

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“CATALISADORES A BASE DE Pt SUPORTADOS EM MATRIZES
MESOPOROSAS DE CARBONO VISANDO A REAÇÃO DE
ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL”**

RENATO NUNES DE ANDRADE*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA. Área de concentração Físico-Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. ELTON FABIANO SITTA

* BOLSISTA CAPES

São Carlos – SP

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Renato Nunes de Andrade, realizada em 24/08/2018:

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar

Prof. Dr. Paulo Olivi
FFCLRP/USP

“faça um favor a si mesmo, ponha de
lado a lógica e faça o que é certo.”

Spok, ***Star Trek*** de 2009

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão por acreditarem que poderia chegar até aqui, me apoiando e me incentivando a continuar;

Ao meu orientador Prof. Elton Fabiano Sitta pelas discussões sobre a pesquisa e pela colaboração na minha formação;

Aos amigos: Melle, Dyovani, Marcos, Leandro, Tche, Eduardos, Murilo, Mariana e Ciro pelas contribuições intelectuais no período do café e pelo apoio emocional.

Aos membros da banca, que gentilmente aceitaram o convite e dedicaram parte do seu tempo a isso;

Às Secretárias da PPGQ-UFSCAR pela disposição em ajudar nas dúvidas cotidianas;

Aos Técnicos Rori e Sr. Ademir por suas disposições em colaborar com minha pesquisa com medidas de TEM e reparos nas células de vidro;

Ao Dra Patrícia Corradini por ajudar com a aplicação da camada fina nos eletrodos;

Ao Prof. Dr. Jean M. R. Gallo por colaborar na síntese dos materiais mesoporosos;

Ao Mrs Willian e Prof. Dr. Edson R. Leite pelas medidas de SAXS;

À Capes pela bolsa de estudos.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BJH	Modelo matemático proposta por Barret, Joiyner e Halenda
ϕ_{Pt}	Porcentagem de platina no catalisador
V_{dis}	Volume da dispersão ¹
V_{naf}	Volume de Nafion
$V_{\mu pip}$	Volume utilizado na micropipeta
d_{hkl}	Distância interplanar
m_{dis}	Massa do material catalítico
q_H^0	Carga da região de Pt-H na ausência de Sb
q_H^{Sb}	Carga da região de Pt-H na presença de Sb
ρ_{Pt}	Densidade superficial de partículas de platina
ΔG	Variação da Energia Livre de Gibbs
BET	Modelo matemático proposto por Brunauer, Emmet e Teller
CB	<i>Carbon Black</i>
CC	Células a combustível
C_d	Carga da dupla camada.
CE	Contra-eletrodo (<i>Counter electrode</i>)
CFC	Cubico de face centrada
CG	Carbono Vítreo (<i>Glassy Carbon</i>)
D	Diâmetro do eletrodo
DEE	Densidade de estados eletrônicos
DFT	Teoria funcional da densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DLFC	Célula a combustível de líquido direto (<i>Direct liquid fuel cells</i>)
DTG	Diferencial da curva termogravimétrica
E	Potencial
EDG	Eletrodo de difusão de gás
E_f	Potencial final
E_i	Potencial de início
E_{max}	Potencial máximo
ERH	Eletrodo de reversível de hidrogênio.
GDL	Camada difusora de gás (Gas Diffusion Layer)
HRTEM	Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (<i>High Resolution Transmission Electron Microscope</i>)

¹ Não considera o volume de Nafion

I	Corrente líquida
I_c	Contribuição da corrente capacitiva
I_f	Contribuição da corrente faradáica
IQSC	Instituto de Química São Carlos
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
j	Densidade de corrente
MAF	Método de redução por ácido fórmico.
NAFION®	[difluoro[(trifluoroetenil)oxi]metil]-1,2,2,2-tetrafluoroetoxi]-1,1,2,2-tetrafluoroetanossulfônico
NLDFT	Teoria funcional da densidade não local (<i>Non-local Density Functional Theory</i>)
OMC	Carbonos mesoporosos ordenados (<i>Ordered Mesoporous Carbon</i>)
P-123	Copolímero Pluronic 123
PEM	Membrana de troca de prótons (<i>Proton-exchange membrane</i>)
PEMFC	Células a combustível com membrana trocadora de prótons (<i>Proton-exchange membrane fuel cells</i>).
Pt/C	Partículas de platina ancoradas (suportadas) em carbono
Pt/CMK-3	Platina ancorada sobre carbono mesoporoso tipo CMK-3
Pt/CMK-5	Platina ancorada sobre carbono mesoporoso tipo CMK-5
Pt/Vulcan	Platina ancorada sobre carbono mesoporoso tipo Vulcan
RE	Eletrodo de referência (<i>Reference Electrode</i>)
SAX	Difração de raios-X em baixo ângulo (<i>Small angle X-ray</i>)
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (<i>Small-angle X-ray scattering</i>)
Sb-Pt/CMK-3	Aglomerado de partículas de Platina e Antimônio ancorados sobre carbono mesoporoso tipo CMK-3
Sb-Pt/CMK-5	Aglomerado de partículas de Platina e Antimônio ancorados sobre carbono mesoporoso tipo CMK-5
Sb-Pt/Vulcan	Aglomerado de partículas de Platina e Antimônio ancorados sobre carbono mesoporoso tipo Vulcan
t	Tempo
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TEOS	Tetraetilortossiliacato
TGA	Análise Termogravimétrica
VC	Voltametria cíclica
WE	Eletrodo de trabalho (<i>Working Electrode</i>).
WMC	mesoporosos com forma de “verme” (<i>Wormholelike Mesoporous Carbons</i>)
θ_H	recobrimento por H após a adsorção de Sb
θ_{Sb}	Grau de recobrimento por Sb
a	constante de latência
v	Velocidade de varredura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula à combustível hidrogênio/oxigênio. ²	3
Figura 2 – Diagrama dos componentes de uma célula à combustível com membrana trocadora de prótons. ⁴	4
Figura 3 - Unidade molecular da estrutura do eletrólito de Nafion®. ⁵	4
Figura 4 – Transporte de gases, de prótons e de elétrons num eletrodo de difusão de gás numa célula a combustível do tipo PEM. ⁴	5
Figura 5 – Métodos de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel e glicerina. ¹²	8
Figura 6 – Roteiro de conversão do glicerol em diferentes tipos de catalisadores representados por cores diferentes (metal ou ligas, ácido, materiais catalíticos bifuncionais ou metal-ácido). Átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio foram representados por preto, vermelho e branco respectivamente. ¹⁶	9
Figura 7 – Mecanismo de oxidação do glicerol sobre a superfície de platina em meio ácido. ¹⁸	10
Figura 8 – Via de oxidação do glicerol em meio ácido sobre Pt(111) e Pt(100). ¹⁶	11
Figura 9 – Estrutura mesoporosas ordenada (Tipo CMK-3) e desordenada (WMC). As esferas em amarelo representam as partículas catalíticas. ²²	14
Figura 10 – Tipos de silanóis encontrados na superfície da sílica. Adaptado. ²⁸	16
Figura 11 – Estruturas mesoporos da família M41s: a) MCM-41 (hexagonal, grupo estrutural p6mm), b) MCM-48 (cúbica, grupo estrutural Ia3d) e c) MCM-50 (Lamelar, grupo estrutural p2). ³⁰	17
Figura 12 – Rota de síntese das sílicas mesoporosas por agentes direcionadores: a) Mecanismo principal e b) mecanismo cooperativo. Adaptado. ³⁰	18
Figura 13 - Rotas de síntese da Estrutura CMK-3 e CMK-5 partindo da estrutura SBA-15. ⁴³	20
Figura 14 – Possibilidades de grupos funcionais que contém oxigênio sobre a superfície de carbono. ⁵⁹	22
Figura 15 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio à 77 K (196,15 °C) ...	30

Figura 16 – Tipos de histereses encontrados em isotermas de adsorção.	32
Figura 17 – Diagrama de uma célula de vidro genérica de três eletrodos.	35
Figura 18 – Potencial aplicado em função do tempo (t). E_i : potencial inicial, E_f : potencial final, E_{max} : potencial máximo e E_{min} : potencial mínimo. Velocidade de varredura $v = dE/dt$. ⁸⁶	37
Figura 19 – Exemplo de voltamograma de corrente versus potencial para sistema reversível. ⁸⁶	37
Figura 20 – a) Difratogramas de raios-X com intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q). b) Aproximação para evidenciar os picos (110) e (200). Amostras: I) SBA-15, II) [Al]-SBA-15, III) CMK-3 e IV) CMK-5	41
Figura 21 – Análise Térmica da a) CMK-3 e b) CMK-5. Curva TGA e no inserte curva DTG.	43
Figura 22 – a) Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K e b) Distribuição do tamanho de poros. I) CMK-3 e II) CMK-5.	44
Figura 23 - Micrografias por TEM dos compósitos de Pt/C: A) Pt/CMK-3, B) Pt/CMK-5 e C) Pt/Vulcan. Escala referência: 50 nm.	46
Figura 24 - Micrografias por TEM do compósito de Pt/CMK-3. Escala 100 nm.	47
Figura 25 – Micrografias por TEM dos compósitos de Pt/C: A1) Pt/CMK-3, B1) Pt/CMK-5 e C1) Pt/Vulcan. Distribuição de tamanho de partículas de platina: A2) Pt/CMK-3, B2) Pt/CMK-5 e C2) Pt/Vulcan. Escala 20 nm. 300 partículas utilizadas.	48
Figura 26 – Micrografias por TEM em alta resolução dos compósitos de A) Pt/CMK-3, B) Pt/CMK-5 e C) Pt/Vulcan. Escala de referência 5 nm. Dimensões da apenas uma micrografia: 12 x 12 nm ² .	49
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos a 0,05 V s ⁻¹ para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d) em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ .	51
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em distintas velocidade de varredura para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d) em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ + 0,01 mol L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ + 0,01 mol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆ .	53
Figura 29 - Diferença entre o potencial de pico de oxidação e do pico de redução das curvas da Figura 28 em função da velocidade de varredura.	55

Figura 30 - Variação da corrente de pico de oxidação e de redução em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d). Os dados foram extraídos das curvas da Figura 28.....	56
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os materiais Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b), Pt/Vulcan (C) e Pt (d).	57
Figura 32 - Varredura linear de subida de potencial retirado de voltamogramas cíclicos a $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os compósitos Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b) e Pt/Vulcan (c) durante a eletrooxidação de uma monocamada de CO (I) e ciclo após retirada do CO (II).	59
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os materiais Pt/Vulcan (a) e Pt (b). As setas indicam sentido da varredura.	60
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os materiais Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b) e Pt/Vulcan (c)....	61
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os materiais Pt-Sb/CMK-3 (a), Pt-Sb/CMK-5 (b) Pt-Sb/Vulcan (c).	62
Figura 36 - Comparação entre as regiões de Pt-H I) na ausência e II) presença de Sb em voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 para nanopartículas de Pt suportadas em CMK-3 a), CMK-5 b) e Vulcan c).	63
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para nanopartículas de Pt-Sb suportadas em carbonos do tipo I) CMK-3, II) CMK-5 e III) Vulcan. As setas indicam o sentido da varrerura.	64
Figura 38 - Cronoamperograma a 500 mV vs ERH em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para nanopartículas de Pt-Sb suportadas em carbonos do tipo I) CMK-3 , II) CMK-5 e III) Vulcan.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Panorama da utilização das células à combustíveis. Temperatura de operação, reações de células, vantagens e desvantagens e modelos de aplicações. ³	2
Tabela 2 – Relação entre o combustível, a reação global, a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG^0) e a variação do potencial padrão de célula (ΔE^0). ^{9,10}	6
Tabela 3 – Relação entre a razão dos vetores de espalhamento q, valores da dedução e valores do cálculo aproximados. ³⁷	18
Tabela 4 – Razões entre as posições dos picos de difração em relação ao primeiro pico (100).	41
Tabela 5 – Propriedades texturais dos materiais calculados a partir das isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio.....	45
Tabela 6 – Relação entre as distâncias interplanares e os planos de Miller para 20 partículas distintas.	50
Tabela 7 - Áreas eletroativas dos materiais Pt/CMK3, Pt/CMK-5 e Pt/Vulcan calculadas por meio da carga de oxidação de Pt-H ou Pt-CO.	59
Tabela 8 - Grau de recobrimentos por Sb nas nanopartículas de Pt suportadas em CMK-3, CMK-5 e Vulcan.....	63

RESUMO

CATALISADORES A BASE DE Pt SUPORTADOS EM MATRIZES MESOPOROSAS DE CARBONO VISANDO A REAÇÃO DE ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL: Esse trabalho teve como objetivos a síntese, caracterização e testes de catalisadores nanoparticulados de Pt e Pt-Sb em distintas matrizes mesoporosas de carbono, visando a catálise da reação de eletrooxidação glicerol. Especificamente, as matrizes de carbono foram sintetizadas em bases de Si com distintas geometrias, gerando estruturas 3D de carbono do tipo CMK-3 e CMK-5, que foram tratadas a 1173 K por 5 h em atmosfera isenta de oxigênio. Após a remoção do Si com solução de HF, confirmado por análises termogravimétricas, as estruturas mesoporosas foram atestadas por difração de raios-X a baixo ângulo e o tamanho dos poros (4,9 e 5,3 nm para CMK-3 e CMK-5, respectivamente) estimados por isotermas de fisissorção de nitrogênio. A formação das nanopartículas de Pt nas estruturas de carbono (Pt/C) foi realizada por redução direta de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) com ácido fórmico. Análises de microscopia de transmissão eletrônica revelaram partículas com tamanho médio de 4,5 nm e com boa dispersão sobre os suportes. A formação de Pt-Sb/C foi realizada por adsorção irreversível de Sb_2O_3 aos catalisadores de Pt. Os catalisadores Pt/C mostraram perfis voltamétricos condizentes à Pt metálica em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} atestando que a síntese foi bem-sucedida. Na presença de glicerol, observou-se que, independentemente do tipo de suporte, a eletrooxidação de glicerol ocorre em potenciais superiores a 0,8 V vs. ERH, porém os catalisadores de Pt-Sb/C deslocaram o início da reação em ca – 0,3 V vs. ERH e mantiveram a taxa de reação em potencial fixo (0,5 V vs. ERH). A Pt-Sb/CMK-3 mostrou o melhor desempenho para a eletrooxidação de glicerol, apresentando valores de corrente de 1,6 e 2,0 vezes maiores que os obtidos com Pt-Sb/CMK-5 e Pt-Sb/Vulcan, respectivamente.

Palavras-Chave: células a combustíveis, eletrocatalise; glicerol; CMK3; CMK5.

ABSTRACT

Pt-BASED CATALYSTS SUPPORTED IN MESOPOROUS CARBON MATRIX FOR GLYCEROL ELECTRO-OXIDATION REACTION: This work aimed the synthesis, characterization and electrochemical tests of Pt and Pt-Sb nanoparticle catalysts onto mesoporous carbon applied to glycerol electrooxidation reaction. Specifically, the carbon matrixes were synthesized from Si templates with distinct geometries, giving CMK-3 and CMK-5 3D structures. These structures were treated in O₂-free atmospheres at 1173 K for 5 h and after the removal of Si with HF solution (as confirmed by thermogravimetric analysis), the mesoporous structures were attested by Small Angle X-Ray diffraction and a 4.8 and 5.3 nm porous diameters were estimated by nitrogen adsorption isotherms to the CMK-3 and CMK-5 structures, respectively. Pt nanoparticles synthesis onto carbon structures (Pt/C) were performed by direct reduction of chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) with formic acid giving particles with 4.5 nm mean diameters as revealed by transmission electron microscopy. Finally, Pt-Sb/C catalysts were produced by irreversible Sb₂O₃ adsorption. Pt/C catalysts showed voltammetric profiles consistent with metallic Pt in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions, certifying the synthesis success. In the presence of glycerol, it was observed that the activity to the oxidation happens at potential higher than 0.8 V regardless the carbon support; on the other hand, Pt-Sb/C shifted the reaction onset in ca -0.3 V and maintained this activity under fixed potential (0.5 V). Pt-Sb/CMK-3 depicted the best activity among the synthesized catalysts, providing currents 1.6 and 2.0 times bigger than those in Pt-Sb/CMK-5 and Pt-Sb/Vulcan, respectively.

keywords: fuel cells; electrocatalysis; glycerol; CMK-3; CMK-5.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Células a combustível.....	1
1.2	Eletrooxidação de álcoois.....	5
1.2.1	Eletrooxidação do glicerol.....	7
1.3	Suporte.....	12
1.4	Estruturas Mesoporosas.....	14
1.4.1	Fabricação de carbonos mesoporosos do tipo CMK-3 e CMK-5.....	19
1.5	A Eletroquímica do Carbono.....	21
2	Objetivos.....	24
3	Materiais e métodos.....	25
3.1	Síntese dos materiais Mesoporosos e dos catalisadores.....	25
3.1.1	SBA-15.....	25
3.1.2	CMK-3.....	26
3.1.3	[Al]-SBA-15.....	27
3.1.4	CMK-5.....	27
3.1.5	Ancoragem de platina nos suportes de carbono.....	27
3.1.6	Preparo do Eletrodo de Trabalho.....	28
3.2	Caracterização física dos materiais.....	29
3.2.1	Difração de Raios-X A Baixo Ângulo.....	29
3.2.2	Termogravimetria.....	29
3.2.3	Fisissorção de nitrogênio a 77 K (-196,15 °C).....	30
3.2.4	Microscopia de Transmissão de Elétrons.....	33
3.3	Caracterização eletroquímica dos Materiais.....	34
3.3.1	Voltametria cíclica.....	36
4	Resultados e discussão.....	40
4.1	Caracterização física dos materiais.....	40
4.1.1	Difração de Raios-X a Baixo ângulo.....	40
4.1.2	Análise Termogravimétrica em atmosfera oxidativa.....	42
4.1.3	Fisissorção de N ₂ a 77 K (-196,15 °C).....	43
4.1.4	Microscopia eletrônica de Transmissão.....	45

4.2	Caracterização eletroquímica dos Materiais	50
4.2.1	Voltamogramas cíclicos dos suportes de carbono	51
4.2.2	Eletrooxidação de glicerol em catalisadores de Pt/C.....	60
4.2.3	Eletrooxidação de glicerol em catalisadores de Sb-Pt/C	61
5	Conclusão	68

1 INTRODUÇÃO.

Estimativas apontam que para atender a demanda de energia prevista para 2050 os meios de geração energética terão que dobrar a produção de 2010.¹ Devido a essa demanda, uma tecnologia promissora para obtenção de energia tem sido as células a combustíveis, pois elas não dependem de condições climáticas, possuem maior eficiência teórica em relação as usinas termoelétricas, têm como produtos das reações substâncias menos impactantes ao meio ambiente (água e gás carbônico em geral) e podem utilizar combustíveis renováveis derivados da biomassa. Entretanto, ainda existem alguns empecilhos para a utilização dessa tecnologia em larga escala, principalmente os voltados a baixa velocidade de conversão dos reagentes em produtos em sistemas que não operam em altas temperaturas.

Nos capítulos seguintes um detalhamento dos componentes de uma célula a combustível é apresentado, dando enfoque no que motivou a escolha do combustível utilizado e, principalmente, no efeito esperado quando se utiliza diferentes suportes para catalisadores. Esse será o objeto de estudo desse trabalho.

1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (CC) são dispositivos que convertem a energia das ligações químicas em energia elétrica e, portanto, diferentemente de outras fontes energéticas, seu funcionamento não depende de condições climáticas. As CC podem alcançar eficiências superiores a 80 %, pois seu desempenho não está associado ao ciclo de Carnot e dependendo do tipo de combustível utilizado, podem operar de modo muito mais limpo por gerar resíduos como a água, por exemplo.²

Como qualquer sistema eletroquímico, as CC possuem pelo menos dois condutores eletrônicos e um iônico característicos de uma célula unitária. Em geral, as partes eletrônicas são constituídas de metais, de semicondutores, de óxidos, de polímeros, de compósitos entre outros. Por outro lado, o condutor iônico pode ser feito de soluções eletrolíticas, de óxidos, de membranas poliméricas etc. O tipo de eletrólito dita a temperatura de operação da célula e, usualmente, esses dois parâmetros são

utilizados para classificar o tipo de CC. Uma visão geral das CC é mostrada na Tabela 1 onde é descrito o tipo de combustível, a temperatura de operação, e as vantagens e desvantagens de cada sistema.

Tabela 1 - Panorama da utilização das células à combustíveis. Temperatura de operação, reações de células, vantagens e desvantagens e modelos de aplicações. ³

	AFC Alcalina	PEMFC membrana eletrolítica polimérica	DMFC Injeção direta de metanol	PAFC ácido fosfórico	MCFC Carbonato líquido	SOFC Óxido sólido
Temperatura (°C)	60-90	80-110	80-110	160-200	600-800	800-1000; 500-600
Reação Anódica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reação Catódica	$1/2 O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Vantagens	Diagrama de sistema simples	Inicialização rápida, sem vazamento de eletrólito	Facilidade de estocagem do metanol	Temperaturas altas reduzem intolerância a CO	Possibilidade de alta eficiência, especialmente acoplado a uma turbina de gás, possibilidade de reforma interna, tolerância a CO e CO ₂	Sem vazamento de eletrólito, alta eficiência (co-geração), possibilidade de reforma interna, tolerância a CO e CO ₂
Desvantagens	Intolerância à CO ₂	Intolerância à CO, problemas de gestão de água na membrana	Intolerância à CO, problemas de gestão de água, permeabilidade do metanol	Vazamento do eletrólito, pouca condutividade do ácido fosfórico	Inicialização lenta, vazamento de eletrólito, Catodo de NiO pode romper e causa corte no circuito.	Inicialização lenta, para altas temperaturas é necessário materiais adequados
Modelos de Aplicações	Taxi de Londres (Zevco), Plantas residenciais, Astris	Series NECAR, Ford P2000, Toyota, Plug Power	Utilização em veículos,	Carros híbridos de golf, ONSI PC 25 (UTX)	ERC (Santa Clara), M-C Power Corp. (Miramar)	Siemens – Westinghouse (Westervoort) + projetos com Norske Shell, SCE,... Termoeleétrica global, Unidade residencial

As CC transformam a energia da ligação química em energia elétrica por meio de duas semi-reações, sendo que a oxidação do combustível ocorre no eletrodo conhecido como anodo, enquanto a redução do agente oxidante em outro chamado de catodo, os quais estão separados por um eletrólito. Para manter a neutralidade do sistema, os íons se difundem por meio do eletrólito, enquanto os elétrons se locomovem do ânodo para o cátodo por um sistema elétrico externo conectando os dois eletrodos. Um diagrama de uma CC tipo PEMFC alimentada com os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) do está disposto na Figura 1.

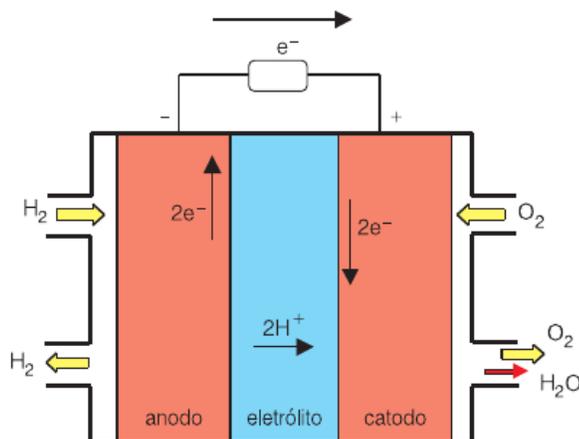


Figura 1 - Esquema de uma célula à combustível hidrogênio/oxigênio.²

Um sistema eletroquímico capaz de gerar energia precisa ser espontâneo, isto é, ao final de todas etapas do mecanismo, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), o qual está associado a variação do potencial do sistema ($\Delta G = -nF\Delta E$), deve ser negativa. Considerando o exemplo acima, tem-se as seguintes semi-reações:



Para a reação global $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, temos $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$, logo $\Delta G^0 = -237,35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Como a variação da energia de Gibbs é negativa, este sistema é espontâneo.

