



# SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Pt:Sn:Ni/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

Esforços têm sido feitos no sentido de sintetizar diferentes catalisadores para Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCS), focando em máxima eficiência e menores impactos ambientais. Este trabalho consiste em estudar a síntese e caracterização de catalisadores de PtSnNi, suportados em carbono Vulcan XC72R, para aplicação em DEFCS. Para obter esta liga, o método de impregnação redução foi empregado e etileno glicol foi usado como agente redutor. Foi estudada uma variação na razão atômica de Pt e Ni e mantida a razão atômica de Sn. As ligas obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

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

## SYNTHESIS OF Pt:Sn:Ni/C NANOPARTICLES FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION

### Abstract

Efforts have been made in order to synthesize different catalysts to Direct Ethanol Fuel Cells (DEFCS), concerning the maximum efficiency and lower environmental impacts. This work consists in studying the synthesis and characterization of PtSnNi catalysts, supported on carbon Vulcan XC72R, to apply in DEFCS. To obtain such alloys, the impregnation/reduction method was employed and the reducing agent used was the ethylene glycol. It was studied the atomic ratio variation between Pt and Ni and Sn atomic ratio was kept constant. The obtained alloys were characterized by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy Electrochemical (TEM), Cyclic Voltammetry (CV) and Impedance Spectroscopy.

**Key words:** Nanocatalysts; 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

Células a Combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica. Alcoóis e principalmente metanol são amplamente propostos na literatura como combustíveis para células a combustível.<sup>(1,2)</sup> Entretanto, recentes esforços têm sido feitos no sentido de substituir metanol, uma vez que o este é tóxico e causa diversos problemas ambientais, devido a sua alta miscibilidade com a água.<sup>(3)</sup> Dentre os vários sistemas já desenvolvidos, um dos mais promissores são as Células a Combustível de Etanol Direto (DEFCs). O etanol é considerado um combustível verde porque, além de produzir baixos níveis de CO<sub>2</sub><sup>(4)</sup> durante o seu processo de oxidação, ainda reutiliza este no plantio e crescimento da cana-de-açúcar (matéria-prima para a produção de etanol).<sup>(5)</sup>

Uma desvantagem das DEFCs é que operam à baixa temperatura, o que torna as reações de oxidação e redução mais lentas, sendo necessário o uso de eletrocatalisadores, capazes de acelerar estas reações. Estes catalisadores são constituídos basicamente por ligas de platina suportadas em carbono. A platina pura não é eficiente para DEFCs; na realidade, a eletro-oxidação da maior parte das moléculas orgânicas oxigenadas, tais como alcoóis primários, apenas pode ser realizada na presença de eletrocatalisadores multifuncionais. A platina pura é rapidamente envenenada na sua superfície pela forte adsorção de espécies provenientes da adsorção dissociativa do etanol. Para evitar o envenenamento, cocatalisadores, particularmente de estanho e rutênio, têm sido adicionados 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.<sup>(6)</sup> 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>(7)</sup> estudaram a eletro-oxidação de etanol em um eletrocatalisador ternário PtSnNi/C e verificaram que a substituição de pequena quantidade de estanho por Ni aumenta consideravelmente os valores de corrente em relação a um eletrocatalisador de PtSn/C.

A literatura também reporta a importância de estudar as características morfológicas de eletrocatalisadores. Jiang et al.<sup>(8)</sup> sintetizaram catalisadores a base de platina e estanho de forma a produzir Pt e Sn ligados e SnO<sub>2</sub> recoberto com platina e verificaram que estes apresentam comportamentos distintos. Na liga de Pt-Sn ocorre uma dilatação do retículo cristalino, enquanto que no outro catalisador isso não ocorre, indicando que SnO<sub>2</sub> e Pt são realmente duas fases distintas. Catalisadores contendo SnO<sub>2</sub> podem aumentar a atividade catalítica para a reação de oxidação do etanol, pois podem oferecer espécies contendo oxigênio que reagem com intermediários, como o CO, resultantes da oxidação incompleta do etanol. Entretanto, uma dilatação do retículo cristalino da Pt pode ser favorável para a adsorção de etanol, enquanto que uma superdilatação poderia inibir a adsorção e dissociação das moléculas de etanol devido à completa ligação entre Pt e Sn.

