



16º CBCat
Congresso
Brasileiro
de Catalise



2 A 6 DE OUTUBRO DE 2011 - CAMPOS DO JORDÃO/ SP

Produção de híbridos Ni/Carbono por carbonização hidrotérmica para aplicação como suportes de eletrocatalisadores PtRu/C usados na oxidação eletroquímica do metanol

Marcelo M. Tusi¹, Nataly S.O. Polanco¹, Michele Brandalise¹, Antonio C. Silva¹, Olandir V. Correa², Juan C. Villalba³, Fauze J. Anaissi³, Almir Oliveira Neto¹, Estevam V. Spinacé¹

¹Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil. e-mail: mmtusi@usp.br, espinace@ipen.br

²Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Av. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil

³Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), R. Simeão Camargo Varela de Sá, 03 – CEP 85040-080, Guarapuava – PR, Brasil

Resumo-Abstract

RESUMO - Híbridos Ni/Carbono foram preparados por carbonização hidrotérmica a 200 °C por 48 horas usando glicose, amido ou celulose como fontes de carbono, NiCl₂.6H₂O como agente oxidante e catalisador do processo de carbonização e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Posteriormente, os híbridos obtidos foram tratados a 900 °C sob atmosfera de argônio e nanopartículas de PtRu foram depositadas sobre esses híbridos pelo método da redução por álcool, resultando nos materiais denominados eletrocatalisadores PtRu/C. Os híbridos Ni/Carbono e os catalisadores PtRu/C foram caracterizados por MEV/EDX, TGA, TEM e difração de raios-X. Os eletrocatalisadores PtRu/C foram testados para a oxidação eletroquímica do metanol por cronoamperometria e utilizados como catalisadores em ânodos de células a combustível alimentadas diretamente com metanol. O catalisador PtRu/C preparado por co-redução utilizando o híbrido Ni/Carbono obtido a partir da celulose como suporte apresentou um desempenho superior aos demais materiais nos testes em células unitárias alimentadas com metanol.

Palavras-chave: carbonização hidrotérmica, oxidação de metanol, glicose, amido, celulose.

ABSTRACT – Ni/Carbon hybrids were prepared by hydrothermal carbonization at 200 °C for 48 h using glucose, starch or cellulose as carbon sources, NiCl₂.6H₂O as oxidizing agent and catalyst of carbonization process and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). After, the obtained hybrids were treated at 900 °C under argon atmosphere and PtRu nanoparticles were supported on Ni/Carbon hybrids by an alcohol-reduction process, resulting in PtRu/C electrocatalysts. The Ni/Carbon hybrids and the PtRu/C electrocatalysts were characterized by MEV/EDX, TGA, FTIR, TEM and X-ray diffraction. The PtRu/C electrocatalysts were evaluated for methanol electro-oxidation using chronoamperometry and tested as anode catalysts in direct methanol fuel cells. The PtRu/C electrocatalyst prepared by co-reduction using Ni/Carbon hybrid (from cellulose) as support showed the best performance in DMFC tests.

Keywords: hydrothermal carbonization, methanol oxidation, glucose, starch, cellulose.

Introdução

O uso de hidrogênio em células a combustível apresenta ainda problemas relacionados à produção, distribuição e principalmente ao armazenamento. Assim, o uso de álcoois diretamente em células a combustível (*Direct Alcohol Fuel Cells* – DAFC) vem despertando bastante interesse para aplicações móveis e portáteis (1-

5). O metanol tem sido considerado o álcool mais promissor, pois é mais eficientemente oxidado que outros álcoois devido à baixa complexidade de sua estrutura molecular. Os melhores resultados para este álcool têm sido conseguidos utilizando nanopartículas de PtRu suportadas em carbono (eletrocatalisador PtRu/C). A atividade catalítica dos eletrocatalisadores PtRu/C é fortemente dependente do método de preparação, sendo

este um dos tópicos mais estudados em células a combustível a metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) (6–8). Além disso, o uso de diferentes suportes de carbono, como nanotubos de carbono e carbonos mesoporosos, aumenta o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C, entretanto, a síntese destes suportes são, normalmente, complexas ou envolvem condições drásticas (7, 9-11).

