

FUNCIONALIZAÇÃO DE CARBONO PARA DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS NANOCATALISADORAS PARA A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL¹

Stéphanie Cardoso de Sá²
Patrícia dos Santos Correa³
Elen Leal da Silva⁴
Renato Figueira da Silva⁵
Cláudio Radtke⁶
Célia de Fraga Malfatti⁷

Resumo

Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs) são sistemas para conversão de energia química, proveniente da reação de eletro-oxidação do etanol, em energia elétrica. Para tanto, é necessário o uso de catalisadores, capazes de quebrar a ligação C-C da molécula de etanol, bem como permitir a sua total oxidação, para máxima conversão energética. Catalisadores à base de platina, ligada com estanho e níquel, suportados em carbono, são eficientes para eletro-oxidar o etanol. Entretanto, a literatura mostra que a distribuição das partículas sobre o suporte de carbono apresenta irregularidades. Dentro deste contexto, nanopartículas catalisadoras à base de Pt, Sn e Ni foram sintetizadas pelo método de impregnação-redução sobre uma superfície de carbono funcionalizada e não funcionalizada. Assim, Carbono Vulcan XC72R foi funcionalizado com solução de HNO₃ por 24 horas, sob refluxo, lavado e seco. Os catalisadores foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Resultados preliminares mostram que as nanopartículas suportadas em carbono funcionalizado apresentam maiores valores de densidade de corrente e menores valores de resistência à transferência de carga do que as nanopartículas suportadas em carbono não funcionalizado, evidenciando a atividade catalítica superior das nanopartículas suportadas em carbono funcionalizado com HNO₃.

Palavras-chave: Nanocatalisadores; PtSnNi; Etanol; Carbono funcionalizado.

CARBON FUNCTIONALIZATION TO SUPPORT NANOCATALYSTS PARTICLES FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

Abstract

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) are devices that convert chemical energy, coming from ethanol electrooxidation, into electrical energy. It is necessary the use of electrocatalysts to break the C-C bond present in ethanol molecule, for its total oxidation and maximum energy conversion. Catalysts based on platinum alloy with tin and nickel addition, supported on carbon, have demonstrated high potential for ethanol electrooxidation. However, literature reports that these particles are irregularly distributed over the carbon particles. Inside this context, catalysts nanoparticles based on Pt, Sn and Ni were synthesized by the impregnation-reduction method on a carbon surface functionalized as well as non-functionalized. Thus, Vulcan Carbon XC72R was functionalized with a HNO₃ solution for 24 hours, under reflux system and then the particles were washed and dried. Electrocatalysts were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that nanoparticles supported on functionalized carbon present higher current densities and lower charge transfer resistance values compared to electrocatalysts supported on non-functionalized carbon. These results evidence the superior catalytic activity of the nanoparticles supported on carbon, functionalized with HNO₃, toward ethanol electrooxidation.

Key words: Nanocatalysts; PtSnNi; Ethanol; Functionalized carbon.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia de Materiais – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/ UFRGS.

³ Química. Doutoranda – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC – PPGEM – UFRGS.

⁴ Engenharia. Doutoranda – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC – PPGEM – UFRGS.

⁵ Técnico em Química – Laboratório de Raios-X – Instituto de Geociências – UFRGS.

⁶ Físico. Prof. Dr. Instituto de Química – UFRGS.

⁷ Engenheira. Prof^a Dra. Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC – PPGEM – UFRGS.

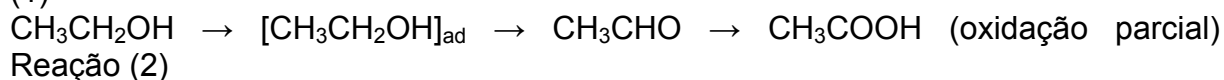
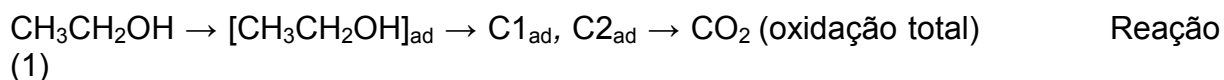
1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diferentes formas de se obter energia como, por exemplo, a queima de combustíveis fósseis e a utilização de pilhas e baterias, as quais apresentam algumas adversidades. A primeira, mesmo sendo uma das mais exploradas para este fim, é uma fonte de energia não renovável, que gera um elevado nível de poluição. Já a segunda, apresenta metais pesados, havendo a necessidade de um descarte adequado e de reciclagem, o que muitas vezes não ocorre. A utilização de células a combustível vem ganhando destaque como fonte alternativa de energia por ser ambientalmente correta.

