

# SÍNTESE DE CATALISADORES DE PtNi SUPORTADOS EM CARBONOS FUNCIONALIZADOS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL<sup>1</sup>

Pedro Maia Hilzendege<sup>2</sup>  
 Patrícia dos Santos Correa<sup>3</sup>  
 Elen Leal da Silva<sup>4</sup>  
 Ahmed Mohamed Sheik<sup>5</sup>  
 Diego Afonso da Silva Lima<sup>6</sup>  
 Cláudio Radtke<sup>7</sup>  
 Célia de Fraga Malfatti<sup>8</sup>

## Resumo

Células a combustível de etanol direto são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica, através da reação de oxidação do etanol. Esta, por sua vez, necessita a utilização de potentes catalisadores, capazes de quebrar a ligação carbono-carbono da molécula de etanol, bem como oxidá-la totalmente a CO<sub>2</sub>. Catalisadores de PtNi suportados em carbono tem sido reportados na literatura para este fim, entretanto seu mecanismo ainda não é muito bem entendido. Além disso, o suporte de carbono pode afetar as propriedades estruturais e eletroquímicas do catalisador. Assim, o tipo de tratamento que o carbono recebe também merece atenção especial. O presente trabalho tem por objetivo estudar ligas de PtNi suportadas em carbono Vulcan sem tratamento e com diferentes tratamentos químicos. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios-X (XRD) e Voltametria Cíclica (VC). Os resultados obtidos até o momento mostraram que o tratamento químico dado carbono pode influenciar na formação de ligas de PtNi.

**Palavras-chave:** Nanocatalisadores; PtNi; etanol; Carbono funcionalizado.

## SYNTHESIS OF PTNI CATALYSTS SUPPORTED ON DIFFERENT FUNCTIONALIZED CARBONS FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

### Abstract

Direct ethanol fuel cells are devices that convert chemical energy into electrical energy, through ethanol oxidation reaction. This, on the other hand, needs the using of powerful catalysts, able to break carbon-carbon bond of ethanol molecule, as well as its total oxidation to CO<sub>2</sub>. PtNi catalysts supported on carbon have been reported in literature with this intent, however its mechanism is not completely understood. Besides, carbon support could affect structural and electrochemical catalysts properties. Thus, the treatment given to carbon has to be taken into account. The present work aim to studying PtNi catalysts supported on Vulcan Carbon with different chemical treatments. The catalysts were characterized by Rutherford Backscattering (RBS), X-Ray Diffraction (XRD) and Cyclic Voltammetry (CV). The results obtained up to this moment showed that chemical treatment given to carbon could influence the formation of alloys.

**Key words:** PtNi catalysts; Ethanol oxidation; Functionalized carbon.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química. Bolsista de Iniciação Científica. Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Química. Doutoranda. LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>4</sup> Engenharia Ambiental. Doutoranda. LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Mecânico. Mestrando. LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalúrgico. Mestrando. LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>7</sup> Engenheiro Químico. Prof. Dr. Instituto de Química. UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>8</sup> Engenheira Metalúrgica.. Prof<sup>a</sup> Dra. LAPEC, UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existem diversas formas de geração de energia, como, por exemplo, a queima de combustíveis fósseis, a proveniente de pilhas e baterias, as hidrelétricas e as usinas nucleares. No entanto, o esgotamento de recursos naturais, a crescente demanda de energia e a preocupação com os impactos ambientais causados por essas fontes vêm intensificando a busca por fontes de energia limpas e renováveis. Uma alternativa em destaque é o uso de células a combustível, fonte ambientalmente correta e que converte energia química em energia elétrica através de reações de oxirredução.

Células a combustível podem ser utilizadas tanto em aplicações móveis (baixas temperaturas), quanto em aplicações estacionárias (altas temperaturas). As células de baixas temperaturas podem ser abastecidas com hidrogênio, metanol e etanol.<sup>(1-5)</sup> Contudo, o hidrogênio apresenta algumas limitações, como o seu armazenamento,<sup>(1,2)</sup> transporte e produção, que ocorre a partir da reforma de hidrocarbonetos. O metanol também possui adversidades, como, por exemplo, sua alta toxicidade e sua elevada miscibilidade com a água,<sup>(6)</sup> sendo, inclusive, prejudicial ao meio ambiente. Já o etanol é uma fonte renovável de energia, cuja combustão gera baixos níveis de dióxido de carbono.<sup>(7,8)</sup> Além disso, pode ser produzido no Brasil a partir da cana-de-açúcar<sup>(9)</sup> a preços baixos e ser utilizado diretamente como combustível, o que torna sua aplicação atraente em células a combustível.

Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs) operam em baixas temperaturas, tornando lenta a cinética das reações de oxidação e redução. A utilização de eletrocatalisadores é necessária para acelerar as reações. Esses eletrocatalisadores são constituídos, basicamente, de ligas de platina suportadas em carbono (negro fumo); porém, a platina sozinha não é eficiente em eletro-oxidar a maioria das moléculas orgânicas oxigenadas, como é o caso do etanol.<sup>(10)</sup> A platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies provenientes da adsorção dissociativa do etanol, tornando-se necessária a utilização de co-catalisadores, como é o caso do Níquel.<sup>(11)</sup> Catalisadores de PtNi suportados em carbono tem sido reportados na literatura como potentes catalisadores, capazes de quebrar a ligação carbono-carbono da molécula de etanol, assim como oxidá-la totalmente a CO<sub>2</sub>, entretanto seu mecanismo ainda não é muito bem entendido.

A catálise é um fenômeno de superfície, e, portanto, o catalisador precisa ter a maior área superficial possível. Logo, a fase ativa é dispersa em um suporte condutor como carbono. O 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.<sup>(12)</sup> 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 diminuiu o que sugere que os sítios básicos sejam predominantemente do tipo de Lewis.<sup>(13,14)</sup>

O presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito dos tratamentos químicos superficiais do carbono Vulcan na obtenção de ligas de PtNi suportadas em carbono Vulcan sem tratamento e com diferentes tratamentos químicos. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (XRD) e Voltametria Cíclica (VC). Os resultados obtidos até o momento mostraram que o tratamento químico dado carbono pode influenciar na formação de ligas de PtNi.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Suporte de Carbono

Carbono Vulcan XC72R, com quatro formas distintas de tratamento, foi utilizado como suporte para os catalisadores de Pt e PtNi conforme está apresentado no Quadro 1: Sem tratamento, funcionalizado com ácido nítrico, funcionalizado com peróxido de hidrogênio e lavado com ácido clorídrico.

**Quadro 1.** Tipos de tratamento dado ao Carbono Vulcan XC72R para utilização como suporte de catalisadores

Tratamento	Procedimento
Sem Tratamento (C-Vulcan)	Carbono Vulcan XC72R foi utilizado como recebido.
Funcionalização com Ácido Nítrico (C-HNO <sub>3</sub> )	Carbono Vulcan XC72R foi funcionalizado com ácido nítrico, dispersando-se aproximadamente 1 g de carbono em 100 mL de solução HNO <sub>3</sub> 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.
Funcionalização com Peróxido de Hidrogênio (C-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Carbono Vulcan XC72R foi funcionalizado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , dispersando-se aproximadamente 1 g de carbono em 100 mL de solução H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3,0 M em banho ultrassônico por 5 min. Após, a mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. 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.
Lavagem com Ácido Clorídrico (C-HCl)	Carbono Vulcan XC72R foi lavado com HCl, dispersando-se aproximadamente 1 g de carbono em 100 mL de solução HCl 10% em banho ultrassônico por 5 min. Após, a mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. Então, o carbono foi lavado com água e separado por centrifugação, até que a água de lavagem atingisse pH neutro. O carbono lavado foi seco em estufa por 12h.

### 2.2 Síntese dos Catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores de Pt e PtNi suportados em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução,<sup>(15)</sup> e etilenoglicol foi utilizado como agente redutor e carbono Vulcan como suporte.

Inicialmente, preparou-se uma solução com os sais H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O e NiCl<sub>2</sub> (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 composição nominal dos catalisadores sintetizados foi de Pt:Ni 67:33 % atômico. O mesmo procedimento foi empregado para a obtenção do catalisador de Pt, nesse caso somente o sal  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi utilizado como precursor para a obtenção das nanopartículas de catalisador.

## 2.3 Caracterização

### 2.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

As análises de XRD foram realizadas em um equipamento Philips, X'Pert MPD, operando com radiação Cu-K $\alpha$  gerada a 40kV e 40mA.

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

As análises de RBS foram feitas usando um feixe de He<sup>+</sup> 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.

