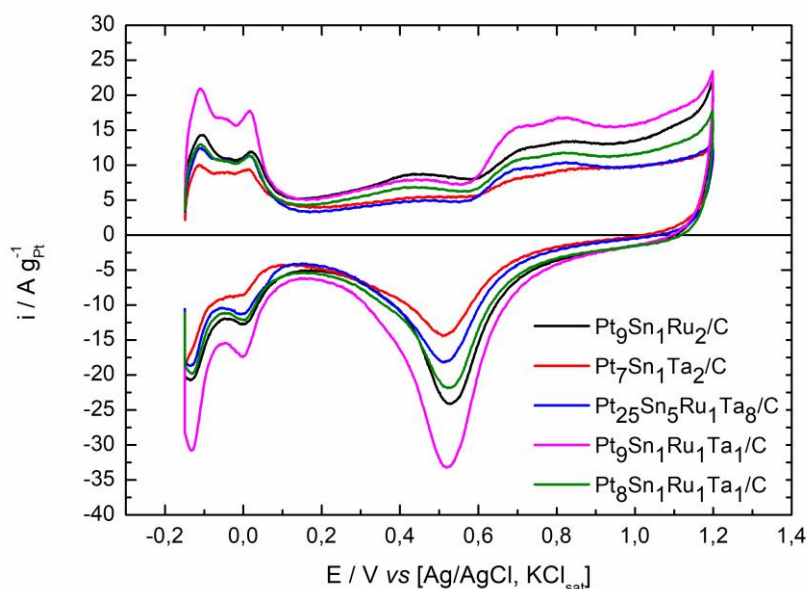


Figura 7. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta suportados em carbono Vulcan XC72, em eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

Todos os eletrocatalisadores apresentaram picos definidos correspondentes à região de dessorção/adsorção de hidrogênio ($-0,15$ a $0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Entre $0,2$ e $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ verifica-se o aumento da corrente na região da dupla camada elétrica devido a presença do material de suporte em sua superfície que também pode ser atribuída às espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador. A formação dessas espécies tem papel importante para estudos da eletro-oxidação de álcoois, pois a presença de Sn e Ru favorece o mecanismo bifuncional.^{65,66,69,70,95,113} Acima de $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ocorre a formação dos óxidos de platina. No sentido negativo da varredura ocorre a redução desse óxido, evidenciado pelos picos catódicos em $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Entre os cinco materiais sintetizados o eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentou maiores valores de corrente normalizada por massa de Pt. Foi observado aumento na atividade eletrocatalítica devido ao efeito sinérgico de Ta e Ru, uma vez que o eletrocatalisador de composição $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ apresentou menores respostas em termos de corrente normalizada por massa de Pt, comparado aos quaternários $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$, $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$.

4.2.C Teste de estabilidade

A ECSA representa um importante parâmetro para eletrocatalisadores, pois está intimamente relacionada à atividade eletrocatalítica e, na maioria dos casos, sua diminuição pode ser atribuída à degradação do material, diminuindo sua estabilidade e, conseqüentemente, o seu desempenho.^{89,110}

Para avaliar a perda de ECSA dos eletrocatalisadores, realizou-se um teste de estabilidade, que consistiu na realização de 1000 ciclos entre -0,15 e 1,2 vs. Ag/AgCl com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em uma célula eletroquímica utilizando como eletrólito de suporte H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Após 50, 500 e 1000 ciclos foram registrados os voltamogramas cíclicos de cada eletrocatalisador, conforme apresentados na Figura 8.

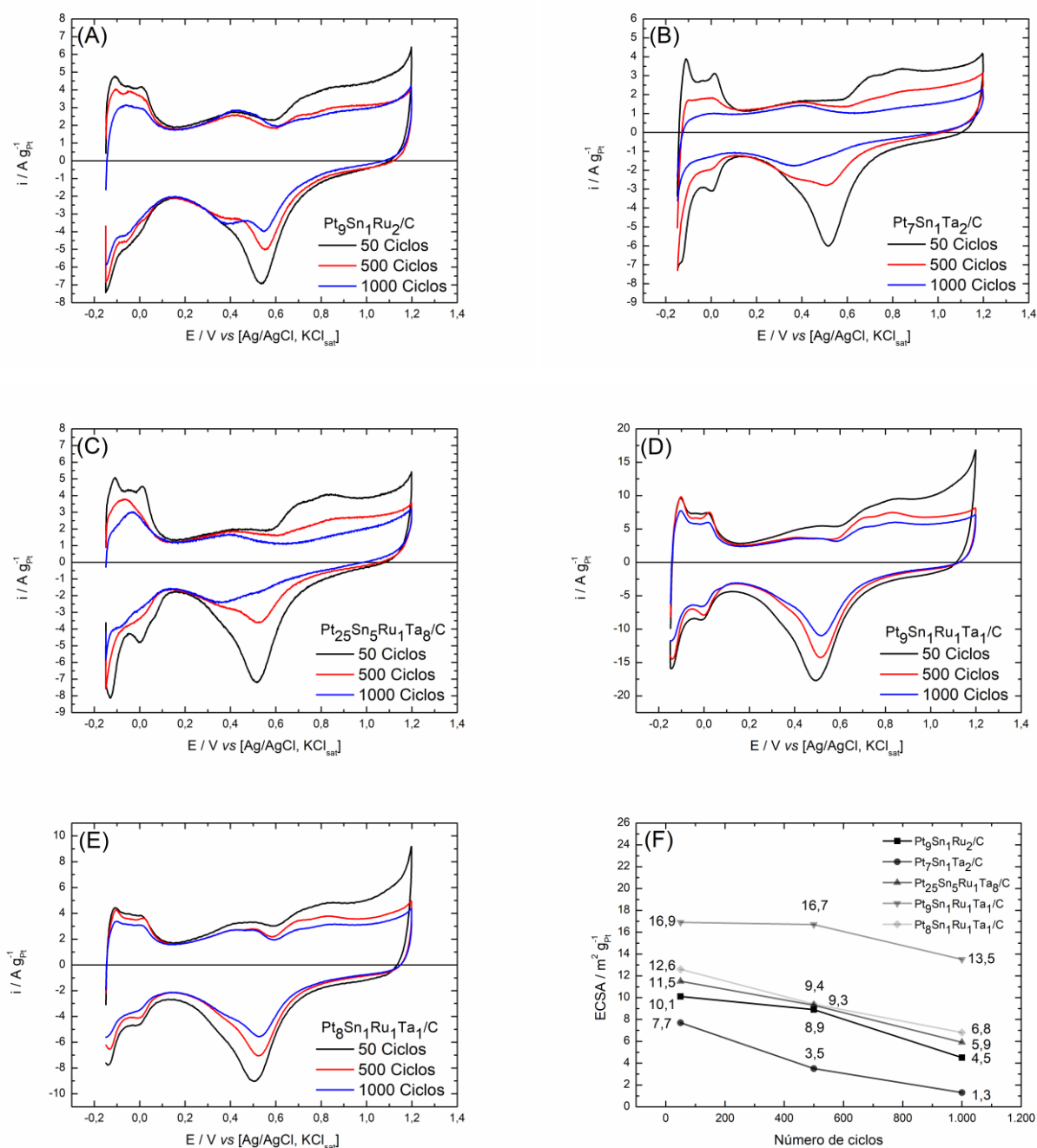


Figura 8. (A – E) Voltamograma cíclico de 50, 500 e 1000 ciclos dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta em eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) com velocidade de varredura 20 $mV s^{-1}$. Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas. (F) Valores de ECSA calculadas a partir da área de dessorção dos picos de hidrogênio.

Após 50 ciclos todos os eletrocatalisadores apresentaram perfis semelhantes, com picos na região de dessorção/adsorção de hidrogênio, -0,15 e 0,15 V vs. Ag/AgCl. Após 500 e 1000 ciclos os perfis dos eletrocatalisadores

apresentaram diferenças com relação aos perfis iniciais, como mostrado na Figura 8 (A ao E).

Embora, ao longo do experimento, todas as composições tenham apresentado uma redução nos valores de ECSA, o eletrocatalisador $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ (Figura 8B) apresentou maior perda na definição de seu perfil voltamétrico e, conseqüentemente, menor ECSA ($1,3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) após 1000 ciclos, chegando a reduzir sua área correspondente em 83% quando comparada ao valor inicial de $7,7 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$, Figura 8F. O segundo eletrocatalisador que apresentou maior perda de ECSA foi o ternário de composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ (Figura 8A), que no início do experimento apresentou uma ECSA de $10,1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ e ao final dos 1000 ciclos foram $4,5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$, correspondente a 56% de redução como mostra a Figura 8F.

Ao comparar os valores de ECSA para 50 ciclos foi observado uma relação entre o aumento de ECSA com o aumento da proporção Pt:Sn. Tais resultados mostram um comportamento semelhante ao observado para eletrocatalisadores binários de PtSn/C , nos quais foi observado um melhora na reposta eletrocatalítica ao aumentar a proporção entre Pt:Sn, obtendo-se melhores resultados quando os eletrocatalisadores apresentaram proporção de 9:1 para PtSn/C .^{65,66} Nos eletrocatalisadores quaternários o efeito da proporção Pt:Sn foi mais pronunciado na composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$. Apresentando maior ECSA ($16,9 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) e menor perda de ECSA ao final do experimento (20%), Figura 8F. Esta composição também apresentou a maior estabilidade do perfil voltamétrico ao longo dos 1000 ciclos. A partir desses resultados, observa-se que o efeito da proporção entre Pt:Sn nos eletrocatalisadores quaternários influenciaram os resultados, assim como já foi observado nos eletrocatalisadores binários.

Além da relação de Pt:Sn, os eletrocatalisadores mostraram um efeito sinérgico devido à adição de Ru e Ta por exibiram menor perda na definição do perfil voltamétrico comparado ao ternários, mostrando que a adição de Ta à composição PtSnRu/C contribuiu para a estabilidade dos materiais sintetizados.

4.2.D CO-Stripping

Medidas de voltametria cíclica para a oxidação de CO adsorvido foram realizadas para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores na remoção de intermediários derivados da oxidação dos álcoois, os quais podem ocupar sítios eletrocatalíticos levando ao menor desempenho dos materiais. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 9.

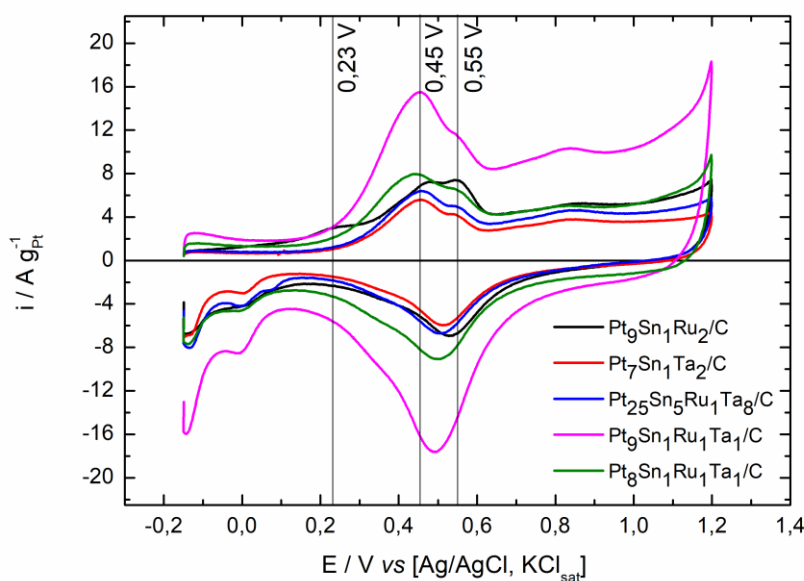


Figura 9. Voltamograma cíclico de CO-Stripping para os eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

Na Figura 9 os voltamogramas de CO-Stripping mostram que todos os eletrocatalisadores apresentaram picos definidos referentes à oxidação do CO, entre 0,2 a 0,65 V vs. Ag/AgCl da região anódica. Ao adsorver o CO, verifica-se que os picos de dessorção de hidrogênio são suprimidos, entre -0,15 a 0,15 vs. Ag/AgCl da varredura anódica, confirmando que a adsorção do CO possui maior afinidade com a platina quando comparada ao hidrogênio. Após a oxidação do CO, a superfície eletrocatalítica retorna ao seu estado inicial, no qual são observados os picos de redução de óxidos de Pt e de adsorção de H_2 na varredura catódica.