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica. Dentre as células de baixa temperatura, aquelas abastecidas com alcoóis vêm ganhando uma atenção especial na literatura, por apresentarem algumas vantagens, como a facilidade de estocagem dos alcoóis^(1,2) e o fato de não precisarem passar por uma etapa de reforma de hidrocarbonetos,⁽³⁾ como acontece nas células de hidrogênio. Dessa forma, o etanol e o metanol são os combustíveis mais explorados na literatura.⁽⁴⁻⁶⁾ O metanol, mesmo sendo o mais utilizado por apresentar grande disponibilidade no mercado e, portanto, um baixo custo, gera problemas ambientais por sua alta miscibilidade com a água e por ser tóxico.⁽⁷⁾ Logo, recentemente há um interesse em substituí-lo, e o etanol está se apresentando como um candidato em potencial. O etanol possui diversos fatores que o tornam uma alternativa realmente interessante para o uso em células a combustível desse tipo. Além de ser de fácil manuseio e possuir uma baixa toxicidade, ele é considerado um combustível verde, proveniente de uma fonte renovável abundante no Brasil (considerando-se o uso da cana-de-açúcar) e com baixa emissão de CO₂ (levando em consideração o balanço de massa e o seu ciclo desde o plantio até o uso na célula).^(8,9)

Em células a combustível de etanol direto (DEFCs), é necessária a utilização de eletrocatalisadores para acelerar as reações de oxidação e redução. Esses eletrocatalisadores são constituídos, basicamente, por ligas de platina suportadas em carbono (negro de fumo). A platina sozinha não é eficiente em eletro-oxidar a maioria das moléculas orgânicas oxigenadas, como é o caso do etanol.⁽¹⁰⁾ Isso ocorre devido ao envenenamento de seus sítios ativos pela intensa adsorção de espécies provenientes da adsorção dissociativa do etanol, tornando-se necessária a utilização de co-catalisadores como, por exemplo, estanho⁽¹¹⁾ e níquel.⁽¹²⁾

O mecanismo de oxidação do etanol em meio ácido pode ser resumido da seguinte forma:⁽¹⁰⁾



Duas etapas principais estão envolvidas no processo de eletro-oxidação do etanol: a adsorção das moléculas de etanol nos sítios ativos do eletrocatalisador e sua oxidação. A formação de CO₂ passa por intermediários adsorvidos, C1_{ad} e C2_{ad}, os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. A quebra da ligação C-C é o maior problema na eletrocatalise do etanol. Assim, grandes quantidades de produtos de oxidação, CH₃CHO e CH₃COOH, são formados em catalisadores de Pt. Essas reações paralelas causam

uma considerável redução da capacidade de gerar eletricidade e produz substâncias indesejáveis.⁽¹⁰⁾

Carbono é um suporte catalítico vastamente utilizado pelo fato de possuir estabilidade relativamente alta em meio ácido e básico, ter boa condutividade elétrica e alta área superficial específica. O suporte escolhido possui grande influência nas características do catalisador, como o tamanho da partícula do metal, área eletroquimicamente ativa, distribuição extensiva e condutividade eletrônica da camada catalítica.⁽¹³⁾ Logo, a otimização do suporte de carbono tem uma importância fundamental para aprimorar os catalisadores e, assim, para o melhor funcionamento e o futuro das DEFCs. Materiais de carbono têm a química da sua superfície determinada, basicamente, pelo caráter ácido e básico da mesma, que pode ser modificado através de um tratamento com agentes oxidantes em solução ou gasosos. Nesses tratamentos, certos compostos oxigenados são fixados, como os carboxílicos, os fenóis, as quinonas, as lactonas e os alcoóis, aumentando o caráter ácido da superfície, tornando-a mais hidrofílica e aumentando a sua densidade de carga superficial. Simultaneamente, a basicidade da superfície diminui o que sugere que os sítios básicos sejam predominantemente do tipo de Lewis.^(14,15)