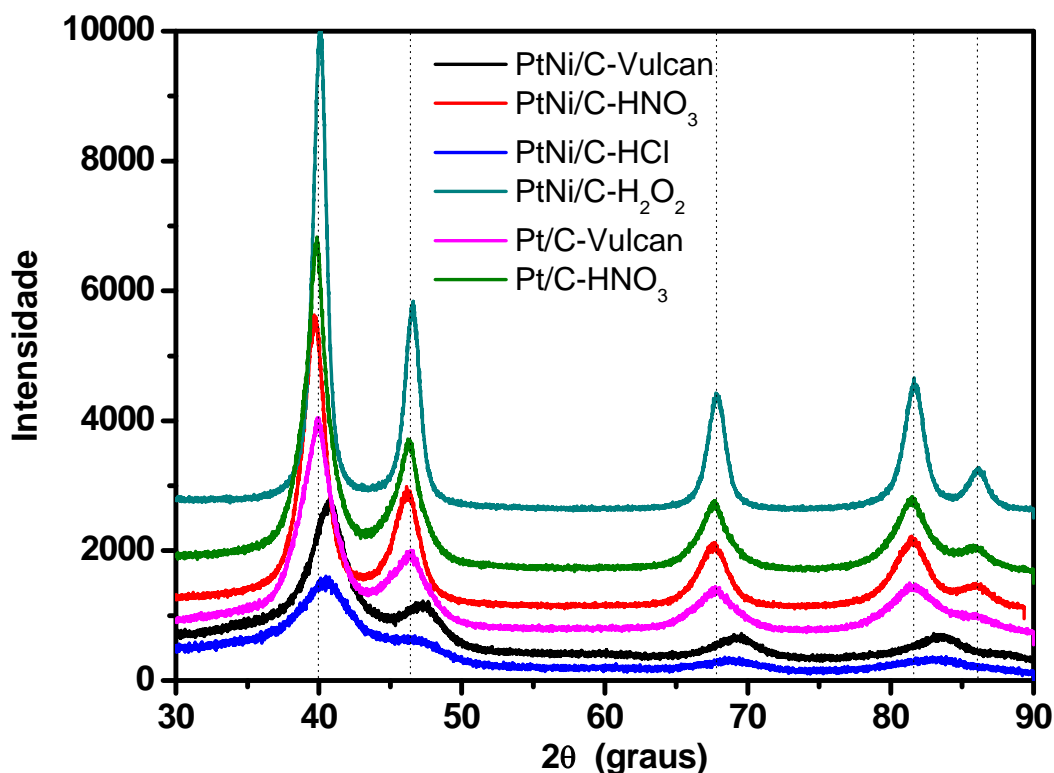
### 2.3.3 Voltametria Cíclica (VC)

Os eletrocatalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, com o intuito de determinar atividade catalítica frente à eletro-oxidação de etanol em solução de etanol 1,0 M e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. 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<sub>2</sub> presente no meio. Primeiramente, foram conduzidas as medidas de voltametria cíclica, fazendo-se 10 ciclos sobre o material. As medidas foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato Omnimetra PG39A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,<sup>(16)</sup> na faixa de potencial de -0,04 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 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).

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 1 apresenta os difratogramas de Raios-X dos eletrocatalisadores sintetizados.



**Figura 1.** Difratogramas dos eletrocatalisadores de Pt e PtNi suportados em diferentes superfícies de carbono.

Na Tabela 1 estão os dados de parâmetro de rede “a” e tamanho de cristalito, obtidos a partir dos difratogramas (Figura 1).

**Tabela 1.** Parâmetro de rede e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas obtidos por difração de raios-X

Amostra	Parâmetro de Rede a (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
Pt/C-Vulcan	3,914	3,55
Pt/C-HNO <sub>3</sub>	3,920	4,69
PtNi/C-Vulcan	3,838	3,21
PtNi/C-HNO <sub>3</sub>	3,924	4,25
PtNi/C-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,901	6,81
PtNi/C-HCl	3,860	2,60