Recentemente, foi mostrado que é possível obter de uma forma relativamente simples nanoestruturas metal/carbono pelo método de carbonização hidrotérmica (9-13). Dessa forma, preparamos pelo processo de carbonização hidrotérmica híbridos Ni/Carbono (14) utilizando glicose e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A aplicação de tais materiais como suportes em eletrocatalisadores PtRu/C, usados na oxidação eletroquímica do metanol, rendeu resultados similares aos obtidos com a utilização de carbono Vulcan XC72 como suporte (14).

Estudos têm mostrado que surfactantes, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), podem ser utilizados na preparação de diversos materiais nanoestruturados (15,16). Recentemente, Zhou et al (17) suportou nanopartículas de Pt em um carbono mesoporoso ordenado na presença de CTAB. Os estudos eletroquímicos mostraram que a área ativa dos eletrocatalisadores preparados na presença de CTAB eram maiores que a obtida na ausência deste.

Neste trabalho, híbridos Ni/Carbono (com carga metálica nominal de 10 % em massa) foram preparados por carbonização hidrotérmica pelo uso de diferentes fontes de carbono. Esses materiais foram usados como suporte na preparação de eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da redução por álcool. Os eletrocatalisadores obtidos foram testados na oxidação eletroquímica de metanol utilizando técnicas eletroquímicas.

Experimental

Os híbridos Ni/Carbono com carga metálica nominal de 10% em massa foram preparados por carbonização hidrotérmica usando glicose (Aldrich), amido (Aldrich) ou celulose (Aldrich) como fontes de carbono e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como agente oxidante e catalisador do processo de carbonização e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB – Fluka). Uma solução contendo 5 g de fonte de carbono em 13 mL de água foi misturada com 0,4 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,86 g de CTAB. O pH da solução foi ajustado em 11 através da adição de uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 20% em água). A mistura resultante foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 200 °C por 48 h em uma autoclave revestida de Teflon. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água, secos a 70 °C e, posteriormente, foram submetidos a tratamento térmico em duas etapas: inicialmente a 550 °C por 4 h e

após a 900 °C por 3h, ambas etapas sob atmosfera de argônio.

O rendimento de carbonização na produção dos híbridos pela carbonização hidrotérmica é calculado através do quociente entre o rendimento experimental e o rendimento teórico (considerando uma massa de partida de 5 g de fonte de carbono). Ou seja, para calcular o rendimento de carbonização, a massa do material como-sintetizado foi dividida pela massa total de átomos de carbono presentes na quantidade de 5 g da fonte de carbono.

Nanopartículas de PtRu foram depositadas sobre os híbridos Ni/Carbono pelo método da redução por álcool (1,8) resultando em eletrocatalisadores PtRu/C com razão atômica Pt:Ru de (50:50) e carga metálica nominal igual a 20%. Tal deposição foi realizada por co-redução e por redução sucessiva (na primeira etapa depositou-se a platina e na segunda etapa o rutênio). Foram utilizados $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fontes de metais e etilenoglicol (Acros Organics) como solvente e agente redutor. Uma quantidade de sais metálicos foi dissolvida em uma mistura de etilenoglicol/água (75/25, v/v) juntamente com o suporte de carbono (híbridos Ni/Carbono). A mistura resultante foi sonicada por 5 min e colocada em refluxo por 2 h. A mistura foi filtrada e os sólidos lavados com água e secos a 70 °C por 2 h.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com um equipamento Shimadzu D-50. As amostras foram aquecidas em um cadinho de platina da temperatura ambiente até 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} em atmosfera de oxigênio seco (30 mL min^{-1}) (14,18).

As razões atômicas foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL30 com um feixe de 10 keV equipado com um micro-analisador EDAX DX-4.

As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação CuK_α .

Os estudos eletroquímicos com os materiais preparados foram feitos usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa (5,19). O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o contra-eletrodo foi uma placa de platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Microquímica (modelo MQPG01, Brasil). Os estudos frente a eletro-oxidação do metanol foram realizados por cronoamperometria em solução 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 + 1,0 mol L^{-1} de metanol na presença de N_2 .