O objetivo deste trabalho é avaliar nanopartículas de PtSnNi suportados em Carbono Vulcan XC72R, funcionalizado por tratamento com ácido nítrico, como catalisadores para a eletro-oxidação de etanol. A síntese desses catalisadores é feita a partir do método de impregnação/redução, utilizando etileno glicol como agente redutor. No presente trabalho foram sintetizados catalisadores de Pt, PtSn, PtNi e PtSnNi suportados em carbono funcionalizado e caracterizados através das técnicas de difração de raios-X, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Funcionalização do Carbono com HNO₃

Carbono comercial foi funcionalizado com ácido nítrico, dispersando-se 540 mg de carbono Vulcan XC72R em 100 mL de solução HNO₃ 2,0 M em banho ultrassônico por 5 min. Após, a mistura foi aquecida à 80°C por 24 h sob refluxo. Então, o carbono funcionalizado foi lavado com água e separado por centrifugação, até que a água de lavagem atingisse pH neutro. O carbono funcionalizado foi seco em estufa por 12h.

2.2 Síntese dos Catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores de Pt suportados em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução.⁽¹⁶⁾ Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono funcionalizado como suporte.

Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais H₂PtCl₆.6H₂O, SnCl₂.2H₂O e NiCl₂ (onde a carga metálica foi 40% em massa) em etilenoglicol e água (75/25 v/v), seguido por adição do carbono e agitação em ultrassom até total dissolução dos sais. Foi ajustado o pH da solução na faixa alcalina (em torno de pH 12) e feito aquecimento à 130°C, com sistema de refluxo, sob agitação, possibilitando a redução dos metais. As amostras foram lavadas e secas em estufa a 80°C. A proporção atômica das ligas utilizada nas sínteses está descrita na Tabela 1.

Tabela. 1. Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese

Liga	Razão Atômica (%)
Pt ₁₀₀ /C	Pt 100
Pt ₆₇ Ni ₃₃ /C	Pt:Ni 67:33
Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	Pt:Sn 67:33
Pt ₅₅ Sn ₁₇ Ni ₂₈ /C	Pt:Sn:Ni 55:17:28

2.2 Caracterização

Os eletrocatalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Essas técnicas foram realizadas a fim de se determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M bem como a atividade catalítica frente à eletro-oxidação de etanol. As medidas foram realizadas a 25°C em meio desaerado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida, para retirar o O₂ presente no meio. Primeiramente, foram conduzidas as medidas de voltametria cíclica, fazendo-se 10 ciclos sobre o material.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,⁽¹⁷⁾ na faixa de potencial de -0,04 V a 0,96 V *versus* eletrodo de calomelano saturado (ECS), e as curvas mostradas neste trabalho representam o décimo ciclo de voltametria sobre cada material. Utilizou-se para isso uma célula de três eletrodos constituída por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm², o qual foi recoberto por uma mistura do pó catalisador em Nafion®. O procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho consiste em dispersar as partículas de catalisador (suportadas em carbono) em Etanol (Merck) e Nafion® (5% em peso, Aldrich)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um equipamento Solartron SI 1255 acoplado a um potenciostato Omnimetra PG-05, na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de voltagem senoidal de 5 mV em torno de um potencial específico. Este potencial foi determinado por voltametria cíclica, e corresponde ao potencial cujo valor da corrente de oxidação é máximo na varredura anódica.

3 RESULTADOS

3.1 Voltametria Cíclica (VC)

Os eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado e não funcionalizado foram caracterizados eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica. As curvas obtidas para os catalisadores suportados em carbono funcionalizado e não funcionalizado estão apresentadas na Figura 1, (A) e (B) respectivamente.