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

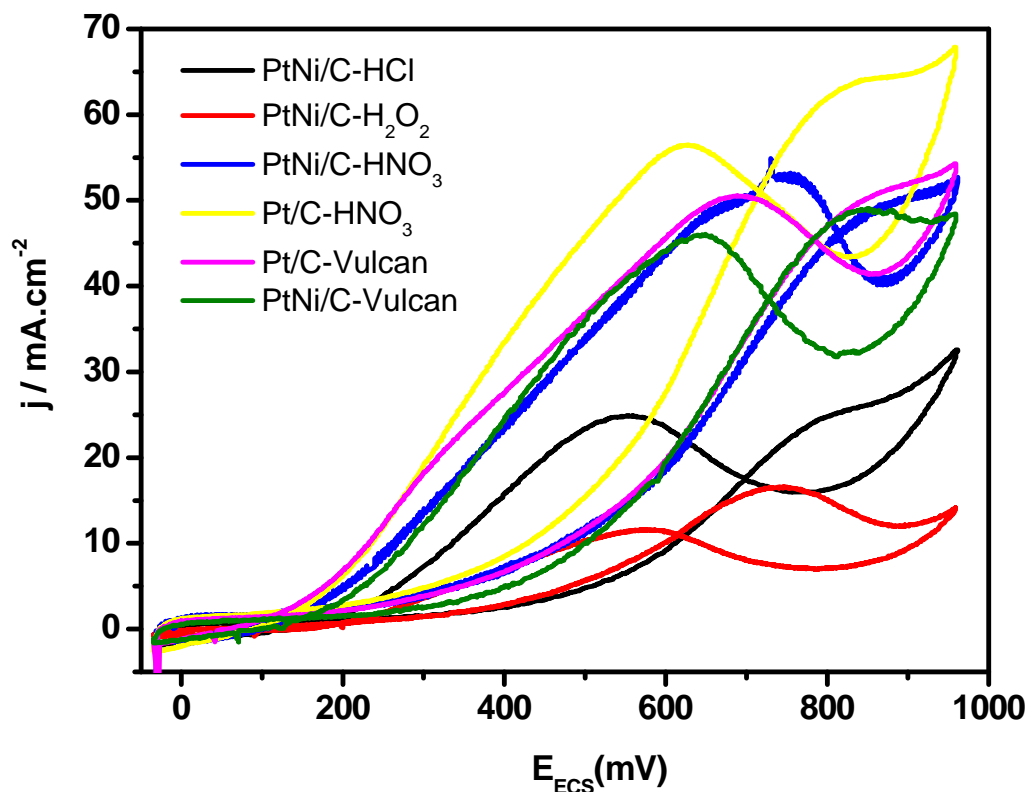
As amostras PtNi/C-Vulcan e PtNi/C-HNO<sub>3</sub> foram analisadas pela técnica de RBS e estão mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição experimental das amostras PtNi suportadas em carbono Vulcan e carbono funcionalizado com ácido nítrico, obtidas por RBS

Amostra	Composição Nominal (%)	Composição Experimental (%)
PtNi/C-Vulcan	Pt:Ni 67:33	Pt:Ni 74:26
PtNi/C-HNO <sub>3</sub>	Pt:Ni 67:33	Pt:Ni 100:0

### 3.3 Voltametria Cíclica (VC)

Os eletrocatalisadores sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica em meio ácido, para avaliação da atividade catalítica com relação à oxidação de etanol, conforme mostra a Figura 2.



**Figura 2.** Voltamogramas dos eletrocatalisadores de Pt e PtNi suportados em diferentes superfícies de carbono obtidos em solução de 1,0 M etanol e 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 1 apresenta picos característicos da Pt cúbica de face centrada (CFC) em  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 80^\circ$  atribuídos aos planos (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1)<sup>(17)</sup> da platina CFC.

Dois parâmetros (tamanho de cristalito e parâmetro de rede  $a$ ) foram estimados a partir dos difratogramas e com auxílio das Equações 1 a 3. O tamanho de cristalito,  $\tau$ , foi estimado pela largura a meia altura do pico de difração referente ao plano (2 2 0), usando a equação de Scherrer:<sup>(2)</sup>

$$\tau = \frac{(k\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\tau$  é o tamanho de cristalito (em nanômetros),  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nanômetros),  $\beta$  é a largura a meia altura (em radianos),  $k$  é uma constante (0.94 para cristalitos esféricos) e  $\theta$  é o ângulo de difração. Os valores calculados

para tamanho de cristalito para os eletrocatalisadores obtidos estão indicados na Tabela 3.