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária *ElectroChem* com placas de grafite para distribuição de combustível do tipo serpentina (5 cm^2 de

área geométrica ativa), utilizando a membrana Nafion® 117 (DuPont™) como eletrólito, com o oxigênio umidificado externamente usando garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de 100 °C. Para os experimentos foi mantida uma pressão de 2 bar no catodo, enquanto que no anodo foi mantido a uma pressão de 1 bar. A temperatura de operação da célula também foi ajustada em 100 °C, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o etanol na concentração de 2 mol L⁻¹ com um fluxo de aproximadamente 1 mL min⁻¹. Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes, onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s de um ponto para outro.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram preparados híbridos Ni/Carbono a partir da carbonização hidrotérmica de glicose, amido e celulose catalisada pela presença de íons Ni(II). Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Os valores das cargas metálicas, determinados por análise termogravimétrica, apresentaram-se menores que o valor nominal, ficando na faixa de 5-6% em massa. Os valores de rendimento de carbonização registrados estão na faixa de 52 a 67%, e as perdas de massa após tratamento térmico a 900°C encontram-se na faixa de 58 a 62%.

Tabela 1. Rendimento de carbonização, perda de massa após os tratamentos térmicos, carga metálica e tamanho médio de cristalito dos híbridos Ni/Carbono obtidos (carga metálica nominal de 5% em massa).

Fonte de carbono	Rendimento carbonização (%)	Perda de massa (%)	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
glicose	67	58	5	12
amido	52	61	4	12
celulose	55	62	6	< 2

Os difratogramas de raios-X dos híbridos Ni/Carbono como-sintetizados e tratados a 900 °C sob argônio são apresentados na Figura 1. Os materiais como-sintetizados, preparados com glicose e amido, apresentaram um alo em, aproximadamente, $2\theta = 23^\circ$ atribuído à fase amorfa de carbono e também outros três picos em, aproximadamente, $2\theta = 18^\circ, 30^\circ$ e 58° , associados à fase de β -NiOOH (20,21). O material preparado usando celulose apresentou somente o pico associado ao carbono indicando a formação de fases amorfas. Após o tratamento térmico a 900°C sob argônio, foram observados três picos em $2\theta = 44^\circ, 52^\circ$ e 76° que são atribuídos à estrutura cúbica de face centrada (fcc) do níquel (22) com um tamanho médio de cristalito

de 12 nm (valor calculado usando a equação de Scherrer, a partir do pico referente ao plano (220)). No material Ni/Carbono preparado usando celulose, o tamanho médio de cristalito é muito pequeno (menor que 2 nm) não sendo possível estimar esse valor com base no difratograma. Foram também observados nestes materiais quatro novos picos em aproximadamente, $2\theta = 26^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ e 78° associados, respectivamente, às reflexões dos planos (002), (100), (004) e (110) da estrutura grafitica do carbono (22,23). Assim, após o tratamento térmico à 900°C, os materiais Ni/Carbono apresentaram nanopartículas de níquel com estrutura fcc e carbono apresentando fases amorfa e grafitica.

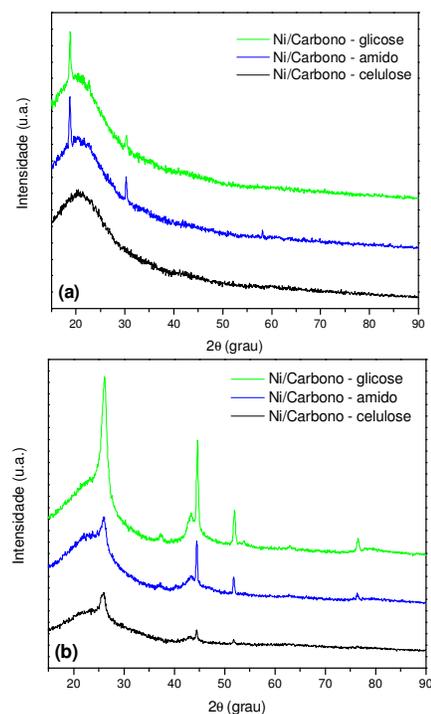


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos híbridos Ni/Carbono (a) como-sintetizados e (b) tratados termicamente.