O objetivo deste trabalho é estudar a síntese de nanocatalisadores de PtSnNi suportados em Carbono Vulcan XC72R, a partir do método de impregnação/redução utilizando etileno glicol como agente redutor. No presente trabalho, foram sintetizadas as ligas Pt-Sn-Ni 75:15:10 e Pt-Sn-Ni 50:15:25 e caracterizadas através das técnicas de Voltametria Cíclica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Difração de Raios-X, Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese das Ligas

Para a obtenção de ligas de Pt-Sn-Ni suportadas em carbono, utilizou-se o processo de impregnação/redução.<sup>(9)</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 metálica foi 40% em peso) 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 passaram por um processo de centrifugação e secagem em estufa a 80°C por aproximadamente uma semana. A proporção atômica das ligas utilizada nas sínteses está descrita na Tabela 1.

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

Liga	Composição
PtSnNi/C – 4	Pt-Sn-Ni 75:15:10
PtSnNi/C – 5	Pt-Sn-Ni 50:15:25

### 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 difração 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 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Através das imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi possível analisar a morfologia das nanopartículas e determinar o tamanho de suas partículas das mesmas com o auxílio do software Image J.

#### 2.2.4 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. Primeiramente, foram conduzidas as medidas de voltametria cíclica, fazendo-se 10 ciclos sobre o material. Após, foram conduzidas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas, pelo menos em triplicata, em um potenciostato/galvanostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 50 mV/s,<sup>(10)</sup> na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V, 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

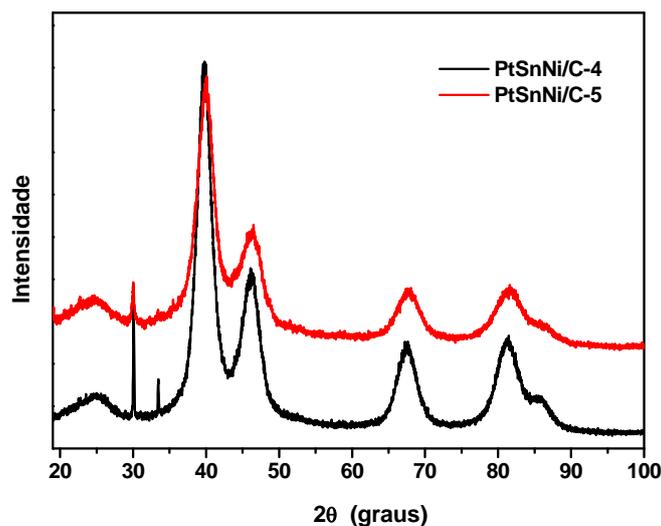
Liga	Composição Nominal	Pt/C	Ni/C	Sn/C	O/C
PtSnNi/C – 4	Pt:Sn:Ni 75:15:10	0.020856	0.0016	0.0052	0.0000
PtSnNi/C – 5	Pt:Sn:Ni 50:15:25	0.019221	0.0071	0.0049	0.0354

**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 – 5	Pt:Sn:Ni 50:15:25	3.9680	2.6931	0.6787

#### 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.

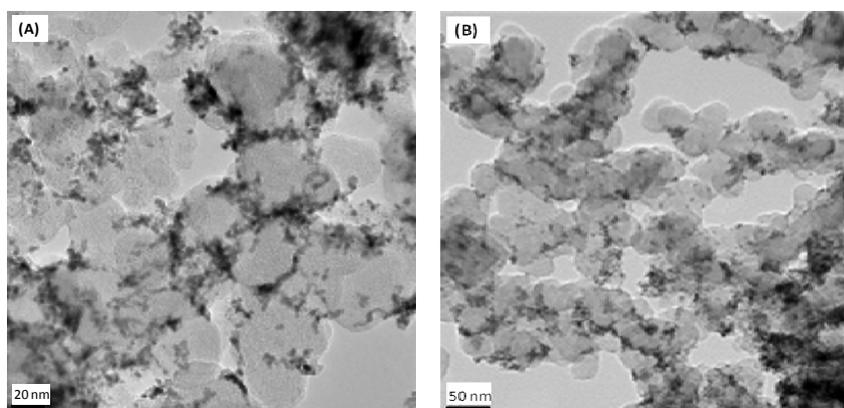
Com as análises de difração de raios-X foi possível determinar o tamanho de partícula dos eletrocatalisadores sintetizados. Para isso, utilizou-se o *software* WinFit 1.0. A função para modelar o perfil dos picos foi uma função split Pearson VII, e o método das variâncias de Toth<sup>(11)</sup> e Arkai e Toth<sup>(12)</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 e MET

