



# INFLUÊNCIA DA RAZÃO ATÔMICA Sn:Ni NO ELETROCATALISADOR PtSnNi/C PARA A ELETRO- OXIDAÇÃO DE ETANOL<sup>1</sup>

Matheus Severo Alcântara<sup>2</sup>

Elen Leal da Silva<sup>3</sup>

Patrícia dos Santos Correa<sup>4</sup>

Renato Figueira da Silva<sup>5</sup>

Cláudio Radtke<sup>6</sup>

Célia de Fraga Malfatti<sup>7</sup>

## Resumo

Células a combustível de etanol direto (DEFCs) têm sido o foco de recentes pesquisas devido a sua aplicação em fontes móveis de energia. Neste trabalho, foram caracterizados eletrocatalisadores de PtSnNi, suportados em Carbono Vulcan, sintetizados pelo método de impregnação/redução, com etileno glicol como agente redutor, utilizando-se as seguintes razões atômicas PtSnNi (75:15:10) e PtSnNi (75:10:15). A caracterização dos eletrocatalisadores foi feita por Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

**Palavras-chave:** Eletrocatalisadores; Etanol; Células a combustível.

## INFLUENCE OF Sn:Ni ATOMIC RATIO ON PtSnNi/C ELECTROCATALYST FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

### Abstract

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) have been the focus of recent research due to their application in mobile energy sources. In this work it was characterized PtSnNi electrocatalysts, supported on Vulcan Carbon, synthesized by the impregnation/reduction method, employing ethylene glycol as reducing agent, and using the following atomic ratios PtSnNi (75:15:10) and PtSnNi (75:10:15). The characterization analysis was performed through X-ray Diffraction (XRD), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

**Keywords:** Electrocatalysts; Ethanol; Fuel cells.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química - LAPEC/Departamento de Metalurgia UFRGS.

<sup>3</sup> Mestranda - LAPEC/Departamento de Metalurgia - PPGEM - UFRGS.

<sup>4</sup> Doutoranda - LAPEC/Departamento de Metalurgia - PPGEM - UFRGS.

<sup>5</sup> Técnico em Química - Laboratório de Raios-X - Instituto de Geociências - UFRGS

<sup>6</sup> Prof. Dr. Instituto de Química - UFRGS

<sup>7</sup> Profª Dra. LAPEC/Departamento de Metalurgia - UFRGS



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diversas fontes de energia, como a eólica, a nuclear, e a proveniente de hidrelétricas, para aplicações em grande escala. Em aplicações portáteis, são utilizadas pilhas, baterias e motores a combustão. Essas fontes de energia apresentam limitações, como motores a combustão que utilizam combustíveis fósseis (fonte não renovável de energia), cuja queima gera dióxido de carbono, o principal gás responsável pelo efeito estufa; pilhas e baterias que demandam metais pesados, necessitando de reciclagem após seu uso.

Células a Combustível têm surgido como uma alternativa ambientalmente correta na obtenção de energia elétrica, pois pode ser abastecida com metanol ou etanol (fonte renovável de energia). Alcoóis e, principalmente, metanol<sup>(1)</sup> têm sido amplamente propostos como possíveis combustíveis para aplicações em células combustíveis móveis empregadas em veículos elétricos. A oxidação direta de metanol em células a combustível tem sido amplamente investigada. O metanol é considerado tóxico<sup>(2)</sup> além de provocar problemas ambientais devido a sua alta miscibilidade com água. O etanol apresenta-se como uma alternativa atraente<sup>(3)</sup> como combustível para células a combustível de baixa temperatura porque pode ser produzido em grandes quantidades a partir de produtos agrícolas e é a maior fonte renovável a partir da fermentação da biomassa. Estas razões motivaram investigações sobre o desempenho elétrico de células a combustível de etanol direto (DEFC).