A Figura 2 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido Ni/Carbono (preparado com glicose) antes e depois dos tratamentos térmicos. Essas imagens ilustram melhor as mudanças de morfologia decorrentes de cada tratamento térmico. A micrografia do material como sintetizado (Figura 2a) mostrou um material amorfo. Para o material tratado a 550°C (Figura 2b) aparecem nanopartículas de níquel com um diâmetro de, aproximadamente, 10 nm homogeneamente distribuídas no carbono amorfo. As micrografias do material tratado a 900°C (Figura 3c) mostrou um aumento das nanopartículas de níquel na presença de carbono amorfo e grafitico. As camadas de grafeno do carbono grafitico são apresentadas na Figura 3d. Tais transformações foram observadas para todos os híbridos Ni/Carbono, independente da fonte de carbono utilizada na síntese.

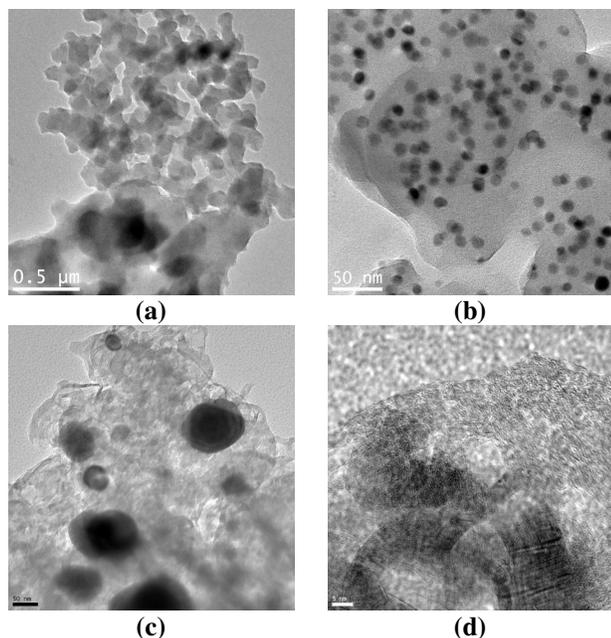


Figura 2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do híbrido Ni/Carbono preparado usando glicose como fonte de carbono (a) como-sintetizado, (b) tratado a 550°C sob argônio, (c) tratado a 900°C sob argônio e (d) dos domínios grafíticos.

Espectros de infravermelho dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono por carbonização hidrotérmica e tratados a 900 °C são apresentados na Figura 3.

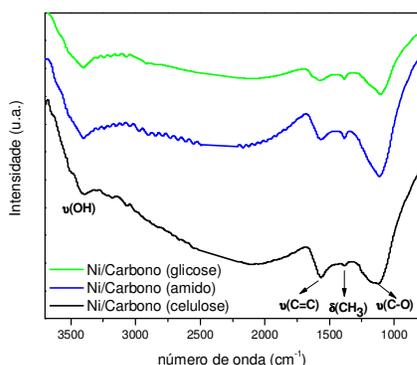


Figura 3. Espectros de infravermelho dos híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono por carbonização hidrotérmica e tratados a 900 °C.

Os espectros dos híbridos Ni/Carbono são bastante semelhantes indicando que esses materiais possuem os mesmos grupos funcionais em sua superfície, ou seja, esses materiais possuem uma natureza química semelhante. Os espectros apresentam as seguintes bandas: (i) aproximadamente, em 3400 cm^{-1} atribuída a vibrações $\nu(\text{O-H})$ em grupos hidroxila, (ii) em 2900 cm^{-1} , banda associada a vibrações $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ de grupos metila e metileno, (iii) em, aproximadamente, 1570 cm^{-1}

associado a $\nu(\text{C}=\text{C})$ de anel aromático, (iv) em, aproximadamente, 1380 cm^{-1} observa-se uma banda associada a deformação angular no plano do grupo metila ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), (v) a banda na região de, aproximadamente, 1100-1050 cm^{-1} é atribuída à vibrações $\nu(\text{C-O})$ em álcoois primários (24). Portanto, observa-se a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície de todos os híbridos Ni/Carbono, independente da fonte de carbono utilizada.