Como pode ser observado na Figura 9 os eletrocatalisadores apresentam perfis voltamétricos de oxidação de CO adsorvido com diferentes respostas em termos de corrente por massa de Pt e diferentes formatos de

curvas. O eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentou maior corrente de pico para oxidação do CO, sendo o mais eletroativo dentre os eletrocatalisadores sintetizados. O resultado condiz com os observados na voltametria cíclica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 7), na qual a mesma composição também apresentou maior atividade

A forma e posição do pico de CO-Stripping dependem da estrutura e natureza do eletrocatalisador.^{114,115} A presença de picos antes e após o pico principal de oxidação de CO também são relacionados a diversos fatores, como a superfície cristalográfica dos materiais, tamanho de partícula, aglomeração de partículas, suporte, teor de Pt e a presença de metais como Sn, Ru e Ta.^{116–119}

O eletrocatalisador ternário $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ apresentou três picos, dois pré-picos um em $0,23 \text{ vs. Ag/AgCl}$ e outro em $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e o principal e mais intenso em $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. O voltamograma de CO-Stripping para esta composição, mostra que apesar da oxidação ter início em potencial menor que nos demais eletrocatalisadores, $0,23 \text{ vs. Ag/AgCl}$, oxidação do CO ocorre em maior quantidade em $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

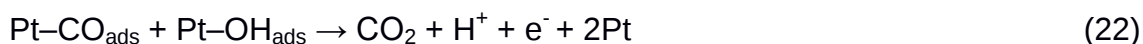
A presença de Sn e Ru em eletrocatalisadores de Pt leva ao aumento de espécies oxigenadas, devido o mecanismo bifuncional, na superfície do eletrocatalisador resultando na oxidação do CO em potenciais menores.^{120,121} Assim pode ocorrer a formação de pré-picos o que resulta em alargamento do pico como observado na Figura 9 para o eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$.^{116,120,121}

Na Figura 9 observa-se que eletrocatalisadores que apresentam Ta em sua composição apresentaram perfis semelhantes para a oxidação do CO com a presença de dois picos. O primeiro e mais intenso com potencial em $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e um segundo pico menos intenso em $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. A presença do pico mais intenso em $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ mostra a oxidação do CO nos eletrocatalisadores $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$, $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ prevalece em menor potencial quando comparado ao eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ que teve como pico de maior intensidade em $0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

A presença do pico com maior corrente em $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ pode ser relacionado ao efeito eletrônico devido a presença de Ta. Pois, sua interação

com os orbitais d da Pt leva ao enfraquecimento da ligação entre CO e Pt aumentando a oxidação a CO₂.^{73,75,118}

Além disso, quando o H₂SO₄ é utilizado como eletrólito de suporte, a oxidação do CO adsorvido nos sítios da Pt ocorre via mecanismos de Langmuir-Hinshelwood. Neste mecanismo o CO adsorvido reage com espécies oxigenadas, tais como o OH⁻ ou uma molécula de água ativada (H₂O_{ads}) adsorvidas na superfície do eletrocatalisador:^{116,122}



Como Sn, Ru e o Ta favorecem a ativação de moléculas de água na superfície do eletrocatalisador, via mecanismo bifuncional, a oxidação do CO é facilitada.^{41,73,116,118}

Todos os eletrocatalisadores apresentaram um pico em 0,55 V vs. Ag/AgCl. A predominância de planos cristalográficos de baixo índice de Miller como (111) também são relacionados com a oxidação do CO em potenciais mais positivos.¹²²⁻¹²⁶ Vale ressaltar que esse plano de difração foi o que apresentou maior intensidade nos resultados de DRX (Figura 4). Assim, como o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₂/C apresentou maior corrente por massa de Pt em 0,55 V vs. Ag/AgCl sugere que neste eletrocatalisador a oxidação do CO prevaleceu nos sítios da Pt com a orientação (111). Já nos demais, provavelmente a oxidação do CO foi mais influenciada pela presença do Ta devido os maiores valores de corrente por massa de Pt em 0,45 V vs. Ag/AgCl, mas também ocorreu a oxidação, em menor quantidade, nos sítios da Pt com a orientação (111).

O método utilizado para a determinação da ECSA inicial dos eletrocatalisadores e ao longo de 1000 ciclos foi realizado a partir da carga de dessorção de hidrogênio, Figura 8F, que é muito utilizada para eletrocatalisadores baseados em Pt.^{88,89,110} Porém, para Pt-Ru este método pode não ser adequado uma vez que pode ocorrer sobreposição de processos de adsorção/dessorção de hidrogênio nos sítios da platina com processos de adsorção de OH⁻ que ocorrem sobre o Ru.^{127,128} Desta forma a ECSA dos eletrocatalisadores também foi calculada a partir do pico de oxidação de CO adsorvido a fim de comparar com os resultados já apresentados da Fig. 8F, como mostra a Figura 10.

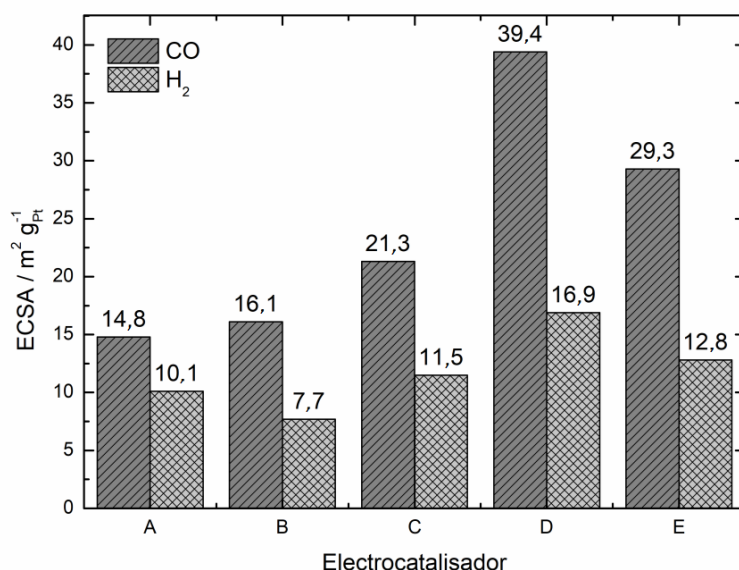


Figura 10. Comparação entre os valores de ECSA calculadas a partir dos experimentos de CO-Stripping e a partir da área de dessorção dos picos de hidrogênio. (A) Pt₉Sn₁Ru₂/C, (B) Pt₇Sn₁Ta₂/C, (C) Pt₂₅Sn₅Ru₁Ta₈/C, (D) Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C e (E) Pt₈Sn₁Ru₁Ta₁/C.

Quanto maior os valores de ECSA maior a quantidade de sítios ativos que o eletrocatalisador possui e assim, maior atividade eletrocatalítica.¹²⁹ Comparando os valores de ECSA, obtidos tanto por CO-Stripping como a partir da área de dessorção de hidrogênio, da Figura 10, todas as composições apresentaram resultados de ECSA superiores aos eletrocatalisadores de PtSnRu/C (7,0 m² g_{Pt}⁻¹) com a mesma carga de metal e sintetizadas pelo mesmo método.¹³⁰

Dos resultados de ECSA obtidos a partir dos experimentos de CO-Stripping da Figura 10, observa-se que são o dobro comparado aos valores de ECSA calculados a partir dos picos de dessorção de hidrogênio. Devido o CO possui maior interação com a Pt, os valores de ECSA obtidos a partir de experimentos de CO-Stripping são mais indicados que os calculados a partir dos picos de dessorção de hidrogênio.^{90,97,116,122}

No caso do eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₂/C observa-se que ao comparar a ECSA calculada a partir dos picos de dessorção de hidrogênio com do eletrocatalisador Pt₇Sn₁Ta₂/C, este último apresentou o menor valor. No entanto, ao comparar os valores de ECSA obtidos a partir do CO-Stripping para estes dois eletrocatalisadores ocorre uma inversão, Figura 10, e o

eletrocatalisador $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ apresenta maior ECSA. Esta diferença observada para o eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ provavelmente ocorreu devido a sobreposição de processo de dessorção de moléculas de H_2 juntamente com espécies oxigenada como OH^- no Ru.^{127,128} Provavelmente este efeito foi mais pronunciado nesta composição por apresentar maior quantidade de Ru comparada as demais composições.

Dentre as composições quaternárias, foi observado um aumento da ECSA na seguinte ordem: $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C} < \text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C} < \text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ mostrando que o aumento da proporção entre Pt e Sn levou ao aumento da ECSA. Este resultado reforça, como já discutido anteriormente, a relação entre o aumento da atividade eletrocatalítica e o aumento da proporção entre Pt:Sn, como já observado por outros trabalhos, mas com eletrocatalisadores binários, PtSn/C .^{65,66,101}

Além das medidas de *CO-Stripping* realizadas para o perfil inicial dos eletrocatalisadores, logo após o condicionamento eletroquímico foram obtidos os voltamogramas de *CO-Stripping* após 500 e 1000 ciclos com o objetivo de comparar com o perfil inicial de 50 ciclos e a perda de ECSA ao longo dos ciclos, Figura 11.

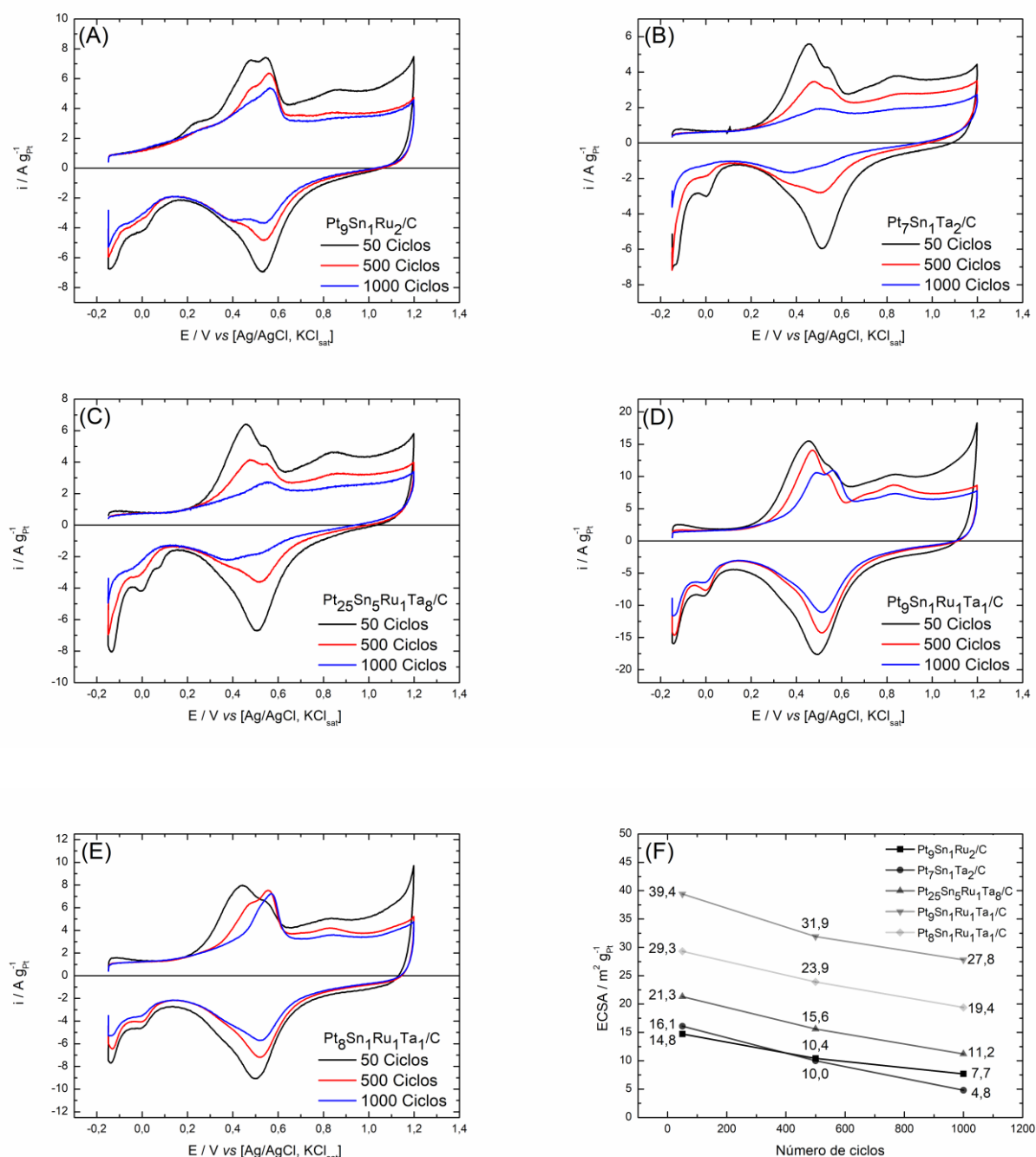


Figura 11. (A – E) Voltamograma cíclico de CO-Stripping após 50, 500 e 1000 ciclos dos eletrocatalisadores em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas. (F) Valores de ECSA calculadas a partir do voltamograma de CO-Stripping.

