



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Oliveira Neto, A.; Dias, R. R.; Ribeiro, V. A.; Spinacé, E. V.; Linardi, M.
Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo
método da redução por álcool
Eclética Química, vol. 31, núm. 1, janeiro-março, 2006, pp. 81-88
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42931110>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool

A. Oliveira Neto, R. R. Dias, V. A. Ribeiro, E. V. Spinacé e M. Linardi*

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Programa de Células a Combustível

Avenida Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo-SP, Brasil.

**(autor para correspondência, fax: + 55-11-38169440, e-mail: aolivei@ipen.br)*

Resumo: Os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C foram preparados pelo método da redução por álcool e caracterizados pelas técnicas de EDX, difração de raios X e voltametria cíclica. A eletro-oxidação direta de etanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Na região de interesse para aplicações em células a combustível a etanol direto (0,3 a 0,4 V) os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C se mostraram mais ativos que os eletrocatalisadores PtRh/C.

Palavras-chave: eletrocatalisadores; oxidação do etanol; células a combustível.

Introdução

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária é a do tipo membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz apenas água e calor como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico. Ambas

as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrolito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infraestrutura, o que dificulta o seu uso [1-5]. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [6]. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais ativos [7]. No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível direta-

mente em células a combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis é menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a formação de intermediários que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [6,8]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 .

Estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos que eletrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação do etanol [8-13]. No entanto, a eletro-oxidação do etanol não é completa e acetaldeído e ácido acético são os principais produtos formados [8-13].

Nart e colaboradores [14] estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Pt, Rh e PtRh utilizando as técnicas de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS) e Espectroscopia na Região do Infravermelho. Os produtos detectados na eletro-oxidação do etanol foram CO_2 , acetaldeído e ácido acético. Dentre os eletrocatalisadores estudados o de Ródio foi o menos ativo. Os eletrocatalisadores de Pt e PtRh com uma razão atômica de Pt:Rh de 90:10 apresentaram valores de corrente similares, porém, o rendimento em CO_2 para o eletrodo Pt₉₀Rh₁₀ foi maior que o de platina pura. O aumento na quantidade de ródio presente no eletrodo levou a um aumento na razão CO_2 /acetaldeído, no entanto, os valores de corrente diminuíram. Apesar da presença de ródio nos eletrodos não ser suficiente para produzir um eletrocatalisador com boa atividade, sua presença parece ser importante para a quebra da ligação C-C do etanol. Assim, o aumento da seletividade para a formação de CO_2 sobre acetaldeído mostrou que os eletrocatalisadores PtRh são promissores candidatos para a eletro-oxidação do etanol se um terceiro elemento for adicionado para aumentar a atividade catalítica deste sistema.

Recentemente, mostramos que eletrocatalisadores PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool apresentaram boa atividade na eletro-oxidação de etanol e que a adição de uma pequena quantidade de níquel a estes eletrocata-

lisadores, ou seja, eletrocatalisador PtSnNi/C, leva a um aumento na atividade catalítica [15].

Neste trabalho foram preparados eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C pelo método da redução por álcool e testados na eletro-oxidação de etanol por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [16-18].

Procedimento experimental

Os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C (20% em massa de metais) foram preparados pelo método da redução por álcool [19,20] usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72R como suporte. Os sais metálicos, na proporção desejada, e o suporte de carbono foram adicionados a uma solução etíleno glicol/água (75/25, v/v) e a mistura resultante foi submetida a refluxo por 3 h. Ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com água em excesso e seco em estufa a 70°C por 2h.

A composição química dos eletrocatalisadores foi obtida através das análises de EDX usando o microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 30. As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo Rigaku Multiflex com radiação Cu K_α e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. O tamanho médio de cristalito foi estimado através dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer [21].

Os estudos eletroquímicos foram realizados através da técnica do eletrodo de camada fina porosa [16-18]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultrasom por 10 min sob agitação. Após este período a mistura foi filtrada e esta ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm² de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciómetro/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio e com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os estudos da eletro-oxidação de etanol foram realizados em soluções 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ de etanol em 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 . Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina (A g_{Pt}⁻¹). A quantidade platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (20% massa de metais, razão atômica Pt:Ru de 1:1, Lote #3028401) foi utilizado para comparação por ser considerado como referência em termos de desempenho na oxidação direta de etanol [22].