Eletrocatalisadores PtRu/C foram preparados pelo método da redução por álcool, através da redução sucessiva dos metais platina e rutênio (na primeira etapa foi depositado rutênio e na segunda platina) usando Ni/Carbono como suporte (Tabela 2).

Tabela 2. Razões atômicas Pt:Ru, cargas metálicas, tamanho médio de cristalito e grau de liga dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados utilizando híbridos Ni/Carbono como suporte.

Fonte de carbono do suporte	Razão atômica Pt:Ru	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
glicose	48:52	17	2
amido	51:49	21	2
celulose	50:50	26	< 2

Os valores de razão atômica Pt:Ru determinados por EDX são similares aos nominais. Todos os eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando os híbridos Ni/Carbono, com exceção do preparado com híbrido a base de celulose, apresentaram valores de carga metálica próximos aos valores nominais.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool usando os híbridos Ni/Carbono, preparados com diferentes fontes de carbono, como suporte são apresentados na Figura 4.

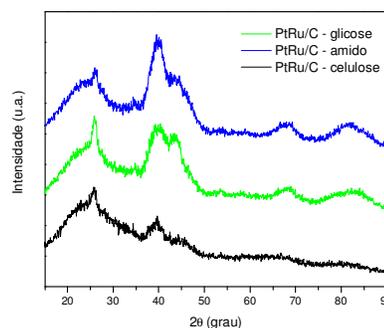


Figura 4. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool usando como suporte os híbridos Ni/Carbono.

As medidas de difração de raios-X para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando híbridos Ni/Carbono como suporte apresentaram um pico largo em, aproximadamente, $2\theta = 23^\circ$ atribuído a fase amorfa

do carbono e quatro picos em, aproximadamente, $2\theta = 26^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ e 78° relativos às fases amorfa e grafitica do carbono (22,23). Os materiais PtRu/C também apresentaram quatro picos em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° que são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas (25,26). Picos referentes à espécie de Ru metálico ou óxidos de rutênio não foram observados indicando que, se presente, estas espécies encontram-se na fase amorfa (26). Os tamanhos médios de cristalito, calculados pela equação de Scherrer, foram cerca de 2 nm para os catalisadores usando híbridos a base de glicose e amido e menor que 2 nm para o eletrocatalisador PtRu/C preparado utilizando o material a base de celulose.

A Tabela 3 apresenta dados obtidos a partir de isotermas de B.E.T. dos eletrocatalisadores PtRu/C usando como suporte os híbridos Ni/Carbono.

Tabela 3. Área superficial, volume de mesoporos e volume total de poros dos eletrocatalisadores PtRu/C usando como suporte os híbridos Ni/Carbono.

Fonte de carbono do suporte	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
glicose	42	0,0909	0,089
amido	53	0,1866	0,187
celulose	230	0,3770	0,400

A análise dos dados de área superficial, volume de mesoporos e volume total de poros indica que o aumento da complexidade molecular da fonte de carbono resultou em um aumento dos valores desses parâmetros.

As cronoamperometrias para a oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono são apresentadas na Figura 5. Os eletrocatalisadores PtRu/C preparados usando como suporte híbridos Ni/Carbono à base de diferentes fontes de carbono apresentaram atividades catalíticas para a oxidação do metanol semelhantes. Embora os materiais Ni/Carbono apresentem diferentes áreas superficiais e volumes de poro, decorrentes do uso de diferentes fontes de carbono, bem como, aparentemente, diferentes graus de grafitação o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados com esses híbridos apresentaram desempenhos pouco distintos, com leve superioridade do eletrocatalisador que usa o híbrido Ni/Carbono a base de celulose.

Sabendo-se que o melhor eletrocatalisador foi produzido utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono preparado a partir da celulose, fez-se um teste para avaliar a melhor forma de deposição de platina e rutênio (co-deposição ou deposição sucessiva). Portanto, foram preparados eletrocatalisadores PtRu/C pelo método da

redução por álcool pelas metodologias de co-redução e redução sucessiva, utilizando como suportes o híbrido Ni/Carbono a base de celulose e o carbono comercial Vulcan XC72 para fins comparativos. Os desempenhos desses materiais para a oxidação eletroquímica do metanol foram avaliados por testes em células unitárias alimentadas diretamente com metanol. A Tabela 4 apresenta dados dos materiais obtidos.