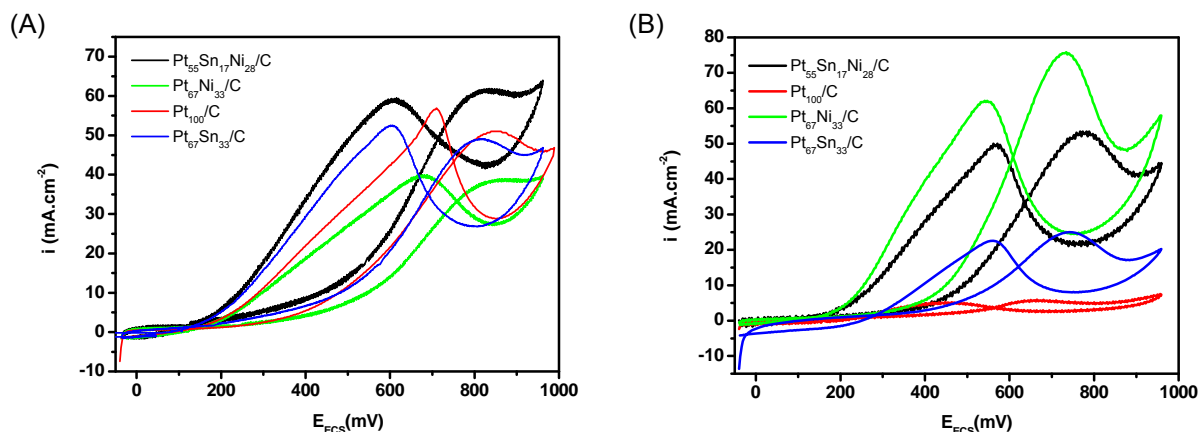


Figura 1. Voltamogramas dos eletrocatalisadores suportados em (A) carbono funcionalizado e (B) carbono não funcionalizado obtidos em solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

A partir das voltametrias cíclicas obtidas, foram determinados os potenciais e a densidade de corrente dos picos de oxidação do etanol na varredura direta e inversa, bem como o potencial de início, definido como o potencial onde a corrente aumenta subitamente, evidenciando o início da oxidação de etanol. Estes parâmetros foram determinados para as partículas suportadas em carbono funcionalizado e não funcionalizado, os quais aparecem nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Dados de densidade de corrente e potencial obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores em carbono funcionalizado

Eletrocatalisador	Varredura Direta			Varredura Inversa	
	i (mA.cm ⁻²)	E_{max} (mV)	$E_{início}$ (mV)	i (mA.cm ⁻²)	E_{max} (mV)
Pt ₁₀₀ /C	40,58 ± 13,00	826 ± 65	353 ± 28	42,00 ± 15,66	628 ± 91
Pt ₅₅ Sn ₁₇ Ni ₂₈ /C	58,05 ± 5,42	875 ± 56	304 ± 4	57,16 ± 3,10	688 ± 110
Pt ₆₇ Ni ₃₃ /C	44,36 ± 7,62	872 ± 6	348 ± 10	46,56 ± 9,28	714 ± 47
Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	48,40 ± 0,95	797 ± 25	246 ± 18	50,04 ± 3,51	578 ± 37

Tabela 3. Dados de densidade de corrente e potencial obtidos por voltametria cíclica dos eletrocatalisadores em carbono não funcionalizado

Eletrocatalisador	Varredura Direta			Varredura Inversa	
	i (mA.cm ⁻²)	E_{max} (mV)	$E_{início}$ (mV)	i (mA.cm ⁻²)	E_{max} (mV)
Pt ₁₀₀ /C	4,67 ± 1,09	678 ± 14	524 ± 29	4,00 ± 1,19	451 ± 3
Pt ₅₅ Sn ₁₇ Ni ₂₈ /C	56,95 ± 19,48	779 ± 24	308 ± 33	50,53 ± 13,38	572 ± 28
Pt ₆₇ Ni ₃₃ /C	81,60 ± 7,69	719 ± 43	326 ± 19	68,62 ± 9,89	530 ± 60
Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	24,89 ± 4,83	697 ± 43	393 ± 30	24,78 ± 6,48	507 ± 45

3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os eletrocatalisadores também foram caracterizados eletroquimicamente por espectroscopia de impedância eletroquímica, e estão mostrados nas Figuras 2 e 3.