A observação da espontaneidade é condição necessária, porém não única para o bom funcionamento de um sistema real. Muitas vezes as semi-reações passam por mecanismos complexos com a presença de intermediários fortemente adsorvidos, tornando a escolha do catalisador essencial para o bom funcionamento do sistema.

Além dos parâmetros intrínsecos do catalisador, outros componentes da CC contribuem para a cinética da reação global. O conhecimento e otimização dessas partes é de grande importância para desenvolvimento de materiais que tornem as CC mais eficientes. A Figura 2 sumariza essas partes.

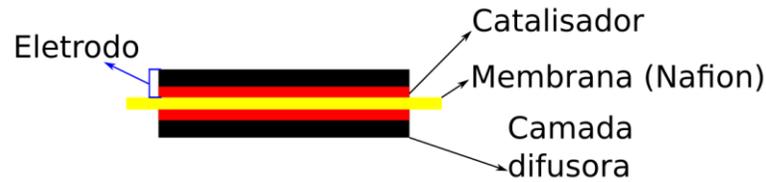


Figura 2 – Diagrama dos componentes de uma célula à combustível com membrana trocadora de prótons.⁴

Para que ocorra o transporte de íons H^+ do anodo para o cátodo em uma CC do tipo PEMFC o eletrólito de membrana (em amarelo) deve estar hidratado. Além disso, a membrana deve operar na temperatura de 60-90 °C para não comprometer sua estrutura e por conseguinte o fluxo de íons. Outro fator é a pressão exercida pelos gases do reagente, a qual pode afetar a morfologia da membrana. Nos últimos anos, as CC de eletrólito polimérico têm utilizado Nafion[®] como condutor iônico, um polímero com estrutura semelhante a do Teflon (Politetrafluoretileno), porém com grupos sulfônicos, como mostrado na Figura 3.

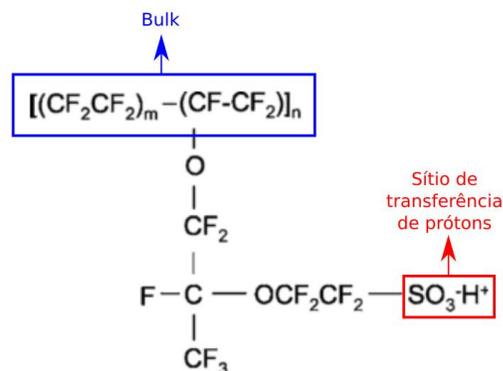


Figura 3 - Unidade molecular da estrutura do eletrólito de Nafion[®].⁵

Apesar da característica hidrofóbica do Teflon, os grupos sulfônicos (*iômeros*, SO_3^-) presentes no Nafion[®] são capazes de transportar espécies catiônicas como os prótons liberados na oxidação do H_2 ou de moléculas orgânicas pequenas.

Em ambos os lados do eletrólito de membrana está disposto um eletrodo de difusão de gás (EDG), que é um arranjo de poros condutores. Esse tipo de eletrodo é composto por um sistema trifásico: gasoso (gases dos reagentes), sólido (catalisador) e líquido (eletrólito). Em uma célula tipo PEMFC, a membrana é sólida e seu funcionamento

só é observado quando umedecida.⁶ Um esquema mostrando a atividade do EDG é mostrado na Figura 4.

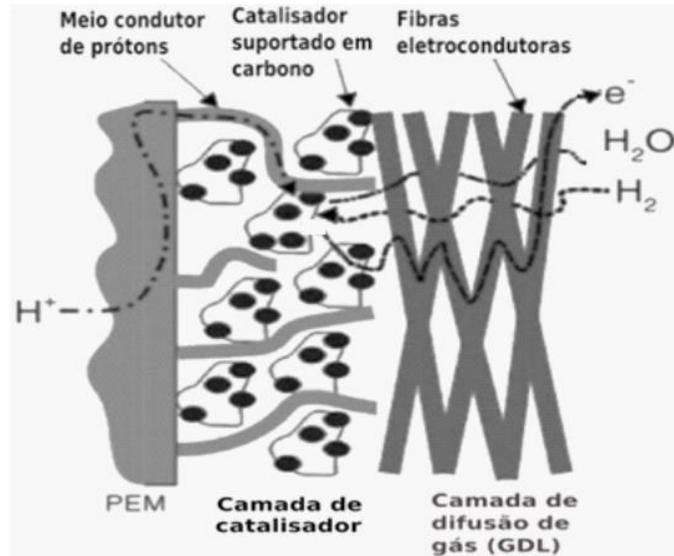


Figura 4 – Transporte de gases, de prótons e de elétrons num eletrodo de difusão de gás numa célula a combustível do tipo PEM.⁴

A camada de catalisador que promove as reações possui propriedades hidrofílica e está conectada a membrana eletrolítica. A camada difusora de gás (GDL - do inglês *Gas Diffusion Layer*) geralmente é hidrofóbica, porosa e tem por funções: conectar a camada catalítica aos canais de gases reagentes; distribuir e remover reagentes e produtos, respectivamente; ligar a camada de catalisador ao circuito externo; e funcionar como suporte mecânico do eletrodo. Portanto, esses eletrodos, que tipicamente são porosos, são construídos, principalmente, com a finalidade de aumentar a potência da célula por unidade de volume, na medida em que difunde os reagentes até os sítios catalíticos e extrai os produtos.⁴

1.2 ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Um fator que diminui a utilização de combustíveis gasosos é à dificuldade do manuseio. Desde da estocagem até o transporte a segurança é desfavorecida para o consumo do gás hidrogênio e uma alternativa seria utilizar combustíveis que estejam no estado líquido assim como o diesel já é utilizado por exemplo. Existem CC que tem a

possibilidade de utilizar combustíveis líquidos como hidrazina, borohidreto, ácido fórmico, metanol, etanol, etileno glicol, glicerol e outros⁷, o quais são mais seguros e podem ter operação de estoque e distribuição em larga escala semelhante ao etanol e a gasolina. Assim, contribuir para o desenvolvimento de CC que utilizam esses combustíveis pode ser promissor, principalmente pelo histórico brasileiro em utilizar combustíveis renováveis oriundos da biomassa tais como o etanol e o biodiesel, este último ainda gera uma carga residual expressiva de glicerol que pode ser aproveitado nas CC. Estudos visando a utilização de moléculas orgânicas pequenas em CC vêm sendo realizados desde da década de 60,⁸ sendo que tais combustíveis podem ser utilizados para gerar o hidrogênio através de um processo conhecido como “reforma de combustível”, ou pode ser utilizado diretamente em sistemas conhecidos como células a combustível de líquido direto, numa tradução direta do inglês de *Direct liquid fuel cells* (DLFC). Uma comparação entre as reações de oxidação de alguns álcoois contendo até três carbonos e hidrogênio é feita na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre o combustível, a reação global, a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG^0) e a variação do potencial padrão de célula (ΔE^0).^{9,10}

Combustível	Reação Global	$-\Delta G^0$ (kJ mol ⁻¹)	ΔE^0 (V)
Hidrogênio	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	273,3	1,229
Metanol	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O_{(l)} + CO_2$	702,5	1,214
Etanol	$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 3H_2O_{(l)} + 2CO_2$	1318,8	1,140
Glicerol	$C_3H_8O_3OH + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 4H_2O_{(l)} + 3CO_2$	1643,4	1,220

Apesar de promissores, vistos que suas reações globais são termodinamicamente favoráveis ($-\Delta G^0$ e ΔE^0 positivos), esses combustíveis podem ter a taxa reacional reduzida em função da temperatura e do transporte de reagentes e produtos. Além disso, a depender do tipo de produto parcial (subproduto) gerado, o eletrodo pode ser envenenado, isso significa que esses combustíveis podem gerar intermediários que são fortemente adsorvidos na superfície catalítica do eletrodo e apresentam difícil oxidação a potenciais dito “baixos” (menores que 0,5 V vs. ERH).

Essas moléculas bloqueiam a superfície a tal ponto que outros compostos de fácil oxidação não reajam no eletrodo. Assim, CC eficientes devem evitar ou pelo menos diminuir o envenenamento da superfície.⁸

Neste contexto, desenvolver catalisadores eficientes e alojá-los de forma a permitir o transporte de massa dentro das células é essencial para o aumento da eficiência desses sistemas. Apesar de haver intermediários comuns durante a eletrooxidação dessas moléculas orgânicas, fatores como adsorção, disponibilidade de sítios adjacentes e grau de recobrimento dos intermediários restringem generalizações acerca dos mecanismos e do desenvolvimento de catalisadores globais. Desta forma, é essencial conhecer o mecanismo de oxidação de cada molécula orgânica e estudar catalisadores específicos para cada sistema. Neste texto vamos restringir as discussões mecanísticas à molécula de interesse do trabalho (glicerol). A próxima seção trata deste assunto.

1.2.1 ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol (propano-1,2,3-triol ou glicerina) é um álcool que foi descoberto por Carl W. Sheele em testes de saponificação do azeite. Esse composto não possui odor, é claro, tem sabor adocicado e é solúvel em água, características pelas quais sua degradação é facilitada.¹¹ O glicerol também possui alta densidade energética (6,26 kWh L⁻¹) quando comparado a outros álcoois visados para CC, como metanol (4,05 kWh L⁻¹) e etanol (5,44 kWh L⁻¹).¹³ O método de transesterificação dos óleos vegetais que dão origem ao glicerol está mostrado na Figura 5.

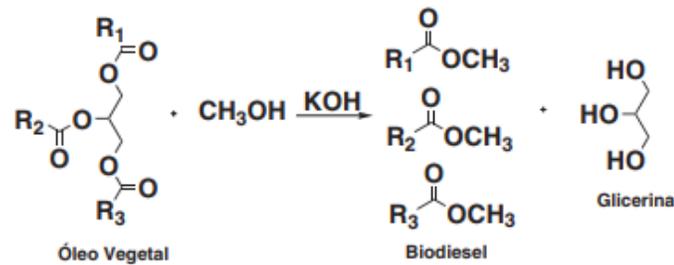


Figura 5 – Métodos de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel e glicerina.¹²

Devido aos incentivos do governo à produção do biodiesel, um grande excedente de glicerol tem sido produzido concomitantemente.¹⁴ A relação em 2009 era de cerca de 250 mil toneladas de produção de glicerina contra 30 mil toneladas de consumo, gerando um excesso de 220 mil toneladas.¹² Como o mercado consumidor de glicerol não cresceu na mesma proporção, buscou-se utilizar glicerol como biocombustível em termoelétricas, entretanto, além de pouco rentável, pode-se gerar um composto tóxico e cancerígeno conhecido como acroleína.¹⁵ Por essa razão, outras formas de se utilizar o glicerol têm sido trabalhadas não somente para gerar energia, mas também para aumentar seu valor agregado por meio de reações de redução ou oxidação. Um roteiro de conversão catalítica do glicerol é mostrado na Figura 6.

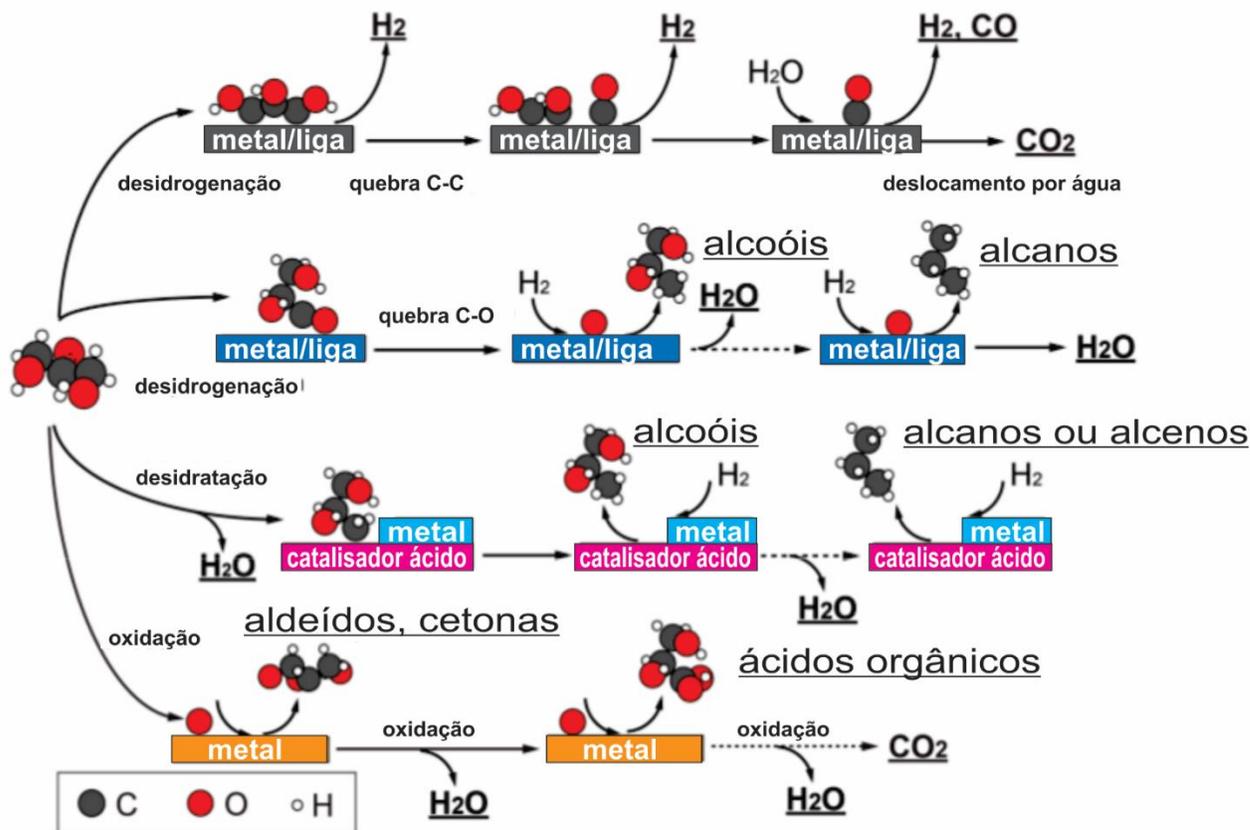


Figura 6 – Roteiro de conversão do glicerol em diferentes tipos de catalisadores representados por cores diferentes (metal ou ligas, ácido, materiais catalíticos bifuncionais ou metal-ácido). Átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio foram representados por preto, vermelho e branco respectivamente.¹⁶

Os gases hidrogênio e monóxido de carbono podem ser adquiridos a partir da reforma do glicerol por metais de transição ou ligas metálicas, os quais priorizam as quebras das ligações de C – H, O – H e C – C. O CO_2 pode ser formado numa reação concomitante entre CO e água gasosa (reação de deslocamento por água, *water gas shift*). Também é possível que o glicerol sofra hidrogenólise, reação essa que é configurada pela quebra da ligação C-O em presença de H_2 e um segundo metal, o que abre o leque de formação de produtos para propanodióis, álcoois e alcanos. Catalisadores com propriedades ácidas também são capazes de promover a desidratação do glicerol, direcionando ainda mais a reação para uma hidrogenólise.

Além das reações apresentadas acima, a reação de oxidação pode ser realizada em um sistema eletroquímico separando o processo anódico do catódico, como ocorre em uma CC.

As CC de glicerol direto são mais catalíticas em meio alcalino para uma gama maior de metais. Não há consenso na literatura sobre o porquê desta maior reatividade em relação ao meio ácido, mas a fraca adsorção de ânions em meio alcalino, a maior reatividade de íons OH^- em relação a H_2O para reação com intermediários adsorvidos ou mesmo a presença de glicerina desprotonada (alcoóxido) em pH elevado¹⁶ são explicações sugeridas. Mesmo assim, o catalisador mais eficiente para este processo deve permitir a eletrooxidação completa do glicerol à CO_2 , disponibilizando até catorze elétrons para realizar trabalho, o que não é observado na prática.^{13,17}

Em geral, superfícies metálicas de Au, Pt e Pd levam a formação de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos durante a eletrooxidação de glicerol, sendo a seletividade para CO_2 muito baixa. Em meio ácido, a platina é um catalisador mais eficiente em relação ao ouro,¹⁸ sendo os principais produtos obtidos e as rotas de reação resumidas na Figura 7.

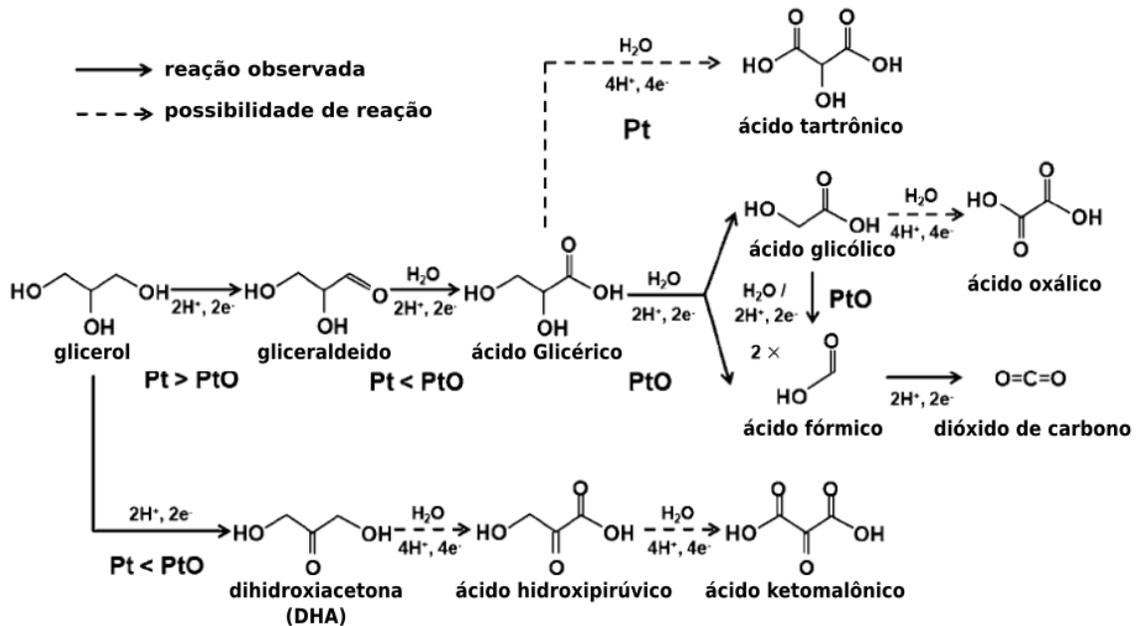


Figura 7 – Mecanismo de oxidação do glicerol sobre a superfície de platina em meio ácido.¹⁸

É observado na eletrooxidação do glicerol catalisada por platina em meio ácido a formação dos ácidos glicérico, glicólico, fórmico, além de compostos como o gliceraldeído, a dihidroxiacetona e o dióxido de carbono.

Outro fator a ressaltar é o plano preferencial da platina, o qual pode contribuir para oxidação completa do glicerol à CO_2 . A Figura 8 mostra o mecanismos em relação aos planos Pt(111) e Pt(100) da superfície da platina.

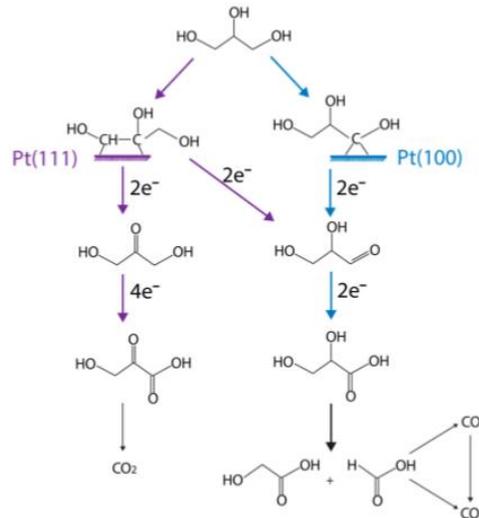


Figura 8 – Via de oxidação do glicerol em meio ácido sobre Pt(111) e Pt(100).¹⁶

O plano {111} permite a desidrogenação dupla dos carbonos primário e secundário do glicerol levando a uma estrutura conhecida como enediol (dióis na forma vicinal ligados ao catalisador). Essa estrutura leva a formação de gliceraldeído e dihidroacetona. Por outro lado, a Pt(100) se liga somente nos carbonos primários levando a formação de gliceraldeído apenas. O gliceraldeído em relação a dihidroxiacetona é mais difícil de se oxidar limitando a velocidade de reação.¹⁹

Catalisadores de ligas de platina ou platina decoradas com semi-metais são mais catalíticas em relação a platina pura. Por exemplo, ligas de platina e bismuto ancoradas em carbono (Pt-Bi/C) são 100 % mais seletivos a oxidação secundária do glicerol (propanotriol à dihidroxiacetona) que a oxidação primária (propanotriol à gliceraldeído e ácido glicérico).²⁰ Já a platina decorada com antimônio e suportadas em carbono (Sb-Pt/C) oxida o glicerol à dihidroxiacetona em potencial baixo (0,15 V vs. ERH), e quando comparado com platina suportada em carbono (Pt/C) é 170% mais catalítica.²¹

Pelo mecanismo da Figura 7 é interessante notar que os produtos de reação do glicerol podem desencadear processos reoxidação caso interajam com novos sítios catalíticos disponíveis e, portanto, a morfologia do suporte, ao modelar o modo de como

as partículas catalíticas estarão acessíveis, pode contribuir para esse reprocessamento, tornando a oxidação do glicerol mais eficiente.

1.3 SUPORTE

A característica fundamental de uma célula à combustível de alta eficiência é o alto desempenho da zona trifásica onde ocorrem o transporte de prótons e elétrons, a entrada dos reagentes na fase líquida e a saída dos produtos na fase gasosa. Por esse motivo, suportes que possuem uma quantidade expressiva de microporos (menores que 2 nm) e macroporos (maiores que 50 nm) não são tão eficientes, na medida em que limitam o transporte de massa e aumentam a resistência elétrica.

Suportes em CC, além de fornecer estrutura mecânica ao eletrodo, devem difundir bem os reagentes até a camada catalítica, possuir condutividade elétrica e remover os produtos das semi-reações. Ademais, devem ser resistentes a corrosão nas condições de operação da célula.²² Dos suportes existentes, os Negros de Fumo ou em inglês *Carbon Blacks (CB)* são os mais utilizados em CC. Diversos tipos podem ser encontrados, tais como o negro de acetileno (*Acetylene Black*), Vulcan XC-72, Ketjenblack etc. Esses materiais de carbono são provenientes da pirólise do gás natural ou do processamento do petróleo. O interesse em sua utilização se deve às propriedades físicas e químicas tais como a alta área superficial específica, alta condutividade elétrica, possibilidade de funcionalização e a capacidade de dispersar as partículas em escala nanométrica. Adicionalmente, os suportes não somente podem apresentar apenas uma das características acima citadas, por exemplo, carbonos que possuem baixa área superficial como o negro de acetileno ($\sim 65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) não são bons suportes, porém o *ketjenblack* mesmo possuindo área superficial alta ($\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), também não é indicado para as CC, pois possui elevada resistência elétrica e limitação no transporte de massas.