Utilizando os voltamogramas de CO-Stripping da Figura 11 (A – E) foram calculadas as ECSA a partir dos picos de CO. A partir desses valores, foi obtido o gráfico da Figura 11F que mostra a redução de ECSA.

As composições $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentaram perdas de ECSA inicial correspondentes a 47%, 33% e 29%, respectivamente. Esses resultados confirmam a maior estabilidade dos eletrocatalisadores quaternários obtidos na Figura 8F, onde essas composições também apresentaram uma menor perda na definição dos picos de dessorção/adsorção de hidrogênio (Figura 8A-E) e os maiores valores e ECSA. Novamente, foi observada a mesma relação identificada na ECSA: quanto maior a proporção Pt:Sn menor a perda de área e, conseqüentemente, maior a estabilidade. Tal relação também foi observada nos eletrocatalisadores ternários, com a composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ (Pt:Sn = 9:1) sendo mais estável que a composição $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ (Pt:Sn = 7:1).

Ao longo dos 1000 ciclos foi observado que o potencial de picos de oxidação do CO foi deslocado para valores mais positivos, como apresentado na Figura 11 A-E. Esse comportamento confirma a perda de atividade dos materiais, uma vez que precisam de potenciais mais elevados para oxidar o CO. Este comportamento também pode ser explicado devido ao aumento de tamanho de e também dissolução dos metais levando à perda de sítios ativos o que foi comprovada devida a redução de ECSA.^{114,116,131}

4.2. E Voltametria cíclica em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

Os eletrocatalisadores foram avaliados por meio da voltametria cíclica quanto à atividade de eletro-oxidação na presença dos álcoois.

O primeiro resultado apresentado, como mostra a Figura 12 é do metanol, no qual todos os eletrocatalisadores apresentaram elevada atividade, sendo o eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ com maior atividade eletrocatalítica devido aos elevados valores de corrente por massa de Pt obtidos, $764 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Tais resultados estão relacionados à maior facilidade no processo de oxidação desse álcool simples, que possui apenas um átomo de carbono e diferentemente dos demais, que possuem uma ligação C-C, de difícil clivagem. Nos eletrocatalisadores de Pt, a reação de oxidação do metanol também forma intermediários da reação de oxidação, tais como o HCHO e HCOOH e CO, mas o produto majoritário é o produto de oxidação completa, CO_2 .¹³²⁻¹³⁴

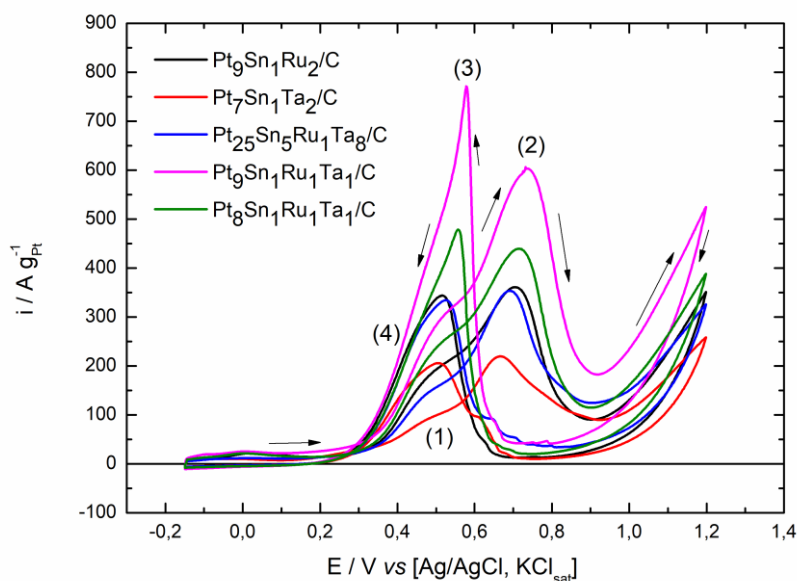


Figura 12. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em metanol 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com velocidade de varredura 20 mV s⁻¹. Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

A partir dos voltamogramas são obtidos dados de potenciais de início de oxidação (E_{onset}), potencial de pico (E_p) e seus respectivos valores de corrente de pico (i_p) que são apresentados na Tabela 6 para o metanol.

Tabela 6. Valores de E_{onset} , i_p e E_p para os eletrocatalisadores obtidos na presença de metanol.

Eletrocatalisador	E_{onset} (V)	Picos de oxidação							
		(1)		(2)		(3)		(4)	
		E_1 (V)	i_{p1} (A g _{Pt} ⁻¹)	E_2 (V)	i_{p2} (A g _{Pt} ⁻¹)	E_3 (V)	i_{p3} (A g _{Pt} ⁻¹)	E_4 (V)	i_{p4} (A g _{Pt} ⁻¹)
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,31	0,49	196,6	0,70	361,5	0,51	342,5	0,39	184,6
Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,29	0,46	89,6	0,67	216,9	0,50	205,5	0,40	90,5
Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,30	0,49	158,7	0,69	353,9	0,52	334,8	0,39	158,6
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,22	0,50	306,2	0,74	601,2	0,58	764,7	0,43	279,5
Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,30	0,48	239,3	0,71	437,6	0,56	479,4	0,43	235,8

Em ordem de eletroatividade para o metanol, como mostra a Figura 12 obteve-se Pt₇Sn₁Ta₂/C < Pt₂₅Sn₅Ru₁Ta₈/C $\cong$ Pt₂₅Sn₁Ru₂/C < Pt₈Sn₁Ru₁Ta₁/C < Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C.

Entre os eletrocatalisadores foi observado que o efeito da relação entre Pt:Sn entre os quaternários, mas esta relação sofreu efeito da presença de Ta

uma vez que as composições como $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$ com relação de Pt:Sn de 9:1 no primeiro e 5:1 no segundo apresentaram valores de correntes próximas (361,5 e 353,9 $\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$). Logo, o aumento nos valores de corrente para o metanol também pode ser relacionado ao efeito sinérgico de Ru e Ta, que levaram a melhores respostas, provavelmente devido à maior ECSA obtida e também por contribuírem com o efeito bifuncional. Esse efeito é mais evidenciado para o metanol, uma vez que é formado o CO como intermediário que bloqueia os sítios ativos da Pt.^{134,135} Assim, o aumento nos valores de corrente observados nos picos (2) e (3) mostra que, devido à presença de Ru e Ta, os eletrocatalisadores foram mais eficientes para a oxidação de intermediários e liberando os sítios ativos para outras moléculas serem oxidadas, levando ao aumento da corrente.^{73,97,135}

Os picos em 0,7 V vs. Ag/AgCl na varredura direta (2) e em 0,5 V vs. Ag/AgCl na varredura reversa (3), apresentados pela Figura 12, são característicos da eletro-oxidação do metanol em eletrocatalisadores baseados em Pt.^{136–139} A razão entre as correntes obtidas a partir desses picos (i_{p2}/i_{p3}) pode ser utilizada para avaliar a tolerância ao envenenamento por intermediários, como o CO.^{121,137,140} Quanto maior a razão i_{p2}/i_{p3} menor acúmulo de resíduos intermediários no eletrocatalisador durante os processos, o que indica maior tolerância ao envenenamento carbonáceo.¹¹³ Com os dados das correntes dos picos (2) e (3) da Tabela 6 foram obtidas razões de 1,05 para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$, 0,78 para o $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ e de 0,91 para $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$. Estes resultados mostraram que o eletrocatalisador com maior atividade eletrocatalítica para a oxidação do metanol apresentou menor tolerância ao envenenamento por CO.

Comparando os valores de corrente obtidos no trabalho, todos os eletrocatalisadores apresentaram densidade de corrente maiores (80 – 140 mA cm^{-2}) quando comparados aos eletrocatalisadores de Pt pura^{133,135}, que possuem valores entre 1,4 e 60 mA cm^{-2} e ao eletrocatalisador binário PtRu/C ^{121,141} (30-60 mA cm^{-2}) com 40% de metal, evidenciando maior atividade eletrocatalítica para a eletro-oxidação dos eletrocatalisadores plurimetálicos de $\text{PtSnRuTa}/\text{C}$ sintetizados neste trabalho.

O resultado da eletro-oxidação do etanol, apresentado na Figura 13, mostram a formação de 4 picos e a Tabela 7 mostra os valores de E_{onset} , E_p e i_p para o etanol.

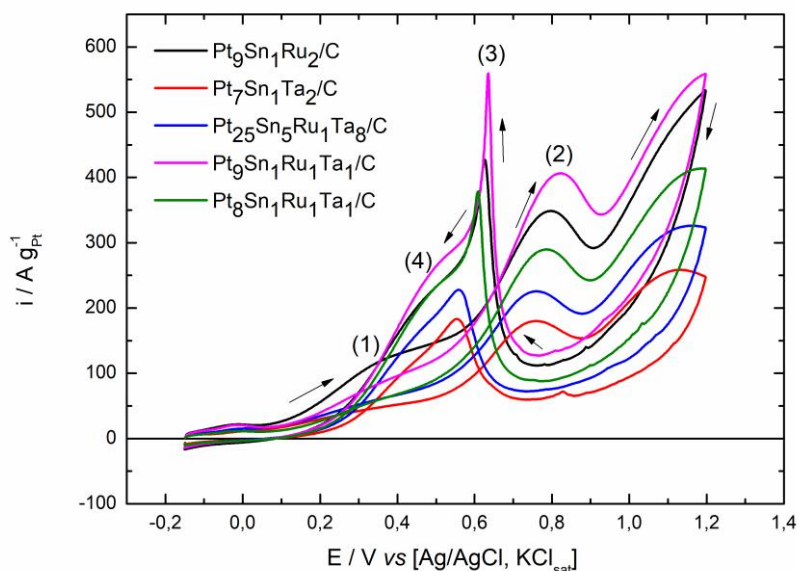


Figura 13. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

Tabela 7. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em etanol para os eletrocatalisadores sintetizados.

Eletrocatalisador	E_{onset} (V)	Picos de oxidação							
		(1)	(2)	(3)	(4)				
		E_1 (V)	i_{p1} (A gPt^{-1})	E_2 (V)	i_{p2} (A gPt^{-1})	E_3 (V)	i_{p3} (A gPt^{-1})	E_4 (V)	i_{p4} (A gPt^{-1})
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,18	0,40	127,0	0,79	348,0	0,63	427,0	0,48	228,1
Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,36	0,40	52,4	0,76	180,2	0,55	183,5	0,46	128,2
Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,29	0,40	65,7	0,76	225,5	0,56	226,1	0,44	159,6
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,23	0,40	92,3	0,82	406,6	0,63	539,6	0,49	256,6
Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,30	0,40	65,7	0,79	289,4	0,61	381,3	0,49	225,2

Os voltamogramas cíclicos da Figura 13 e os dados da Tabela 7 mostram que o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C apresentou o maior valor de corrente de pico e Pt₇Sn₁Ta₂/C o menor valor para os picos de maior intensidade (2) e (3).

Ao comparar os eletrocatalisadores quaternários, observa-se a relação entre o aumento da ECSA e aumento da proporção P:Sn com maiores

correntes e assumindo uma relação crescente ($\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C} < \text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C} < \text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$), o que comprova que a proporção de 9:1 de Pt:Sn nos eletrocatalisadores quaternários apresentou influência na eletro-oxidação do etanol.