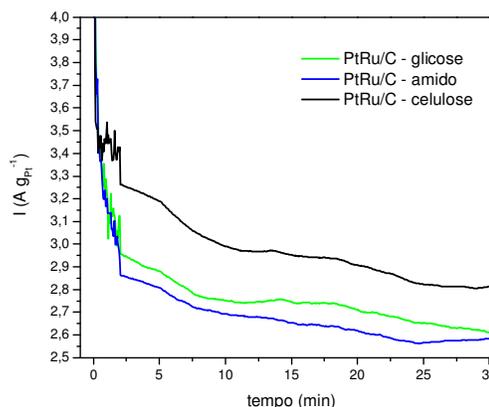


Figura 5. Cronoamperometrias da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores PtRu/C, usando como suporte os híbridos Ni/Carbono preparados com diferentes fontes de carbono, em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, a temperatura ambiente.

Tabela 4. Razão atômica Pt:Ru, carga metálica, tamanho médio de cristalito e grau de liga dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados por co-deposição e por deposição sucessiva pelo método da redução por álcool.

Forma de redução	Suporte	Razão atômica Pt:Ru	Carga metálica (%)	Tamanho de cristalito (nm)
co-redução	Ni/Carbono	49:51	27	< 2
sucessiva	Ni/Carbono	50:50	26	< 2
co-redução	Vulcan XC72	50:50	20	2
sucessiva	Vulcan XC72	50:50	25	2

A Figura 6 apresenta as curvas de polarização para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool. O eletrocatalisador PtRu/C utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de celulose e preparado por deposição sucessiva apresentou um potencial de circuito aberto de $0,68 \text{ V}$ e densidade de corrente máxima de 42 mW cm^{-2} , enquanto o seu análogo preparado utilizando Vulcan XC72 como suporte apresentou, respectivamente, $0,71 \text{ V}$ e 32 mW cm^{-2} . O valor do potencial de circuito aberto para a célula a combustível operando com o catalisador PtRu/C utilizando como suporte o híbrido Ni/Carbono a base de celulose e preparado por co-deposição foi de $0,68 \text{ V}$ com uma densidade de potência máxima igual a 41 mW cm^{-2} , enquanto o material análogo, utilizando Vulcan XC72

como suporte apresentou, respectivamente, . 0,60 V e 34 mW cm⁻².

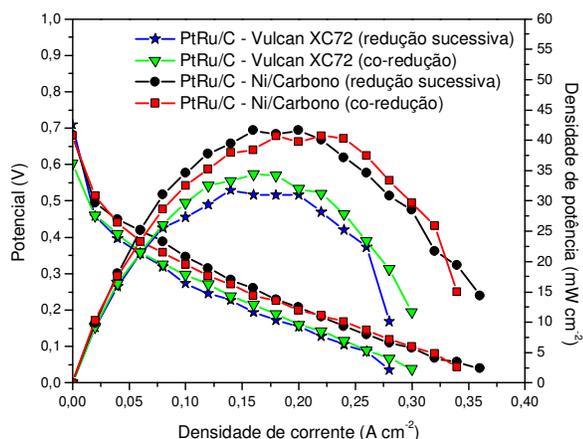


Figura 6. Curvas de polarização para os eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando como suportes o híbrido Ni/Carbono a base de celulose e Vulcan XC72.

Portanto os catalisadores preparados utilizando o híbrido Ni/Carbono a base de celulose como suporte apresentaram desempenhos superiores aos materiais preparados utilizando Vulcan XC 72. Tais resultados podem ser explicados pela presença de domínios grafíticos e pela estrutura de poros do híbrido Ni/Carbono utilizado como suporte.