Resultados e discussão

As análises por EDX (Tabela 1) mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores preparados pelo método da redução do álcool são bastante similares às composições nominais de partida, comprovando que o método é bastante efetivo para produção de eletrocatalisadores binários e ternários a base de platina.

Os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores são mostrados na Figura 1. Em todos os difratogramas observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ o qual é associado ao suporte de carbono. Os eletrocatalisadores PtRh/C com razões atômicas Pt:Rh 90:10 e 50:50 apresentam quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina [20]. Os cálculos do parâmetro de rede [21] destes mate-

riais foram avaliados a partir do pico associado ao plano (220) tendo apresentado os seguintes valores: Pt (3,916 Å), PtRh 90:10 (3,909 Å) e PtRh 50:50 (3,887 Å). Estes valores mostram uma diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da quantidade de ródio presente nos eletrocatalisadores indicando a formação de ligas PtRh. Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C apresentam os quatro picos característicos da estrutura CFC de platina e ligas de platina e também a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais foram identificados como uma fase SnO₂. Recentemente, foi descrito que nanopartículas de SnO₂ com estrutura cristalina tetragonal foram preparadas pelo aquecimento de soluções de etileno glicol contendo SnCl₂ [23], sendo estas condições bastante similares às utilizadas na preparação destes eletrocatalisadores. A estimativa dos parâmetros de rede para os eletrocatalisadores contendo estanho não foi possível nas condições de análise utilizadas, pois neste caso temos uma mistura de fases e assim uma análise mais detalhada seria necessária, ao contrário do observado para os eletrocatalisadores PtRh, onde somente a estrutura CFC foi identificada. A fase SnO₂ presente nestes eletrocatalisadores foi identificada como uma fase cassiterita a qual apresenta picos em $2\theta = 26,63^\circ, 33,92^\circ, 37,98^\circ, 51,82^\circ, 54,80^\circ, 61,93^\circ, 64,77^\circ$ e $65,99^\circ$, os quais correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112) e (301), respectivamente [24]. Para os cálculos do tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer (Tabela 1) foram selecionados os picos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores. Isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo [12]. Os tamanhos de cristalito são semelhantes para os diferentes eletrocatalisadores e encontram-se na faixa de 2,0-2,5 nm.

Nas Figuras 2A e 2B são mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C em solução 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹. Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRh/C com razões atômicas 90:10 e 50:50 (Fig. 2A) apresentam a região de adsorção-dessorção de hidrogênio

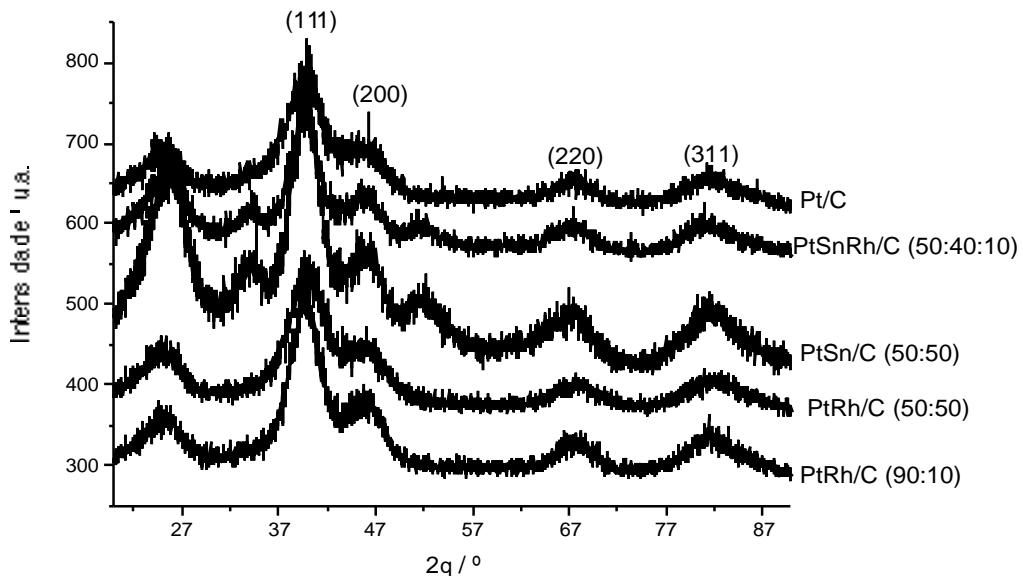


Figura 1. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por álcool.