As DEFCs operam a baixa temperatura, transformando energia química em energia elétrica, através de reações de oxirredução. Nas células de baixa temperatura, as reações de oxidação e redução apresentam uma cinética mais lenta, o que torna necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. O ânodo e o cátodo são constituídos por uma camada catalítica composta basicamente por platina e outros elementos como estanho, rutênio, níquel etc. Estes metais ou ligas metálicas são dispersos em uma matriz de carbono condutora.<sup>(4)</sup>

Platina suportada em carbono é comumente usada como catalisador de células a combustível de baixa temperatura. Uma vez que catálise é um fenômeno de superfície, o catalisador precisa ter a mais alta área superficial possível. Então, a fase ativa é dispersa em um suporte condutor como carbono. A platina pura, entretanto, não é o catalisador mais eficiente para células a combustível de etanol direto (DEFC), sendo nesse caso rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies vindas da adsorção dissociativa do etanol.<sup>(4)</sup> Esforços têm sido feitos para diminuir o envenenamento da platina com adição de co-catalisadores, particularmente rutênio e estanho à platina.<sup>(4)</sup> Analisando a reação de oxidação do etanol (EOR), o melhoramento mais pronunciado tem sido observado para o caso de eletrocatalisadores de Pt-Sn. **(Erro! Indicador não definido.)** Entretanto, sua atividade para a oxidação do etanol ainda é baixa, o que faz necessário desenvolver novos catalisadores mais ativos capazes de quebrar a ligação C-C de maneira mais eficiente, por exemplo, adicionando um terceiro metal aos catalisadores. Spinacé, Linardi e Oliveria Neto<sup>(5)</sup> estudaram a eletro-oxidação de etanol em um eletrocatalisador ternário PtSnNi/C e verificaram que a substituição de pequena quantidade de Sn por Ni aumenta consideravelmente os valores de corrente em relação a um eletrocatalisador de PtSn/C.

Dentro deste contexto foi estudada a síntese e caracterização de eletrocatalisadores PtSnNi suportados em carbono Vulcan. Em síntese, a quantidade de platina foi mantida constante e a razão atômica entre Sn e Ni foi

variada, com o objetivo de verificar a influência desses dois elementos no comportamento eletrocatalítico na eletrooxidação de etanol.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese das Ligas

Os eletrocatalisadores foram sintetizados empregando o método de impregnação/redução.<sup>(6)</sup> Empregou-se etilenoglicol como agente redutor e carbono Vulcan XC72R como suporte. Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  e  $NiCl_2$  (onde a carga de metal 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. A composição da liga suportada em carbono foi variada, variando-se a proporção atômica entre Sn e Ni, adicionados na forma dos sais descritos acima, e encontram-se na Tabela 1. O pH da solução foi ajustado na faixa alcalina (em torno de pH 12) e feito aquecimento à 130°C durante 3 horas, com agitação, e sistema de refluxo, possibilitando a redução dos metais. As amostras passaram por um processo de centrifugação e secagem e foram, posteriormente, caracterizadas por XRD (difração de raios-X), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

**Tabela. 1.** Proporções atômicas das ligas utilizadas na síntese

Liga	Composição
PtSnNi/C – 4	Pt-Sn-Ni 75:15:10
PtSnNi/C – 6	Pt-Sn-Ni 75:10:15

### 2.2 Caracterização das Ligas

#### 2.2.1 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) permite avaliar a composição química da liga. As análises de RBS foram feitas usando um feixe de  $He^+$  a 2 MeV produzido em um acelerador TANDEM de 3 MV. Em todos os casos, a direção de incidência do feixe foi perpendicular a superfície da amostra, e o ângulo de detecção foi 165° com relação à direção do feixe.

#### 2.2.2 Difração de Raios-X (XRD)

As análises de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, operando com radiação  $Cu-K\alpha$ , com o intuito de identificar as fases existentes no material, bem como determinar o tamanho de cristalito.

#### 2.2.3 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas a fim de se determinar o comportamento eletroquímico dos catalisadores estudados em solução de etanol 1,0 M e  $H_2SO_4$  0,5 M bem como a atividade catalítica de cada um. As medidas foram realizadas a 25 °C em meio desarejado, borbulhando nitrogênio na solução por 10 min antes de cada medida, para retirar o  $O_2$  presente no meio.