Liga	Tamanho de Cristalito DRX (nm)	Tamanho de Partícula MET (nm)
PtSnNi/C – 4	2,9	3,75 ± 0,72
PtSnNi/C – 5	2,4	3,47 ± 0,71

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As ligas sintetizadas neste trabalho foram analisadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de transmissão, e estão mostradas na Figura 2.

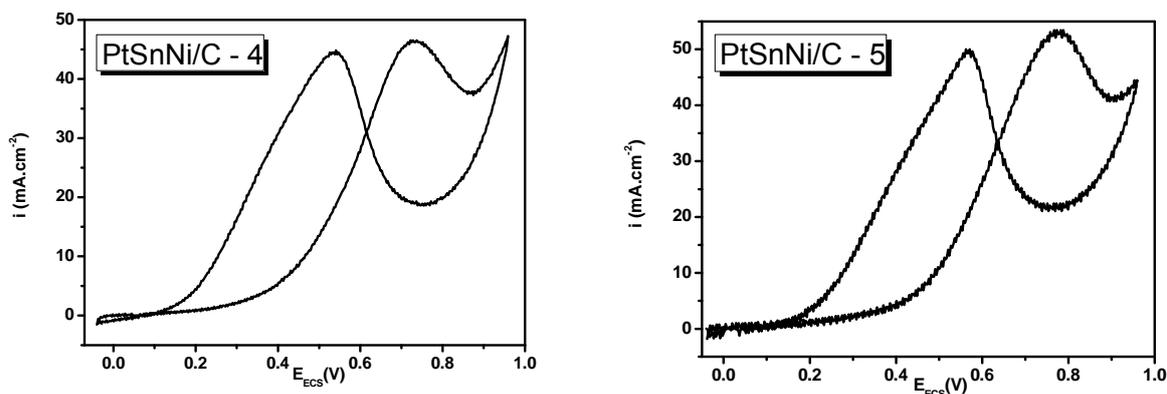


**Figura 2.** Microscopia eletrônica de transmissão: (A) PtSnNi/C - 4 e (B) PtSnNi/C – 5

A partir destas imagens, e com o auxílio do *software* Image J, foi possível determinar o tamanho das partículas e comparar com os resultados obtidos por difração de raios-X (Tabela 4).

### 3.4 Voltametria Cíclica (VC)

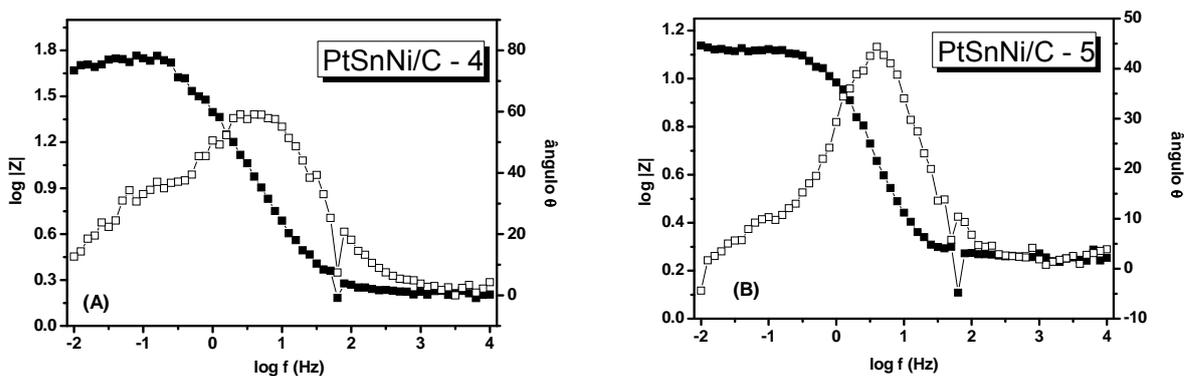
As ligas sintetizadas foram caracterizadas eletroquimicamente por medidas de voltametria cíclica e estão mostradas na Figura 3.