^{23,24}

O tamanho e a distribuição dos poros de um suporte também são importantes para o desempenho das CC. Por exemplo, apesar da alta área superficial e boa condutividade que Vulcan XC-72 possui, material mais utilizado em CC, por ele ser amorfo e possuir uma quantidade expressiva de microporos, em tese, deveria ser menos

eficiente que os carbonos estruturados e com diâmetro de poros numa escala apropriada (2 à 50 nm). Quando o poro é maior que 50 nm, a área superficial em relação a massa do suporte tende a diminuir, acarretando no aumento da resistência elétrica. Por outro lado, caso o catalisador tenha teor considerável de poros menores que 20 nm, as partículas formadas nesses poros terão dificuldade em se conectar com as micelas de inúmeros de Nafion diminuindo a eficiência de transferência de íons. Caso esteja os poros estejam na escala micro (2 nm), o combustível pode ter dificuldade de acessar as partículas nesses poros.²⁴

Materiais a base de carbono com estruturas mais elaboradas têm sido proposto para o uso de CC.²² A família dos nanotubos de carbonos mostra propriedades elétricas muito mais promissoras que os Vulcan XC-72, chegando a possuir eficiência 10% maior utilizando um teor de metal nobre de 17% a menos.²⁴ O que limita a utilização em larga escala dos nanotubos é o baixo rendimento da síntese. Além de nanotubos, existem outros carbonos nanoestruturados tais como o fulereno, nanocoils e três subclasses de nanofibras: plaquetas, fita e espinhoso. A título de exemplo, as nanofibras do tipo plaquetas com 5% de platina m/m têm atividade comparada com Vulcan XC-72 que possui uma carga de platina cinco vezes maior.²⁴

A alternativa que se tem mostrado mais promissora são os carbonos mesoporosos. Estes possuem poros na escala apropriada (de 2 a 50 nm) dispostos em um arranjo tridimensional, características essas (entre outras) que lhes conferem uma eficiência três vezes maior e com menos metais nobres utilizados.²⁴

Em geral, os carbonos mesoporosos são provenientes da síntese de matrizes de sílicas mesoporosas de três classes: poros ordenados; poros desordenados; e lamelares. Quando se funcionaliza uma matriz de sílica mesoporosa ordenada o negativo será os *Ordered Mesoporous Carbons* (OMC), ou carbonos mesoporosos ordenados numa tradução informal. Por outro lado, se a sílica é desordenada, a replica seria os *Wormholelike Mesoporous Carbons* (WMC), ou em outras palavras, os carbonos mesoporosos com forma de “verme”. A Figura 9 mostra essas estruturas impregnadas com partículas catalíticas (em amarelo).

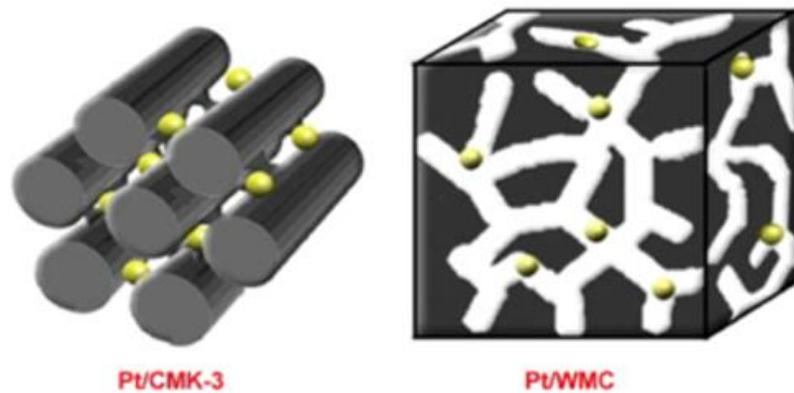


Figura 9 – Estrutura mesoporosa ordenada (Tipo CMK-3) e desordenada (WMC). As esferas em amarelo representam as partículas catalíticas.²²

A platina suportada em carbonos mesoporosos ordenados (Pt/CMKs) gera catalisadores mais eficiente em relação a platina suportada em carbonos mesoporosos desordenados (Pt/WMC), já que a ordenação melhora o contato elétrico entre os mesoporos. Já Em comparação com catalisadores de platina suportados em carbonos completamente amorfos (Pt/C), a eficiência é três vezes maior.²⁴

A próxima seção é dedicada aos processos de formação e as características de estruturas mesoporosas de carbono.

1.4 ESTRUTURAS MESOPOROSAS

Materiais com porosidades periódicas são conhecidos como peneiras moleculares e são classificados pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de acordo com o tamanho dos poros: menor que 2 nm são as microporosas, entre 2 e 50 nm as mesoporosas e maior 50 nm são as macroporosas.²⁵

Peneiras moleculares de sílica são muito relevantes devido a sua flexibilidade estrutural e facilidade de funcionalização da superfície. Dentre as morfologias mais simples estão as Zeólitas, que são estruturas microporosas cristalinas e as peneiras mesoporosas de estrutura amorfa. A sílica, independente da organização estrutural dos poros, é um óxido com estrutura extensiva formada por ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e silício $[-O-Si-O]_n$, além de possuir

coordenações tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com distâncias inter-atômicas de 161 pm para as ligações do tipo Si—O .^{4,26}

No interior (*Bulk*) da sílica, os átomos de silício tendem a se coordenar de forma tetraédrica com os oxigênios formando os siloxanos ($\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$). Já na superfície, além dos siloxanos expostos, o par de elétrons *p* do oxigênio pode realizar retrodoação com orbital *d* vazio do silício, tornando a interface da sílica uma base fraca de Lewis, impedindo as interações de hidrogênio e, por conseguinte, a redução de sua hidrofobicidade. Além disso, a superfície da sílica apresenta grupos reativos chamados de silanóis ($\equiv\text{Si—OH}$), que são átomos de silício que têm sua coordenação completada com grupos hidroxilas de caráter polar e adsortivo.²⁷

Os silanóis estão dispersos na superfície de modos distintos. Quando o silício está ligado a três átomos de oxigênio do *bulk* e uma hidroxila tem-se a configuração isolada. A forma geminal tem o átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio do *bulk* e duas hidroxilas. Já os vicinais seriam os agrupamentos de dois silanóis “isolados” com ligação de hidrogênio entre si. A estrutura é completada com água no interior da sílica. Como as estruturas dos silanóis são diferentes e estão dispersos na superfície, existe uma distribuição de acidez na interface levando a uma variação nas forças de adsorção. Outro ponto a ressaltar é que o incremento de hidroxilas nos átomos de silício, visto nos silanóis vicinais, reduz a acidez da superfície em relação aos silanóis isolados.²⁸ A representação dos silanóis estão na Figura 10.

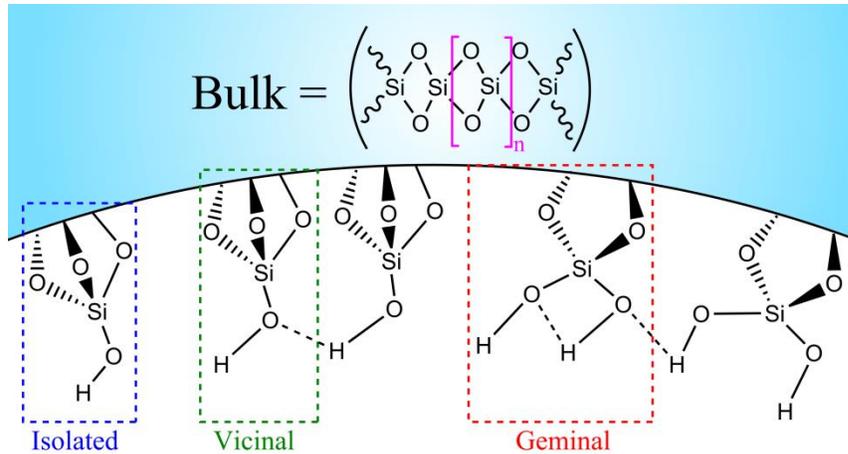


Figura 10 – Tipos de silanóis encontrados na superfície da sílica. Adaptado.²⁸

Um dos benefícios da sílica é a capacidade de funcionalização da sua superfície com carbono, o que permite potencializar algumas características de interesse. O *grafting* e a co-condensação²⁹ são os métodos de modificação mais utilizados, nos quais os grupos funcionais são inseridos após ou juntamente com a fonte de sílica. Dependendo dos materiais de partida, o compósito formado pode compartilhar tanto das propriedades mecânicas estruturais da matriz precursora como das funcionalidades do do carbono.³⁰

Para que ocorra funcionalização da superfície da sílica é imprescindível que os silanóis estejam com suas estruturas desidratadas e para isso é realizado tratamentos térmicos entre 25 e 150 °C. Outro processo que ainda é feito com objetivo de aumentar a quantidade de silanóis isolados (por eles serem mais propício a funcionalização) é um tratamento térmico feito entre 180 e 400 °C para remover as hidroxilas superficiais, diminuindo assim a fração de silanóis vicinais que são menos reativos e, posteriormente, a rehidroxilação é feita com solução ácida diluída.²⁸

Em 1992, um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Corporation desenvolveram as primeiras sílicas mesoporosas da família M41s. Essas matrizes, dependendo do surfactante direcionador e dos diferentes tratamentos térmicos, podem apresentar geometria hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50) (Figura 11). Esses poros se apresentam bem definidos (1,5 à 20 nm), ordenados e insignificamente bloqueados, além de terem uma elevada área superficial (700 – 1500 m²g⁻¹).^{31,32}

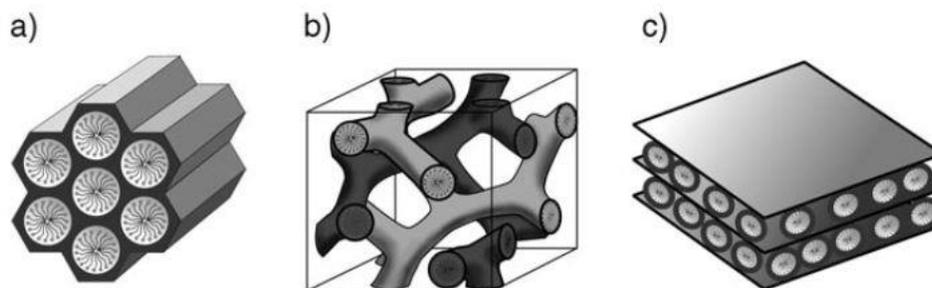


Figura 11 – Estruturas mesoporosas da família M41s: a) MCM-41 (hexagonal, grupo estrutural $p6mm$), b) MCM-48 (cúbica, grupo estrutural $la\bar{3}d$) e c) MCM-50 (Lamelar, grupo estrutural $p2$).³⁰

Posteriormente, pesquisadores americanos sintetizaram as peneiras moleculares da classe SBA,³³ acrônimo para *Santa Barbara Amorphous*, com destaque para a SBA-15, que possui estrutura hexagonal de poros semelhante à MCM-41, com faixa de distribuição de tamanho de poro entre 4,6 e 30 nm e área superficial entre 690 e 1040 m^2g^{-1} . A diferença entre a SBA-15 e a MC-41 consiste em paredes mais espessas (aumento de 3 a 6 nm), mesoporos interligados por microporos e maior tamanho de poros por parte da SBA.^{33–35} Tais parâmetros conferem a SBA-15 uma estabilidade estrutural maior em comparação com as M41S e, portanto, a modelagem com a SBA é mais confiável.³⁶

Mediante a sua considerável estabilidade estrutural, a SBA-15 se consolidou como molde de diversas funcionalizações inclusive para os carbonos mesoporosos do tipo CMK-3 e CMK-5. Esses carbonos são muito promissores para eletrocatalise devido aos poros estarem na escala de maior eficiência (2-50 nm) e possuírem poros organizados e interligados por microporos.

As sínteses da SBA-15 e feita em meio ácido para favorecer a interação entre as fases inorgânica e orgânica. A parte orgânica consiste na utilização de triblocos copolímeros Pluronic P-123 composto por uma parte central hidrofóbica de polioxipropileno e uma parte externa de polioxietileno. Os óxidos de etileno e de propileno agem como agente direcionadores de tamanho de poro devido as suas características hidrofóbicas e hidrofílicas para formação de micelas. Posteriormente, a fase inorgânica, que é uma fonte de sílica (tetraetilortossilicato, TEOS), é adicionado. Para síntese em meio ácido, as interações entre o surfactante iônico e a sílica protonada são

intermediadas pelo haleto do ácido por forças Coulombianas.^{33–35} A rota simplificada de síntese da SBA-15 está mostrada na Figura 12.

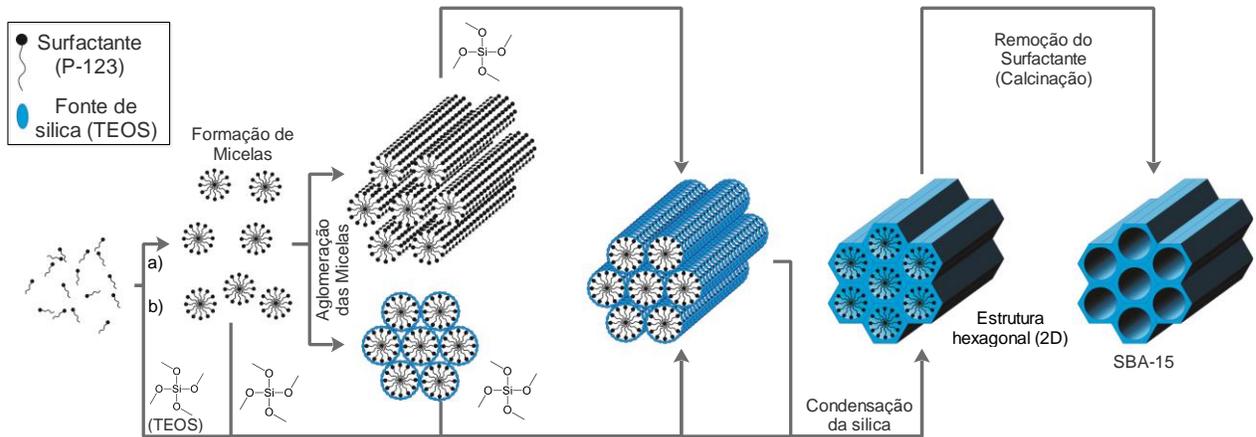


Figura 12 – Rota de síntese das sílicas mesoporosas por agentes direcionadores: a) Mecanismo principal e b) mecanismo cooperativo. Adaptado.³⁰

Basicamente, a verificação estrutural da SBA-15 pode ser analisada por Difração de raios-X em baixo ângulo (SAXS). Zhao *et al.*³³ mostraram que os difratogramas de SAXS da SBA-15 possuem difrações bem definidas referentes aos índices de Miller (100), (110), (200), (210) e (300) os quais para estarem associados a simetria hexagonal $p6mm$ devem possuir razões entre os vetores de espalhamento q de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3 – Relação entre a razão dos vetores de espalhamento q , valores da dedução e valores do cálculo aproximados.³⁷

Razão	$\frac{q_{(110)}}{q_{(100)}}$	$\frac{q_{(200)}}{q_{(100)}}$	$\frac{q_{(210)}}{q_{(100)}}$	$\frac{q_{(300)}}{q_{(100)}}$
Dedução	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{9}$
Calculado	1,73	2	2,64	3

1.4.1 FABRICAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS DO TIPO CMK-3 E CMK-5

Devido a uniformidade e facilidade de ajustes do poro, alta superfície específica, termoestabilidade, inércia química, biocompatibilidade e espaços entre os mesoporos monodispersos serem periódicos esse tipo de carbono meso-estruturado tem atraído a atenção dos pesquisadores.⁴⁶

Em geral, a maioria dos carbonos são microporos, podendo apresentar uma pequena parcela de meso e macro porosidades. Em particular, cerca de 95% da composição de poros do carbono ativado estão na escala micro e os demais são essencialmente mesoporos.^{38,39} Esses carbonos podem ser usados em processo de purificação, separação, como catalisadores entre outros. Como catalisadores, podem ser empregados em reações de polimerização, reações hidrogenação e reações de desidrogenação de álcools.^{40,41}

As primeiras referências de carbonos meso-estruturados são de 1999 por Ryoo e seus colaboradores que, na ocasião, sintetizaram a CMK-1.²⁹ Carbonos porosos são sintetizados mediante a carbonização de um precursor e posteriormente ativado. Assim, para se obter carbonos mesoporosos, geralmente utiliza-se como molde uma matriz de sílica como mencionado na seção anterior.⁴² Uma rota de síntese para carbonos mesoporos tipo CMK-3 e CMK-5 está disposto na Figura 13.

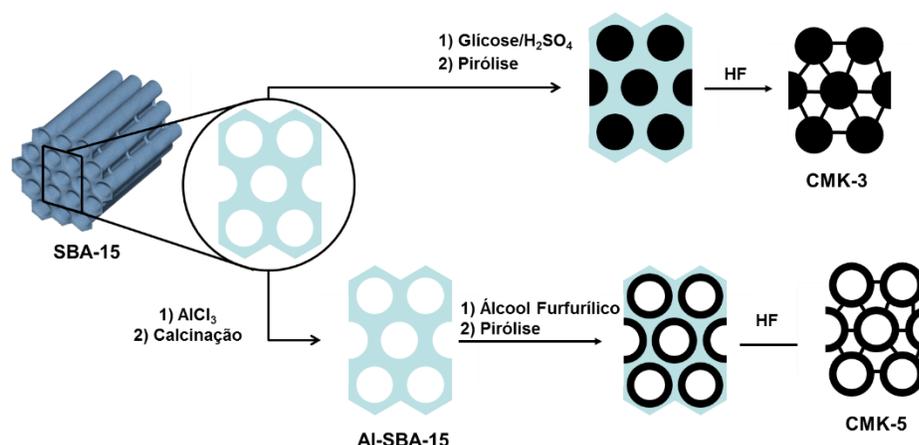


Figura 13 - Rotas de síntese da Estrutura CMK-3 e CMK-5 partindo da estrutura SBA-15.⁴³

De acordo com a rota da Figura 13, existe uma etapa a mais na rota de síntese da CMK-5, que é a incorporação de alumínio na estrutura da sílica mesoporosa dando origem a [Al]-SBA-15. Para obter a CMK-3 e CMK-5 as suas respectivas matrizes (SBA-15 e [Al]-SBA-15) são funcionalizadas com suas respectivas fontes de carbonos (glicose e álcool furfurílico), seguido de pirólise à altas temperaturas (1173 K ou 900 °C) em fluxo de gás inerte (N_2). Posteriormente a sílica é removida com ácido fluorídrico 5 % v/v.

Suportes de carbonos têm como finalidade diminuir os custos de fabricação da célula a combustível e tem como função, dentre outras, contribuir na exposição dos sítios ativos das nanopátículas que catalisam o combustível por processos de oxidação-redução, transferir os elétrons envolvidos, além de fornecer estrutura mecânica ao eletrodo. O carbono *Black* e o grafite são os suportes mais utilizados para esse encargo atualmente.⁴⁴ Por outro lado, o interesse em se utilizar os carbonos mesoporosos organizados como suporte na eletroquímica é devido escala de tamanho de poros e por eles terem interconexão elétrica, o que aumenta a eficiência da célula relativamente.

O controle do tamanho de poro dos carbonos é praticamente feito na própria produção da matriz e, portanto, qualquer carbono mesoporoso de interesse é sintetizado seguindo as etapas de fabricação da matriz de sílica, impregnação e polimerização do precursor de carbono e, por fim, a remoção da matriz. De modo análogo a SBA-15, os carbonos meso-estruturados também têm sua estrutura revelada por análises de SAXS.⁴⁵

1.5 A ELETROQUIMICA DO CARBONO.

Nos metais, a interação entre um elevado número de orbitais atômicos leva a formação de bandas com alta densidade eletrônica sem barreias energéticas para transferência e, como resultado, observa-se uma alta condutividade elétrica nesses materiais. Já os materiais de carbono possuem densidade de estados eletrônicos (DEE) variados e sua escolha deve ser a que melhor atende a lei de conservação de energia, ou seja, o que tem a maior probabilidade de disponibilizar os elétrons com a mesma energia num sistema redox.^{47,48}

Em geral, os orbitais σ e π se orientam para formar bandas de valências preenchidas e, em contrapartida, os orbitais antiligantes formam as bandas de condução em materiais pirolisados e grafiticos. Já a grafita e o grafeno possuem uma curta sobreposição das bandas de valência e condução levando a uma baixa densidade de estados eletrônicos. Contudo, a condutividade menor dos materiais de carbono é devido a menor densidade de estados eletrônicos em relação a sobreposição de bandas.^{49,50}

O Carbono Vítreo (CG ou GC, do inglês *Glassy Carbon*) possui condutividade próxima a dos metais da ordem de 10^5 S cm^{-1} . Entretanto, os condutores a base de carbonos possuem superfícies químicas mais complexas e podem sofrer diversos tipos de tratamentos para funcionaliza-los.⁵¹⁻⁵⁶ Dois tipos de procedimentos para expor as regiões funcionais são mais comum, o químicos e o físicos (polimento).^{57,58}

A reatividade dos carbonos é explicada por valências incompletas, principalmente, por arranjos que contêm oxigênio e podem promover a sorção química. Exemplos dos grupos funcionais presentes na superfície do carbono são mostradas na Figura 14.

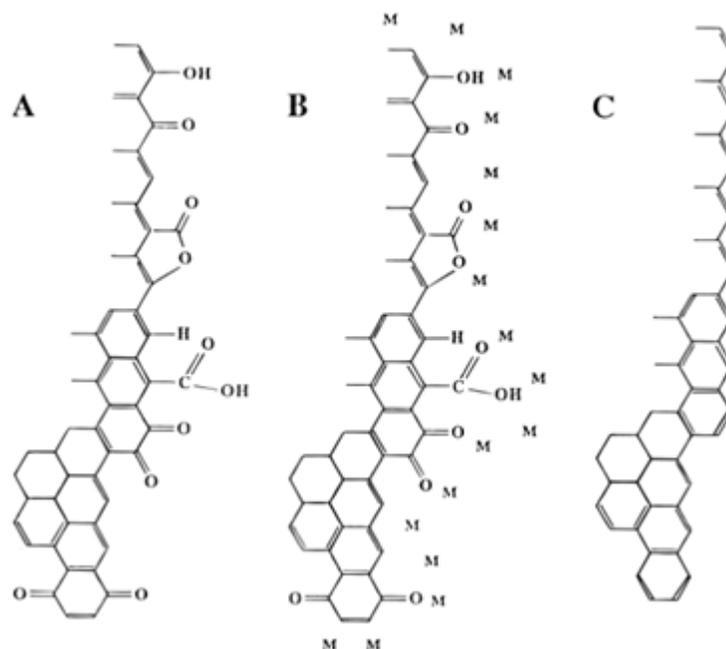


Figura 14 – Possibilidades de grupos funcionais que contém oxigênio sobre a superfície de carbono.⁵⁹

A Figura 14A ilustra de forma simplificada como seria a superfície de materiais de carbono onde, tipicamente, a face polida deste material apresenta de 7 a 20 % de oxigênio O/C,⁶⁰ com impurezas e grupos funcionais. A Figura 14B representa uma monocamada de adsorbato (M) interagindo de forma física ou química com a superfície e a Figura 14C mostra a superfície livre de oxigênio e outros adsorbatos.⁵⁹

O oxigênio, assim como a água, pode interagir com a superfície do carbono mediante aos grupos funcionais propositalmente expostos. A negatividade da superfície provocada pelos óxidos superficiais pode contribuir para adsorção eletroquímica e para o aumento da transferência de cargas. Alguns grupos funcionais como os hidroxílicos e carboxílicos podem ser oxidados ou reduzidos na faixa de potencial entre 0,2 a 0,6 V (vs. ERH) em ácido sulfúrico, em especial os conhecidos como quinonas.⁵⁹

Por meio da síntese controlada ou de tratamentos físico-químicos é possível modificar a estrutura tridimensional e a reatividade de mesoestruturas a base de carbono. Como os materiais de carbono são os suporte mais utilizados em CC, conhecer o efeito das CMK-3 e CMK-5 na eletrocatalise do glicerol é de grande utilidade na medida em que: espera-se que os efeitos dos mesoporos organizados possam diminuir a resistência

elétrica, aumentar o contato das partículas catalíticas com o combustível, expor mais sítios catalíticos e utilizar menos metal nobre.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar e testar catalisadores nanoparticulados de Pt e Pt-Sb em distintas matrizes mesoporosas de carbono, visando a catálise da reação de eletrooxidação glicerol.