Quanto aos ternários, o $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$ apresentou melhores resultados quando comparado ao $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$, o que mostra que a presença de Sn e Ru como co-eletrocatalisadores de Pt foi mais eficiente que Sn e Ta frente à eletro-oxidação do etanol. Outro resultado que corrobora essa discussão são os valores de E_{onset} que foram obtidos para estas composições (0,18 e 0,36 V vs. Ag/AgCl respectivamente). A diminuição do E_{onset} devido à adição de Sn e Ru aos eletrocatalisadores baseados em Pt é bem conhecida devido ao mecanismo bifuncional.^{55,65,66,70,101,142,143}

Os resultados obtidos com relação à presença de Ta nas composições mostram que o potencial de início da oxidação do etanol foi coerente com trabalho realizado anteriormente com composições similares, no qual foram obtidos E_{onset} entre 0,20 – 0,36 V vs. Ag/AgCl.⁷⁴

Na eletro-oxidação do etilenoglicol os eletrocatalisadores também apresentaram quatro picos de oxidação, como mostra a Figura 14.

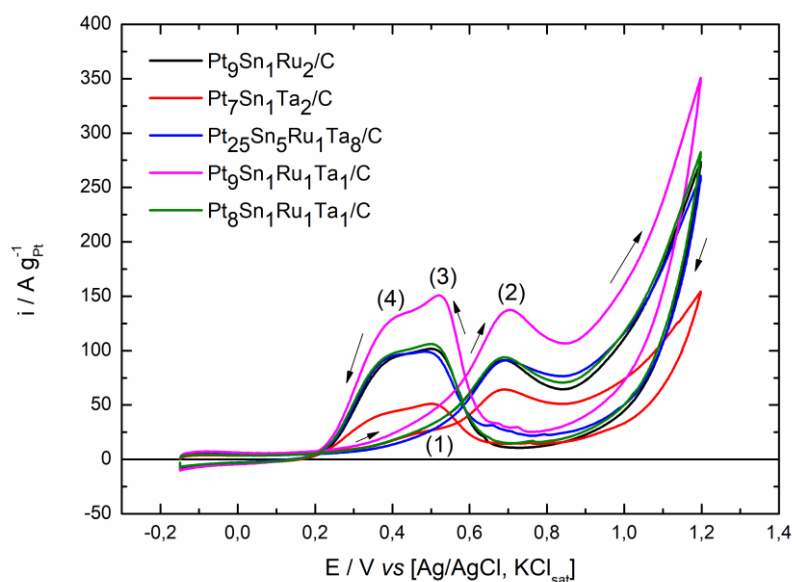


Figura 14. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em etilenoglicol 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com velocidade de varredura 20 mV s⁻¹. Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

Os eletrocatalisadores $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$ apresentaram valores de corrente próximos. Enquanto o $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ exibiu a maior e $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ os menores valores de corrente por massa de Pt

A Tabela 8 resume todas as informações referentes aos E_{onset} , i_p e E_p obtidos na eletro-oxidação do etilenoglicol.

Tabela 8. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em etilenoglicol para os eletrocatalisadores sintetizados.

Eletrocatalisador	E_{onset} (V)	Picos de oxidação							
		(1)	(2)		(3)	(4)			
		E_1 (V)	i_{p1} ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	E_2 (V)	i_{p2} ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	E_3 (V)	i_{p3} ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)	E_4 (V)	i_{p4} ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
$\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_2/\text{C}$	0,33	0,45	24,9	0,69	90,5	0,51	100,7	0,40	94,6
$\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$	0,28	0,45	23,2	0,69	63,7	0,51	51,1	0,40	45,0
$\text{Pt}_{25}\text{Sn}_5\text{Ru}_1\text{Ta}_8/\text{C}$	0,28	0,46	19,5	0,69	90,6	0,50	98,7	0,40	95,7
$\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$	0,22	0,44	33,5	0,70	137,6	0,51	150,4	0,40	130,1
$\text{Pt}_8\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$	0,23	0,45	24,8	0,69	94,4	0,50	106,8	0,40	97,7

De acordo com dados da voltametria cíclica em etilenoglicol e com Tabela 8 observa-se que o eletrocatalisador de composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ exibiu o menor E_{onset} tendo assim maior facilidade oxidar o etilenoglicol, pois precisa de menor energia para iniciar a reação de oxidação e assim possui maior atividade eletrocatalítica. Além do E_{onset} a i_p consiste num importante parâmetro para avaliar os eletrocatalisadores. Para bons eletrocatalisadores são almejados E_{onset} baixos e elevadas i_p .^{43,57,86} Os valores de i_p estão relacionados com velocidade de transferência eletrônica das reações eletrocatalíticas, nas quais maiores i_p indicam maior velocidade de oxidação do álcool em questão.^{57,86} Seguindo estes critérios com relação aos resultados obtidos de E_{onset} e i_p o eletrocatalisador de composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentou maior atividade eletrocatalítica na eletro-oxidação do etilenoglicol. Além disso, todos os eletrocatalisadores apresentaram valores de i_p superiores aos eletrocatalisadores de Pt/C ($15 - 25 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)¹⁴⁴ e aos eletrocatalisadores de $\text{Pt}50\text{Pt}50/\text{C}$ ($7 - 10 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$)¹⁴⁵.

Na voltametria em glicerol, também foi identificado quatro picos de oxidação como mostra a Figura 15.

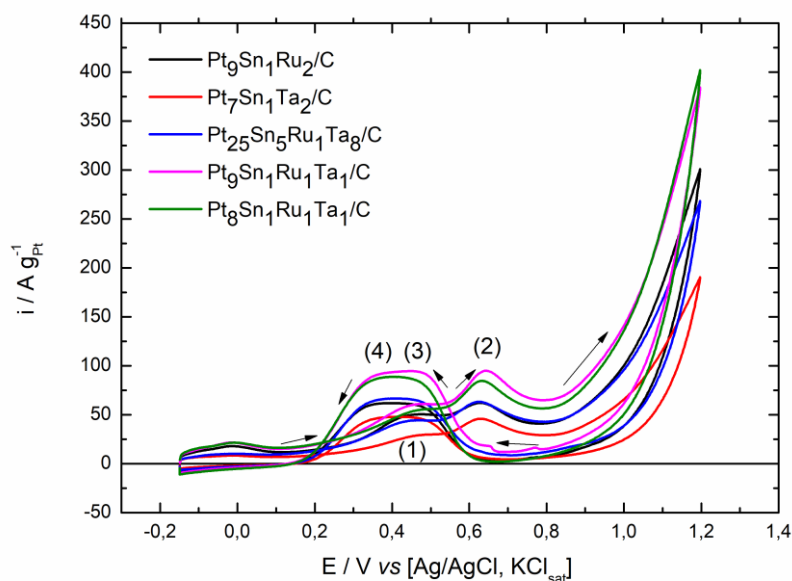


Figura 15. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta, suportados em carbono Vulcan XC72, em glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Corrente normalizada pela massa de Pt em gramas.

Vale destacar que geralmente o glicerol apresenta somente dois picos de oxidação, uma na varredura anódica e outro na catódica.^{92,103} Porém a inserção de outros metais, como Sn e Ru aos eletrocatalisadores baseados em Pt podem formar intermediários que favoreçam a quebra da ligação C-C ou a formação de intermediários que leva à separação dos picos.^{32,113}

De maneira análoga aos álcoois discutidos anteriormente, foram avaliados os parâmetros E_{onset} , i_p e E_p obtidos por meio da voltametria cíclica em glicerol. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de E_{onset} , i_p e E_p obtidos em glicerol para os eletrocatalisadores sintetizados.

Eletrocatalisador	E_{onset} (V)	Picos de oxidação							
		(1)		(2)		(3)		(4)	
		E_1 (V)	i_{p1} (A gPt^{-1})	E_2 (V)	i_{p2} (A gPt^{-1})	E_3 (V)	i_{p3} (A gPt^{-1})	E_4 (V)	i_{p4} (A gPt^{-1})
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,27	0,48	50,9	0,63	61,1	0,45	61,6	0,37	59,9
Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,23	0,50	30,3	0,63	45,7	0,44	47,9	0,36	44,5
Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,22	0,48	51,9	0,64	80,6	0,45	66,8	0,37	63,3
Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,20	0,48	61,1	0,64	95,0	0,44	94,2	0,37	90,7
Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,21	0,49	55,0	0,63	84,7	0,43	89,0	0,37	87,3

Os resultados apresentados em glicerol foram semelhantes aos do etilenoglicol, no qual os eletrocatalisadores com Ta em sua composição apresentaram menores valores para E_{onset} quando comparados ao eletrocatalisador ternário de composição $Pt_9Sn_1Ru_2/C$, o que indica uma melhora na cinética para a eletro-oxidação do glicerol devido aos menores potenciais necessários para iniciar a oxidação, levando ao aumento da atividade eletrocatalítica.^{32,92,113}

Os resultados com relação aos valores de i_p obtidos para o pico (2) da Figura 15 e Tabela 9 foram condizentes com os dados de ECSA, com a voltametria em eletrólito de suporte e DRX, nos quais a composição, $Pt_9Sn_1Ru_1Ta_1/C$ de maior ECSA e menor tamanho de cristalito apresentou maiores i_p (95 A g_{Pt}^{-1}) além de maior facilidade para oxidar o glicerol por apresentar menor E_{onset} , 0,20 V vs. Ag/AgCl. Também foi observada a mesma relação entre a proporção de Pt:Sn discutida anteriormente, na qual o aumento de i_p é relacionado ao aumento da proporção entre os metais.

Para auxiliar na comparação da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores quanto a eletro-oxidação de álcoois estudados foram obtidos gráficos com os maiores valores de corrente obtido, pico (2), e os valores de E_{onset} como mostra a Figura 16.

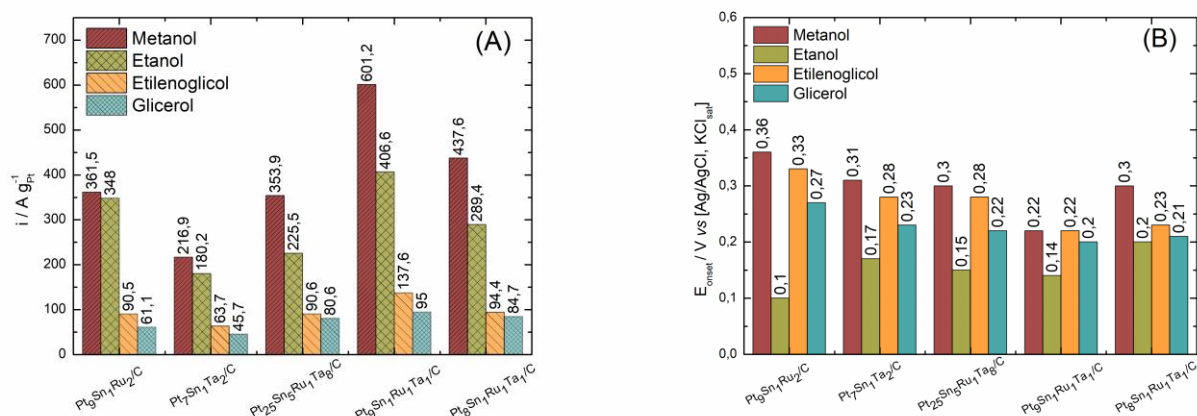


Figura 16. (A) Comparação entre os valores de i_{p2} e (B) comparação dos E_{onset} dos álcoois.

A Figura 16A mostra que todos os eletrocatalisadores apresentaram maiores valores de i_p para o metanol e menor i_p para o glicerol. Este resultado já era esperado uma vez que o metanol é uma molécula com apenas um carbono e assim sua eletro-oxidação é facilitada, já o glicerol por possuir 3

carbonos e consequentemente duas ligações C-C não apresentando uma eletro-oxidação completa devido a dificuldade de na clivagem dessas ligações.

Já para os álcoois etanol e etilenoglicol, que apresentam a mesma quantidade de carbonos, os eletrocatalisadores apresentaram maior atividade eletrocatalítica para o etanol devido os maiores valores de i_p chegando até quatro vezes maior que a i_p para o etilenoglicol com composição $Pt_9Sn_1Ru_2/C$, Figura 16A. Em etanol também foram obtidos os menores valores de E_{onset} , logo os eletrocatalisadores apresentaram maior facilidade para a eletro-oxidação do etanol que para os demais álcoois.