**Figura 3.** 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)

Os eletrocatalisadores também foram caracterizados eletroquimicamente por espectroscopia de impedância eletroquímica, e estão mostrados na Figura 4.



**Figura 4.** Diagramas de Bode dos eletrocatalisadores (A) PtSnNi/C - 4 obtido potencial de 0,75 V *versus* ECS e (B) PtSnNi/C - 5 obtidos no potencial de 0,80 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). Foi verificado que a quantidade de Pt detectada no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 (Pt:Sn:Ni 75:15:10) foi praticamente igual àquela observada para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 (Pt:Sn:Ni 50:15:25), o que mostra que o aumento da quantidade de platina usada na síntese não teve influência no aumento de platina incorporada no material. Também foi observado que quanto maior a quantidade de níquel usada na parte experimental (10 para 25, proporção relativa), maior a quantidade de níquel no eletrocatalisador, determinado por análise de RBS. A quantidade de Sn, que foi a mesma adicionada nos dois eletrocatalisadores, é praticamente a mesma encontrada pelas medidas de RBS. Além disso, uma atenção especial deve ser dada à quantidade de oxigênio detectada. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, não foi detectado oxigênio, enquanto no eletrocatalisador PtSnNi/C – 5, foi possível determinar uma quantidade significativa de oxigênio. A presença de oxigênio poderia indicar a presença de óxidos como, por exemplo, SnO<sub>2</sub>.

As razões atômicas entre os metais são também mostradas na Tabela 3. Como se pode observar, no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 (Pt:Sn:Ni 75:15:10), a razão de Pt:Sn foi praticamente a mesma adicionada na síntese. Ou seja, apesar de nem toda platina ter sido incorporada ao material, a proporção entre platina e estanho foi mantida. Entretanto, as razões Pt:Ni e Sn:Ni no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 são duas vezes maior do que o esperado, de acordo com as composição nominal (utilizada na parte experimental). Isso indica que em torno de 50% da quantidade de níquel não foi incorporada ao material. No eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 (Pt:Sn:Ni 50:25:10), a quantidade de metais usada na síntese é a mesma incorporada no material.

### 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>(13)</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>(14)</sup> Kim et al.<sup>(15)</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, Linard e Oliveira Neto<sup>(7)</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 – 5 estes picos não estão claramente presentes, porém também se observam ombros nestas regiões, o que sugere que a fase cassiterita poderia estar presente. Comparando estes dados

com os de RBS, o oxigênio presente no eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 pode ser devido a presença de SnO<sub>2</sub>. Porém, como no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, o qual apresentou na difração de raios-X um pico característico da fase cassiterita, não se verificou oxigênio, isso poderia indicar que, se SnO<sub>2</sub> está presente, este encontra-se em baixa quantidade, e que o oxigênio detectado por RBS estaria, na realidade, associado a presença de oxigênio adsorvido na superfície do eletrodo.

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Pode-se observar que os nanocatalisadores obtidos apresentam uma boa dispersão sobre o suporte de carbono, porém, é possível observar regiões de aglomeração de partículas.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4, verifica-se que existe uma boa correlação entre os tamanhos de partícula obtidos por MET e tamanho de cristalito obtido por DRX

### 4.4 Voltametria Cíclica

Na Figura 3, dois picos de oxidação são observados, um na varredura anódica e outro na varredura catódica. Jiang et al.<sup>(16)</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>(16)</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>(15)</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>(15)</sup>