Especificamente, visa-se produzir estruturas de sílicas mesoporosas e, a partir destes materiais, sintetizar carbonos do tipo CMK-3 e CMK-5 para serem usados como suportes de catalisadores. Portanto, busca-se correlacionar a estrutura dos tridimensional e a composição das CMKs com suas respectivas atividades electrocatalíticas na eletrooxidação do glicerol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrito os métodos utilizados para a síntese e caracterização dos materiais. Os procedimentos experimentais utilizados são descritos no final de cada subitem. A seção é subdividida em três partes, compostas por: síntese dos materiais mesoporosos, dos catalisadores, caracterização física dos materiais e caracterização eletroquímica dos materiais.

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS E DOS CATALISADORES

O preparo das soluções e filtrações foram feitas com água ultrapura (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida por meio de um sistema Milli-Q[®] Direct ultrapure water (Type 1).

A matriz de sílica SBA-15 foi sintetizada com tetraetilortossiliacato (TEOS) 98% da Aldrich[®], copolímero Pluronic 123 (P-123) da Aldrich[®] e ácido clorídrico (HCl) 37 % da Synth[®]. Utilizou-se o Cloreto de Alumínio $\geq 98\%$ da Aldrich[®] e n-Hexano anidro da Synth[®] para converter a SBA-15 em [Al]-SBA-15. Para conversão da SBA-15 em CMK-3 foi utilizado sacarose $\geq 97\%$ da Aldrich[®]. Já para impregnação incipiente a [Al]-SBA-15 e sintetizar a CMK-5 utilizou-se álcool furfurílico $\geq 99,5\%$ da Aldrich[®]. A matriz foi removida com solução de 5 % de ácido fluorídrico (HF) P.A.

Para comparação dos suportes de carbono utilizou-se carbono comercial Vulcan XC-72 (Cabot).

Os procedimentos das sínteses da matriz SBA-15 e dos carbonos mesoporosos CMK-3 e CMK-5 foram realizadas de acordo com literatura e encontram-se descritos na sequência.²²⁻²⁵

3.1.1 SBA-15

Solubilizou-se 4,00 g de P-123 em 30,00 g de água com 120,00 g de HCl numa concentração de 2 mol L^{-1} por um período de uma hora em temperatura ambiente ($\pm 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ou 300 K) num béquer de polipropileno sob agitação. Em seguida, a dissolução

foi transferida para um balão de vidro de 250 mL e, sob agitação, a temperatura foi ajustada para 35 °C (308 K) durante 1 h até a solução estabelecer o equilíbrio térmico. Após esse tempo, foram adicionados 8,5 g de TEOS, permanecendo por mais 24 h à 308 K (35 °C) em agitação. Logo após o conteúdo do balão foi transferido para autoclaves de teflon com lacre de aço para tratamento térmico à 373 K (100 °C) por 24 h. A amostra foi filtrada com 4 L de água e seca em temperatura ambiente por 24 h. Após essa etapa, um pó fino e branco foi obtido. Esse material (SBA-15) foi calcinado à 813,15 K (540 °C) por 24 h.

3.1.2 CMK-3

Uma mistura contendo 1 g de SBA-15, 1,25 g de sacarose, 0,14 g de ácido sulfúrico e 1 g de água foi tratada termicamente sob agitação por 6 h a 373 K (100 °C) e por mais 6 h à 473 K (200 °C). O tratamento térmico foi repetido após a adição de mais 0,8 g de sacarose, 0,09 g de ácido sulfúrico e 5 g de água. O sólido resultante da polimerização foi um material de coloração do marrom ao preto. Esse sólido foi pirolisado à 1173 K (900 °C) sob fluxo de gás inerte (N₂) em um reator de quartzo durante 5 h.

Na literatura⁶⁵ é descrito pelo menos três métodos de remoção da matriz de sílica dos carbonos mesoporoso. São eles: agressivo (utilizando solução 10 % Ácido Fluorídrico v/v – HF), moderado (5% v/v de HF) e brando (solução de Hidróxido de sódio NaOH em banho térmico à 100 °C). Análises literárias de termogravimetria feitas após a remoção da matriz nos carbonos mesoporosos mostraram que o método agressivo e moderado deixam uma carga residual do molde numa faixa 25 à 30 % m/m, enquanto o método brando apresenta valores em torno de 80 % m/m.⁶⁵ Além disso, o método agressivo deve ser evitado na medida em que destrutura os carbonos formados.⁶⁵ Em outras palavras, o método mais eficiente na remoção da matriz de sílica é o método moderado, o qual utiliza 5% m/v de ácido fluorídrico. Devido a isso, o método moderado foi utilizado nesse trabalho para remover os moldes dos carbonoso. Após removida a matriz, o sólido ainda foi lavado com água, etanol e, posteriormente, seco a 343 K (70 °C) por 4 horas.

3.1.3 [AL]-SBA-15

1 g de SBA-15, previamente seco à 393 K (120 °C) por 2 h, reagiu com 0,30 g de cloreto de alumínio sob agitação durante 24 h em 50 mL de n-Hexano anidro. Filtrou-se a vácuo o sólido com 100 mL de n-Hexano e secou-se. Em seguida, sob fluxo de ar, o sólido foi calcinado por 5 h à 813 K (~ 540 °C) .

3.1.4 CMK-5

Os poros da [AL]-SBA-15 foram impregnados a umidade incipiente com álcool furfúrico à temperatura ambiente. A composição foi polimerizada à 368 K (95 °C) em um frasco vedado. Sob fluxo de nitrogênio em um reator de quartzo, o polímero é convertido em carbono durante 5 h à 1173 K (900 °C). Em seguida, a matriz foi removida com solução 5% de HF v/v e por fim, o sólido foi lavado com água, etanol e seco em seguida.

3.1.5 ANCORAGEM DE PLATINA NOS SUPORTES DE CARBONO

Uma quantidade de Ácido Hexacloroplatínico (IV) (Sigma-Aldrich grau ACS) foi reduzido na superfície de um dos carbonos (Vulcan XC-72, CMK-3 ou CMK-5) sob agitação à 353 K (80 °C) em de ácido fórmico 2,0 mol L⁻¹ de modo que ao final do procedimento a platina reduzida no carbono fosse 20 % m/m. Para isso, três alíquotas do ácido de platina foram adicionadas em intervalos de 15 minutos e após a última adição esperou-se 20 minutos. Um teste colorimétrico para avaliar se a platina se reduziu por completo na mistura foi feito utilizando gotas de uma solução de iodeto de potássio saturado e gotas do material sintetizado sobre um papel filtro. Logo após, filtrou-se a mistura, lavando-a com água ultrapura em abundância (\pm 3 L) para remoção do ácido fórmico e secou-se à 343 K (70 °C) por no mínimo 4 h. Esse procedimento é conhecido pelo método de redução por ácido fórmico (MAF), uma patente pertencente ao Instituto de Química São Carlos (IQSC).⁶⁶

3.1.6 PREPARO DO ELETRODO DE TRABALHO

A base do eletrodo de trabalho é constituída por tarugo de carbono vítreo 7 x 10 mm (diâmetro x altura) embutido em teflon. A parte aparente do carbono vítreo (disco) foi polida com pasta de diamante até uma dimensão de grãos de 0,05 μm e recoberta por uma fina camada do material catalítico produzido na seção 3.1.5. A dispersão que deu origem a camada fina foi preparada de modo que a quantidade de platina para recobrimento do disco do eletrodo fosse de 28 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Os materiais utilizados na dispersão foram água ultrapura, Isopropanol Sigma-Aldrich $\geq 99,5\%$, Nafion® (com 5% em álcoois alifáticos da Sigma-Aldrich) e o catalisador. A aplicação foi feita com uma micropipeta de vidro de 50 μL . O volume de dispersão foi obtido através da relação vista na equação 3.

$$m_{dis} = \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \rho_{Pt} \frac{100}{\phi_{Pt}} [V_{dis} + V_{naf}]}{V_{\mu pip}} \quad (3)$$

onde m_{dis} é a massa de material catalítico a ser medida, D é o diâmetro do eletrodo, ρ_{Pt} é a densidade superficial de platina (no presente caso 28 $\mu\text{g cm}^{-2}$), ϕ_{Pt} é a porcentagem de platina no catalisador (se o valor for 20% , então $\phi_{Pt} = 20$), V_{dis} é o volume da dispersão (neste caso: 80% de água com 20% de isopropanol, 0,8 mL de água e 0,2 mL de isopropanol), V_{naf} é o volume de nafion (nessa ocasião, utilizou-se 15 μL) e $V_{\mu pip}$ é o volume da micropipeta (na ocasião 45 μL).

A decoração com Sb na camada fina de Pt/C foi feita imergindo o eletrodo recém preparado em uma solução de 1 mmol L^{-1} de Sb em 0,5 mol L de H_2SO_4 durante 10 min.²¹

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ABAIXO ÂNGULO

As análises de SAXS das amostras de SBA-15, [Al]-SBA-15, CMK-3 e CMK-5 foram realizadas em um equipamento modelo Bruker AXS 2D Nanostar, com radiação $\text{K}\alpha$ de Cu (1,54Å), corrente de 35 mA e voltagem de 40 kV, medindo-se a intensidade em função do vetor de espalhamento q . A faixa de varredura variou em 2θ entre 0,0 até 7,0° com passo angular de 1,0 grau min^{-1} .

3.2.2 TERMOGRAVIMETRIA

Análises termogravimétricas (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) são utilizadas com a finalidade de se estudar estabilidade de amostras em função da variação controlada da temperatura e intuir sobre a estrutura desta amostra. Geralmente, uma amostra de 1 a 100 mg é aquecida da temperatura ambiente até 1000-1600 °C, com taxa de aquecimento constante entre 1 e 20 °C min^{-1} em atmosfera inerte (gases nobres ou N_2) ou reativa (ar, oxigênio ou hidrogênio) e a variação de massa durante esse processo é medida em uma balança com sensibilidade de 0,1 μg . O resultado de uma análise TGA é a curva termogravimétrica (TG), a qual pode ser integrada ou diferenciada (DTG). A forma DTG traz informações a respeito de ganho (picos ascendente) e perdas (picos descendente) de massa, sendo os máximos denominados de eventos térmicos, os quais identificam, por exemplo, a remoção de água que pode estar interagindo de forma físico ou quimicamente nas amostras ou, em temperaturas mais elevadas, a queima dos compostos carbonados.^{67,68}

As análises térmicas da CMK-3 e CMK-5 foram realizadas em um aparelho NETZSCH STA 409 PC/PG num fluxo de ar comprimido de 50 mL min^{-1} , com rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

3.2.3 FISISSORÇÃO DE NITROGENIO A 77 K (-196,15 °C)

A área superficial e as dimensões dos poros dos materiais são intrinsecamente relacionadas à suas capacidades adsorção, da mesma forma, as propriedade texturais dos materiais porosos resultam em distintos comportamentos de adsorção/dessorção, sendo estes regidos por seis tipos de isotermas (Figura 15).^{25,69,70}

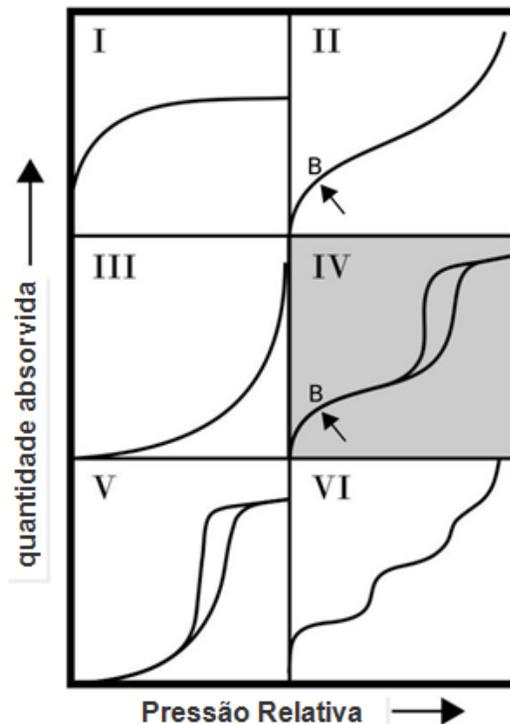


Figura 15 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio à 77 K (196,15 °C)

De acordo com as recomendações da IUPAC os materiais microporosos apresentam isotermas do tipo I devido a sua pequena superfície externa e uma adsorção de material gasoso limitada pela dificuldade de acessibilidade da superfície interna dos poros. Materiais com macroporos ou não porosos apresentam perfil do tipo II, onde após a formação da primeira camada de adsorção (ponto B) irrestritas adições de camadas podem suceder. O tipo III ocorre quando é mais favorável o gás se adsorver nas camadas já adsorvidas. Os materiais mesoporosos apresentam isotermas do tipo IV, pois primeiramente ocorre a formação da primeira camada de adsorção à baixas pressões (semelhante ao tipo II) e em seguida o preenchimento dos mesoporos. Um

comportamento de histerese é característico nesse tipo de sistema. De forma semelhante ao tipo III, o perfil V está relacionado a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, com a diferença de que há uma histerese semelhante ao tipo IV. Os materiais tipo VI representam um sistema com multicamadas sendo adsorvidas gradativamente em uma superfície não porosa uniforme. O acúmulo de material gasoso pode provocar pontos de inflexão nas isotermas, os quais estão, geralmente, associados ao preenchimento de mesoporos. O tamanho dos “degraus” representa a capacidade de adsorção de uma monocamada, que no caso mais simples ele se mostra constante de uma a três camadas. Além disso, o aumento da pressão relativa promove a saturação do material devido à adição de coberturas subsequentes.²⁵

No mesmo reporte,²⁵ a IUPAC sugere quatro histereses diferentes para adsorção-dessorção de nitrogênio (Figura 16). Poros sintetizados cilíndricamente podem ser dos tipos H1 ou H2, dependendo se os tamanhos dos poros são uniforme ou não, respectivamente. Poros com diferentes geometrias são dos tipos H3 ou H4, também com tamanhos dos poros idênticos ou variados nessa ordem.

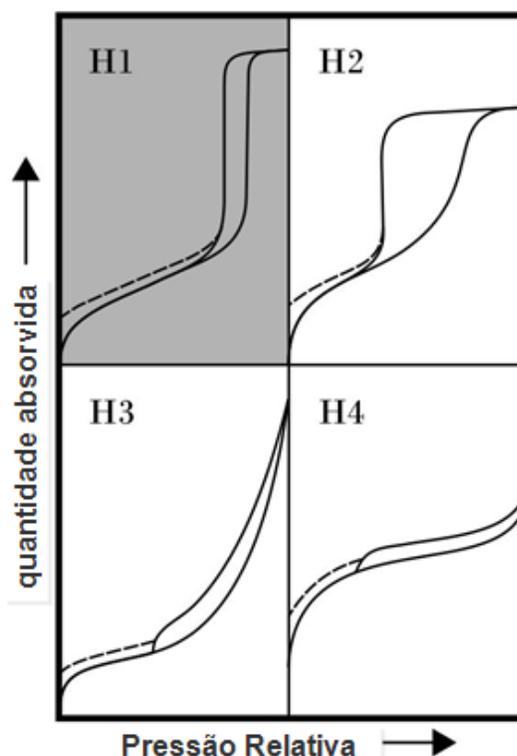


Figura 16 – Tipos de histereses encontrados em isoterma de adsorção.

Materiais mesoporos apresentam isoterma do tipo IV, no qual a histerese observada está associada aos mecanismos de adsorção e dessorção do gás causados pela geometria do poro, isto é, o tamanho e volume do poro. O estreitamento da histerese rege as funções do diâmetro de poros.^{71,72}

Vários modelos matemáticos foram estabelecidos para estimar as propriedades texturais dos materiais porosos.⁷³⁻⁷⁷ A proposta de Brunauer, Emmet e Teller (BET) consiste em determinar a área superficial dos compostos porosos mediante a massa de gás (nitrogênio) adsorvido a 77 K de uma única monocamada.^{78,79} A hipótese de Barret, Joynner e Halenda (BJH) é utilizada para prever a distribuição e volume de poros.⁸⁰ As diferentes dimensões dos micro e mesoporos podem ser analisadas por t-plot.⁸¹ Contudo na região dos microporos e dos mesoporos para materiais de carbono o modelo mais usual e mais preciso segundo a literatura é a Teoria Funcional da Densidade (DFT).⁸²

As amostras foram previamente degaseificadas à 573 K por 2 h sob vácuo (10^{-2} Pa). As isoterma de N₂ das CMK-3 e CMK-5 foram obtidas com um instrumento Quantachrome Autosorb iQ-Series numa faixa de 10^{-6} a 1 P/P₀, à 77 K. Os dados foram

tratados com os modelos matemáticos DFT, BET, BJH e t-plot utilizando a 5ª versão do Quantachrome (aplicativo do equipamento).

3.2.4 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE ELÉTRONS

Distâncias menores que 2 μm são imperceptíveis ao olho humano de tal forma as enxergamos como um único ponto. Desde do início do século XX, os cientistas já tinham preocupações em observar distâncias bem menores que essa escala e, portanto, os primeiros microscópios eletrônicos começaram a serem projetados, em particular, na Alemanha por Ernest Ruska (1906-1988). Estes já possuíam uma capacidade de resolução 1000 vezes maior que o microscópio ótico.⁸³ Na atualidade, esses instrumentos possui resolução na escala depreciada de angstroms, sendo sua utilização altamente recomendada para estudos morfológicos e cristalográficos de materiais de ordem de grandeza nanométrica ou subatômica.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão utilizou-se isopropanol (IPA) para dispersar os materiais (Pt/CMK-3, Pt/CMK-5 e Pt/Vulcan) e aplicá-los em uma grade de cobre (77,5 x 41 x 9 mm) revestida com filme de carbono ultrafino (3-4 nm) tipo A 400 mesh da marca Pelco. A dispersão foi preparada com a finalidade de não dificultar a permeabilidade dos elétrons ao atravessar o catalisador disperso na grade mediante ao excesso de material catalítico. Para isso, um feixe de luz de um laser deve se propagar através do frasco de vidro da dispersão recém preparada e deve ser observado na extremidade oposta da incidência. Caso contrário, a dispersão deve ser diluída até que esse fenômeno seja observado.

Um microscópio eletrônico HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscope*), Tecnai F20G2, FEI, operando a 200 kV foi utilizado para aquisição das micrografias. O tamanho médio das partículas foi determinado medindo-se o diâmetro (ponta a ponta) das mesmas e os planos cristalográficos foram obtidos mensurando as distâncias paralelas interplanares dos particulados.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

Um sistema eletroquímico é composto por pelo menos dois condutores de elétrons (eletrodos) separados por um condutor iônico. Em estudos eletroquímicos fundamentais a metodologia mais simples de se tratar um sistema é elegendo apenas as reações que ocorrem em um dos eletrodos, neste caso, as de interesse são as ocorridas no eletrodo de trabalho (WE, do inglês *working electrode*). O segundo eletrodo – contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar (CE, do inglês *counter electrode*) – assume o papel de realizar um processo de carga oposta ao eletrodo de trabalho sem limitar o processo, mais especificadamente, o CE tem por função fechar o circuito elétrico. Quando é necessário conhecer o potencial do eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de potencial (RE, do inglês *reference electrode*) é requerido para o sistema e o seu modo de trabalho é fornecer um par redox estável (não polarizável) no ambiente em que a reação de interesse ocorre para servir como parâmetro de comparação. Por fim, o eletrólito de suporte auxilia no transporte iônico para diminuir os gradientes de concentrações destas espécies. Um diagrama de uma célula eletroquímica de vidro é mostrado na Figura 17 onde além dos eletrodos descritos acima, ainda há entradas e saídas de gases para retirada do oxigênio.

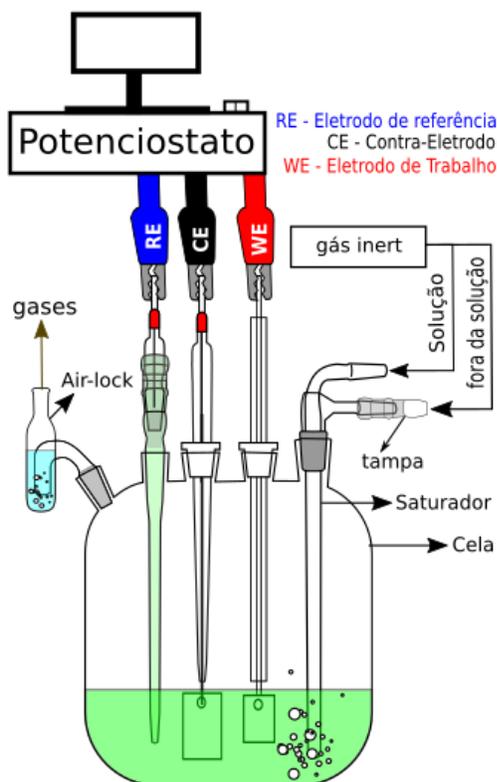


Figura 17 – Diagrama de uma célula de vidro genérica de três eletrodos.

Além dos eletrodos descritos, o diagrama (Figura 17) mostra que a célula possui um saturador que insere gás inerte no interior do sistema para remover o oxigênio tanto do eletrólito de suporte quanto da atmosfera. Um bloqueador de passagem de gás (air-lock) impede que o oxigênio retorne à cela. Um capilar de luggin é utilizado para aproximar os eletrodos de trabalho e referência para diminuir erros sistemáticos. Os três eletrodos então são ligados a um controlador intitulado de potenciostato, o qual está conectado a um microcomputador.

Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula de vidro de três eletrodos previamente limpa pelo seguinte procedimento: os materiais (vidrarias e partes poliméricas) são imersas por 12 horas em solução aquosa, cujo a concentração era 5 g L^{-1} de permanganato de potássio (KMnO_4) em meio moderadamente alcalino. Em seguida, eram lavados com água deionizada e os óxidos provenientes das reações com a solução de KMnO_4 são removidos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio levemente ácido. Para finalizar o processo de limpeza, os materiais eram lavados e enxaguados com água

fervente e a temperatura ambiente, respectivamente, por diversas vezes para remoção do peróxido e de outras impurezas.

Os três eletrodos utilizados foram: o carbono vítreo de 7 mm de diâmetro (WE) embutido em teflon; o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência (ER) preparado com solução a mesma solução do eletrólito de suporte; uma placa de platina platinizada (CE) com área superficial muito maior que o WE. Como eletrólito de suporte utilizou-se solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparada antes de todos os experimentos por meio da diluição de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich com pureza acima dos 98 %) em água de alta pureza.

O oxigênio atmosférico, quando dissolvido no eletrólito de suporte, é eletroativo sobre a superfície dos catalisadores, gerando um processo faradáico relacionado com peróxido de hidrogênio e/ou a água por meio da redução do O_2 . O potencial de redução depende do pH do meio e do catalisador, sendo que em eletrodos de Pt a redução ocorre em potenciais menores que 0,9 V vs. ERH, faixa onde os efeitos do pH já são levados em conta. Para evitar correntes mistas geradas pela reação de interesse e a reação de redução de oxigênio, a célula é desaerada com um gás inerte⁸⁴ (N_2) de pureza acima de 99% proveniente da distribuidora White Martins.

Os ensaios eletroquímicos foram medidos em um potenciostato galvanostato Autolab PGSTAT 128N com módulo de varredura analógica Scan250 acoplado à um computador com um software controlador Nova v. 1.11.

A seguir, a técnica de voltametria cíclica será descrita bem como a sua utilização na caracterização dos materiais.

3.3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterização inicial de sistemas eletroquímicos é a voltametria cíclica (VC), permitindo a extração de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. A VC é muito empregada devido a sua capacidade de se obter dados de maneira rápida em estudos de mecanismos de reação de transferências de elétrons e de processos de adsorção, sendo portanto, frequentemente a primeira técnica utilizada em experimentos exploratórios.⁸⁵ A técnica consiste em varrer uma extensão de potencial preestabelecida de modo que contemple os potenciais mínimo (E_{\min}) e máximo (E_{\max}),

sendo que para completar um ciclo a varredura deve passar por um desses potenciais em seguida pelo outro e novamente no primeiro como mostrado na Figura 18. Outro perfil derivado dessa medida é a de corrente versus potencial conhecido como voltamograma cíclico, exemplificado na Figura 19. Tal programação pode ser executada várias vezes na sequencia até a obtenção de perfis corrente *versus* potencial estáveis, ou seja, o desvio padrão entre ciclos subsequentes deve ser o menor possível.