Com relação a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores a composição $Pt_9Sn_1Ru_1Ta_1/C$ apresentou os maiores valores de i_p e também os menores E_{onset} para todos os álcoois, mostrando um efeito sinérgico devido a presença dos metais em questão.

4.2.F Cronoamperometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

Após as medidas de VC na presença dos álcoois em questão os eletrocatalisadores foram submetidos aos experimentos de potencial fixo, nos quais foi aplicado o potencial de 0,4 V vs. Ag/AgCl por duas horas a fim de avaliar o comportamento dos materiais nas condições supracitadas.

A escolha do potencial de 0,4 V vs. Ag/AgCl foi avaliado com auxílio dos resultados de voltametria cíclica, Figuras 12-15. Neste potencial todos os álcoois apresentaram correntes de oxidação relacionadas ao pico (1) e também, como pode ser observado na Figura 16B o E_{onset} para todos os álcoois estão abaixo de 0,4 V vs. Ag/AgCl. Além disso, este potencial foi adotado para os experimentos de cronoamperometria, deve-se evitar trabalhar em elevados potenciais, pois quanto maior o potencial de oxidação do combustível menor a diferença de potencial da célula reduzindo sua eficiência.¹⁴⁶

A Figura 17 mostra os resultados obtidos na cronoamperometria.

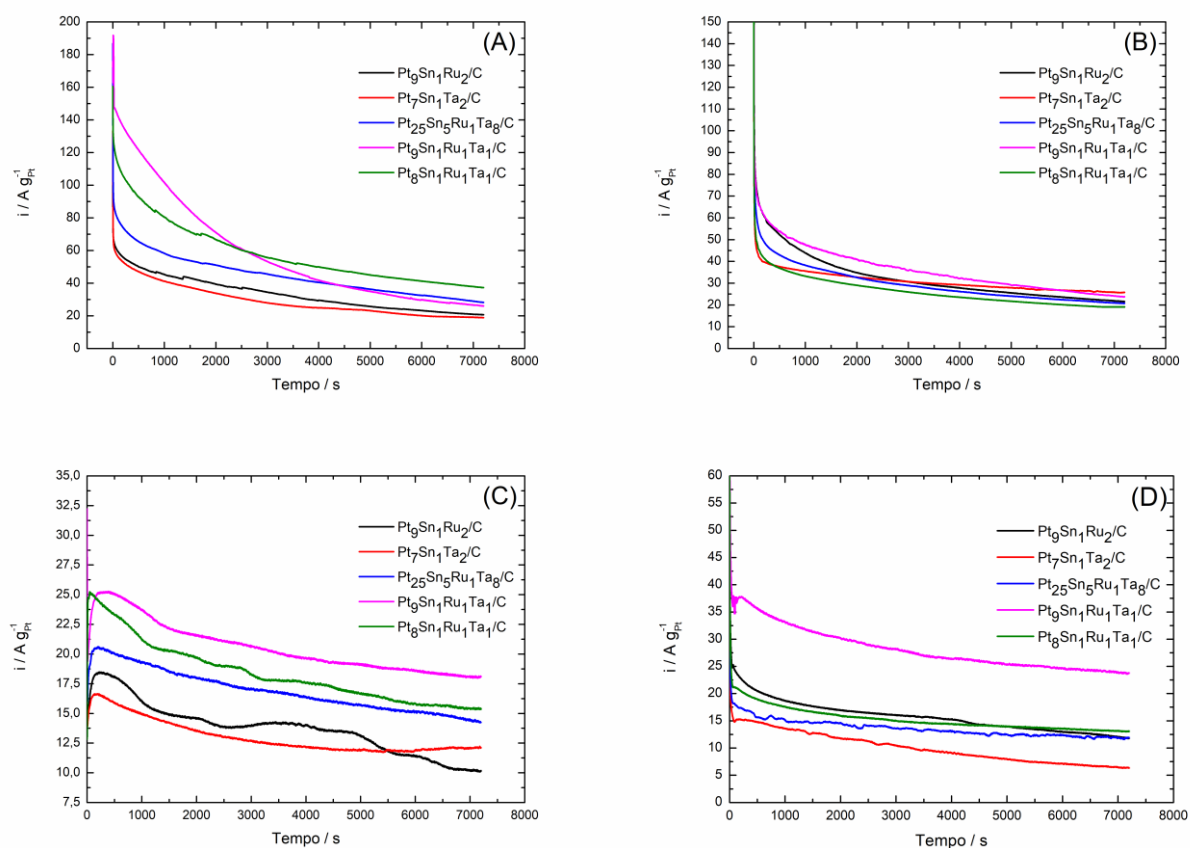


Figura 17. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores de Pt/C modificados com Sn, Ru e/ou Ta na presença de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol em eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) com potencial aplicado de 0,4 V vs. Ag/AgCl por 7200s (corrente normalizada por massa de Pt em gramas).

As curvas obtidas a partir das medidas de cronoamperometria dos álcoois apresentaram queda no valor da densidade de corrente à medida que a reação de oxidação do álcool avança. Isso ocorre devido aos intermediários da reação de oxidação se acumularem na superfície do eletrocatalisador, impedindo que novas moléculas sejam oxidadas.

Em metanol a composição $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentou resultados divergentes quando comparada aos demais álcoois. No início e até aproximadamente 90 minutos de reação essa composição foi a que apresentou maiores correntes. Entretanto, foi a que exibiu a maior queda de corrente, sugerindo uma menor estabilidade na oxidação do metanol. Este resultado corrobora as medidas de voltametria em metanol, nos quais, apesar dessa composição apresentar maior atividade eletrocatalítica também foi a que apresentou menor tolerância ao envenenamento por CO. Como na oxidação do

metanol o CO representa um dos intermediários, sua presença levou a uma maior queda de corrente, como observado na Figura 17A. Os eletrocatalisadores que apresentaram maior tolerância ao CO na voltametria do metanol (Pt₂₅Sn₅Ru₁Ta₈/C e Pt₇Sn₁Ta₂/C) apresentaram perfis mais estáveis ao longo da cronoamperometria, com menor queda na corrente ao longo do tempo.

Para o etanol, Figura 17B e Tabela 10, o eletrocatalisador quaternário Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C apresentou menor variação de corrente (10 A g_{Pt}⁻¹) entre 60 e 90 minutos, sendo o mais estável e também com maior atividade eletrocatalítica para o etanol.

Tabela 10. Valores de densidades de corrente durante experimentos a potencial constante de 0,4 V vs. Ag/AgCl.

Álcool	Eletrocatalisador	Atividade (A g _{Pt} ⁻¹)			
		30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
Metanol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	76,46	59,30	47,90	38,69
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	34,58	26,97	23,16	18,54
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	51,70	42,19	34,60	23,34
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	114,47	65,01	30,77	19,63
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	70,72	53,60	44,08	37,05
Etanol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	36,25	28,65	24,62	21,64
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	33,33	29,71	27,21	25,76
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	34,52	27,07	23,39	20,82
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	42,18	33,93	28,01	23,78
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	30,34	25,10	21,04	19,08
Etilenoglicol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	14,61	14,20	12,00	10,13
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	13,17	12,31	11,79	12,12
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	18,27	16,70	15,45	14,21
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	21,83	20,05	18,80	18,01
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	19,95	17,75	16,30	15,47
Glicerol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	17,15	15,56	13,50	11,66
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	12,13	9,40	7,56	6,32
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	14,65	13,04	12,13	11,80
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	30,40	26,74	25,14	19,10
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	16,48	14,64	13,73	12,94

Comparando-se os resultados de corrente obtidos ao final do experimento, os valores obtidos para os eletrocatalisadores (19 - 26 A g_{Pt}⁻¹) foram superiores aos dos eletrocatalisadores binários PtSn/C^{59,64,104} com o

mesmo teor de Pt (70% mol) e PtRu/C^{68,147} com 45% e 20% de metal. Comparando-se com outros trabalhos, nos quais foram sintetizados eletrocatalisadores ternários de PtSnRu/C^{59,69,70} (0,6 – 5 A g_{Pt}⁻¹), as correntes obtidas neste trabalho pelos eletrocatalisadores quaternários foram maiores, mostrando que o efeito sinérgico de Sn, Ru e Ta em eletrocatalisadores de Pt/C aumentou a atividade em etanol e também a capacidade de renovação da superfície eletrocatalítica devido às estabilidades de corrente ao longo do experimento.

Os resultados para o etilenoglicol e glicerol foram bem similares para o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C, o qual obteve maior densidade de corrente em estado estacionário ao término de 2 horas, como mostrado nas Figuras 17C e D. Além disso, essa composição também apresentou a menor redução dos valores de corrente nos primeiros segundos do experimento, o que pode ser atribuído à maior tolerância do eletrocatalisador ao envenenamento por intermediários da reação de oxidação.

Diferentemente dos resultados para o etanol, a composição Pt₇Sn₁Ta₂/C em etilenoglicol e glicerol não apresentou uma boa atividade para a eletro-oxidação desses álcoois, visto que seus valores de corrente foram os menores dentre os demais eletrocatalisadores sintetizados sendo condizentes com os resultados de voltametria cíclica onde estes álcoois também apresentaram os menores valores de corrente para o eletrocatalisador em questão. Mesmo apresentando resultados inferiores aos do etanol, os valores de corrente ao final do experimento para o etilenoglicol (10 – 18 A g_{Pt}⁻¹) foram superiores aos valores de Pt/C (3 A g_{Pt}⁻¹) e de Pt₅₀Sn₅₀ (3-5 A g_{Pt}⁻¹).^{70,144}

Com relação a atividade dos eletrocatalisadores para etanol, etilenoglicol e glicerol, que possuem 2 e 3 carbonos, os resultados de cronoamperometria assim como os de voltametria, mostraram que o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C que apresentou menor tamanho de cristalito, melhor atividade em meio ácido e maior ECSA foi o que apresentou melhor atividade e melhor estabilidade para a eletro-oxidação deste álcoois. Também foi observada a relação previamente discutida de que o aumento da atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores quaternários está relacionada à maior proporção de Pt:Sn.

4.2.G Cronopotenciometria em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol

O comportamento oscilatório apresentado em curvas de cronopotenciometria é conhecido para moléculas pequenas como o metanol.^{134,148} Sua ocorrência é relacionada com a presença de moléculas de CO_{ads} , formadas pela oxidação do metanol. As oscilações ocorrem para oxidar moléculas que estão bloqueando os sítios ativos; contudo, grandes variações de potencial causam a degradação do material eletrocatalítico levando à perda de atividade eletrocatalítica.^{39,134,148}

Experimentos cronopotenciométricos foram realizados para auxiliar na avaliação da atividade dos eletrocatalisadores frente à eletro-oxidação dos álcoois em H_2SO_4 0, 5 mol L^{-1} . A Figura 18 apresenta as curvas de E versus tempo obtidas.