De maneira geral, observa-se que com a diminuição da quantidade de platina e aumento da quantidade de níquel, mantendo-se a quantidade de estanho constante, as densidades de corrente tiveram um aumento, porém não muito significativo (a densidade de corrente do pico de oxidação do etanol no eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 foi de 50,7 ± 4,8 mA/cm<sup>2</sup>, enquanto que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5, o mesmo pico de oxidação apresentou densidade de corrente de 66,4 ± 19,1 mA/cm<sup>2</sup>). Este pequeno aumento da densidade de corrente pode ser atribuído ao aumento de níquel na estrutura do eletrocatalisador, bem como a diminuição do tamanho de partícula (e conseqüente aumento da área superficial do eletrocatalisador), observados pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

#### 4.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 4A mostra que os diagramas obtidos a partir das medidas de impedância (realizadas em etanol e  $H_2SO_4$ ) do eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 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  $60^\circ$  (Figura 4A), 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  $40^\circ$ , 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).

O eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 (Figura 4B) mostrou também duas constantes de tempo. A primeira, na região de médias freqüências, apresenta ângulo de fase em torno de  $45^\circ$  (Figura 4B), indicando comportamento difusional. A segunda, na região de baixas freqüências apresenta ângulo de fase em torno de  $10^\circ$ , revelando seu caráter resistivo. Neste caso, acredita-se que no eletrocatalisador PtSnNi/C – 5, as espécies em solução são rapidamente consumidas, o que faz surgir o comportamento difusional já na região de médias freqüências, e está de acordo com o fato de não surgir comportamento capacitivo. Na região de baixas freqüências, tem-se um ângulo de fase em torno de  $10^\circ$ , o que indica que este catalisador atua quase como um resistor ideal, o qual apresenta ângulo de  $0^\circ$ .

No eixo  $\log |Z|$  verifica-se o valor de impedância total do sistema, o qual está relacionado com a resistência à transferência de carga. Verifica-se que a resistência à transferência de carga é maior para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, ou seja, que este apresenta uma maior dificuldade no fluxo de corrente, o que pode ser atribuído a uma piora da atividade catalítica com relação ao eletrocatalisador PtSnNi/C – 5. Estes resultados indicam que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 possui atividade catalítica superior ao eletrocatalisador PtSnNi/C – 4, pois permite maior troca de cargas. Estes resultados são coerentes com os resultados encontrados em voltametria cíclica, os quais mostram maiores densidades de corrente para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5.

#### 5 CONCLUSÃO

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 apresenta um comportamento capacitivo, enquanto que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 apresenta um comportamento resistivo na região de baixas freqüências, o que pode indicar que o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 possui atividade catalítica superior com relação ao eletrocatalisador PtSnNi/C – 4. Estes resultados são coerentes com os resultados de voltametria cíclica que indicaram para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 4 menores valores de densidade de corrente do que para o eletrocatalisador PtSnNi/C – 5. Baseando-se na caracterização morfológica destes eletrocatalisadores, a atividade catalítica superior do eletrocatalisador PtSnNi/C – 5 pode estar associada aos menores tamanhos de partícula obtidos ou ao aumento de níquel na composição dos eletrocatalisadores.



## 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 e ao Institut Carnot CIRIMAT (Toulouse/France) pelas análises de MET.

## REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 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 of Power Sources*, v. 158, p. 164–168, 2006.
- 3 LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, 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, june 2004.
- 4 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. Preparation of PtSnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts using electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering B*, v. 175, p. 261–265, 2010.
- 5 SILVA D. F., GERALDES A. N., OLIVEIRA NETO A., PINO E. S., LINARDI M., SPINACÉ E. V., MACEDO W. A. A., ARDISSON J. D.
- 6 ANTOLINI, E. Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 170, p.1–12, april 2007.
- 7 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.
- 8 JIANG, L., SUN, G., SUN, S., LIU, J., TANG, S., LI, H., ZHOU, B., XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 5384-5389, april 2005.
- 9 JIJJUN, Z. PEM Fuel Cell, Electrocatalysts and Catalyst Layers – Fundamentals and Application, Springer, 2008.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 ARKAI P., TOTH M.N. Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion, *Acta Geol. Hung.*, v. 26, p. 341-358, 1983.
- 13 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.



- 14 Obtido do site <http://rruff.info/chem=Pt/chemistry/asc/display=default/R060750> em 17/01/2011.
- 15 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.
- 16 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