As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas fazendo-se 10 ciclos sobre o material, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,<sup>(7)</sup> na faixa de potencial de -0,04 V a

0,96 V com relação ao eletrodo de calomelano saturado, 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 (ECS). Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de grafite com área de 0,29 cm<sup>2</sup>, 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 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

As ligas PtSnNi/C – 4 e PtSnNi/C – 5 foram analisadas pela técnica de RBS e estão mostradas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Razões atômicas metal/carbono nas ligas eletrocatalisadores, determinadas por análise de RBS.

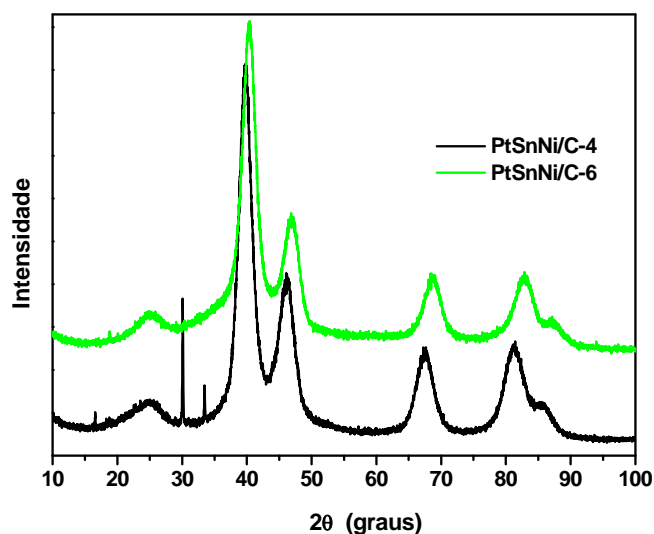
Liga	Composição Nominal	Pt/C	Ni/C	Sn/C	O/C
PtSnNi/C – 4	Pt:Sn:Ni (75:15:10)	0.020856	0.0016	0.0052	0.0000
PtSnNi/C – 6	Pt:Sn:Ni (75:10:15)	0.013	0	0.0010	-

**Tabela 3.** Razões atômicas metal/metal nas ligas eletrocatalisadores, determinadas por análise de RBS

Liga	Composição Nominal	Pt/Sn	Pt/Ni	Sn/Ni
PtSnNi/C – 4	Pt:Sn:Ni (75:15:10)	4.0206	13.0000	3.2333
PtSnNi/C – 6	Pt:Sn:Ni (75:10:15)	13.5	-	-

#### 3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X das ligas descritas na Tabela 1 estão mostrados na Figura 1.



**Figura 1.** Difratoograma dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C.

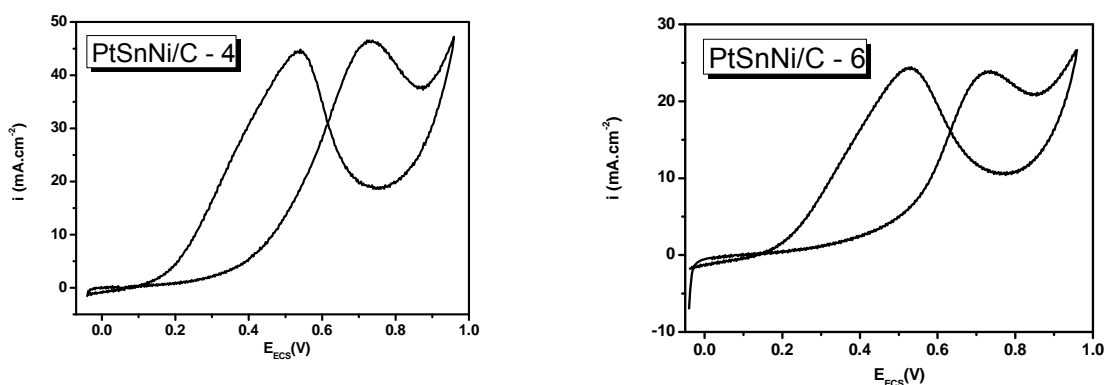
Com as análises de difração de raios-X foi possível determinar o tamanho de partícula dos eletrocatalisadores sintetizados. Para isso, utilizou-se o *software* WinFit 1.0. A função para modelar o perfil dos picos foi uma função split Pearson VII, e o método das variâncias de Toth<sup>(8)</sup> e Arkai e Toth<sup>(9)</sup> foi empregada para o cálculo do tamanho médio. A correção para alargamento instrumental foi realizada com um padrão linha pura de Si. Os dados estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Tamanhos de partículas obtidos por DRX