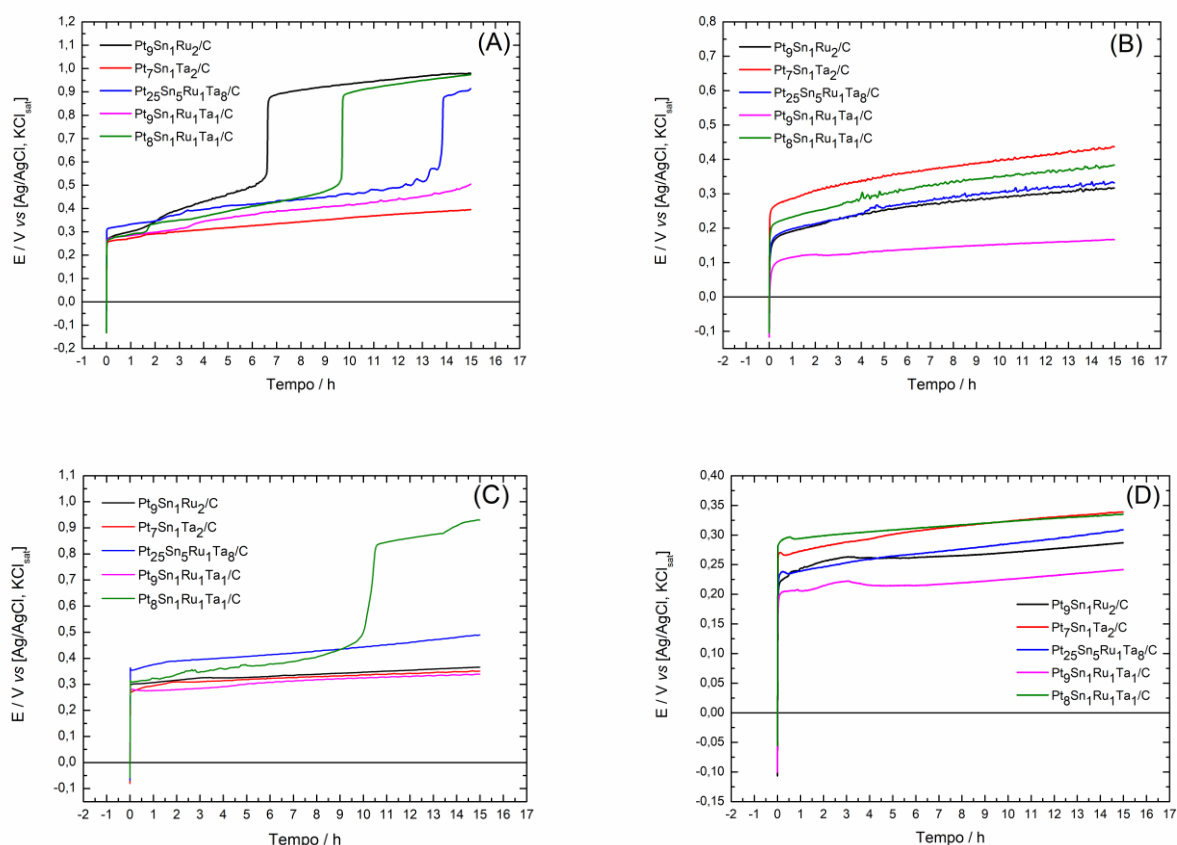


Figura 18. Cronopotenciograma dos eletrocatalisadores em metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol 1,0 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com densidade de corrente aplicada de 3 mA cm^{-2} durante 15 horas.

Para todos os álcoois, o início da medida apresentou o mesmo comportamento, tendo aumento do potencial devido ao carregamento da

superfície do eletrodo com moléculas do álcool (metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) difusas na solução.³⁹ Após os instantes iniciais da cronopotenciometria, o aumento do potencial ocorre devido ao envenenamento dos sítios com os intermediários da reação de oxidação dos álcoois, sendo o principal deles o CO_{ads} para o metanol.^{39,149} Com isso, o aumento do potencial ao longo do tempo está relacionado com a estabilidade da superfície, ou seja, com sua capacidade de renovação devido à remoção de espécies adsorvidas nos sítios ativos.

Em metanol, Figura 18A, o comportamento oscilatório ocorre devido à formação de CO, que adsorve aos sítios ativos da Pt e para que eles sejam renovados são necessários constantes aumentos de potencial.^{39,149,150} As composições $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ e $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentaram curvas praticamente constantes ao longo das 15 horas, sendo menos suscetíveis ao envenenamento de sua superfície, logo mais estáveis por apresentarem menor variação de potencial, 0,14 e 0,23 V respectivamente, Tabela 12. Tal resultado mostra a contribuição do Ta, levando ao aumento da estabilidade dos materiais.

Tabela 11. Potenciais iniciais, finais para metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol para a eletrólise de 15 h com densidade de corrente de 3 mA cm⁻².

Álcool	Eletrocatalisador	E _i (V)	E _f (V)	E _f – E _i (V)
Metanol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,27	0,98	0,71
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,25	0,39	0,14
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,31	0,90	0,59
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,27	0,50	0,23
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,26	0,97	0,37
Etanol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,16	0,32	0,16
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,24	0,43	0,19
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,16	0,33	0,17
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,08	0,17	0,09
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,20	0,38	0,18
Etilenoglicol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,30	0,36	0,06
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,28	0,35	0,07
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,35	0,49	0,14
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,28	0,34	0,06
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,31	0,93	0,62
Glicerol	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₂ /C	0,22	0,28	0,06
	Pt ₇ Sn ₁ Ta ₂ /C	0,27	0,34	0,07
	Pt ₂₅ Sn ₅ Ru ₁ Ta ₈ /C	0,24	0,30	0,06
	Pt ₉ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,20	0,24	0,04
	Pt ₈ Sn ₁ Ru ₁ Ta ₁ /C	0,28	0,33	0,05

Para o etanol, à medida que o tempo aumenta e até o final do experimento, todas os eletrocatalisadores apresentaram um pequeno aumento de potencial devido para manter a corrente. Ao final do experimento, após 15 horas, foi verificada uma pequena variação de potencial (0,09 a 0,19 V vs. Ag/AgCl), como mostrado na Tabela 12, e nenhuma das composições apresentaram comportamento oscilatório. Em etanol o comportamento oscilatório é relacionado com a formação de ácido acético para eletrocatalisadores de PtSn/C e em potenciais entre 0,42 e 0,7 V vs. Ag/AgCl obtidos durante a medida em eletrocatalisadores de Pt.^{130,148}

O comportamento dos eletrocatalisadores em etilenoglicol foi similar ao do etanol, diferindo em uma das composições (Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C), que apresentou aumento de potencial após 10 horas de experimento, mas não

apresentou comportamento estacionário, evidenciando que a composição apresenta menor atividade eletrocatalítica para o etilenoglicol quando comparada aos demais eletrocatalisadores, já que precisou de potenciais maiores para manter a corrente.¹⁵¹

Para o glicerol, o perfil da cronopotenciometria não apresentou característica oscilatória de potencial como exibido para a Pt pura em presença de H_2SO_4 .³⁹ Isso se deve aos menores potenciais obtidos ao final da medida (0,17 a 0,38 V vs. Ag/AgCl), pois o perfil oscilatório começa a partir de 0,5 V vs. Ag/AgCl para o glicerol.^{39,151} Assim, os eletrocatalisadores apresentaram boa estabilidade em relação à eletro-oxidação do glicerol, pois exibiram potenciais com pequenas variações (0,06 a 0,07 vs. Ag/AgCl), Tabela 12, sem aumento de potencial para renovar sua superfície eletrocatalítica.

Ao comparar os resultados da Figura 18 o eletrocatalisador $\text{Pt}_9\text{Sn}_1\text{Ru}_1\text{Ta}_1/\text{C}$ apresentou menor potencial após 15 horas para etanol, etilenoglicol e glicerol mostrando que a presença dos quatro metais aumentou a atividade eletrocatalítica como já observado nos resultados de voltametria cíclica, CO-*Stripping* e cronoamperometria. Logo o aumento da atividade pode ser relacionado à maior quantidade de sítios ativos presente no eletrocatalisador uma vez que o mesmo apresentou maior ECSA.

Em metanol os resultados mostram que o $\text{Pt}_7\text{Sn}_1\text{Ta}_2/\text{C}$ foi o que apresentou maior atividade eletrocatalítica devido o menor potencial e por não apresentar oscilações ao final do experimento, Figura 18. Apesar desta composição não ter apresentado maiores correntes na voltametria em metanol, Figura 12, os resultados de cronoamperometria, Figura 17, e cronopotenciometria mostram que esta composição é menos suscetível ao envenenamento por CO o que a torna mais favorável para o metanol.

5. CONCLUSÕES

Os resultados de ATG auxiliaram na escolha da temperatura de calcinação de 350 °C para a síntese dos eletrocatalisadores. As medidas de DRX indicaram a incorporação dos metais Sn e Ta na estrutura cúbica de face centrada da Pt, levando a um aumento do a em relação a Pt pura. O tamanho de cristalito variou de 3,8 a 9,8 nm e os resultados de MET mostraram uma boa dispersão dos eletrocatalisadores no suporte de carbono.

Os eletrocatalisadores quaternários apresentaram uma proporção crescente entre Pt:Sn foi observado que independente da quantidade de metais ocorreu o aumento da atividade eletrocatalítica com o aumento da proporção Pt:Sn, tendo os melhores resultados o que apresentou a maior proporção 9:1, Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C.

Desta forma, na caracterização eletroquímica o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C apresentou maior ECSA e maior estabilidade e menor de ECSA ao longo de 1000 ciclos. Este eletrocatalisador também apresentou maior atividade eletrocatalítica para etanol, etilenoglicol e glicerol devido os elevados valores de corrente por massa de Pt e menores E_{onset} obtidos na voltametria cíclica. Nas medidas de cronoamperometria e cronopotenciometria o eletrocatalisador Pt₉Sn₁Ru₁Ta₁/C também apresentou os melhores resultados apresentando as maiores correntes e menores potenciais ao final dos experimento na presença de etanol, etilenoglicol e glicerol.

Para o metanol o eletrocatalisador Pt₇Sn₁Ta₂/C apresentou os melhores resultados para a cronoamperometria e cronopotenciometria. Como na voltametria cíclica em metanol esta composição apresentou a maior razão entre i_{p2}/i_{p3} , os resultados mostram uma maior tolerância aos intermediários da reação do metanol, sendo o mais indicado para este álcool.

Assim, neste trabalho foi possível avaliar influência na adição de Sn, Ta e Ru aos eletrocatalisadores de Pt/C que juntamente com o aumento da ptoporção entre Pt:Sn levando ao aumento da estabilidade e aumento da atividade eletrocatalítica dos materiais para a eletro-oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol podendo apresentar aplicação para DAFC.

6. REFERÊNCIAS

Fed

1. Paris Agreement 2015. 1–25 (2015).
2. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF FOSSIL ENERGY. National Energy Technology Laboratory. Fuel cell Handbook. 7^a Ed. Morgantown: EG&G Technical Services Inc, 2004. 1-12 p.
3. SANTOS, M. C.; PARREIRA, L. S.; SOUZA, F. D. M.; JUNIOR, J. C.; GENTIL, T. Fuel Cells: Hydrogen and Ethanol Technologies. *Elsevier*, **2017**, 1–22, 2017.
4. BREEZE, P. Fuel Cells. *Power Gener. Technol.*, 145–171, 2019.
5. HUNSOM, M.; KAEWSAI, D.; KANNAN, A. M. Recent developments in bifunctional air electrodes for unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells e A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 21478–21501, 2018.
6. PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **18**, 281–288, 2008.
7. DAMAY, F.; KLEIN, L. C. Transport properties of NafionTM composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. *Solid State Ionics*, **162–163**, 261–267, 2003.
8. PERON, J.; MANI, A.; ZHAO, X.; EDWARDS, D.; ADACHI, M.; SOBOLEVA, T.; SHI, Z.; XIE, Z.; NAVESSIN, T.; HOLDCROFT, S. Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs. *J. Memb. Sci.*, **356**, 44–51, 2010.
9. CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, **1**, 5–39, 2001
10. COUTANCEAU, C.; BARANTON, S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **5**, 388–400, 2016.
11. MCLEAN, G.F.; NIET, T.; PRINCE-RICHARD, S., DJILALI, N. An assessment of AFC technology. *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 507–526,

- 2002.
12. MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 981–989, 2012.
 13. DYER, C. K. Fuel cells for portable applications. *J. Power Sources*, **106**, 31–34, 2002.
 14. EL-SHARKH, M. Y.; RAHMAN, A.; ALAM, M. S.; BYRNE, P. C.; SAKLA, A.A.; THOMAS, T. A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications. *J. Power Sources*, **138**, 199–204, 2004.
 15. HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*, **139**, 244–260, 2009.
 16. QI, Z.; HE, C.; KAUFMAN, A. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *J. Power Sources*, **111**, 239–247, 2002.
 17. RUTH, K.; VOGT, M.; ZUBER, R. Development of CO-tolerant catalysts. *Handb. Fuel Cells*, 2010.
 18. LIN, R. H.; XI, X. N.; WANG, P. N.; WU, B. D.; TIAN, S. M. Review on hydrogen fuel cell condition monitoring and prediction methods. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 5488–5498, 2018.
 19. STAFFELL, I.; SCAMMAN, D.; ABAD, A. V.; BALCOMBE, P.; DODDS, P.E.; EKINS, P.; SHAHD, N.; WARD, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.*, **12**, 463–491, 2019.
 20. ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 10142–10157, 2017.
 21. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 9438–9453 2012.
 22. SOLOVEICHIK, G. L. Liquid fuel cells. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 1399–1418, 2014.
 23. SCOTT, K.; XING, L. Direct Methanol Fuel Cells. *Advances in Chemical Engineering* vol., **41**, 145–196, 2012.
 24. DEBE, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Natur*, **486**, 43–51, 2012.

25. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta*, **47**, 3663–3674, 2002.
26. WONGYAO, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions. *Energy Convers. Manag.*, **52**, 2676–2681, 2011.
27. SHARMA, S.; POLLET, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *J. Power Sources*, **208**, 96–119, 2012.
28. GURAU, B.; SMOTKIN, E. S. Methanol crossover in direct methanol fuel cells: A link between power and energy density. *J. Power Sources*, **112**, 339–352, 2002.
29. BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review. *Appl. Energy*, **145**, 80–103, 2015.
30. MONYONCHO, E. A.; WOO, T. K.; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. *SPR Electrochemistry*, **15**, 1– 57, 2019.
31. AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 4214–4228, 2016.
32. MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Ethanol vs. glycerol: Understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO₂ on Pt nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.*, **717–718**, 231–236, 2014.
33. OGUMI, Z.; MIYAZAKI, K. Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells | Direct Ethylene Glycol Fuel Cells. *Encycl. Electrochem. Power Sources*, 412–419, 2009.
34. DIAS, M. DE O. Fatality, Malpractice, or Sabotage? Case on Craft Beer Poisoning in Minas Gerais, Brazil. *East African Sch. Multidiscip Bull*, **3**, 26–31, 2020.
35. SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Appl. Catal. B Environ.*, **97**, 1–12, 2010.
36. AN, L.; ZHAO, T. S.; SHEN, S. Y.; WU, Q. X.; CHEN, R. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 4329–4335, 2010.
37. ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. Development of

- glycerol/O₂ biofuel cell. *J. Power Sources*, **173**, 156–161, 2007.
38. LIVSHITS, V.; PELED, E. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). *J. Power Sources*, **161**, 1187–1191, 2006.
 39. OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. *Electrochim. Acta*, **85**, 674–679, 2012.
 40. HUANG, S.; SHAN, A.; WANG, R. Low pt alloyed nanostructures for fuel cells catalysts. *Catalysts*, **8**, 1–24, 2018.
 41. GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, M.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Synthesis, characterization and CO tolerance evaluation in PEMFCs of Pt₂RuMo electrocatalysts. *Catalysts*, **9**, 1–13, 2019.
 42. MEIER, J. C.; GALEANO, C.; KATSOUNAROS, I.; WITTE, J.; BONGARD, H. J.; TOPALOV, A. A.; BALDIZZONE, C.; MEZZAVILLA, S.; SCHÜTH, F.; MAYRHOFER, K. J. J.. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 44–67, 2014.
 43. SOUZA, M. M. De; GOMES, R. S.; BORTOLI, A. L. De. A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 13475–13488, 2018.
 44. HOLADE, Y.; SAHIN, N. E.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Recent advances in carbon supported metal nanoparticles preparation for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells. *Catalysts*, **5**, 310–348, 2015.
 45. OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. *Eclet. Quim.*, **28**, 55–62, 2003.
 46. PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. vol. 3, 330 , 697, 1967.
 47. SIMÕES, F. C. Atividade eletrocatalítica de pós-ultrafinos de Pt (1-y) Sn y O z preparados pelo processo Pechini para oxidação de etanol. Dissertação de mestrado, Ribeirão Preto, 2006.
 48. ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**,

- 3803–3810, 2011.
49. CHANDRA, S.; LAL, S.; DEEPA, M.; JANARDHANAN, V. M.; SAHU, K. C. Ethanol based fuel cell on paper support. *J. Power Sources*, **396**, 725–733, 2018.
 50. KUMAR, S. M. S.; HERRERO, J. S.; IRUSTA, S.; SCOTT, K. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*, **647**, 211–221, 2010.
 51. ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 563–573, 2003.
 52. ASGARDIA, J.; CALDERÓN, J. C.; ALCAIDE, F.; QUEREJETA, A.; CALVILLO, L.; LÁZARO, M. J.; GARCÍA, G.; PASTOR, E. Carbon monoxide and ethanol oxidation on PtSn supported catalysts: Effect of the nature of the carbon support and Pt:Sn composition. *Appl. Catal. B Environ.*, **168–169**, 33–41, 2015.
 53. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, **170**, 1–12, 2007.
 54. TING, C.-C.; LIU, C.-H.; TAI, C.-Y.; HSU, S.-C.; CHAO, C.-SH.; PAN, F.-M. The size effect of titania-supported Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity towards methanol oxidation reaction primarily via the bifunctional mechanism. *J. Power Sources*, **280**, 166–172, 2015.
 55. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. *Appl. Catal. B Environ.*, **73**, 106–115, 2007.
 56. BORBÁTH, I.; GUBÁN, D.; PÁSZTI, Z.; SAJÓ, I. E.; DROTÁR, E.; FUENTE, J. L. G. de la; HERRANZ, T.; ROJAS, S.; TOMPONS, A. Controlled synthesis of Pt₃Sn/C electrocatalysts with exclusive Sn-Pt interaction designed for use in direct methanol fuel cells. *Top. Catal.*, **56**, 1033–1046, 2013.
 57. TERAN, F. E.; SANTOS, D. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B. Activity of PtSnRh/C nanoparticles for the electrooxidation of C1 and C2 alcohols. *Thin Solid Films*, **520**, 5846–5850, 2012.
 58. MENDOZA, M. K. L.; TONGOL, B. J. V.; SHANMUGAM, S.; KIM, H.

- Pulse electrodeposited PtSn electrocatalyst on a PEDOT/graphene-based electrode for ethanol oxidation in an acidic medium. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 19930–19938, 2018.
59. ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; ANDRADE, A. R. De. An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *J. Power Sources*, **215**, 53–62, 2012.
 60. ANTOLINI, E. Pt-Ni and Pt-M-Ni (M = Ru, Sn) anode catalysts for low-temperature acidic direct alcohol fuel cells: A review. *Energies*, **10**, 1–20, 2017.
 61. ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, **131**, 217–223, 2004.
 62. LAMY, C.; JAUBERT, T.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode. *J. Power Sources*, **245**, 927–936, 2014.
 63. SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 995–1001, 2005.
 64. TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 14884–14897, 2011.
 65. SPINACÉ, E. V.; do Vale, L. A. I.; DIAS, R. R.; NETO, A. O.; LINARDI, M. PtSn/C electrocatalysts prepared by different methods for direct ethanol fuel cell. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **162**, 617–624, 2006.
 66. ZHENG, L.; XIONG, L.; LIU, Q.; HAN, K.; LIU, W.; LI, Y.; TAO, K.; NIU, L.; YANG, S.; XIA, J. Enhanced electrocatalytic activity for the oxidation of liquid fuels on PtSn nanoparticles. *Electrochim. Acta*, **56**, 9860–9867, 2011.

67. CRISAFULLI, R.; ANTONIASSI, R. M.; OLIVEIRA NETO, A.; SPINACÉ, E. V. Acid-treated PtSn/C and PtSnCu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5671–5677, 2014.
68. LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochim. Acta*, **52**, 6622–6629, 2007.
69. CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; De ANDRADE, A. R. Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 11034–11042, 2011.
70. NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *J. Power Sources* **166**, 87–91, 2007.
71. WANG, Q.; LU, X.; XIN, Q.; SUN, G. Polyol-synthesized Pt_{2.6}Sn₁Ru_{0.4}/C as a high-performance anode catalyst for direct ethanol fuel cells. *Chinese J. Catal.*, **35**, 1394–1401, 2014.
72. ANWAR, M. T.; YAN, X.; SHEN, S.; HUSNAIN, N.; ZHU, F.; LUO, L.; ZHANG, J. Enhanced durability of Pt electrocatalyst with tantalum doped titania as catalyst support. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30750–30759, 2017.
73. MASUD, J.; ALAM, M. T.; AWALUDIN, Z.; EL-DEAB, M. S.; OKAJIMA, T.; OHSAKA, T. Electrocatalytic oxidation of methanol at tantalum oxide-modified Pt electrodes. *J. Power Sources*, **220**, 399–404, 2012.
74. QUEIROZ, M. A. R.; RIBEIRO, J. Catalysts of PtSn/C modified with ru and ta for electrooxidation of ethanol. *Catalysts*, **9**, 1–17, 2019.
75. UEDA, A.; YAMADA, Y.; IOROI, T.; FUJIWARA, N.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Electrochemical oxidation of CO in sulfuric acid solution over Pt and PtRu catalysts modified with TaOx and NbOx. *Catal. Today*, **84**, 223–229, 2003.
76. *Sumário Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral* vol. 36, 2018.
77. DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Princcípios e aplicações de análise térmica*. IQSC, 2012.

78. LEANI, J. J.; ROBLEDO, J. I.; SÁNCHEZ, H. J. Energy dispersive inelastic X-ray scattering (EDIXS) spectroscopy – A review. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **154**, 10–24, 2019.
79. ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, **48**, 34–37, 2002.
80. CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. LTC, 2002.
81. CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction, 3^a Ed., Prentice Hall: Upper Saddle River, 2001.
82. INKSON, B. J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43, 2016.
83. Scholz, F. *Electroanalytical Methods*. Springer, 2010.
84. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*. 2^a Ed., 2000.
85. PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A brief review about concepts. *Rev. Virtual Quim.*, **5**, 516–537, 2013.
86. PARREIRA, L. S.; SILVA, J. C. M. DA; D’VILLA-SILVA, M.; SIMÕES, F. C.; GARCIA, S.; GAUBEURA, I.; CORDEIRO, M. A. L.; LEITE, E. R.; SANTOS, M. C. dos;. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study. *Electrochim. Acta*, **96**, 243–252, 2013.
87. AZAM, A. M. I. N.; LEE, S. H.; MASDAR, M. S.; ZAINOODIN, A. M.; KAMARUDIN, S. K. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 8566–8574, 2019.
88. YADAV, A. P. Estimation of Active Surface Area of Platinum by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Chem. Stud.*, **1**, 1–4, 2013.
89. STEVENS, D. A.; DAHN, J. R. Electrochemical Characterization of the Active Surface in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM

- Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A770–A775, 2003.
90. BINNINGER, T.; FABBRI, E.; KOTZ, R.; SCHMIDT, T. J. Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst. *J. Electrochem. Soc.*, **161**, H121–H128, 2013.
 91. RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M. dos; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. de; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. *Electrochim. Acta*, **52**, 6997–7006, 2007.
 92. ARTEM, L. M.; SANTOS, D. M.; De ANDRADE, A. R.; KOKOH, K. B.; RIBEIRO, J. Development of ternary and quaternary catalysts for the electrooxidation of glycerol. *Sci. World J.*, **2012**, 1–6, 2012.
 93. SANTOS, D. M.; PAGANOTO, G. T.; QUEIROZ, M. A. R.; GUIMARÃES, M. C. C.; RIBEIRO, J. Influence of Support Material of PtSnNiGa/C Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. *Orbital - Electron. J. Chem.*, **9**, 140–150, 2017.
 94. PAGANOTO, G. T.; SANTOS, D. M.; EVANGELISTA, T. C. S.; GUIMARÃES, M. C. C.; CARNEIRO, M. T. W. D.; RIBEIRO, J. Electrochemical and Morphological Investigations of Ga Addition to Pt Electrocatalyst Supported on Carbon. *Sci. World J.*, **2017**, 1–115, 2017.
 95. ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.*, **46**, 273–285, 2003.
 96. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts. *J. Power Sources*, **157**, 98–103, 2006.
 97. RIZO, R.; PASTOR, E.; KOPER, M. T. M. CO electrooxidation on Sn-modified Pt single crystals in acid media. *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 32–38, 2017.
 98. RETHINASABAPATHY, M.; KANG, S.-M.; HALDORAI, Y.; JONNA, N.; JANKIRAMAN, M.; LEE, G.-W.; JANG, S.-CH.; NATESAN, B.; ROH, C.; HUH, Y. S. Quaternary PtRuFeCo nanoparticles supported N-doped graphene as an efficient bifunctional electrocatalyst for low-temperature fuel cells. *J. Ind. Eng. Chem.*, **69**, 285–294, 2019.
 99. Joint Committee on Powder Diffraction Standards Inter. Center for