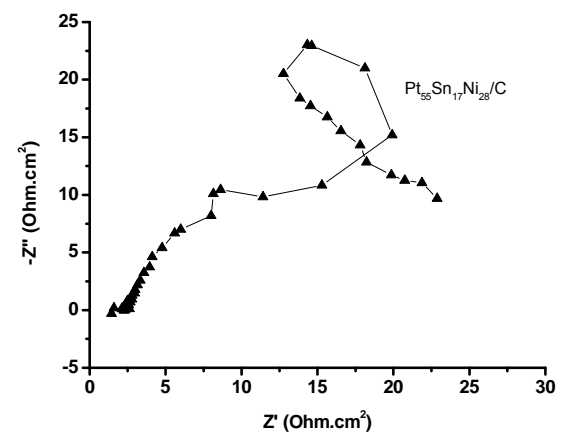
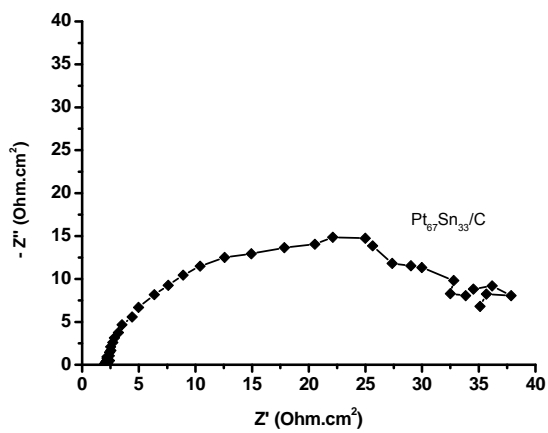
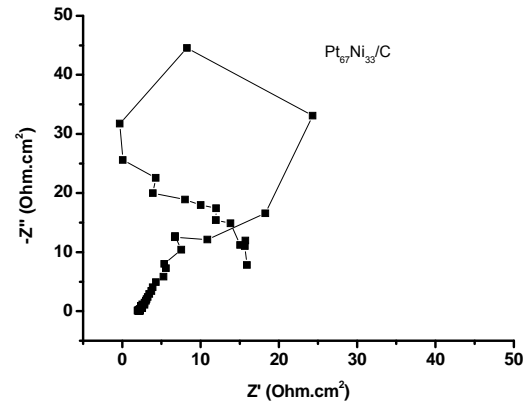
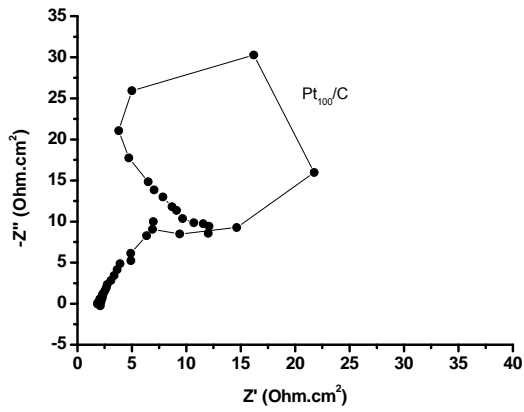
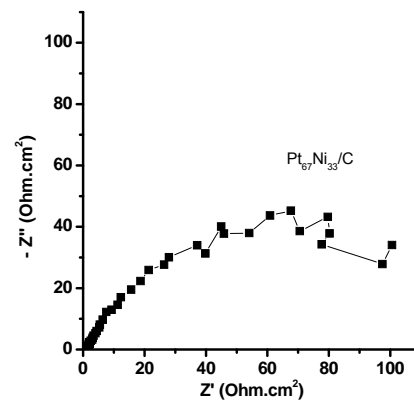
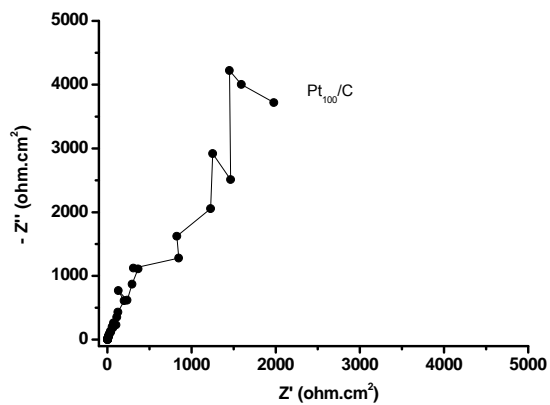


Figura 2. Diagramas de Nyquist dos eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado obtidos no potencial de 0,75 V *versus* ECS em solução 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.