Liga	Tamanho de Cristalito DRX (nm)
PtSnNi/C – 4	2,9
PtSnNi/C – 6	2,7

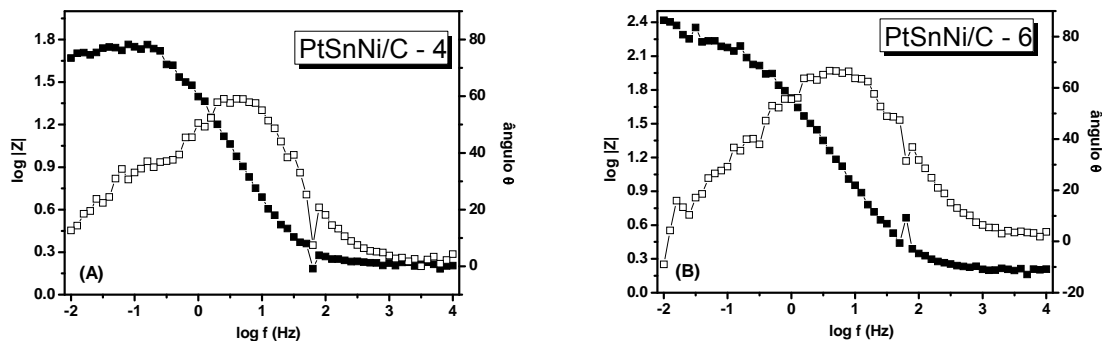
### 3.3 Voltametria Cíclica (VC)

As ligas sintetizadas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica e estão mostradas na Figura 3.



**Figura 2.** Voltamogramas dos eletrocatalisadores de PtSnNi/C obtidos em uma solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)



**Figura 3.** Diagramas de Bode dos eletrocatalisadores (A) PtSnNi/C - 4 obtido potencial de 0,75 V *versus* ECS e (B) PtSnNi/C - 6 obtidos no potencial de 0,76 V *versus* ECS. Medidas realizadas em uma solução 1,0 M etanol e 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de RBS

A Tabela 2 mostra as razões atômicas entre os metais e o carbono (material de suporte), enquanto que as razões atômicas entre os metais são mostradas na Tabela 3.

No eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 (Pt:Sn:Ni 75:15:10) foram identificados Pt, estanho e níquel, indicando que estes metais foram incorporados ao material. Já no eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 (Pt:Sn:Ni 75:10:15), apenas Pt e Sn foram detectados enquanto que níquel não foi. A explicação para este fenômeno é que o níquel não sofreu redução durante a síntese, permanecendo em solução. Verifica-se também, para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, que as razões Pt:Ni e Sn:Ni são duas vezes maiores do que o esperado na síntese (Tabela 3), indicando, também, que parte do níquel não sofreu redução.

### 4.2 Difração de Raios-X

A partir da análise de difração de raios-X (Figura 1) foram observados picos em torno de  $2\theta = 25^\circ, 30^\circ, 34^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ, 86^\circ$ . O pico observado em  $2\theta = 25^\circ$  pertence ao suporte de carbono. Zhou et al.<sup>(10)</sup> atribuíram o pico entre  $20-25^\circ$  ao plano (0 0 2) da estrutura hexagonal do Carbono Vulcan XC72, e os picos de difração em  $39^\circ, 46^\circ, 68^\circ$  e  $81^\circ$  devem-se aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1) da platina, que representa uma estrutura típica da platina cristalina cúbica de face centrada. O pico em  $2\theta = 30^\circ$  também pode ser atribuído a platina pura de estrutura cúbica.<sup>(11)</sup> Kim et al.<sup>(12)</sup> fizeram análises de difração de raios-X em ligas de PtSn/C e foi verificado que não há picos de estanho puro, indicando um bom grau de ligação entre Pt e Sn, apesar de que óxido de estanho amorfo pode estar envolvido. No presente trabalho, também foram observados os picos característicos da Pt. Spinacé, Linardi e Oliveria Neto<sup>(5)</sup> reportaram para catalisadores de PtSn/C e PtSnNi/C picos em torno de  $2\theta = 34^\circ$  e  $52^\circ$ , que são consistentes com a fase cassiterita, SnO<sub>2</sub>. No presente trabalho, o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 apresentou um pico em  $2\theta = 34^\circ$  e apenas um ombro em  $2\theta = 52^\circ$ . Isto poderia indicar a presença da fase cassiterita. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 estes picos não