Conclusões

O método da carbonização hidrotérmica mostrou-se promissor para a preparação de híbridos Ni/Carbono para aplicação como suportes de eletrocatalisadores PtRu/C. Testes em células unitárias alimentadas diretamente com metanol mostraram que o desempenho dos eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando híbridos Ni/Carbono (a base de celulose) como suporte foram superiores aos desempenho de eletrocatalisadores preparados nas mesmas condições utilizando Vulcan XC72 como suporte.

Agradecimentos

Os autores agradecem a IPEN/CNEN-SP, MCT-Finep Pro-H₂, CNPq, FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

1. E.V. Spinacé; M. Linardi; A.O. Neto. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 365.
2. A.O. Neto; T.R.R. Vasconcelos; R.W.R.V. da Silva; E.V. Spinacé. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 193.

3. H. Wendt; M. Linardi; E.M. Aricó. *Quím Nova* **2004**, 25, 470.
4. H. Wendt; M. Götz; M. Linardi. *Quím Nova* **2000**, 23, 538.
5. E. R. Gonzalez. *Quím. Nova* **2000**, 23, 262.
6. W.J. Zhou; B. Zhou; W.Z. Li; Z.H. Zhou; S.Q. Song; G.Q. Sun; Q. Xin; S. Douvartzides; M. Goula; P. Tsiakaras. *J. Power Sources* **2004**, 126, 16.
7. H. Liu; C. Song; L. Zhang; J. Zhang; H. Wang; D.P. Wilkinson. *J. Power Sources* **2006**, 155, 95.
8. E.V. Spinacé; A.O. Neto; T.R.R. Vasconcelos; M. Linardi. *J. Power Sources* **2004**, 137, 17.
9. P. Serp; M. Corrias; P. Kalck. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 253, 337.
10. K.-W. Park; Y.-E. Sung; S. Han; Y. Yun; T. Hyeon. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 939.
11. Y. C. Liu; X.P. Qiu; Y.Q. Huang; W.T. Zhu. *Carbon* **2002**, 40, 2375.
12. S.-H. Yu; X. Cui; L. Li; K. Li; B. Yu; M. Antonietti; H. Cölfen. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1636.
13. H.-S. Qian; S.-H. Yu; L.-B. Luo; J.-Y. Gong; L.-F. Fei; X.-M. Liu. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2102.
14. M.M. Tusi; M. Brandalise; O.V. Correa; A.O. Neto; M. Linardi; E.V. Spinacé. in Proceedings of 9th International Conference on Nanostructured Materials, Rio de Janeiro, 2008, Vol. 1,81.
15. Z. Fang; K. Tang; S. Lei; T. Li. *Nanotechnology* **2006**, 16, 3008.
16. Y. Song, R.M. Garcia, R.M. Dorin, H. Wang, Y. Qiu, E.N. Coker, W.A. Steen, J.E. Miller, J.A. Shelnett. *Nano Letters* **2007**, 7, 3650..
17. J.-H. Zhou; J.-P. He, Y.-J. Ji; W.-J. Dang; X.-L. Liu; G.-W. Zhao; C.-X. Zhang; J.-S. Zhao; Q.-B. Fu; H.-P. Hu. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4691
18. O.A. Baturina; S.R. Aubuchon; K.J. Wynne. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1498.
19. A.O. Neto; M.J. Giz; J. Perez; E.A. Ticianelli; E.R. Gonzalez. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, 272.
20. H. Ji, T. Wang, M. Zhang, Y. She, L. Wang. *Appl. Catal. A - Gen* **2005**, 282, 25.
21. X.Z. Fu, Y.J. Zhu, Q.C. Xu, J Li, J.H. Pan, J.Q. Xu, J.D. Lin, D.W. Liao. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 987.
22. M. Sevilla, A.B. Fuertes. *Carbon* **2006**, 44, 468.
23. M. Sevilla, G. Lota, A.B. Fuertes. *J. Power Sources* **2007**, 171, 546.
24. V.G. Serrano, F.P. Almeida, C.J.D. Valle, J.P. Villegas. *Carbon* **1999**, 37, 1517.
25. V. Radmilović, H.A. Gasteiger, P.N. Ross. *J. Catal.* **1995**, 154, 98.
26. E. Antolini, F. Cardellini. *J. Alloys Compd* **2001**, v. 315, n. 1-2, p. 118-122, 2001.