Catalisadores binários como PtNi suportados em carbono, apresentam picos de difração que podem ser deslocados para diferentes valores de  $2\theta$  devido a distorção do cristal de Pt, pela introdução de átomos de Ni. A equação abaixo, baseada na lei de Bragg é válida para o sistema de simetria cúbica e pode ser usada para estimar o parâmetro de rede “a”.<sup>(18,19)</sup>

$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde n representa a ordem de reflexão (foi considerado n=1 – primeira ordem de reflexão),  $\lambda$  é o comprimento de onda (1.5418 nm para radiação Cu-K $\alpha$ ),  $\theta$  é a metade de  $2\theta$  para cada um dos quatro plano h, k, l de índices de Miller (1 1 1) (2 0 0) (2 2 0) e (3 1 1). Para cada plano, foi determinado um valor de parâmetro de rede e uma média está apresentada ao Quadro 1.

De acordo com o Quadro 1, verifica-se que a adição de Ni à Pt, suportada em carbono Vulcan, modifica o seu parâmetro de rede (a Pt/C-Vulcan = 3,914 Å e a PtNi/C-Vulcan = 3,838 Å). Este fenômeno já foi observado anteriormente<sup>(17,20)</sup> e está associado com a incorporação de átomos de Ni no retículo da Pt, provocando uma contração do mesmo. Entretanto, a adição de Ni praticamente não altera o tamanho de cristalito, tanto em carbono Vulcan como em carbono funcionalizado com HNO<sub>3</sub> ( $\tau$  Pt/C-Vulcan = 3,55 nm e  $\tau$  PtNi/C-Vulcan = 3,21 nm e  $\tau$  Pt/C-HNO<sub>3</sub> = 4,69 e  $\tau$  PtNi/C-HNO<sub>3</sub> = 4,25).

Comparando os sistemas Pt/C-Vulcan, Pt/C-HNO<sub>3</sub>, PtNi/C-HNO<sub>3</sub>, PtNi/C-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observa-se que os valores de parâmetro de rede são muito semelhantes (3,914; 3,920; 3,924; 3,901 Å, respectivamente). Este resultado parece indicar que o processo de funcionalização não permite obter ligas de PtNi. Entretanto, o tamanho de cristalito destes sistemas (3,55; 4,69; 4,25; 6,81 nm, respectivamente) sugere que a funcionalização provoca aumento dos cristalitos de Pt.

Levando em conta os sistemas Pt/C-Vulcan e PtNi/C-HCl, pode-se ver que a introdução de Ni à Pt foi possível, devido à contração do retículo cristalino desta (3,914 e 3,860, respectivamente). Também se observa que a lavagem com HCl favorece a diminuição do tamanho de cristais ( $\tau$  Pt/C-Vulcan = 3,55 nm e  $\tau$  PtNi/C-HCl 2,60).

Os catalisadores de Pt pura e PtNi suportados em carbono funcionalizado com ácido nítrico não apresentaram diferenças significativas de parâmetro de rede (a Pt = 3.920 Å e a PtNi = 3.924 Å), o que indica que não ocorreu formação de liga entre Pt e Ni. Além disso, nenhum pico de níquel puro ou óxido de níquel foram identificados pela difração de raios-X. Assim, foi feita uma análise de RBS a fim de determinar a composição da amostra PtNi/C-HNO<sub>3</sub>.

## 4.2 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Como pode ser constatado pela Tabela 1, a amostra PtNi/C-HNO<sub>3</sub> realmente não apresentou Ni na sua composição. Este resultado mostra que, quando a superfície é funcionalizada com ácido nítrico, o níquel não consegue ser reduzido na superfície do carbono e nem precipitado na forma de óxido.