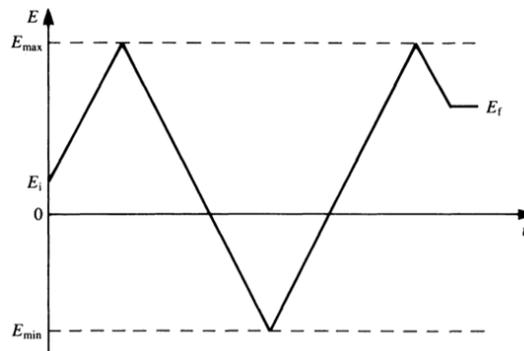


Figura 18 – Potencial aplicado em função do tempo (t). E_i : potencial inicial, E_f : potencial final, E_{max} : potencial máximo e E_{min} : potencial mínimo. Velocidade de varredura $v = dE/dt$.⁸⁶

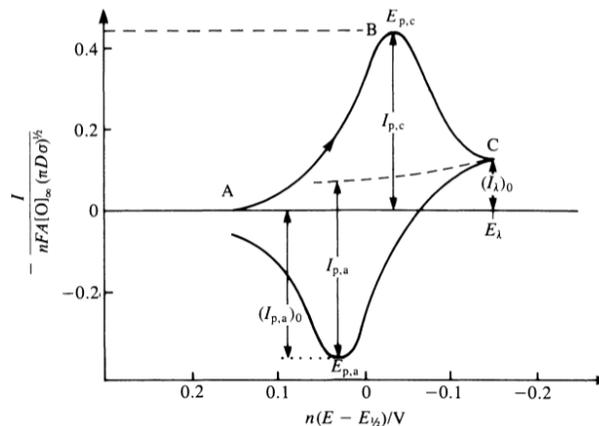


Figura 19 – Exemplo de voltamograma de corrente versus potencial para sistema reversível.⁸⁶

Ao variar o potencial do eletrodo, desloca-se o equilíbrio no sistema e uma corrente passa a ser observada, de modo que tais correntes são atribuídas à processos faradáicos (característico de reações de oxiredução) ou capacitivos (característico do carga e descarga da dupla camada elétrica).⁸⁶ As informações coletada podem ser interpretadas tanto de forma quantitativa, *i.e.*, quando é analisado os picos das correntes

(de oxidação, $i_{p,a}$, ou redução, $i_{p,c}$), a carga produzida, o potencial de pico ($E_{p,a}$ e $E_{p,c}$), a diferença entre os picos catódicos e anódicos etc – quanto qualitativa, onde por meio da forma do voltamograma cíclico sugere-se algum processo eletródico.

Por convenção, as correntes positivas são derivadas da oxidação das espécies eletroativas e correntes negativas são provenientes de processos de redução. Nos experimentos de VC as correntes observadas possuem contribuições de processos faradáicos (I_f) e capacitivos (I_c), onde somatório dessas é dado por:⁸⁷

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f \quad (4)$$

Sendo, C_d : carga da dupla camada, dE/dt ou v : a velocidade de varredura. Sabe-se que I_c e I_f são proporcionais à v e \sqrt{v} , respectivamente, e portanto em pequenas velocidades de varredura I_c é desprezível, enquanto que a varreduras rápidas esse termo deve ser subtraído da corrente total para se obter valores de taxa de reação mais verossímeis.⁸⁶

É comum utilizar a técnica de voltametria cíclica num sistema redox modelo para avaliar a capacidade de troca de elétrons de um material. Por exemplo: a oxidação do íon ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) a ferricianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), e vice-versa, é uma reação de esfera externa (não há adsorção dos íons a superfície do eletrodo) muito utilizada para avaliar as propriedades dos materiais. Com um perfil voltamétrico semelhante ao da Figura 19, mediante aos processos faradáicos relacionados com os complexos de ferro, é possível intuir, por meio da diferença de potencial entre os picos de oxidação e redução, a respeito da resistividade que um sistema tem na troca de elétrons envolvendo a superfície do eletrodo.

No presente trabalho, caracterizou-se os suportes de carbono por meio de voltametrias cíclicas em várias velocidades de varredura em solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Synth® grau P.A.

Diferentemente dos processos faradáicos relacionados a esfera externa dos pares redox dos complexos de ferro, as espécies eletroativas que se adsorvem no eletrodo podem ser utilizadas para estimar a quantidade de sítios que permitem a troca de elétrons como é o caso da oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad}) na platina. O processo de adsorção de CO sobre platina é tão eficiente

que tem a capacidade de deslocar espécies anteriormente adsorvidas provenientes do eletrólito de suporte, por outro lado, sobre a superfície do carbono a adsorção não é tão intensa de modo que as quantidades são desprezíveis. A oxidação dessa monocamada em Pt resulta em $220 \mu\text{C cm}^{-2}$, assim, após adsorvido, a carga gerada durante o aumento de potencial pode ser utilizada para calcular a área das nanopartículas de Pt.

Nos experimentos de oxidação de uma monocamada de CO foi adotado o seguinte protocolo: após alcançar um perfil voltamétrico estável da Pt/C em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , o potencial foi fixado em $0,1 \text{ V vs. ERH}$ e $\text{CO}_{(g)}$ (White Martins 4,5 N) foi borbulhado na solução por 5 min. Em seguida, sem modificar o potencial do eletrodo, $\text{N}_{2(g)}$ foi borbulhado por 20 min para garantir que todo CO presente na solução fosse expelido. Na sequência, uma voltametria cíclica é iniciada nos limites de $0,05$ a $1,0 \text{ V vs. ERH}$ a velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, onde é observado a oxidação dessa monocamada de CO, e uma segunda varredura nas mesmas condições da primeira é realizada para servir como linha de base para o cálculo da carga de oxidação do CO_{ads} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Seguindo a sequência mostrada na seção anterior, inicialmente serão apresentados os dados referentes à caracterização física das matrizes, dos distintos tipos de carbono e dos catalisadores a eles ancorados. Na sequência, é apresentado a caracterização eletroquímica. A aplicação dos catalisadores obtidos para a reação de eletrooxidação de glicerol é explorada após a caracterização dos materiais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

Difratogramas de SAXS de amostras que possuem fase hexagonal, em geral, apresentam picos em função do vetor de espalhamento de índice de Miller (100), (110), (200) e (300) espaçados em relação ao primeiro pico numa proporção de $\sqrt{1}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ e $\sqrt{7}$.⁸⁸

A Figura 20a mostra que as amostras possuem três picos que podem estar relacionados com a estrutura hexagonal $p6mm$ e, para maior clareza, uma aproximação para evidenciar os picos (110) e (200) foi feito na Figura 20b. Já as distâncias em relação ao primeiro pico de difração para confirmar que as amostras são pertencentes de fato a estrutura $p6mm$ relacionados na Tabela 4.

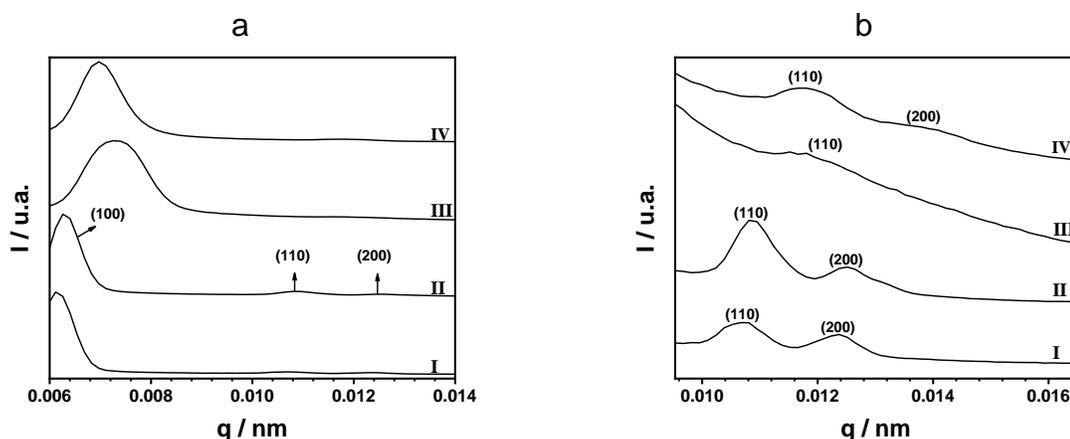


Figura 20 – a) Difratogramas de raios-X com intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q). b) Aproximação para evidenciar os picos (110) e (200). Amostras: I) SBA-15, II) [Al]-SBA-15, III) CMK-3 e IV) CMK-5

Tabela 4 – Razões entre as posições dos picos de difração em relação ao primeiro pico (100).

Tipo	$\frac{q_{(110)}}{q_{(100)}}$	$\frac{q_{(200)}}{q_{(100)}}$
Valor teórico	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$
Aproximação do valor teórico	1.7321	2
SBA-15	1.7475	2.0279
[Al]-SBA-15	1.7271	1.9987
CMK-3	1.7043	
CMK-5	1.7131	1.9785

A Tabela 4 mostra os valores teóricos das distâncias dos picos (110) e (200) em relação ao primeiro pico (100), valores aproximados e os valores aproximados obtidos para todas as amostras mesoporosas sintetizadas. Para funcionalizar as matrizes SBA-15 e [Al]-SBA-15 e continuar a síntese até os carbonos CMK-3 e CMK-5 é necessário antes confirmar se esses moldes são estruturas hexagonais p6mm. Como observado na Tabela 4, os templates possuem valores muito semelhantes aos valores teóricos mostrando que as matrizes foram sintetizadas com sucesso.

Após as matrizes SBA-15, e [Al]-SBA-15 serem caracterizadas por SAXS, executou-se a funcionalização de suas superfícies com carbono. Posteriormente, as amostras foram pirolisadas, e em seguida foi realizado a remoção com ácido fluorídrico. Na sequência, as amostras de carbonos mesoporosas também foram caracterizadas por

SAXS para confirma se suas sínteses foram executadas com sucesso para então modificá-las com platina. Como a CMK-3 e CMK-5 são os “negativo” de suas matrizes de origem, elas também deve possuir simetrias p6mm semelhantes, e, portanto, não somente difratogramas de SAXS devem ser semelhantes, mas também, e principalmente, as razões entre os picos de difração devem estar na mesma proporção de suas matrizes.^{45,89} A Tabela 4 mostra que as razões para pico (110) estão de acordo com a simetria p6mm para CMK-3 e CMK-5, mas o pico (200) na CMK-3 mostrou-se atenuado, a explicação para é que a dispersão de material no interior dos poros do carbonos em relação ao *template* puro no momento das modificações pode causar esse fenômeno.⁴⁵

4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM ATMOSFERA OXIDATIVA.

A análise termogravimétrica foi utilizada para observar a eficiência do método de remoção da matriz de sílica. As curvas mostradas na Figura 21 mostram a perda de massa das amostras de CMK-3 e CMK-5 função do tempo e, no inserte da figura, é ainda mostrado as derivadas (DTG) dessas das curvas. Os DTGs mostram dois eventos significativo (de 50 a 150 °C e entre 450 a 750 °C) independentemente do tipo de material. Enquanto as perdas no primeiro evento associadas à água físico-quimicamente adsorvida nos carbonos ordenados, as do segundo sugerem a decomposição de grupos funcionais e partes amorfas da estrutura de carbono. Especificamente, acima de 450 °C as camadas de grafeno dos carbonos ordenados começam a formar CO₂, seguido do residual de carbono, que queima numa taxa constante de 750 °C até 900 °C para CMK-3 e de 750 °C até valores acima de 900 °C para CMK-5. Os resíduos de CMK-3 e CMK-5 à 900 °C foram de 1,5 % m/m e 26 % m/m, contudo, o processo de queima da CMK-5 não ocorreu por completo, visto que, a massa residual continuou a decrescer após essa temperatura. De qualquer forma, os residuais observados são baixos, o que evidencia que a matriz foi removida com sucesso.

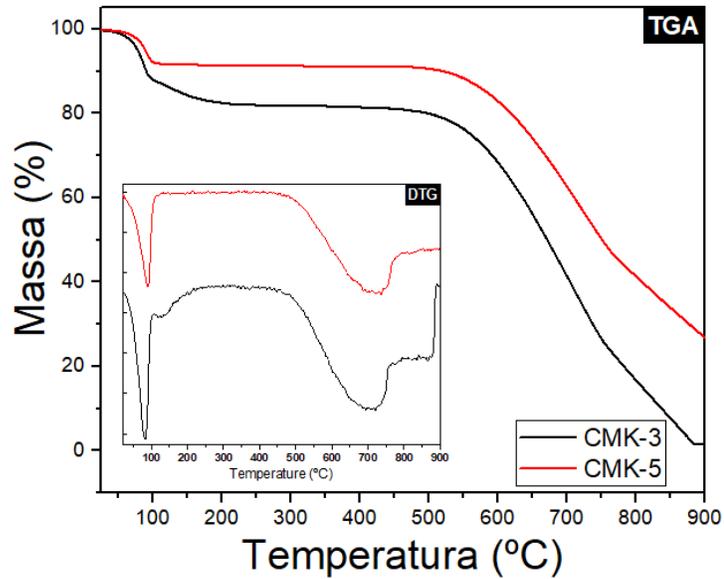


Figura 21 – Análise Térmica da a) CMK-3 e b) CMK-5. Curva TGA e no inserte curva DTG.

4.1.3 FISSORÇÃO DE N₂ À 77 K (-196,15 °C)

Após as análises termogravimétricas para confirmação da remoção da sílica foram realizados testes de fisissorção de nitrogênio para avaliar as propriedades texturais dos carbonos sintetizados. A Figura 22 mostra as isotermas obtidas para a CMK-3 e CMK-5.

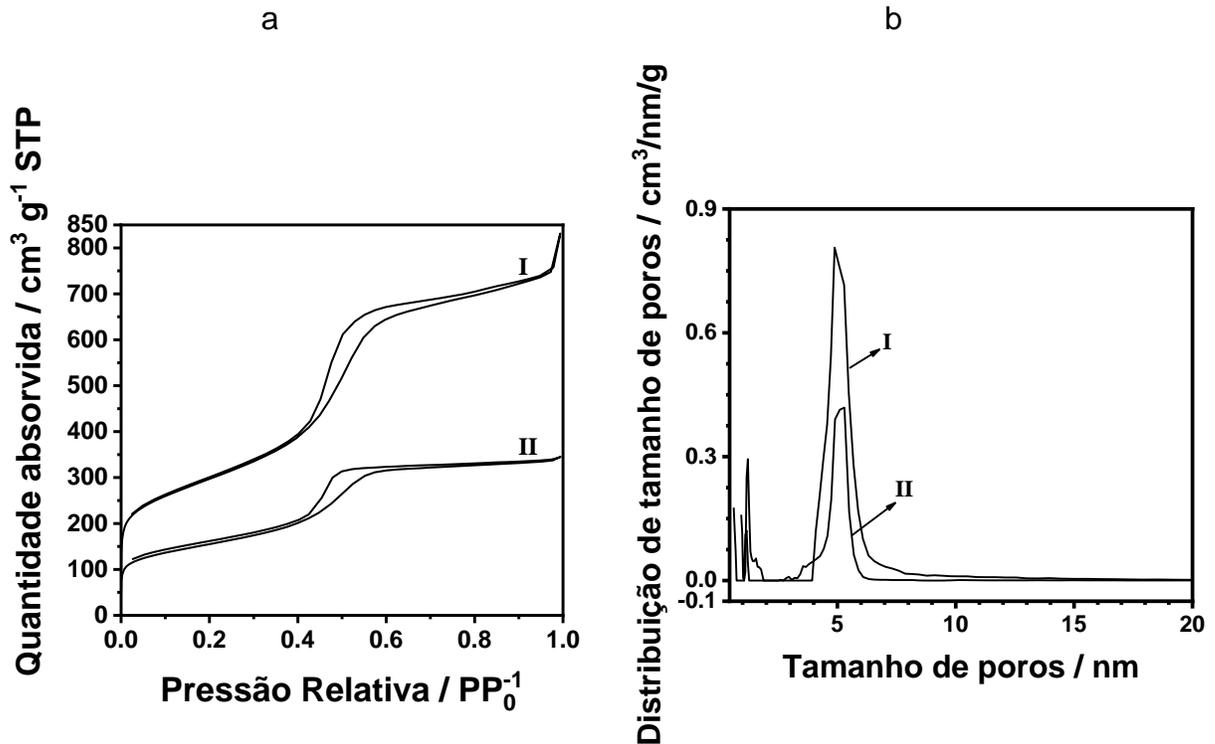


Figura 22 – a) Isothermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K e b) Distribuição do tamanho de poros. I) CMK-3 e II) CMK-5.

As isothermas da Figura 23 mostram distintas regiões de interação entre o gás e os materiais sintetizados na subida de pressão, *i.e.*, primeiramente em baixas pressões ($P/P_0 = 10^{-5}$ e 0,01) o gás ocupa os microporos. Em seguida, observa-se uma expansão linear, a qual está relacionada à formação da primeira monocamada do gás ($P/P_0 = 0,01$ e 0,4) que antecede o acúmulo de N_2 nos capilares dos materiais. ($P/P_0 = 0,4$ e 0,8). Por fim, o aumento linear da pressão se deve à condensação de multicamadas ou a formação de líquido ($P/P_0 > 0,8$). O ponto de inflexão em ($P/P_0 \sim 0,5$) é um indicativo que composto possui mesoporos na estrutura.⁹⁰ Como as curvas de adsorção e dessorção foram muito semelhantes, a histerese se mostrou simétrica, que é uma característica de distribuição de diâmetro de poros mais homogênea e restrita. Os dados obtidos para ambas as amostras sugerem isothermas do tipo IV com histerese H1 típica para peneiras moleculares mesoporosas circulares, esferoidais ou cilíndricas de

tamanhos de poros uniformes. A Tabela 5 resume as propriedades texturais das amostras de CMK-3 e CMK-5 calculados por diversos modelos.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos materiais calculados a partir das isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio.

	CMK-3	CMK-5
MODELO	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
BET	1034,0	536,7
BJH	1028,0	458,1
DFT	1199,0	611,4
MODELO	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)
DFT	1,189	0,512
MODELO	Tamanho de poro (nm)	Tamanho de poro (nm)
DFT	4,89	5,30

Utilizando a modelagem *non local density functional theory* (NLDFT) para o cálculo do tamanho de poro, obteve-se valores de 4,89 e 5,30 nm para CMK-3 e CMK-5, respectivamente. Não foi aplicado o modelo BJH para estimar tal parâmetro pois o mesmo considera poros esféricos, não condizentes com a estrutura dos materiais. Os valores das áreas superficiais calculadas pelo método BET, BJH e DFT indicaram que a CMK-3 possui área maior que a CMK-5

4.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As micrografias foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão com a finalidade de verificar a dispersão das partículas nos suportes, as distribuições dos tamanhos de partículas e os planos preferenciais de crescimento mais recorrentes nos particulados. Para avaliar a dispersão das partículas, optou-se por micrografias com cerca de 330x330 nm. Imagens representativas são mostradas na Figura 23.

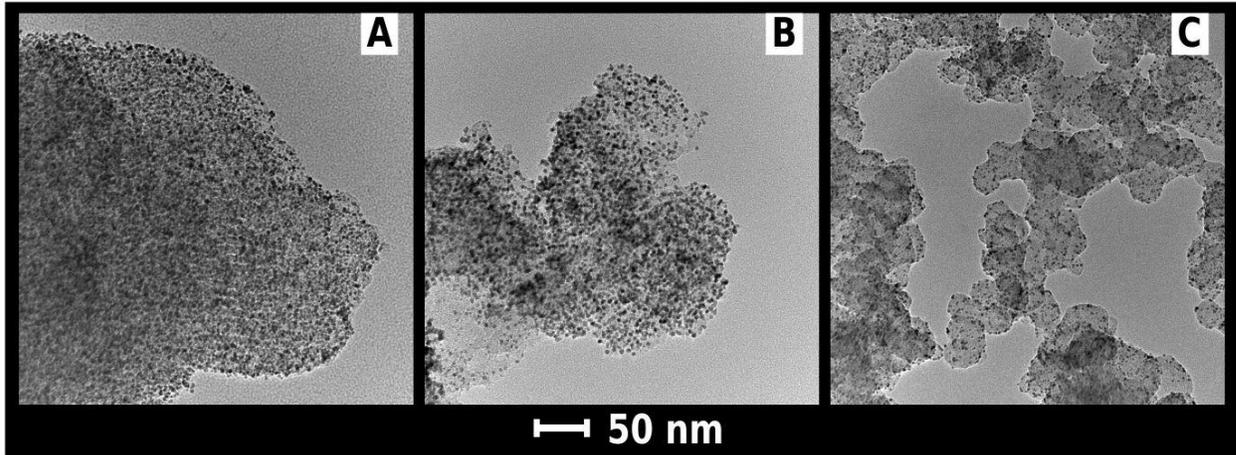


Figura 23 - Micrografias por TEM dos compósitos de Pt/C: A) Pt/CMK-3, B) Pt/CMK-5 e C) Pt/Vulcan. Escala referência: 50 nm.

Mediante essas imagens, e mais evidente na micrografia C, percebe-se tons característico de partículas de platina (mais escuros), de suporte (tons intermediários) e das regiões vazias (cinzas claros), onde não há suporte e nem partículas. Os materiais possuem partículas bem dispersas no suporte de carbono, considerando que não se observa grandes regiões de suporte com ausência de partículas. Observa-se a formação das mesoestruturas com tamanhos condizentes com os calculados por fisissorção de N_2 na imagem da CMK-3 mostrada na Figura 24, reafirmando a formação das estruturas e validando os cálculos realizados para estimar as distâncias entre os tubos.

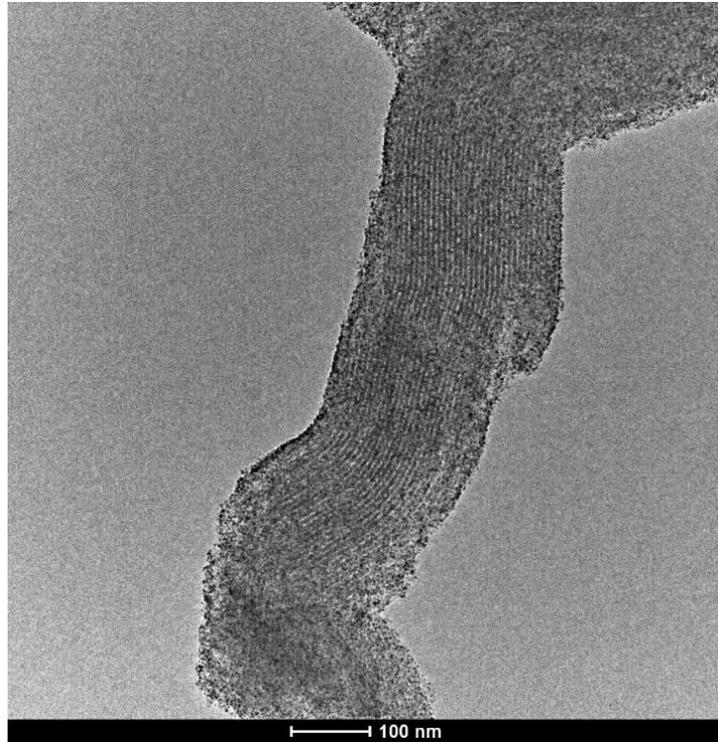


Figura 24 - Micrografias por TEM do compósito de Pt/CMK-3. Escala 100 nm.

A Figura 25 (parte 1) mostra as micrografias em escala de referência de 20 nm e os histogramas com as distribuições do tamanho de partículas (parte 2).