estão presentes. Comparando estes dados com os de RBS, onde não foi verificada a presença de oxigênio, conclui-se que, no eletrocatalisador PtSnNi/C – 6, o estanho presente não se encontra sob a forma de óxido, e, como também não há picos de estanho puro, este encontra-se na forma de liga com a platina. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, é possível que SnO<sub>2</sub> tenha sido formado (devido ao aparecimento do pico em  $2\theta = 34^\circ$ ), no entanto, como não foi detectado oxigênio na análise de RBS, é provável que SnO<sub>2</sub> se encontre em concentração muito baixa.

### 4.3 Voltametria Cíclica

Na Figura 2, dois picos de oxidação são observados, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. Jiang et al.<sup>(13)</sup> detectaram dois picos de oxidação na varredura anódica e um de oxidação na varredura catódica para PtSn/C em solução 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1,0 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Segundo os autores,<sup>(13)</sup> o primeiro pico na varredura anódica está relacionado com a oxidação do etanol. Após o pico máximo, a corrente começa a decair devido à formação de óxido de platina na superfície, diminuindo os sítios ativos para a oxidação do etanol. Aumentando o potencial, observa-se novamente o aumento da corrente, gerando outro pico de oxidação anódica, decorrente da oxidação do etanol sobre óxidos de platina em mais altos potenciais. Na varredura catódica, os óxidos de platina começam a sofrer um processo de redução, recobrando a superfície de sítios ativos para promover novamente a oxidação do etanol sobre a platina. Kim et al.<sup>(12)</sup> encontraram apenas dois picos de oxidação para catalisadores de PtSn/C em meio de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 2,0 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Eles concordam que o pico da varredura anódica deve-se à oxidação do etanol, entretanto, afirmam que o pico da varredura negativa está associado com a oxidação de produtos carbonáceos intermediários da oxidação incompleta do etanol.

No presente trabalho, acredita-se que os picos observados sejam devido aos fenômenos descritos por Kim et al.<sup>(12)</sup>

Os dados apontados por RBS revelam que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 não apresenta níquel e, além disso, possui menor quantidade de estanho e platina, com relação ao eletrocatalisador PtSnNi/C – 4. As curvas de voltametria cíclica revelam maiores densidades de corrente para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 com relação ao PtSnNi/C – 6. Logo, a corrente desenvolvida pelos catalisadores é altamente dependente da sua composição. A densidade de corrente do pico de oxidação do etanol no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 foi de  $50,7 \pm 4,8$  mA/cm<sup>2</sup>, enquanto que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 foi de  $23,2 \pm 1,1$ .

### 4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 3 mostra que os diagramas de impedância obtidos, a partir das medidas realizadas em etanol e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dos eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4 e PtSnNi/C – 6 apresentaram duas constantes de tempo, uma na região de médias freqüências e outra na região de baixas freqüências. A constante de tempo na região de médias freqüências apresenta um ângulo de fase em torno de 60°, o que indica um comportamento capacitivo associado a este processo. A constante de tempo da região das baixas freqüências apresentou ângulo de fase em torno de 40°, podendo estar associado a um comportamento difusional. Uma explicação para os fenômenos aqui apresentados é que, em um primeiro momento, cargas vão sendo estocadas na superfície do catalisador (caráter capacitivo) e, após, estas são consumidas, sendo



que novas cargas devem difundir do seio da solução até a superfície do eletrodo (caráter difusional).