### 4.3 Voltametria Cíclica (VC)

As curvas voltamétricas dos catalisadores sintetizados (Figura 2) apresentam um perfil característico da oxidação de etanol em catalisadores de Pt, com dois picos de oxidação, associados à oxidação de etanol e de seus produtos intermediários. Este mesmo perfil tem sido reportado no literatura por demais autores.<sup>(16,17,21,22)</sup> Verifica-se que até o potencial de 200 mV (versus ECS), as curvas apresentam densidades de corrente muito baixas e semelhantes. As diferenças mais significativas ocorrem nos potenciais máximos de oxidação. Os catalisadores de Pt pura, Pt/C-Vulcan, Pt/C-HNO<sub>3</sub> e PtNi/C-HNO<sub>3</sub> (o qual só apresentou Pt na sua composição) apresentaram os maiores valores de densidade de corrente, sendo que a amostra Pt/C-HNO<sub>3</sub> apresentou a maior atividade catalítica com relação a oxidação de etanol. Entretanto, os catalisadores PtNi/C-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e PtNi/C-HCl apresentaram a menor atividade catalítica para a oxidação de etanol. Levando em consideração o tamanho de cristalito dos catalisadores, apresentados no Quadro 1, verifica-se que PtNi/C-HCl apresentou cristalitos muito pequenos, enquanto PtNi/C-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou cristalitos muito grandes. Pode-se concluir, a partir deste resultado, que o tamanho de cristalito exerce influência sobre a atividade catalítica com relação a oxidação de etanol. Além disso, o tamanho ideal seria em torno de 3 a 4 nm. Considerando a amostra PtNi/C-Vulcan, verifica-se que sua atividade catalítica é semelhante a da Pt pura. Isso mostra que a substituição de uma parte de Pt por Ni é favorável na oxidação do etanol, desde que a superfície de carbono não seja funcionalizada com agentes oxidantes tais como HNO<sub>3</sub>, pois esse processo impede a formação de ligas. O tratamento do carbono com ácidos não oxidantes, como HCl, reduz o tamanho de cristalito, o que compromete a catálise de oxidação de etanol. Sabe-se que uma diminuição do tamanho de partícula de catalisadores de platina na eletro-oxidação de metanol pode aumentar o caráter oxofílico destas partículas, devido a uma maior adsorção de espécies OH, as quais atuam promovendo a oxidação de espécies intermediárias adsorvidas na Pt,<sup>(23)</sup> o que poderia aumentar a atividade específica para etanol. Entretanto, o aumento da oxofilicidade, ou seja, a cobertura da superfície com espécies oxigenadas, no caso de partículas muito pequenas, leva a uma diminuição da atividade específica, pois os grupos OH nestas partículas podem bloquear efetivamente os sítios ativos requeridos para a adsorção de etanol. Assim, a máxima atividade específica poderia ser esperada para um tamanho de partícula onde a Pt se liga não tão forte e nem tão fracamente às espécies OH.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho consistiu na síntese de catalisadores de Pt e PtNi (67:33 % at.) suportados em carbono com diferentes tratamentos superficiais.

Verificou-se que a substituição de parte da Pt por Ni em carbono Vulcan promove resultados semelhantes aqueles observados para a Pt pura com relação a oxidação de etanol, evidenciando o efeito positivo da adição de Ni.

A funcionalização do carbono com ácido nítrico melhora o comportamento da Pt pura com relação a oxidação de etanol, elevando as densidades de corrente em torno dos potenciais máximos de oxidação nas voltametrias. Entretanto, a funcionalização com HNO<sub>3</sub> impede a formação de ligas de Pt-Ni, não sendo possível verificar o efeito benéfico do Ni neste caso.



Os resultados de difração de raios-X indicam que a funcionalização com peróxido também impede a formação de ligas, porém um estudo mais detalhado de composição por RBS deve ser feito para comprovar este fenômeno. Além disso, a funcionalização com peróxido aumenta o tamanho de cristalito da Pt, o que prejudica grandemente a sua atividade catalítica.

A lavagem da superfície de carbono com um ácido não oxidante, HCl, apenas para remover as impurezas, permite a formação de ligas de Pt-Ni, conforme observado pela difração, entretanto, contribui para a obtenção de cristalitos muito pequenos, o quais não favorecem a catálise 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

- COLMATI, F.; ERMETE, A.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.
- 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 of Power Sources**, v. 158, p. 164-168, 2006.
- 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.
- 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.
- 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.
- LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGESIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- 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.
- 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 PtSnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts using electron beam irradiation. **Materials Science and Engineering B**, v. 175, p. 261-265, 2010.
- HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.
- ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- 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, 2005

- 12 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.
- 13 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.
- 14 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, 1995.
- 15 JIUJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application, **Springer**, 2008.
- 16 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.
- 17 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.
- 18 KITTEL C. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.
- 19 CALLISTER, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC; 2002, 37.
- 20 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 145–154, 2005.
- 21 KIM JH, CHOI SM, NAM SH, SEO MH, CHOI SH, KIM WB. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Appl Catal B** 2008;82:89.
- 22 CORREA PS, DA SILVA EL, DA SILVA RF, RADTKE C, MORENO B, CHINARRO E, MALFATTI CF. Effect of decreasing platinum amount in PtSnNi alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **Int J Hydrogen energy** 2012;37:9314.
- 23 PEREZ J, PAGANIN VA, ANTOLINI E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **J Electroanal Chem** 2011; 654:108–115.