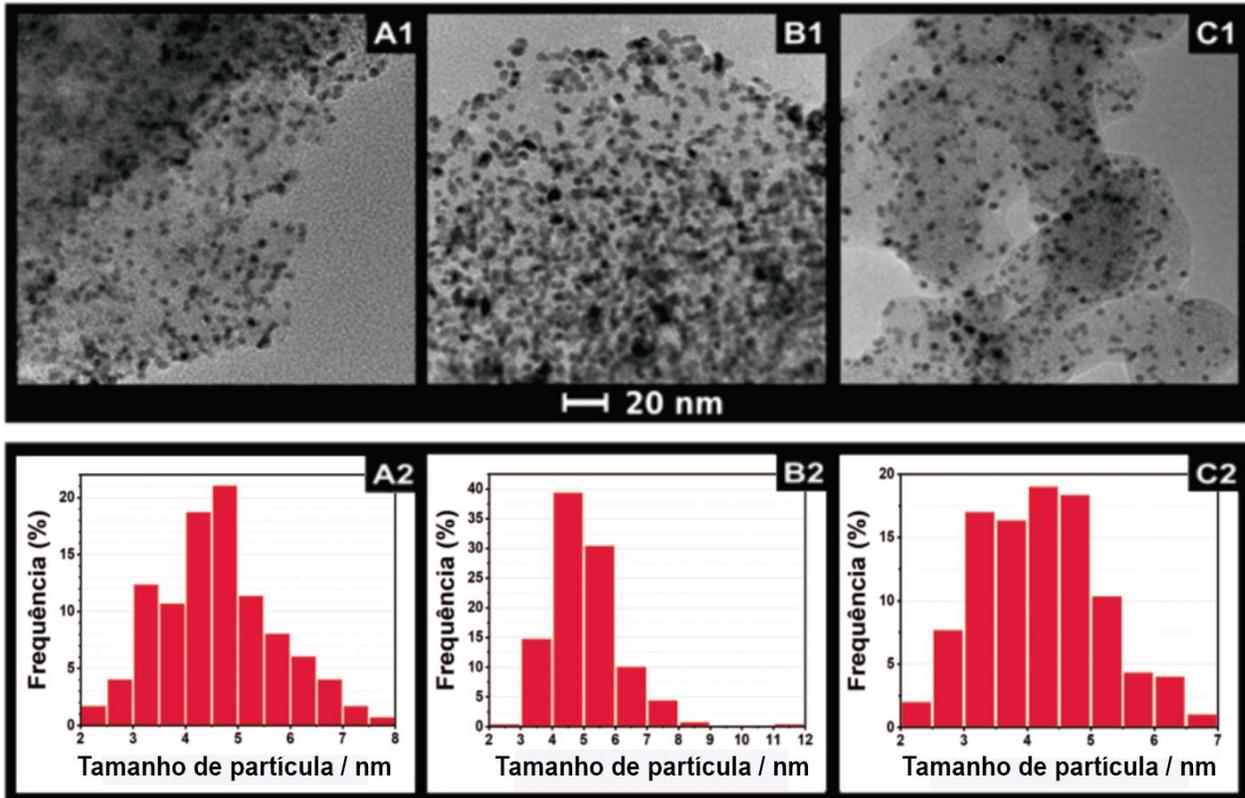


Figura 25 – Micrografias por TEM dos compostos de Pt/C: A1) Pt/CMK-3, B1) Pt/CMK-5 e C1) Pt/Vulcan. Distribuição de tamanho de partículas de platina: A2) Pt/CMK-3, B2) Pt/CMK-5 e C2) Pt/Vulcan. Escala 20 nm. 300 partículas utilizadas.

Nas imagens A1, B1 e C1 observa-se partículas de geometrias circulares sugerindo que elas, numa projeção tridimensional, sejam esféricas⁹¹ numa extensão de tamanhos de 2 - 12 nm, sendo os diâmetros mais recorrentes de 4 à 5 nm para todos os catalisadores. Mediante aos dados de TEM, o tamanho de médio da partícula (~ 4-5 nm) parece ter sido controlada pelo tamanho dos mesoporos (4,8 e 5,3 nm para a CMK-3 e CMK5, respectivamente).

Basicamente, a Pt tem estrutura cristalográfica pertencente ao grupo CFC (cúbico de face centrada)⁹² e a lei de Wulff prediz que a energia de superfície segue a ordem $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$, em outras palavras, há um plano preferencial no crescimento das partículas.⁹¹ Para estimar as distâncias de um determinado plano cristalográficos utiliza-se a seguinte equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar, a é a constante de latência (tabelada na literatura),⁹³ e h , k e l são os índices de Miller.

Imagens de alta resolução são mostradas na Figura 26 onde é possível observar os planos e as distâncias interplanares de partículas arbitrárias para Pt/CMK-3 (A), Pt/CMK-5 (B) e Pt/Vulcan (C).

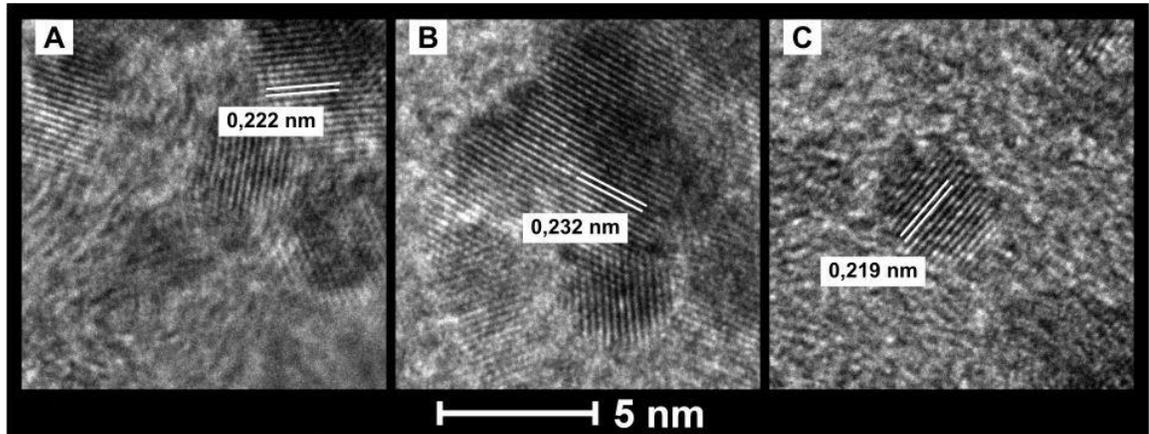


Figura 26 – Micrografias por TEM em alta resolução dos compostos de A) Pt/CMK-3, B) Pt/CMK-5 e C) Pt/Vulcan. Escala de referência 5 nm. Dimensões da apenas uma micrografia: 12 x 12 nm².

As distâncias interplanares foram medidas traçando uma reta perpendicular as retas paralelas brancas das micrografias na Figura 26. Essas medidas estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre as distâncias interplanares e os planos de Miller para 20 partículas distintas.

Índice	Pt/CMK-3		Pt/CMK5		Pt/Vulcam	
	Distância (nm)	Plano	Distância (nm)	Plano	Distância (nm)	Plano
1	0,234	(111)	0,232	(111)	0,194	(200)
2	0,231	(111)	0,196	(200)	0,230	(111)
3	0,232	(111)	0,231	(111)	0,220	(111)
4	0,219	(111)	0,232	(111)	0,197	(200)
5	0,242	(111)	0,231	(111)	0,242	(111)
6	0,231	(111)	0,230	(111)	0,220	(111)
7	0,230	(111)	0,219	(111)	0,242	(111)
8	0,219	(111)	0,195	(200)	0,219	(111)
9	0,219	(111)	0,219	(111)	0,196	(200)
10	0,219	(111)	0,231	(111)	0,219	(111)
11	0,202	(200)	0,228	(111)	0,242	(111)
12	0,219	(111)	0,232	(111)	0,219	(111)
13	0,232	(111)	0,197	(200)	0,218	(111)
14	0,231	(111)	0,220	(111)	0,196	(200)
15	0,198	(200)	0,219	(111)	0,231	(111)
16	0,220	(111)	0,230	(111)	0,232	(111)
17	0,220	(111)	0,220	(111)	0,197	(200)
18	0,196	(200)	0,197	(200)	0,231	(111)
19	0,231	(111)	0,233	(111)	0,230	(111)
20	0,220	(111)	0,229	(111)	0,222	(111)

Os valores das distâncias interplanares mais recorrentes (0,228 nm) apresentados na Tabela 6 quando utilizados na equação 5 indicam que o plano preferência de crescimento das partículas é o {111}, corroborando com a literatura.⁹¹

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

Após a caracterização física dos materiais, o eletrodo de trabalho foi montado como descrito na seção de materiais e métodos e a interface sólido-líquido eletrônica foi caracterizada. Inicialmente foram realizados experimentos de voltametria cíclica dos suportes de carbono na ausência de nanopartículas em eletrólito composto por solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na ausência e na presença de Fe(CN)₆³⁻ e Fe(CN)₆⁴⁻. Já na presença de nanopartículas de Pt, a área eletroativa dos materiais foi estimada por oxidação de monocamadas de hidrogênio e CO. Os materiais foram aplicados como catalisadores para a reação de eletrooxidação de glicerol e, por fim, modificados com antimônio.

4.2.1 VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS SUPORTES DE CARBONO

A Figura 27(a) mostra o perfil voltamétrico do carbono vítreo utilizado como suporte e coletor de corrente para as amostras sintetizadas de carbonos. Utilizando como eletrólito de suporte H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o potencial foi variado a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ entre 5 e 1 V vs. ERH versus um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). O perfil voltamétrico observado está de acordo com o esperado para tal material nestas condições, onde baixas correntes (da ordem de 10^{-6} A) positivas na varredura no sentido crescente de potencial e negativas no sentido decrescente são correspondentes aos processos de carga e descarga da dupla camada, aparentemente não apresentando nenhum processo de óxido-redução. O potencial máximo foi limitado em 1 V vs. ERH para evitar a oxidação do carbono, o que causa deterioramento do material.

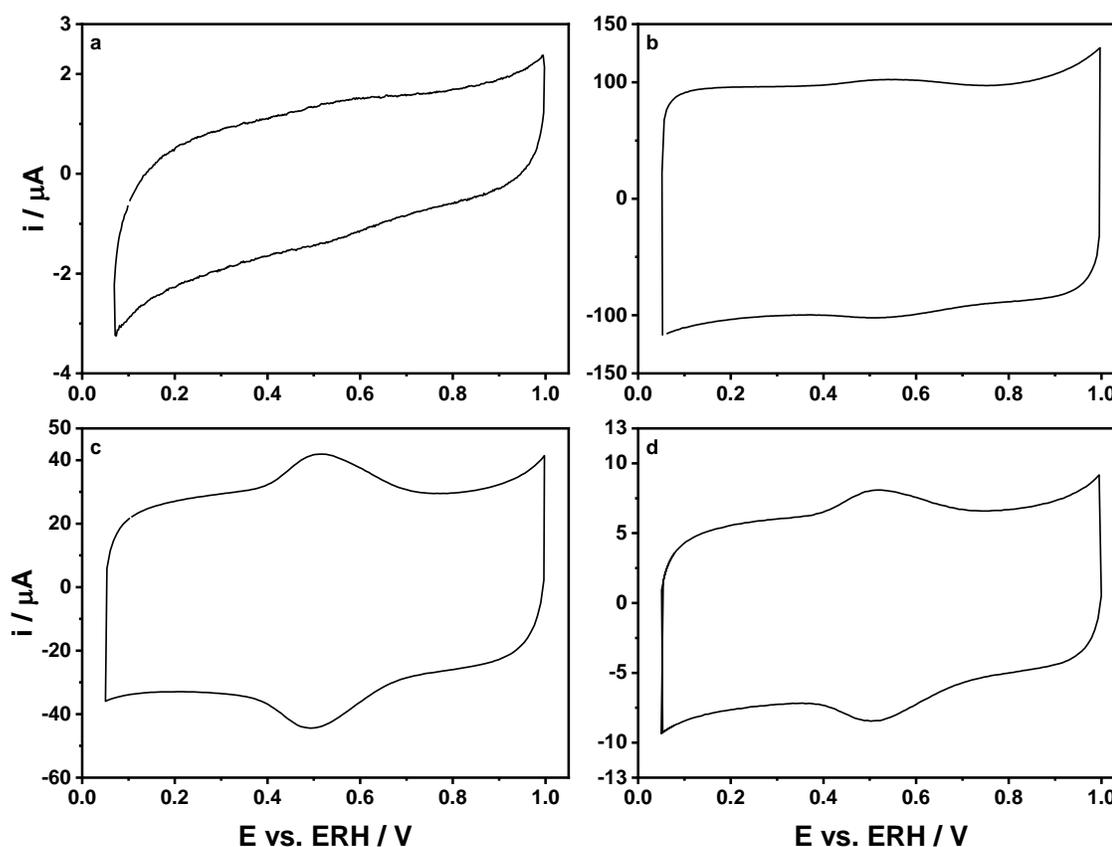


Figura 27 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Na Figura 27 ainda são mostrados os voltamogramas cíclicos nas mesmas condições descritas acima após a adição de carbono Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d). Para o carbono Vulcan é observado correntes muito superiores às obtidas no carbono vítreo, uma vez que a área de contato entre o eletrólito de suporte e o carbono é muito superior. Um pequeno par redox em 0,50 V é observado neste material e pode ser explicado por meio da oxidação e redução de grupos funcionais do tipo C-O_x presentes na superfície do carbono, como relatado na Figura 14 da introdução. Tais processos se tornam mais evidentes na CMK-3 e CMK-5 onde, apesar de apresentarem correntes menores que o carbono Vulcan, ainda são superiores ao carbono vítreo. Assim, os resultados da Figura 27 evidenciam que todos os materiais sintetizados estão de acordo com estruturas de carbono.

Para avaliar o efeito do suporte na troca de elétrons utilizou-se uma reação de óxido redução muito conhecida na literatura eletroquímica⁹⁴ e mostrada na equação 6:



Íons ferricianeto são reduzidos a ferrocianeto sem que haja adsorção destes íons no eletrodo, um processo chamado de reação de transferência de elétrons por esfera externa.⁸⁶ A Figura 28 mostra o comportamento voltamétrico para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d) nas mesmas condições da Figura 27 porém após a adição de 0,01 mol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e K₄Fe(CN)₆. Além disso, a velocidade de varredura foi variada na faixa de 0,05 a 0,25 V s⁻¹ como indicado na legenda da Figura 28.

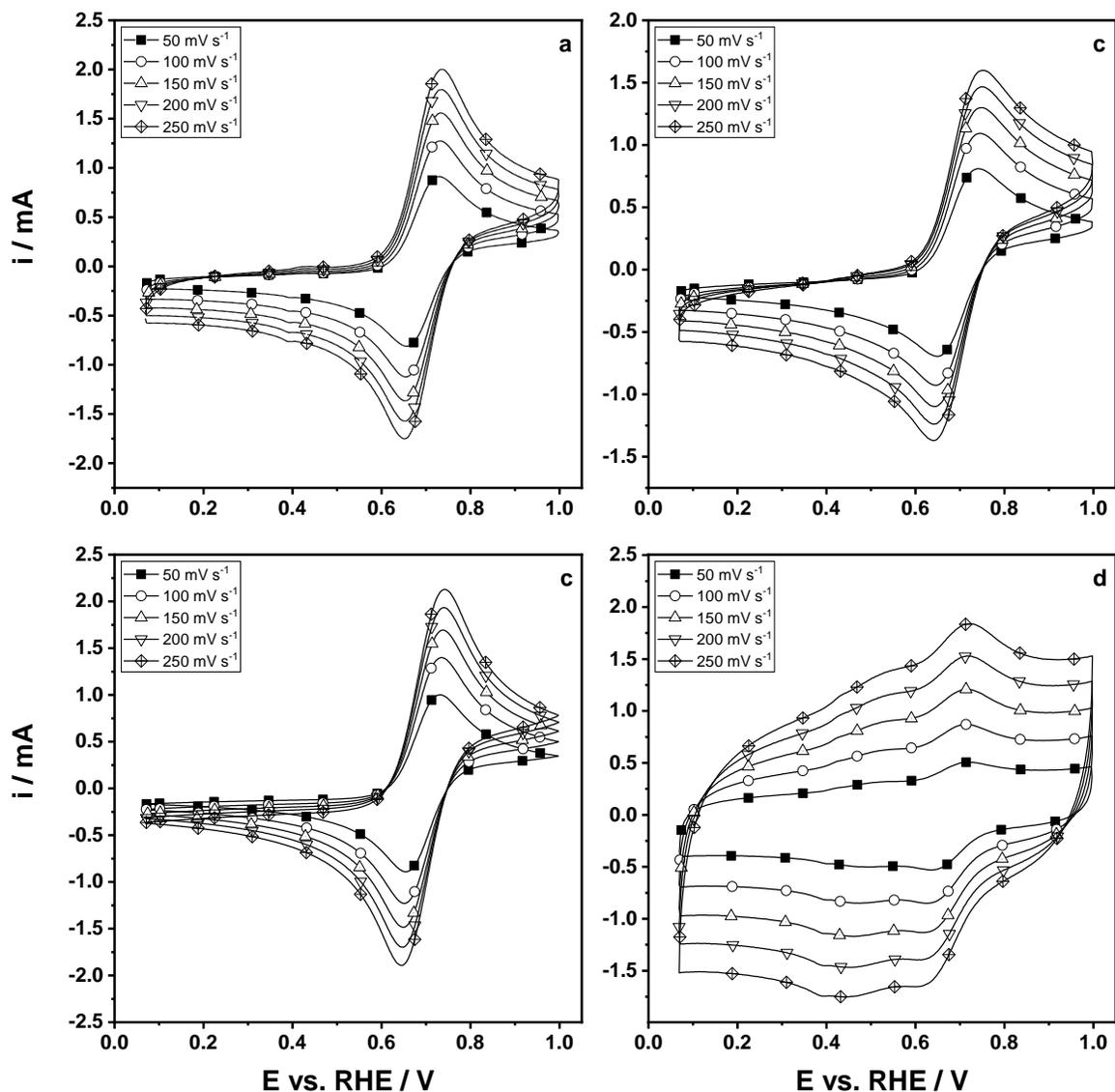


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em distintas velocidade de varredura para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Com exceção da CMK-3, na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ todos os voltamogramas cíclicos apresentaram um pico de oxidação em *ca.* 0,73 V vs. ERH durante a varredura no sentido crescente de potencial seguido de uma região onde íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ são oxidados à medida que se aproximam do eletrodo (reação controlada por transporte de massa). Na varredura no sentido decrescente de potencial, o processo de oxidação é inibido com a diminuição do potencial e um pico de redução em *ca.* 0,65 V é observado. Em potenciais mais negativos que o do pico tornam o processo de redução

dos íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ limitado pela chegada destes íons à superfície do eletrodo. No caso da CMK-3, os processos descritos acima estão mascarados por processos faradáicos (de carga e descarga da dupla camada) tornando-se menos evidentes.

Por meio da análise dos potenciais e correntes dos picos nas distintas velocidades de varredura é possível avaliar a capacidade de troca de elétrons na interface. De forma geral, um processo reversível controlado por difusão possui variação de potencial entre o pico de oxidação e o de redução (ΔE) de $0,059/n$ V, sendo n o número de elétrons trocados por espécie e, portanto, igual a um no presente caso.⁹⁵ ΔE deve ser independente da velocidade de varredura, porém na prática, seu valor também é dependente da queda ôhmica produzida pela resistência do eletrólito (R) e dada pelo termo iR , onde i é a corrente que passa pelo sistema. Como i aumenta com a velocidade de varredura, é possível avaliar em termos semi-quantitativos a resistência do sistema com os experimentos da Figura 28.

A Figura 29 mostra a dependência de ΔE com a velocidade de varredura, mostrando que, na faixa estudada, os valores estão entre 70 e 120 mV, sempre aumentando com a velocidade de varredura.

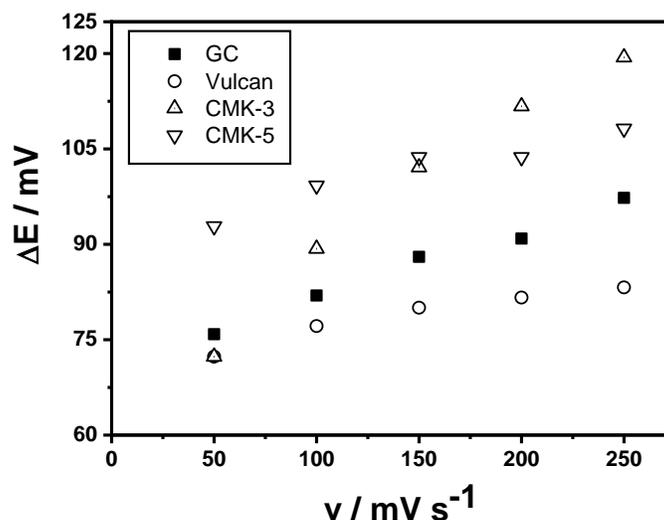


Figura 29 - Diferença entre o potencial de pico de oxidação e do pico de redução das curvas da Figura 28 em função da velocidade de varredura.

Tomando o carbono vítreo como referência, observa-se que os valores de ΔE para o carbono Vulcan são sempre menores e que os para CMK-3 e CMK-5 são maiores, entretanto, de forma geral, tal variação é pequena considerando a faixa de corrente gerada no sistema (na ordem de 10^{-3} A), o que leva a resistências menores que 50Ω e, portanto, as CMKs são condutores semelhantes ao carbono vítreo.

As correntes de pico de oxidação e redução ainda variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 30), como esperado para este tipo de sistema. As retas formadas pelos processos de oxidação são simétricas aos processos de redução devido à similaridade entre a difusão das espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no meio. A única exceção é o processo de oxidação no carbono CMK-3, onde as correntes parecem ser independentes da velocidade de varredura, porém, devido a dificuldade em estabelecer uma linha de base para estimar os valores das correntes, o processo real pode estar sendo mascarado.

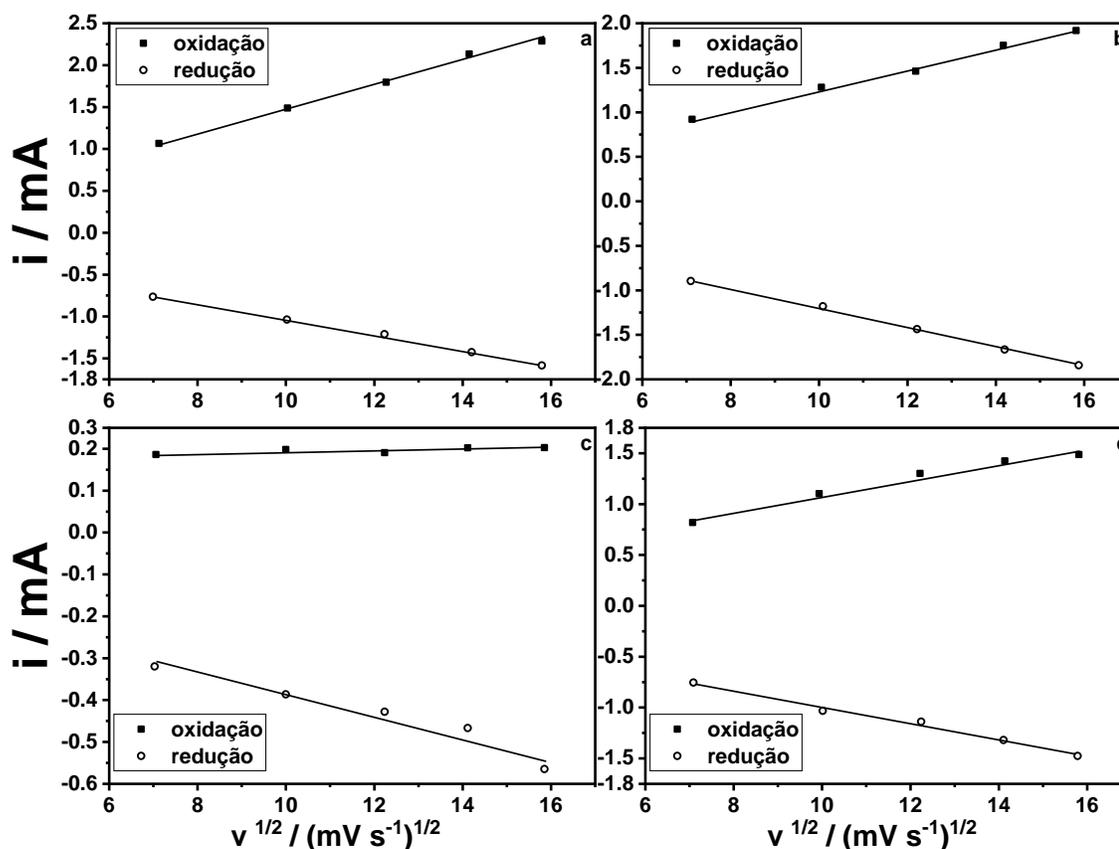


Figura 30 - Variação da corrente de pico de oxidação e de redução em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o carbono vítreo (a), Vulcan (b), CMK-3 (c) e CMK-5 (d). Os dados foram extraídos das curvas da Figura 28.