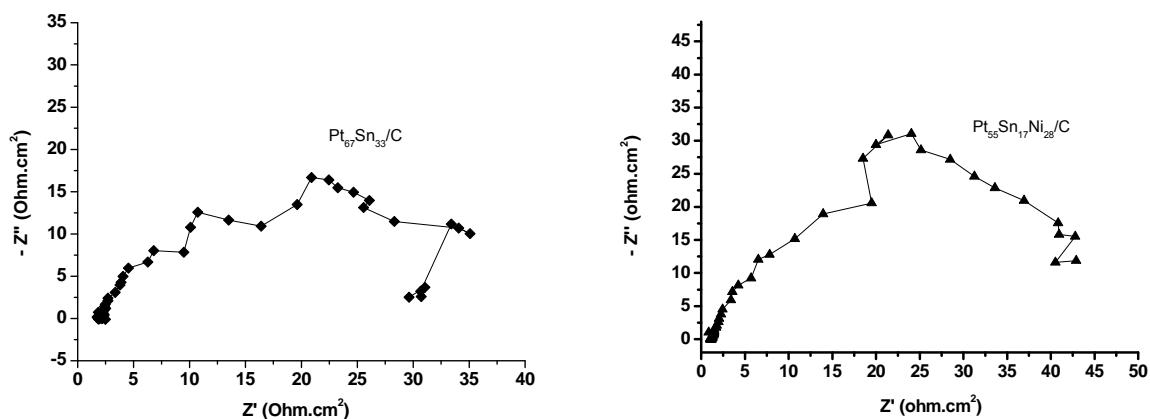


Figura 3. Diagramas de Nyquist dos eletrocatalisadores suportados em carbono não funcionalizado obtidos no potencial de 0,75 V *versus* ECS em solução 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

Para cada medida de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi ajustado um circuito equivalente para o arco capacitivo na alta frequência, de acordo com o circuito apresentado na Figura 4.

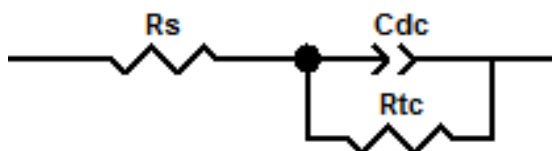


Figura 4. Circuito equivalente utilizado para ajustar o arco capacitivo da alta frequência das curvas de impedância realizadas em solução 1,0 M etanol e 0,5 M H₂SO₄.

Os dados do ajuste do circuito equivalente para os eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado e em carbono não funcionalizado estão descritos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4. Dados do ajuste do circuito equivalente para o arco capacitivo da alta frequência em carbono funcionalizado

Elemento	Eletrocatalisador			
	Pt ₁₀₀ /C	Pt ₆₇ Ni ₃₃ /C	Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	Pt ₅₅ Sn ₁₇ Ni ₂₈ /C
Rs (Ω.cm ²)	1,983	2,179	2,061	2,341
Erro (%)	1,126	1,7946	0,9822	1,2008
CPE-T (F.cm ⁻²)	0,02447	0,02163	0,01911	0,02282
Erro (%)	4,4089	5,9355	2,3555	4,6547
CPE-P	0,8512	0,8056	0,8531	0,8324
Erro (%)	1,6861	2,3854	0,9970	1,8481
Rp (Ω.cm ²)	23,61	51,42	35,73	29,42
Erro (%)	6,3507	15,01	1,6732	7,5044

Tabela 5. Dados do ajuste do circuito equivalente para o arco capacitivo da alta frequência em carbono não funcionalizado

Elemento	Eletrocatalisador			
	Pt ₁₀₀ /C	Pt ₆₇ Ni ₃₃ /C	Pt ₆₇ Sn ₃₃ /C	Pt ₅₅ Sn ₁₇ Ni ₂₈ /C
Rs (Ω.cm ²)	2,593	1,218	2,476	1,112
Error (%)	3,3404	1,7687	1,9918	2,2937
CPE-T (F.cm ⁻²)	0,001420	0,01661	0,01069	0,02533
Error (%)	3,3689	2,6123	3,5008	3,6995
CPE-P	0,8754	0,7230	0,8949	0,8145
Error (%)	1,051	1,086	1,4931	16576
Rp (Ω.cm ²)	5434	127,6	451,9	97,64
Error (%)	32,832	7,4158	28,907	12,156

4 DISCUSSÃO

4.1 Voltametria Cíclica

Na Figura 1, dois picos de oxidação são observados, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. Na literatura⁽¹⁵⁾ são descritos dois picos de oxidação para catalisadores de PtSn/C em meio de 0,5 M H₂SO₄ e 2,0 M C₂H₅OH. O pico da varredura anódica foi atribuído à oxidação do etanol, enquanto que o pico da varredura negativa foi relacionado com a oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol, tais como monóxido de carbono.