As diferenças principais nos diagramas dos eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4 e PtSnNi/C – 6 é que, no segundo, as duas constantes de tempo estão mais acopladas, e, além disso, verifica-se maior valor de impedância total do sistema, o qual está relacionado com a resistência total à transferência de carga. Este último fenômeno possivelmente está relacionado com piora na atividade catalítica do eletrocatalisador PtSnNi/C – 6, e estes resultados são coerentes com os resultados encontrados em voltametria (que revelaram menores densidades de corrente para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6) e com os de RBS (que indicaram menores quantidades de metais superficialmente).

## 5 CONCLUSÃO

Os eletrocatalisadores PtSnNi/C – 4 (Pt:Sn:Ni 75:15:10) e PtSnNi/C – 6 (Pt:Sn:Ni 75:10:15) foram sintetizados pelo método de impregnação/redução utilizando etileno glicol como agente redutor. As análises de difração de raios-X mostraram que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 possui a estrutura da Pt, cúbica de face centrada, e a fase cassiterita, SnO<sub>2</sub>. O eletrocatalisador PtSnNi/C – 6 não apresenta a fase cassiterita e mantém a mesma estrutura da Pt cúbica de face centrada. As análises de RBS revelaram que nem todo o níquel adicionado na síntese do eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 foi incorporado ao material. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 6, parte da platina e estanho também apresentaram o mesmo problema, e níquel não foi detectado. Isso pode indicar uma deficiência na obtenção de eletrocatalisadores pela síntese por impregnação/redução. Uma investigação maior deve ser realizada neste sentido. Entretanto, as medidas de voltametria cíclica revelaram que as partículas sintetizadas apresentam atividade catalítica, pois promoveram picos de oxidação. A densidade de corrente do pico de oxidação da varredura anódica do eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 foi maior do que a do eletrocatalisador PtSnNi/C – 6,  $50,7 \pm 4,8$  mA/cm<sup>2</sup> e  $23,2 \pm 1,1$ , respectivamente. Isto mostra que quanto maior a quantidade de metais incorporados na estrutura do eletrocatalisador, melhor a sua atividade catalítica frente a eletro-oxidação do etanol. As medidas de impedância revelaram que os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho apresentam caráter capacitivo e elevados valores de impedância total do sistema, assim, esforços devem ser feitos no sentido de sintetizar materiais com maior atividade catalítica. Ainda assim, o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 apresentou menor valor de impedância total do sistema, indicando melhor atividade catalítica do que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 6.

## Agradecimentos

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

## REFERÊNCIAS

- 1 SCIBIOH, M. A.; KIM, S.K.; CHO, E. A.; LIM, T.H.; HONG, S.; HA, H. Y. Pt-CeO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. Applied Catalysis B: Environmental, v. 84, p. 773–782, 2008.





- 2 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, may 2003.
- 3 RODRÍGUEZ, S. G.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MARGITFALVI, J. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; ROJAS, S. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p.83–91, 2009.
- 4 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p.1–12, april 2007.
- 5 SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 365–369, february 2005.
- 6 JIUJUN, Z. *PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Application*, Springer, 2008.
- 7 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.
- 8 TOTH M.N. X-Ray Variance Method to Determine the Domain Size and Lattice Distortion of Ground Kaolinite Samples; *Acta Miner. Petrogr. Szeged*, v. 24, p. 115-119; 1979.
- 9 ARKAI P., TOTH M.N. Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion, *Acta Geol. Hung.*,v. 26, p. 341-358, 1983.
- 10 ZHOU W., ZHOU Z., SONG S., LI W., SUN G., TSIKARAS P., XIN Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, 2003.
- 11 Obtido do site <http://rruff.info/chem=Pt/chemistry/asc/display=default/R060750> em 17/01/2011.
- 12 KIM J. H.; CHOI S. M.; NAM S. H.; SEO M. H.; CHOI S. H. KIM W. B.; Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 89–102, 2008.
- 13 JIANG L., ZANG H., SUN G., XIN Q.; Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 15-19, 2006