Após a caracterização dos suportes de carbono, realizou-se a caracterização dos catalisadores de Pt produzidos sobre estes suportes. Deste ponto em diante, não foram realizados mais testes somente com o carbono vítreo, uma vez que o processo necessário para impregnação de nanopartículas de Pt neste material é muito distinto do utilizado para os materiais de interesse. Utilizando os materiais Pt/Vulcan, Pt/CMK-3 e Pt/CMK-5 nas quantidades de $28 \mu\text{g cm}^{-2}$ na presença de Nafion (5%) foi avaliado as características da Pt nestes suportes na ausência e presença de glicerol (próximo subitem). A Figura 31 mostra os perfis voltamétricos da Pt/Cx com $x = \text{CMK-3}$ (a), CMK-5 (b) e Vulcan (c) e, a título de comparação o perfil de uma macrosuperfície de Pt com as mesmas dimensões do carbono vítreo e também embutido em teflon. A região de potencial investigada bem como a velocidade de varredura foi a mesma da utilizada na Figura 27 de modo a garantir a integridade dos suportes de carbono.

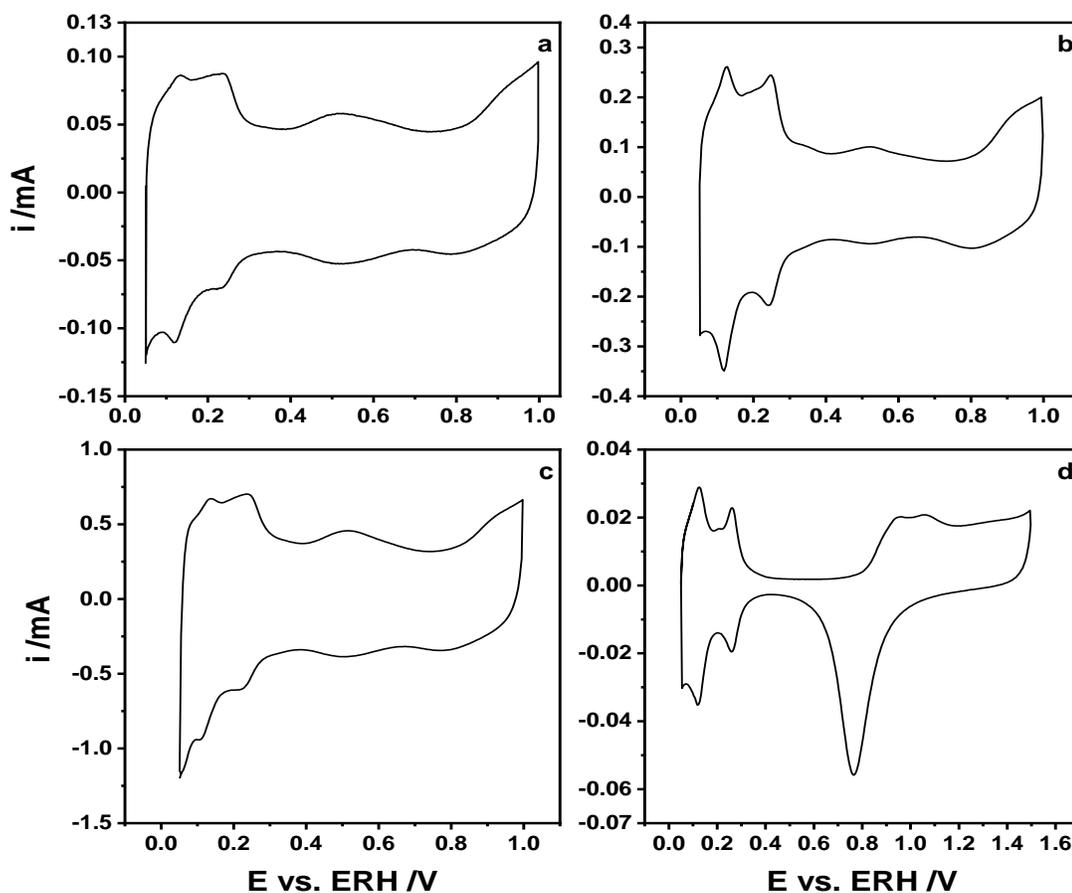


Figura 31 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os materiais Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b), Pt/Vulcan (C) e Pt (d).

Nos voltamogramas cíclicos da Figura 31 (a) à (c) é possível identificar o par redox referente aos grupos funcionais dos carbonos em $0,5 \text{ V vs. ERH}$, entretanto, para potenciais menores, um conjunto de processos onde se destacam dois picos de redução e dois de oxidação são referentes à adsorção redutiva e dessorção oxidativa de prótons na superfície das nanopartículas de Pt, respectivamente. O processo pode ser descrito pela equação:



Caso o potencial seja inferior a $0,05 \text{ V vs. ERH}$ (potencial mínimo utilizado) ocorre a reação entre 2Pt-H ou entre Pt-H e H_3O^+ dando origem ao gás H_2 . Em potenciais

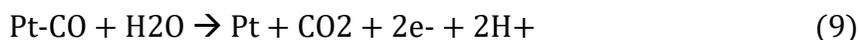
superiores a 0,5 V vs. ERH a oxidação e a redução da superfície da Pt provoca o surgimento de outro par redox, onde o processo pode ser descrito da forma:



Comparando as nanopartículas (Figura 31 a à c) com o macroeletrodo de Pt (Figura 31 d) é possível identificar perfis de regiões de correntes vs. potencial referentes a Pt-H e PtOH muito semelhantes, porém no caso da macrosuperfície esses processos são mais definidos devido as baixas correntes capacitivas em oposição ao que ocorre nos suportes de carbono. Além disso, por permitir potenciais máximos superiores a 0,1 V vs. ERH, o processo de oxidação e redução da Pt na macrosuperfície é melhor observado em comparação com as nanopartículas.

A integração das correntes referente a região de Pt-H é muito utilizada em eletrodos de Pt para estimar a área eletro-ativa, isto é, como o próton tem uma grande facilidade de transporte e recobre toda superfície da Pt capaz de realizar ligação com o hidrogênio, é possível utilizar a carga produzida pela oxidação dessa monocamada para medir qual é a área funcional da Pt, sabendo que uma monocamada produz 210 μC para cada cm^2 de Pt.⁹⁶ Para macroeletrodos exclusivamente de platina, esse método gera resultados confiáveis, diferentemente de outros que possuem altas correntes capacitivas podem influenciar nas cargas de oxidação de Pt-H e/ou induzir a erros quando a corrente capacitiva é descontada para o cálculo (a relação 210 μC para cada cm^2 não leva em conta a carga associada aos processos puramente capacitivos). Devido a esse fenômeno, utilizou-se outra técnica para verificar a área ativa da platina suportada.

Como método de confirmação da área do eletrodo ancorado, utilizou-se a oxidação irreversível de uma monocamada de CO adsorvido sobre a Pt. Neste método, o potencial do eletrodo é mantido em 0,1 V vs. ERH enquanto CO é borbulhado na solução por 5 min. Após esse tempo, N_2 é utilizado para retirar todo CO em solução, restando apenas o adsorvido sobre a Pt, que é oxidado com o aumento lento de potencial segundo a reação:



Como o processo envolve 2 elétrons, considera-se que a carga de uma monocamada é de 2 vezes a da oxidação do Pt-H, *i.e.* 420 μC para cada cm^2 de Pt.⁹⁷ A Figura 32 I) mostra as voltametrias cíclicas de oxidação da monocamada de CO adsorvido nas nanopartículas suportadas em CMK-3, CMK-5 e Vulcan e II) o próximo cíclico, utilizados para constatar que todo o CO foi removido e utilizar a corrente na ausência de CO como linha de base. Na sequência também é mostrado na Tabela 7 a relação entre as áreas obtidas por oxidação de Pt-H e por Pt-CO de onde pode-se concluir que os métodos são equivalentes para o cálculo da área. Desta forma, os resultados deste ponto em diante serão normalizados pela área calculada por meio da carga de oxidação de Pt-H.

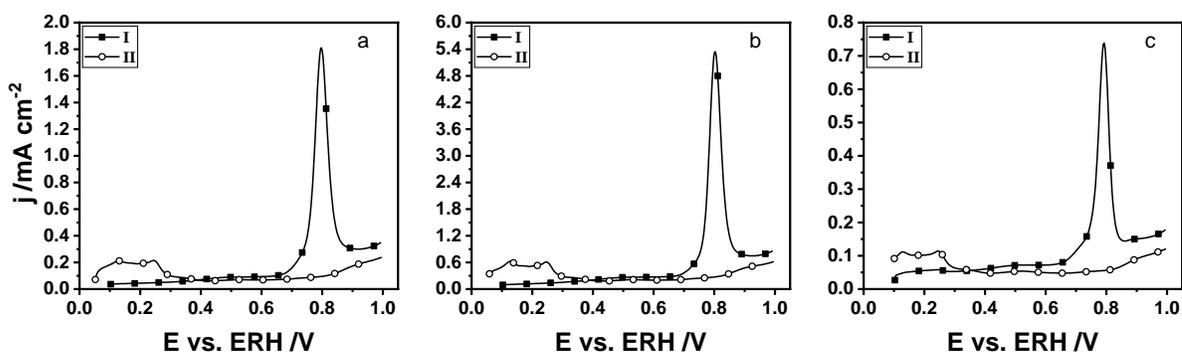


Figura 32 - Varredura linear de subida de potencial retirado de voltamogramas cíclicos a $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os compostos Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b) e Pt/Vulcan (c) durante a eletrooxidação de uma monocamada de CO (I) e ciclo após retirada do CO (II).

Tabela 7 - Áreas eletroativas dos materiais Pt/CMK3, Pt/CMK-5 e Pt/Vulcan calculadas por meio da carga de oxidação de Pt-H ou Pt-CO.

Amostra	Pt/CMK-3 (cm^2)	Pt/CMK-5 (cm^2)	Pt/Vulcan (cm^2)
Area Pt-CO	9,57	3,52	8,80
Area Pt-H	7,02	2,67	6,46

4.2.2 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL EM CATALISADORES DE Pt/C

A Figura 33 mostra voltamogramas cíclicos da Pt como macrosuperfície e nanopartículas suportadas em carbono Vulcan. De forma geral, a região de adsorção/dessorção de Pt-H é parcialmente inibida na presença de glicerol por meio da adsorção do álcool, resultando em adsorbatos de difícil oxidação a baixos potenciais, incluindo CO. Com o aumento do potencial, como indicado pelas setas, correntes de oxidação são vistas em potenciais superiores a 0,7 V vs. ERH, que culminam em um pico de oxidação em ca. 0,9 V vs. ERH. Na varredura no sentido decrescente de potencial, a corrente de oxidação se mantém alta até ca. 0,4 V vs. ERH, onde os subprodutos resultantes da oxidação do álcool voltam a se acumular na superfície, inibindo novamente a reação global.

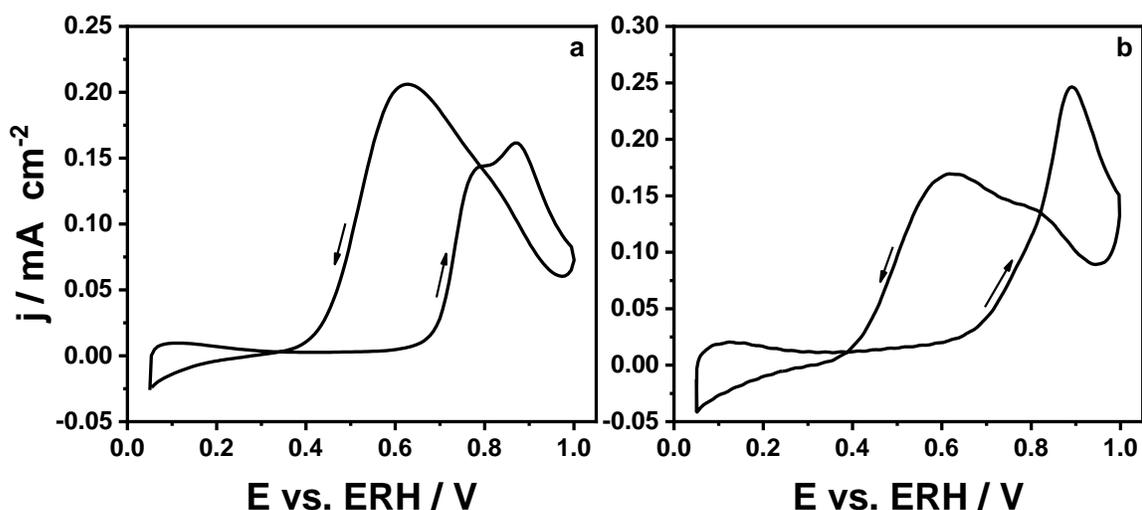


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os materiais Pt/Vulcan (a) e Pt (b). As setas indicam sentido da varredura.

Nos resultados apresentado na Figura 33, há poucas discrepâncias entre a macrosuperfície (Pt/Vulcan(a)) e as nanopartículas suportadas em Vulcan(a) e a platina pura (b), e, mais importante, o potencial em que a reação de oxidação ocorre é muito alto para a utilização de glicerol no contexto das células a combustíveis. Por exemplo, a Figura 34 mostra voltamogramas cíclicos da Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b) e Pt/Vulcan (c) nas mesmas condições da Figura 33 mas limitando o potencial máximo em 0,7 V vs. ERH, de onde se conclui que nesta

faixa de potencial todos as superfícies de Pt são incapazes de oxidar glicerol por se encontrarem inibidas devido a presença de adsorbatos.

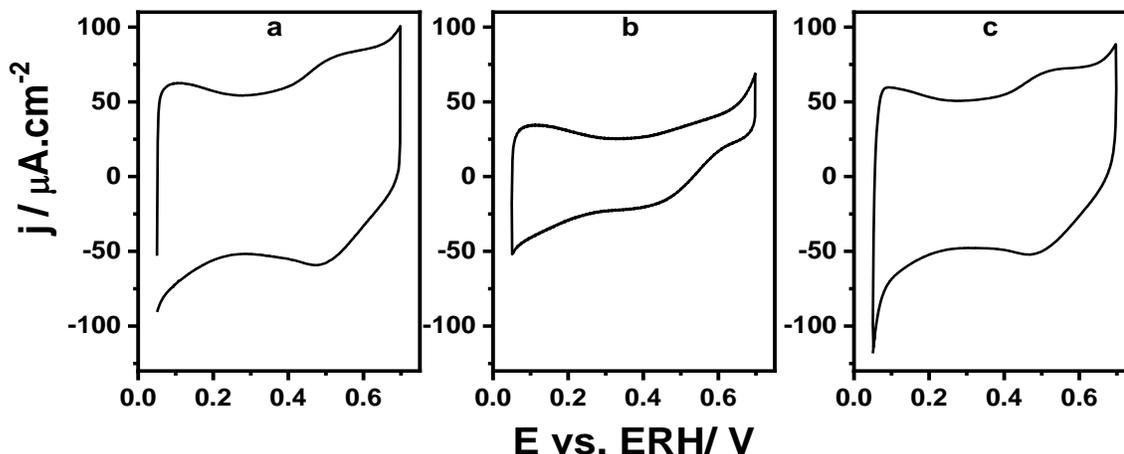


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os materiais Pt/CMK-3 (a), Pt/CMK-5 (b) e Pt/Vulcan (c).

4.2.3 ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL EM CATALISADORES DE SB-PT/C

Como mencionado na introdução, a adição de alguns elementos (metal ou semi-metal) ao compósito de Pt/C pode contribuir para a catálise na eletrooxidação de glicerol, como mostrado em resultados promissores utilizando Bi e Sb.^{56,98,99} Nestes materiais ocorre deslocamentos no potencial de início da oxidação do álcool de mais de 300 mV em comparação com a Pt pura. Para testar o efeito dos suportes de carbono em baixos potenciais durante a eletrooxidação do glicerol, as nanopartículas de Pt foram modificadas com Sb e a Figura 35 mostra os voltamogramas cíclicos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 dos materiais após a modificação.

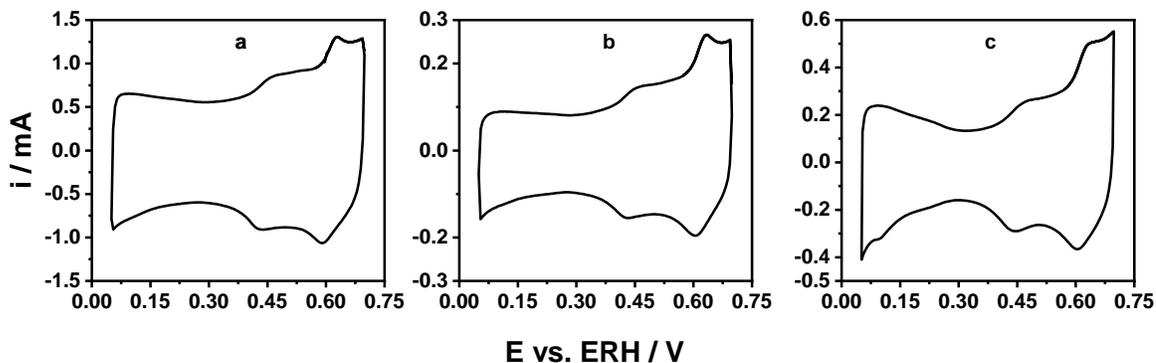


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para os materiais Pt-Sb/CMK-3 (a), Pt-Sb/CMK-5 (b) Pt-Sb/Vulcan (c).

Observa-se nos voltamogramas cíclicos da Figura 35 que a região de Pt-H é inibida após a adsorção de Sb independentemente do tipo de suporte utilizado. O decréscimo nas correntes nessa região de potencial se deve ao Sb se adsorver nos sítios ativos da Pt, causando assim a inibição pode ser interpretada como uma modificação efetiva do material. Em potenciais mais positivos, há dois pares de picos redox, um localizado a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ e outro em $0,65 \text{ V vs. ERH}$, sendo que o primeiro pode ser correspondente aos picos das quinonas e, o segundo, provavelmente ligado a processos de oxidação e redução do Sb adsorvido a superfície da Pt. Em potenciais superiores a 700 V vs. ERH , o Sb se desorve de forma irreversível das nanopartículas e os picos de Pt-H passam a ser observados novamente. Portanto, para garantir a estabilidade dos catalisadores, o potencial foi mantido sempre abaixo de $0,7 \text{ V vs. ERH}$.

A Figura 36 compara os voltamogramas na região de potencial inferior a $0,4 \text{ V vs. ERH}$ para os três suportes utilizados e a Tabela 8 mostra a grau de recobrimento por Sb (θ_{Sb}) calculado pela equação 10 com os dados da Figura 36.

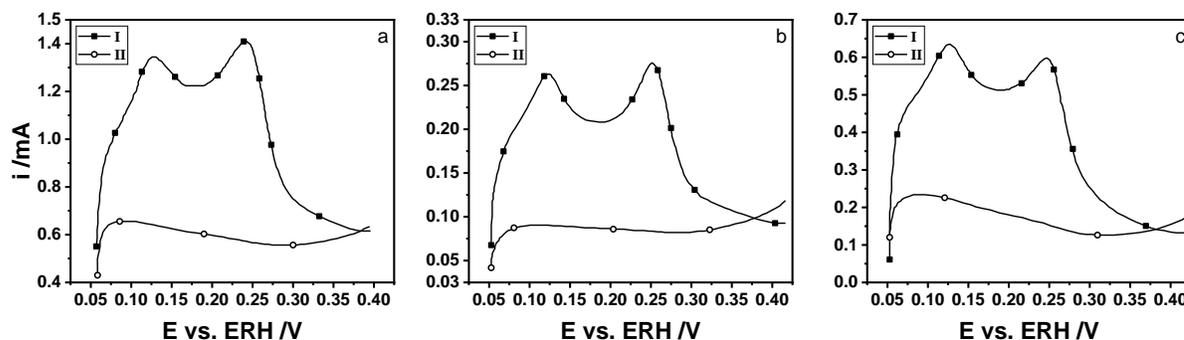


Figura 36 - Comparação entre as regiões de Pt-H I) na ausência e II) presença de Sb em voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para nanopartículas de Pt suportadas em CMK-3 a), CMK-5 b) e Vulcan c).

Comparado os voltamogramas cíclicos antes e após a modificação com Sb é possível estimar o grau de recobrimento θ_{Sb} das nanopartículas por meio da diferença entre a carga da região de Pt-H antes e após a adição de Sb, segundo a equação 10:¹⁰⁰

$$\theta_{Sb} = 1 - \theta_H = \frac{q_H^0 - q_H^{Sb}}{q_H^0} \quad (10)$$

onde θ_{Sb} e q_H^{Sb} são o grau de recobrimento por Sb e a carga da região de Pt-H na presença de Sb, e θ_H e q_H^0 o grau de recobrimento por H após a adsorção de Sb e a carga da região de Pt-H na ausência de Sb.

Tabela 8 - Grau de recobrimentos por Sb nas nanopartículas de Pt suportadas em CMK-3, CMK-5 e Vulcan.

Amostra	Sb-Pt/CMK-3	Sb-Pt/CMK-5	Sb-Pt/Vulcan
θ_{Sb}	0,94	0,96	0,97

A Tabela 8 mostra claramente o que Sb recobriu praticamente toda a superfície da Pt após os 10 min em contato com a solução saturada de Sb_2O_3 em H_2SO_4 , visto que os cálculos apresentaram valores próximos de um. Posteriormente, o sistema foi testado para a eletrooxidação de glicerol e os voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 37.

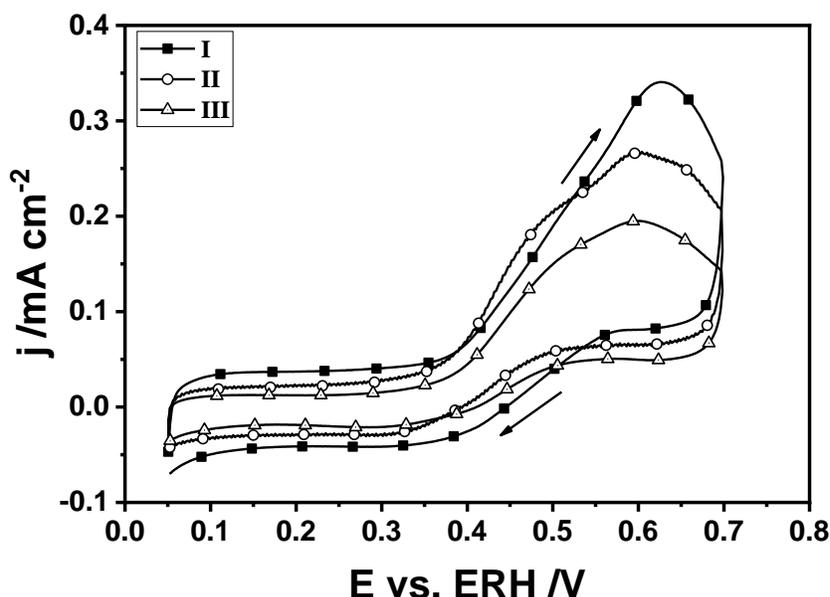


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para nanopartículas de Pt-Sb suportadas em carbonos do tipo I) CMK-3, II) CMK-5 e III) Vulcan. As setas indicam o sentido da varrerura.