De maneira geral, em carbono funcionalizado (Tabela 2), observa-se que a adição de um segundo ou terceiro metal à Pt pura pareceu não afetar significativamente os valores de densidade de corrente do pico da ida, nem os valores de potencial de início. O que poderia indicar que estes eletrocatalisadores apresentam uma tendência semelhante na adsorção-desidrogenação de etanol.⁽¹⁸⁾ Entretanto, quando se analisa o pico de oxidação da varredura inversa, observa-se que a adição de um segundo elemento (Sn ou Ni) tende a aumentar os valores de densidade de corrente com relação à Pt pura, e que a adição simultânea de ambos, provoca um aumento ainda maior. Isso pode indicar que em carbono funcionalizado, os eletrocatalisadores apresentam diferença quanto à capacidade de oxidar espécies intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo.

Em carbono não funcionalizado (Tabela 3) observa-se que a adição de um segundo metal à Pt pura aumenta consideravelmente os valores de densidade de corrente de ambos os picos de oxidação. Entretanto, a adição de Ni é muito mais significativa no aumento da atividade catalítica frente a eletro-oxidação do etanol. Quando Ni e Sn são adicionados simultaneamente, também se observa uma melhora na atividade catalítica, considerando os valores de densidade de corrente bem como seus respectivos desvios. Entretanto, a densidade de corrente do eletrocatalisador ternário apresenta um desvio maior com relação aos binários, o que pode evidenciar maior heterogeneidade na distribuição das partículas na superfície do carbono. A partir da Tabela 3, também se observou uma queda nos valores de potencial de início para os eletrocatalisadores com adição de Sn e Ni, indicando que o etanol oxida em mais baixos potenciais quando estes elementos são adicionados à Pt depositada em carbono não funcionalizado. Essa diferença não foi observada em carbono funcionalizado.

4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir das Figuras 4 e 5, pode-se observar que os diagramas de Nyquist consistem de semicírculos, indicando a presença de um componente resistivo (resistência à transferência de carga) e um capacitor de dupla camada elétrica,^(19,20) revelando atividade catalítica para a eletro-oxidação de etanol. Para os casos dos eletrocatalisadores Pt₁₀₀, Pt₆₇Ni₃₃ e Pt₅₅Sn₁₇Ni₂₈ (Figura 4) suportados em carbono funcionalizado, observa-se que estes semicírculos são seguidos de arcos pseudo-indutivos. Para eletrocatalisadores de PtSn, foi reportado um comportamento pseudo-indutivo para temperaturas maiores que 30°C, o que foi atribuído à oxidação de CO adsorvido na superfície do eletrodo.⁽²¹⁾

Para avaliar quantitativamente a atividade catalítica para a oxidação de etanol nos eletrocatalisadores sintetizados, os arcos capacitivos na alta frequência foram ajustados pelo circuito equivalente apresentado na Figura 4. Este circuito é composto por uma resistência da solução (R_s); uma resistência à transferência de carga (R_{tc}), associada a eletro-oxidação de etanol, envolvendo um processo de adsorção-desidrogenação em solução 0,5 M H₂SO₄ e 1,0 M etanol. A capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) foi ajustada como um elemento constante de fase (CPE), devido a heterogeneidades na superfície do eletrodo de acordo com a equação:⁽²²⁾

$$Z = \frac{1}{T(1 + \omega)^P}$$

Onde Z = impedância capacitiva, I = raiz quadrada de (-1), ω = frequência angular do sinal AC, T e P são parâmetros que definem a CPE. P é uma variável entre 0.5 e 1, quando P é igual a 1, o elemento constante de fase se resume em um capacitor, quando P é igual a 0,5, pode ser usado para definir um elemento finito de Warburg.

Assim, avaliando-se os valores dos elementos de circuito, observa-se que a adição de Sn e Ni à Pt diminui significativamente a resistência à transferência de carga para os eletrocatalisadores suportados em carbono não funcionalizado (Tabela 5). Em carbono funcionalizado (Tabela 4), a R_{tc} para a platina pura foi próxima e ligeiramente menor que para os demais eletrocatalisadores. Estes resultados estão de acordo com os de voltametria cíclica, que mostraram valores de densidades de corrente muito baixos para a Pt₁₀₀/C em carbono não funcionalizado (Tabela 3), e densidades de corrente próximas aos dos demais eletrocatalisadores em carbono funcionalizado (Tabela 2). Isso indica que a funcionalização melhora significativamente a atividade catalítica da platina pura frente a eletro-oxidação de etanol. Isso possivelmente esteja associado com o fato de se conseguir depositar uma carga metálica maior de platina pura em carbono funcionalizado do que em carbono não funcionalizado. Quando Sn ou Ni são adicionados separadamente e simultaneamente à platina em carbono não funcionalizado, as densidades de corrente aumentam (Tabela 3) e as resistências à transferência de carga diminuem (Tabela 5), o que indica que quando o carbono não recebe um tratamento químico, a adição de Sn e Ni facilitam a impregnação de partículas na superfície do carbono. Além disso, parece que o Ni contribui de forma mais efetiva que o Sn para a impregnação das partículas eletrocatalisadoras em carbono não funcionalizado, pois Pt₆₇Ni₃₃ apresentou melhor atividade catalítica que Pt₆₇Sn₃₃.