- Diffraction Data. Powder Diffraction File: 04-0802*, 2011.
100. REID, O.; SALEH, F. S.; EASTON, E. B. Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochim. Acta*, **114**, 278–284, 2013.
 101. GUO, Y.; ZHENG, Y.; HUANG, M. Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, **53**, 3102–3108, 2008.
 102. ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
 103. CALIMAN, C. C.; PALMA, L. M.; RIBEIRO, J. Evaluation of Ni and Ti Addition in PtSn/C Catalysts for Ethanol and Glycerol Electrooxidation. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F853–F858, 2013.
 104. PURGATO, F. L. S.; MONTORO, L. A.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; OLIVI, P. The Effect of Heat Treatment on the Preparation of Pt-RuO₂/C Electrocatalysts. *Electrocatalysis*, **1**, 122–128, 2010.
 105. MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; TSIIOUVARAS, N.; GARCÍA, G.; PEÑA, M. A.; PASTOR, E.; RODRIGUEZ, L. J.; FIERRO, J. L. G. Carbon-supported PtRuMo electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Catalysts*, **3**, 811–838, 2013.
 106. MAILLARD, F. Infrared Spectroscopic Study of CO Adsorption and Electro-oxidation on Carbon-Supported Pt Nanoparticles: Interparticle versus Intraparticle Heterogeneity. *J. Phys. Chem.*, **108**, 17893–17904, 2004.
 107. ALCALÁ, R.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111). *J. Catal.*, **218**, 178–190, 2003.
 108. PURGATO, F. L. S.; PRONIER, S.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. de; LÉGER, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Direct ethanol fuel cell: Electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts. *J. Power Sources*, **198**, 95–99, 2012.
 109. GARSANY, Y.; BATURINA, O. A.; SWIDER-LYONS, K. E.; KOCHA, S. S. Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Anal. Chem.*, **82**,

- 6321–6328, 2010.
110. EASTON, E. B.; PICKUP, P. G. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. *Electrochim. Acta*, **50**, 2469–2474, 2005.
 111. RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; LÉGER, J. -M.; HAHN, F.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. DE; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 653–662, 2008.
 112. FROTA, E. F.; BARROS, V. V. S. de; de ARAÚJO, B. R. S.; PURGATTO, Â. G.; LINARES, J. J. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 23095–23106, 2017.
 113. KIM, H. J.; CHOI, S. M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G. A.; LEE, S. H.; HUBER, G. W.; KIM, W. B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. *Appl. Catal. B Environ.*, **101**, 366–375, 2011.
 114. ARIKAN, T.; KANNAN, A. M.; KADIRGAN, F. Binary Pt-Pd and ternary Pt-Pd-Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 2900–2907, 2013.
 115. SCIBIOH, M. A.; KIM, S.-K.; CHO, E. A.; LIM, T.-H.; HONG, S.-A.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.*, **84**, 773–782, 2008.
 116. CIAPINA, E. G.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity. *J. Electroanal. Chem.*, **815**, 47–60, 2018.
 117. CIAPINA, E. G.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide and ethanol on supported Pt nanoparticles: The influence of the support and catalyst microstructure. *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 1831–1842, 2013.
 118. PAPAGEORGOPOULOS, D. C.; KEIJZER, M.; De BRUIJN, F. A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes. *Electrochim. Acta*, **48**, 197–204, 2002.
 119. SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J.

- M.; ALDAZ, A. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (1 0 0) and (1 1 1) platinum nanoparticles. *Electrochem. commun.*, **8**, 189–194, 2006.
120. WILTSHIRE, R. J. K.; KING, C. R.; ROSE, A.; WELLS, P. P.; DAVIES, H.; HOGARTH, M. P.; THOMPSETT, D.; THEOBALD, B.; MOSSELMANS, F. W.; ROBERTS, M.; RUSSELL, A. E. Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 2305–2313, 2009.
 121. RAHSEPAR, M.; PAKSHIR, M.; PIAO, Y.; KIM, H. Synthesis and electrocatalytic performance of high loading active PtRu multiwalled carbon nanotube catalyst for methanol oxidation. *Electrochim. Acta* **71**, 246–251, 2012.
 122. SPENDELOW, J. S.; LU, G. Q.; KENIS, P. J. A.; WIECKOWSKI, A. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(1 1 1) and Pt(1 1 1)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media. *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 215–224, 2004.
 123. INKAEW, P.; ZHOU, W.; KORZENIEWSKI, C. CO monolayer oxidation at Pt(1 0 0) probed by potential step measurements in comparison to Pt(1 1 1) and Pt nanoparticle catalyst. *J. Electroanal. Chem.*, **614**, 93–100, 2008.
 124. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Cooxidation on stepped Pt[n(111)×(111)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **487**, 37–44, 2000.
 125. KOPER, M. T. M. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale*, **3**, 2054–2073, 2011.
 126. URCHAGA, P.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Changes in COchem oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (1 1 1) and (1 0 0) surface nanodomains. *Electrochim. Acta*, **92**, 438–445, 2013.
 127. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of Particle Size on the Properties of Pt–Ru/C Catalysts Prepared by a Microemulsion Method. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B474, 2007.
 128. HADZI-JORDANOV, S.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; VUKOVIĆ, M.; CONWAY, B. E. The state of electrodeposited hydrogen at ruthenium electrodes. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2271–2279, 1977.
 129. OCHAL, P.; LA FUENTE, J. L. G. DE; TSYPKIN, M.; SELAND, F.;

- SUNDE, S.; MUTHUSWAMY, N.; RØNNING, M.; CHEN, D.; GARCIA, S.; ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B. CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts. *J. Electroanal. Chem.*, **655**, 140–146, 2011.
130. ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; MORAIS, C.; KOKOH, K. B.; De ANDRADE, A. R. Effect of Adding a Third Metal to Carbon-Supported PtSn-Based Nanocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cell in Acidic Medium. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F965–F971, 2013.
131. ZANA, A.; SPEDER, J.; ROEFZAAD, M.; ALTMANN, L.; BAUMER, M.; ARENZ, M. Probing Degradation by IL-TEM: The Influence of Stress Test Conditions on the Degradation Mechanism. *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F608–F615, 2013.
132. WANG, H.; LÖFFLER, T.; BALTRUSCHAT, H. Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 759–765, 2001.
133. COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 49–77, 2007.
134. PLANES, G. A.; GARCÍA, G.; PASTOR, E. High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochem. commun.*, **9**, 839–844, 2007.
135. PUTHIYAPURA, V. K.; LIN, W. F.; RUSSELL, A. E.; BRETT, D. J. L.; HARDACRE, C. Effect of Mass Transport on the Electrochemical Oxidation of Alcohols Over Electrodeposited Film and Carbon-Supported Pt Electrodes. *Top. Catal.*, **61**, 240–253, 2018.
136. CUI, Z.; XING, W.; LIU, C.; TIAN, D.; ZHANG, H. Synthesis and characterization of H5PMo10V2O40 deposited Pt/C nanocatalysts for methanol electrooxidation. *J. Power Sources*, **195**, 1619–1623, 2010.
137. JUSTIN, P.; CHARAN, P. H. K.; RAO, R. G. High performance Pt-Nb2O5/C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. *Appl. Catal. B Environ.*, **100**, 510–515, 2010.
138. LI, Y.; TANG, L.; LI, J. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites. *Electrochem.*

- commun.*, **11**, 846–849, 2009.
139. HO, V. T. T.; PHAM, H. Q.; ANH, T. H. T.; NGUYEN, A. V.; QUOC, K. A. N.; VO, H. T. H.; NGUYEN, T. T. Highly stable Pt/ITO catalyst as a promising electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Comptes Rendus Chim.*, **22**, 838–843, 2019.
 140. MIKKELSEN, K.; CASSIDY, B.; HOFSTETTER, N.; BERGQUIST, L.; TAYLOR, A.; RIDER, D. A. Block copolymer templated synthesis of core-shell PtAu bimetallic nanocatalysts for the methanol oxidation reaction. *Chem. Mater.*, **26**, 6928–6940, 2014.
 141. RODRIGUES, R. M. S.; DIAS, R. R.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; LINARDI, M. Enhanced Activity of PtRu / 85 % C + 15 % Rare Earth for Methanol Oxidation in Acidic Medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 5759–5766, 2006.
 142. JIANG, L. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. *Catal. Today*, **93–95**, 665–670, 2004.
 143. DIMAKIS, N.; COWAN, M.; HANSON, G.; SMOTKIN, E. S. Attraction-repulsion mechanism for carbon monoxide adsorption on platinum and platinum-ruthenium alloys. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18730–18739, 2009.
 144. BARONIA, R.; GOEL, J.; BAIJNATH; KATARIA, V.; BASU, S.; SINGHAL, S. K. Electro-oxidation of ethylene glycol on Pt–Co metal synergy for direct ethylene glycol fuel cells: Reduced graphene oxide imparting a notable surface of action. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 10023–10032 (2019).
 145. NETO, A. O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts. *Ionics*, **12**, 309–313, 2006.
 146. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Quim. Nova*, **28**, 664–669, 2005.
 147. SUDACHOM, N.; WARAKULWIT, C.; PRAPAINAINAR, C.; WITOON, T. One step NaBH₄ reduction of Pt-Ru-Ni catalysts on different types of carbon supports for direct ethanol fuel cells: Synthesis and characterization. *J. Fuel Chem. Technol.*, **45**, 596–607, 2017.

148. DELMONDE, M. V. F.; NASCIMENTO, M. A.; NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Production of Volatile Species during the Oscillatory Electro- oxidation of Small Organic Molecules. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17699–17709, 2014.
149. SILVA, M. F.; DELMONDE, M. V. F.; BATISTA, B. C.; BOSCHETO, E.; VARELA, H.; CAMARA, G. A. Oscillatory electro-oxidation of ethanol on platinum studied by in situ ATR-SEIRAS. *Electrochim. Acta*, **293**, 166–173, 2019.
150. HUANG, T.; LIU, J.; LI, R.; CAI, W.; YU, A. A novel route for preparation of PtRuMe (Me = Fe, Co, Ni) and their catalytic performance for methanol electrooxidation. *Electrochem. commun.*, **11**, 643–646, 2009.
151. SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15195–15206, 2010.

Anexo I - Trabalhos Futuros

Este estudo tem como trabalhos futuros:

Realização de Teste em DAFC para avaliar o desempenho real dos eletrocatalisadores utilizando metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol.

Realização de Teste com a célula de Hidrogênio para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores em operação prolongada e avaliar a perda de estabilidade e perda de atividade simulando operações em pequena escala.

Realizar a caracterização dos produtos da eletro-oxidação dos álcoois, metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol por HPLC.

Realizar medidas de XPS para verificar a composição metálica e de óxidos metálicos nos eletrocatalisadores.

Anexo II - Trabalhos Publicados a Periódicos Indexados, Resumos em Congresso ou Outros Tipos de Produção Bibliográfica no Período de 2016 – 2020

Março de 2017, pôster apresentado no Marco Inicial da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica com o título **“Perfil do sistema PtSnGaNi em meio básico”**.

Maio de 2017 colaboração em artigo publicado com o título **“Influence of support material of PtSnNiGa/C electrocatalysts for etanol oxidation”** na revista The Eletronic jornal of chemistry.

Junho de 2018, apresentação oral no XXIII Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, realizado em Cusco, com o título: **“Electrocatalysts os PtSn/C modified with Ta and Ru for electrooxidation of ethanol and glycerol”**.

Novembro de 2018, trabalho apresentado no formato de pôster na 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica com o título **“PtSn/C catalysts modified with Ta and Ru for the ethanol and Glycerol electrooxidation”**.

Março de 2019 aritigo publicado com o título **“Catalysts of PtSn/C Modified with Ru and Ta for Electrooxidation of Ethanol”** na revista Catalysts.

Setembro de 2019, apresentação oral no XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica com o título **“Influence of Ta addition on CO poisoning in PtSn/C and PtSnRu/C catalysts”**.