Comparando os voltamogramas cíclicos da Figura 37 com os das nanopartículas de Pt sem Sb (Figura 33) é nítido o deslocamento do início da reação na varredura no sentido crescente de potencial, apresentando processos de oxidação em ca de $0,4 \text{ V vs. ERH}$. Além disso, comparando o comportamento entre os suportes de carbono, é possível notar que os catalisadores suportados nos materiais sintetizados apresentam maior atividade para a eletrooxidação do glicerol que os suportados em carbono Vulcan. Além da corrente de oxidação, nota-se pequenas variações na forma dos voltamogramas, e.g. a região entre o início da oxidação e o pico principal (região pré-pico) é mais ativa no suporte CMK-5 que nos demais.

Por fim, a diferença de atividade vista na Figura 37 poderia ser causada por distintas capacidades dos suportes, que de acordo com a região inferior a $0,4 \text{ V vs. ERH}$ sugere que seja maior nos carbonos sintetizados que no Vulcan (maiores correntes capacitivas). Além disso, as maiores correntes poderiam ser fruto da oxidação de adsorbatos formados a baixos potenciais, como CO, resultando em um transiente de atividade. Para avaliar estas hipóteses foram realizados experimentos com potencial fixo a $0,5 \text{ V vs. ERH}$ medindo-se a corrente ao longo do tempo, técnica conhecida como cronoamperometria. Como o potencial é fixo, o termo capacitivo dado por $C_D \cdot dE/dt$ torna-

se nulo independentemente da capacidade da dupla camada (C_D) do material, pois dE/dt é zero nestas condições. A Figura 38 mostra os cronoamperogramas obtidos para a eletrooxidação do glicerol nas condições acima descritas.

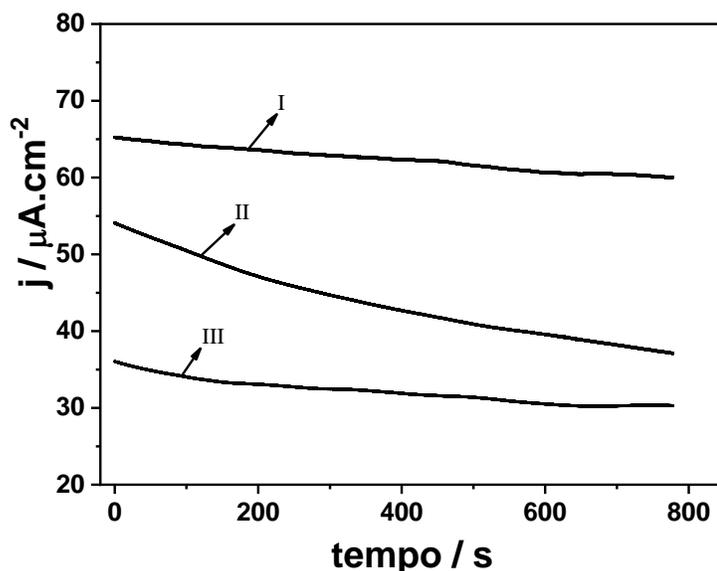


Figura 38 - Cronoamperograma a 500 mV vs ERH em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de glicerol para nanopartículas de Pt-Sb suportadas em carbonos do tipo I) CMK-3 , II) CMK-5 e III) Vulcan.

Os catalisadores suportados nos carbonos mesoporosos são mais ativos na medida em que apresentam, ao longo do tempo até 800 s, correntes em potencial fixo maiores que o carbono Vulcan desestruturado, sendo o catalisador suportado em CMK-3 o mais ativo, seguido do suportado em CMK-5. Nota-se que houve inversão entre os materiais CMK-3 e CMK-5 nesta região de potencial, provavelmente devido a oxidação dos intermediários previamente adsorvidos. É importante salientar que as correntes obtidas em regime de potencial estacionário são menores que as obtidas em voltamogramas cíclicos devido à ausência do termo capacitivo, porém, sua estabilidade ao longo do tempo mostra que os catalisadores são pouco desativados pelo acúmulo de intermediários, por exemplo, nos 800 s do experimento, as correntes obtidas com Pt-Sb/CMK-3, Pt-Sb/CMK-5 e Pt-Sb/Vulcan diminuíram 8, 31 e 16%, respectivamente em relação aos seus valores iniciais.

Como discutido na introdução, a maior parte dos produtos da eletrooxidação do glicerol são espécies contendo 2 ou 3 carbonos quando a oxidação é conduzida nas condições experimentais da Figura 38. Especificamente, o trabalho de Y. Yang *et al.*⁹⁹ mostrou que catalisadores de Pt-Sb suportados em nanotubos de carbono produzem principalmente ácido glicérico (25%), gliceraldeído (31%) e 1,3-dihidroxiacetona (43%). Tais espécies são produtos de oxidação parcial do glicerol e podem, *a priori*, ser oxidadas em outros sítios do catalisador.

Considerando que a caracterização física e química das nanopartículas de Pt mostraram que os suportes CMK-3 e CMK-5 e Vulcan não influenciaram sua formação, e que a modificação por Sb também foi similar, vamos considerar que todos os catalisadores são iguais a as mudanças observadas na Figura 38 são relativas a difusão do glicerol e de seus produtos nos suportes. Desta forma, os materiais com estrutura 3D (CMK-3 e CMK-5) parecem facilitar o processo de re-adsorção e oxidação das espécies produzidas na eletrooxidação de glicerol. A seguir, uma hipótese da forma com que o glicerol está interagindo com o sistema Pt-Sb/C_x é traçada com base nos resultados eletroquímicos e na caracterização física dos materiais.

O carbono do tipo Vulcan é composto por partículas não uniformes e sem estrutura mesoporosa, ou seja, as nanopartículas são suportadas em sua superfície externa. Nesta situação, o glicerol interage com o catalisador e seus produtos são transportados para o seio da solução com menor probabilidade de contato com outros sítios do catalisador. Desta forma, os produtos devem possuir menor grau de oxidação.

A estrutura CMK-5 é composta pelas estruturas cilíndricas abertas de carbono. Durante as excursões a baixos potenciais, onde não há consumo do glicerol, os canais da CMK-5 facilitam a interação do glicerol com o catalisador aumentando o processo de adsorção dissociativa do glicerol para formação de adsorbatos. Com o aumento do potencial, esses adsorbatos são oxidados gerando uma maior corrente transiente nos voltamogramas cíclicos entre 0,40 e 0,50 V, porém, provavelmente, devido a dificuldade no transporte de glicerol para dentro dos canais, as correntes tornam-se menores em situações onde o glicerol precisa ser continuamente transportado do seio da solução para o catalisador, como no caso nas curvas da Figura 38.

O carbono CMK-3, que possui estruturas cilíndrica maciças, possui a maior atividade em altos potenciais ou em condições de corrente estacionária, ou seja, em

condições em que o transporte do glicerol para a superfície do catalisador precisa ser eficiente. Este catalisador possui parte das características da CMK-5 no que diz respeito a facilidade em re-adsorção e consequente oxidação dos produtos formados pela interação do glicerol com o catalisador, porém, assim como a carbono Vulcan, a estrutura não dificulta a chegada de glicerol aos sítios ativos.

As suposições acima devem ser confirmadas analisando os produtos de oxidação em todos os casos e verificando se realmente possuem maior grau de oxidação quando os catalisadores são suportados nos carbonos CMK-3 e CMK-5. Para tanto, as espécies presentes no analito devem ser separadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Tais experimentos devem constituir as etapas futuras deste trabalho.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, realizou-se a síntese, caracterização e testes catalíticos, voltados a reação de eletrooxidação de glicerol, de nanopartículas de Pt e Pt-Sb suportados em carbonos Vulcan, CMK-3 ou CMK-5.

A síntese dos suportes CMK-3 e CMK-5 foi confirmada por difração de raios-X a baixo ângulo e a extração das matrizes precursoras foi realizada por HF e confirmada por análise termogravimétrica. O volume de poros foi estimado por fisissorção de nitrogênio a 77 K. A formação das nanopartículas de Pt também foi realizada utilizando um método já bem estabelecido na literatura resultando em partículas com tamanho médio de 4,5 nm o que parece ter sido limitado pelo volume dos poros. Os perfis voltamétricos foram condizentes e a adsorção de Sb também foi realizada com sucesso.

Na ausência de glicerol todos os materiais mostraram características semelhantes, uma vez que os processos de formação de Pt-H, Pt-OH e óxidos de Sb não são dependentes do transporte de massa. Importante salientar que o recobrimento de Pt por Sb não teve limitação do transporte de Sb devido ao longo tempo de exposição do catalisador à solução contendo Sb_2O_3 . Por outro lado, quando glicerol foi adicionado ao sistema, observou-se mudanças nos perfis voltamétrico dos catalisadores Pt-Sb/Cx (x = Vulcan, CMK-3 e CMK-5). Nestas condições, espera-se que os produtos da oxidação parcial do glicerol tenham as interações com outros sítios catalíticos (nanopartículas) dependentes do tipo de suporte, sendo que em carbono Vulcan as interações são as menores dentre os 3 materiais testados e em CMK-5, as maiores. As correntes de oxidação do glicerol em 0,5 V vs. ERH mostraram que a seguinte ordem de atividade dos catalisadores: Pt-Sb/CMK-3 > Pt-Sb/CMK-5 > Pt-Sb/Vulcan. Desta forma, o melhor catalisador para esta reação deve propiciar o contato dos produtos de oxidação parcial com novos sítios catalíticos, mas não inibir o transporte de massa do glicerol dentro dos mesoporos.

O presente trabalho, mostra a importância de considerar o transporte de produtos em uma célula a combustível de álcool direto bem como o importante efeito de reações em serie durante a reação de eletrooxidação de glicerol.

REFERÊNCIAS

1. Larcher, D., Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, v. 7, p. 19–29, 2015.
2. Villullas, H. M., Ticianelli, E. A., González, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28–34, 2002.
3. Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162–193, 2000.
4. Litster, S., McLean, G. PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 61–76, 2004.
5. Zhou, X., Chen, Z., Delgado, F., Brenner, D., Srivastava, R. Atomistic Simulation of Conduction and Diffusion Processes in Nafion Polymer Electrolyte and Experimental Validation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. B82, 2007.
6. Wendt, H., Götz, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23(4), p. 538–546, 2000.
7. Koper, M. T. M. "Fuel Cell Catalysis: A Surface Approach". v. 1, John Wiley & Sons, 2009. p. 720
8. Bagotzky, V., Vassiliev, B. Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 869–882, 1964.
9. Gomes, J. F., Tremiliosi-Filho, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, p. 96–105, 2011.
10. Vielstich, W., Gasteiger, H. A., Yokokawa, H. "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability". v. 5, John Wiley & Sons, 2009.
11. Pagliaro, M., Rossi, M. "The Future of Glycerol". 2ª ed, The Royal Society of Chemistry, 2010. p. 170
12. Mota, C. J. A., Silva, C. X. A. Da, Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639–648, 2009.
13. Arechederra, R. L., Treu, B. L., Minter, S. D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 156–161, 2007.
14. Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., Carvalho, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
15. Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. L., Rossi, A. V., Schuchardt, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374–1380, 2007.
16. Liu, B., Gao, F. Navigating Glycerol Conversion Roadmap and Heterogeneous Catalyst Selection Aided by Density Functional Theory: A Review. **Catalysts**, v. 8, p. 44, 2018.
17. Mougnot, M., Caillard, A., Simoes, M., Baranton, S., Coutanceau, C., Brault, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 372–379, 2011.

18. Kwon, Y., Schouten, K. J. P., Koper, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, p. 1176–1185, 2011.
19. Garcia, A. C., Kolb, M. J., Van Nierop Y Sanchez, C., Vos, J., Birdja, Y. Y., Kwon, Y., Tremiliosi-Filho, G., Koper, M. T. M. Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 4491–4500, 2016.
20. Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P., Koper, M. T. M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 759–764, 2012.
21. Kwon, Y., Hersbach, T. J. P., Koper, M. T. M. Electro-Oxidation of Glycerol on Platinum Modified by Adatoms: Activity and Selectivity Effects. **Topics in Catalysis**, v. 57, p. 1272–1276, 2014.
22. Trogadas, P., Fuller, T. F., Strasser, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. **Carbon**, v. 75, p. 5–42, 2014.
23. TANG, S., SUN, G., QI, J., SUN, S., GUO, J., XIN, Q., HAARBERG, G. M. Review of New Carbon Materials as Catalyst Supports in Direct Alcohol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, p. 12–17, 2010.
24. Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 95–110, 2006.
25. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, p. 603–619, 1985.
26. Montero, M. L., Voigt, A., Teichert, M., Usón, I., Roesky, H. W. Soluble Aluminosilicates with Frameworks of Minerals. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, p. 2504–2506, 1995.
27. Nawrocki, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 779, p. 29–71, 1997.
28. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica . Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, p. 1–38, 2000.
29. Roth, W. J., Vartuli, J. C. "Synthesis of mesoporous molecular sieves". *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 157, Elsevier B.V., 2005. p. 91-110
30. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, p. 3216–3251, 2006.
31. Lim, M. H., Stein, A. Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3285–3295, 1999.
32. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834–10843, 1992.

33. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. **279**, p. 548–552, 1998.
34. Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. **125**, p. 170–223, 2009.
35. Imperor-Clerc, M., Davidson, P., Davidson, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. **122**, p. 11925–11933, 2000.
36. Ciesla, U., Schüth, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. **27**, p. 131–149, 1999.
37. Paulo, U. D. S., Ricardo, P., Furtado, D. A., Paulo, S. Síntese e análise da sílica mesoporosa SBA-15 para incorporação de moléculas. 2015. doi:10.11606/D.43.2015.tde-27042015-084615
38. Sakintuna, B., Yürüm, Y. Templated porous carbons: A review article. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. **44**, p. 2893–2902, 2005.
39. Bansal, R. C., Goyal, M. "*Activated Carbon Adsorption*". Taylor & Francis, 2005. p. 470
40. Arakaki, L. N. H., Airoldi, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Quimica Nova* v. **22**, p. 246–253, 1999.
41. Marsh, H., Rodriguez-Reinonso, F. "*Activated carbon Elsevier Science & Technology Books*". Amsterdam, 2006. p. 89-100
42. Knox, J. H., Kaur, B., Millward, G. R. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. **352**, p. 3–25, 1986.
43. Gallo, J. M. R., Alamillo, R., Dumesic, J. A. Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. **422**, p. 13–17, 2016.
44. Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V., Jaroniec, M. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore Network? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. **104**, p. 11465–11471, 2000.
45. Juárez, J. M., Gómez Costa, M. B., Anunziata, O. A. Synthesis and characterization of Pt-CMK-3 hybrid nanocomposite for hydrogen storage. **International Journal of Energy Research**, v. **39**, p. 128–139, 2015.
46. Xin, W., Song, Y. Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. **RSC Adv.**, v. **5**, p. 83239–83285, 2015.
47. Royea, W. J., Hamann, T. W., Brunschwig, B. S., Lewis, N. S. A comparison between interfacial electron-transfer rate constants at metallic and graphite electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. **110**, p. 19433–19442, 2006.
48. Iwasita, T., Schmickler, W., Schultze, J. W. Influence of the Metal on the Kinetics of Outer Sphere Redox Reactions. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. **89**, p. 138–142, 1985.
49. McCreery, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular

- electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. **108**, p. 2646–2687, 2008.
50. Koivusaari, K. J., Rantala, T. T., Leppa, S. Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and related materials**, v. **9**, p. 736–740, 2000.
51. Arévalo, F. J., Osuna-Sánchez, Y., Sandoval-Cortés, J., Di Tocco, A., Granero, A. M., Robledo, S. N., Zon, M. A., Vettorazzi, N. R., Martínez, J. L., Segura, E. P., Iliná, A., Fernández, H. Development of an electrochemical sensor for the determination of glycerol based on glassy carbon electrodes modified with a copper oxide nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes/pectin composite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. **244**, p. 949–957, 2017.
52. Guo, Z., Li, D. di, Luo, X. ke, Li, Y. hui, Zhao, Q. N., Li, M. meng, Zhao, Y. ting, Sun, T. shuai, Ma, C. Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. **490**, p. 11–22, 2017.
53. Ghasemi, E., Alimardani, E., Shams, E., Koohmareh, G. A. Modification of glassy carbon electrode with iron-terpyridine complex and iron-terpyridine complex covalently bonded to ordered mesoporous carbon substrate: Preparation, electrochemistry and application to H₂O₂ determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. **789**, p. 92–99, 2017.
54. Koefoed, L., Pedersen, S. U., Daasbjerg, K. Covalent Modification of Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Grafting of Aryl Iodides. **Langmuir**, v. **33**, p. 3217–3222, 2017.
55. Huber, M., Heiduschka, P., Kienle, S., Pavlidis, C., Mack, J., Walk, T., Jung, G., Thanos, S. Modification of glassy carbon surfaces with synthetic laminin-derived peptides for nerve cell attachment and neurite growth. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. **41**, p. 278–288, 1998.
56. Caneppele, G. L., Almeida, T. S., Zanata, C. R., Teixeira-Neto, É., Fernández, P. S., Camara, G. A., Martins, C. A. Exponential improving in the activity of Pt/C nanoparticles towards glycerol electrooxidation by Sb ad-atoms deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. **200**, p. 114–120, 2017.
57. Bowers, M. L., Hefter, J., Dugger, D. L., Wilson, R. Solid-state analytical characterization of electrochemically modified glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. **248**, p. 127–142, 1991.
58. Nowak, R., Schultz, F. A., Umaña, M., Abruña, H., Murray, R. W. Chemically modified electrodes. Part XIV. Attachment of reagents to oxide-free glassy carbon surfaces. Electroactive RF polymer films on carbon and platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. **94**, p. 219–225, 1978.
59. Dekanski, A., Stevanović, J., Stevanović, R., Nikolić, B. Ž., Jovanović, V. M. Glassy carbon electrodes. **Carbon**, v. **39**, p. 1195–1205, 2001.
60. Chen, P., McCreery, R. L. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. **Analytical Chemistry**, v. **68**, p. 3958–3965, 1996.
61. Jun, S., Sang Hoon Joo, Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T.,

- Terasaki, O. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. **Journal of the American Chemical Society**, v. **122**, p. 10712–10713, 2000.
62. Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, T. W., Ryoo, R. Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes. **Chemistry of Materials**, v. **15**, p. 2815–2823, 2003.
63. Gallo, J. M. R., Bisio, C., Gatti, G., Marchese, L., Pastore, H. O. Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. **Langmuir**, v. **26**, p. 5791–5800, 2010.
64. Gallo, J. M. R., Gatti, G., Graizzaro, A., Marchese, L., Pastore, H. O. Novel mesoporous carbon ceramics composites as electrodes for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. **196**, p. 8188–8196, 2011.
65. Pérez-Cabero, M., Puchol, V., Beltrán, D., Amorós, P. Thalassiosira pseudonana diatom as biotemplate to produce a macroporous ordered carbon-rich material. **Carbon**, v. **46**, p. 297–304, 2008.
66. Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R., Pinheiro, A. L. N., Perez, J. Processo de Obtenção de Catalisador de Platina Dispersa Ancorada em Substrato Através da Redução Por Ácido. Brazilian Patent, INIPI-SP nº 00321 - RPI 1475. p. 1–24, 1997.
67. Yazovkin, S. E. V. Thermogravimetric Analysis. **Characterization of Materials**, p. 1–12, 2012.
68. Rives, V. Characterisation by thermal techniques. **Catalysis Today**, v. **56**, p. 357–359, 2000.
69. Kral, H., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Unger, K. K. "Characterization of Porous Solids". v. **39**, Elsevier, 1988.
70. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. **66**, p. 1739–1758, 1994.
71. Kim, T. W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, K. P., Jaroniec, M., Kamiya, S., Terasaki, O. Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time. **Journal of Physical Chemistry B**, v. **108**, p. 11480–11489, 2004.
72. Thommes, M., Smarsly, B., Groenewolt, M., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. **Langmuir**, v. **22**, p. 756–764, 2006.
73. LIPPENS, B. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. **4**, p. 319–323, 1965.
74. Everett, D. H., Ottewill, R. H. "Surface Area Determination: Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination Held at the School of Chemistry, University of Bristol, UK, 16-18 July, 1969". Elsevier, 2013.
75. Mikhail, R. S. S., Brunauer, S., Bodor, E. . E. Investigations of a Complete Pore Structure Analysis - I . Analysis of Micropores. **Journal of colloid and interface science**, v. **26**, p. 45–53, 1968.
76. Seaton, N. a., Walton, J. P. R. B., Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen

- adsorption measurements. **Carbon**, v. 27, p. 853–861, 1989.
77. Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. **Langmuir**, v. 13, p. 6267–6273, 1997.
 78. Brunauer, S. "*The Adsorption of Gases and Vapors Vol I-Physical Adsorption*". v. 1, Brunauer Press, 2008.
 79. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
 80. Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373–380, 1951.
 81. Galarneau, A., Villemot, F., Rodriguez, J., Fajula, F., Coasne, B. Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. **Langmuir**, v. 30, p. 13266–13274, 2014.
 82. Jagiello, J., Thommes, M. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. **Carbon**, v. 42, p. 1225–1229, 2004.
 83. Ruska, E., Dahlem, D. B., Germany, W., Planck-gesellschaft, D. M. microscopy. v. 59, 1987.
 84. Harris, D. C. "*Quantitative chemical analysis*". v. 61, WH Freeman New York, 2007.
 85. Wang, J. "*Analytical Electrochemistry*". *Igarss 2014 2^a ed*, Wiley.VCH, 2000. p. 209 doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
 86. Brett, C., Brett, A. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Springer, p. 427, 1993.
 87. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., Zoski, C. G. "*Electrochemical methods: fundamentals and applications*". v. 2, wiley New York, 1980.
 88. Freiburger, N., Glatter, O. Small-angle scattering from hexagonal liquid crystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 14719–14727, 2006.
 89. Yang, H., Zhao, D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. **Journal of Materials Chemistry**, 2005. doi:10.1039/b414402c
 90. Neimark, A. V., Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A. Adsorption hysteresis in nanopores. **Physical Review E**, v. 62, p. R1493–R1496, 2000.
 91. Long, N. V., Chien, N. D., Hayakawa, T., Hirata, H., Lakshminarayana, G., Nogami, M. The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: A method of controlling the size and morphology. **Nanotechnology**, v. 21, p. 1–16, 2010.
 92. Tian, N., Zhou, Z.-Y., Sun, S.-G. Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19801–19817, 2008.
 93. Haas, P., Tran, F., Blaha, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, p. 1–10, 2009.
 94. Brett, C., Brett, A. "*Electrochemistry: principles, methods, and applications*".

- Springer* Springer Science & Business Media, 1993. p. 427
doi:10.1002/anie.199419892
95. Christensen, P. A., Hamnet, A. "*Techniques and mechanisms in electrochemistry*". Springer Science & Business Media, 2007.
 96. Toda, T. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of The Electrochemical Society**, v. **146**, p. 3750–3756, 1999.
 97. El-Aziz, A. M., Kibler, L. A. Influence of steps on the electrochemical oxidation of CO adlayers on Pd(111) and on Pd films electrodeposited onto Au(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. **534**, p. 107–114, 2002.
 98. Garcia, A. C., Birdja, Y. Y., Tremiliosi-Filho, G., Koper, M. T. M. Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals. **Journal of Catalysis**, v. **346**, p. 117–124, 2017.
 99. Ning, X., Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., Yang, Y. Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Journal of Catalysis**, v. **335**, p. 95–104, 2016.
 100. Figueiredo, M. C., Sorsa, O., Arán-Ais, R. M., Doan, N., Feliu, J. M., Kallio, T. Trimetallic catalyst based on PtRu modified by irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. **329**, p. 69–77, 2015.