Com relação aos valores de dupla camada elétrica, pode-se observar que estes são maiores do que os encontrados na literatura para dupla camada elétrica

($10^{-6} - 10^{-5}$ F),⁽¹⁷⁾ devido à adsorção de espécies carboxiladas na superfície dos eletrocatalisadores.

5 CONCLUSÃO

A funcionalização de carbono Vulcan com HNO₃ promoveu uma melhora na atividade catalítica da platina pura, devido ao significativo aumento nos valores de densidade de corrente e diminuição da resistência à transferência de carga. A adição de Sn e Ni separada e simultaneamente à platina promoveu aumento tanto nas densidades de corrente associadas à oxidação de etanol quanto a de produtos intermediários em carbono não funcionalizado. Para carbono funcionalizado, houve um aumento mais significativo apenas nas densidades de corrente associadas à oxidação de produtos intermediários. Como o arco capacitivo da alta frequência (associado ao processo de adsorção/desidrogenação de etanol) não apresentou diferenças significativas entre Pt₁₀₀ e os demais eletrocatalisadores, concluiu-se que em carbono funcionalizado, o efeito mais pronunciado na melhora da atividade catalítica dos eletrocatalisadores binários e ternário deve-se à capacidade de Sn e Ni em oxidar espécies intermediárias da oxidação do etanol.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- 1 COLMATI, F.; ERMETE, A.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.
- 2 FREITAS, R.G.; SANTOS, M.C.; OLIVEIRA, R.T.S.; BULHÕES, L.O.S.; PEREIRA, E.C. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Journal Power Sources**, v. 158, p. 164-168, 2006.
- 3 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.
- 4 SONG, S., WANG, G., ZHOU, W., ZHAO, X., SUN, G., XIN, Q., KONTOU, S., TSIKARAS, P. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 103-110, 2005.
- 5 RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D. M., KOKOH, K. B., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.-M., OLIVI, P., DE ANDRADE, A. R., TREMILIOSI-FILHO, G., Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6997-7006, 2007.
- 6 THOMAS, S. C.; REN, X.; GOTTESFELD, S.; ZELENAY, P. Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3741-3748, 2002.
- 7 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.

- 8 Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Lamy, C.; Léger, J.-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, 2006.
- 9 SILVA, D. F.; GERALDES, A. N.; OLIVEIRA NETO, A.; PINO, E. S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; MACEDO, W. A. A.; ARDISSON, J. D. Preparation of PtSnO₂/C electrocatalysts using electron beam irradiation. **Materials Science and Engineering B**, v. 175, p. 261–265, 2010.
- 10 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- 11 SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon – supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 121 – 126, 2004.
- 12 SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365-369, 2005.
- 13 CARMO, M.; LINARDI, M.; POCO, J. G. R. Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 132-138, 2009.
- 14 MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMON, M.V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, p. 1995-2001, 2000.
- 15 MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M. A.; JOLY, J. P.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. **Langmuir**, v.11, p. 4386-4390, 1996.
- 16 JIUJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application, **Springer**, 2008.
- 17 JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; ZHOU W.; XIN, Q. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 665–670, 2004.
- 18 WANG, Z-B.; YIN, G-P.; SHAO, Y-Y.; YANG, B-Q.; SHI, P-F.; FENG, P-X. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell. **Journal Power Sources**, v. 165, p. 9, 2007.
- 19 SCIBIOH, M. A.; KIM, S-K.; CHO, EA.; LIM, T-H.; HONG, S-A.; HA, HY. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 84, p. 773 -782, 2008.
- 20 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. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 643-646, 2009.
- 21 GUPTA, S. S.; SINGH, S.; DATTA, J. Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol electro-oxidation on Sn modified Pt catalyst through voltammetry and impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 682-690, 2010.
- 22 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley; 21, 2008.