Tabela 1. Razões atômicas e tamanhomédio de cristalito dos eletrocatalisadores

Electrocatalisadores	Razão atômica - Nominal			Razão atômica - EDX			Tamanho Médio do cristalito* (nm)
	Pt	Sn	Rh	Pt	Sn	Rh	
PtSn/C	90	10	-	88	12	-	-
PtSn/C	50	50	-	52	48	-	2,0
PtSnRh/C	50	40	10	52	42	6	2,0
PtRh/C	90	-	10	90	-	10	2,4
PtRh/C	50	-	50	50	-	50	2,0

(0,05-0,4V) pouco definida o que é característico de materiais contendo ligas de platina [25]. Observou-se também nos voltamogramas um aumento da corrente na região de dupla camada elétrica (0,4 a 0,8 V) com o aumento da quantidade de ródio no eletrocatalisador. Este efeito pode ser atribuído ao aumento de espécies oxige-

nadas na superfície do eletrocatalisador [26, 27]. Considerando-se a varredura catódica pode-se observar um aumento na redução dos óxidos com o aumento da concentração de ródio no eletrocatalisador, no entanto, não é possível através dos voltamogramas cíclicos avaliar a extensão de formação destes óxidos. Nos voltamogramas dos

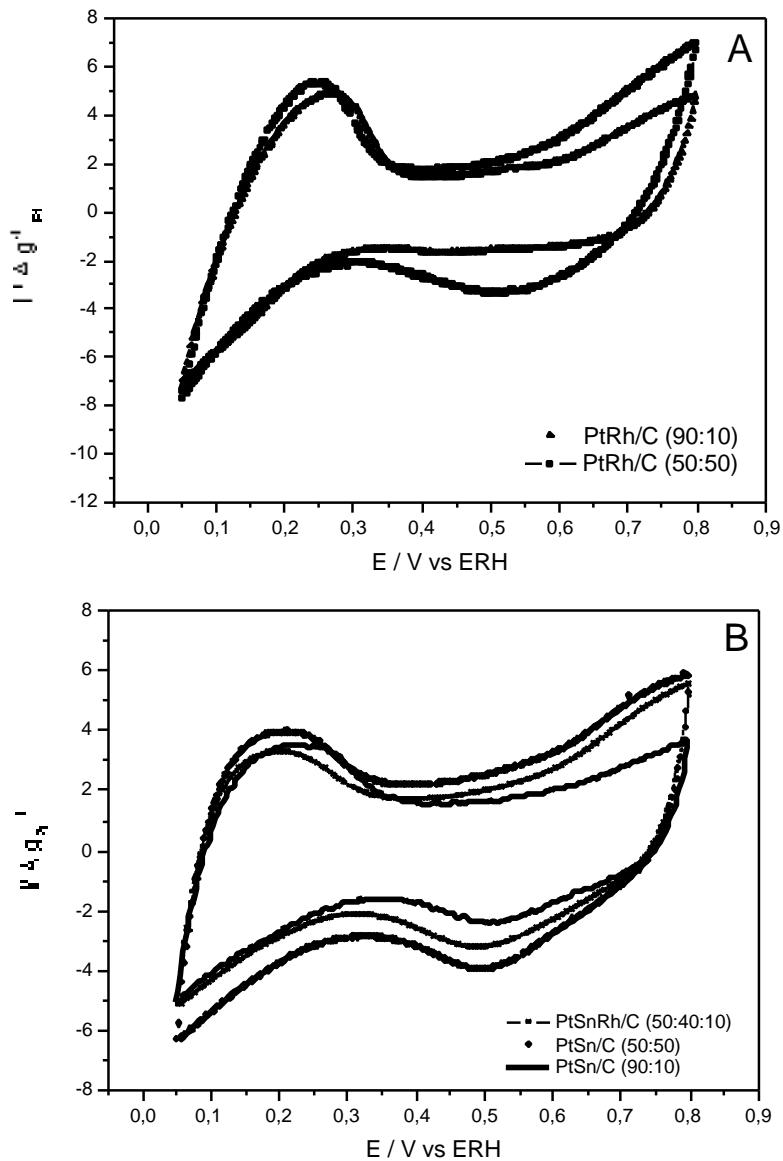


Figura 2. Voltamogramas Cíclicos dos eletrocatalisadores: **A)** PtRh/C (90:10) e PtRh/C (50:50), **B)** PtSnRh/C (50:40:10), PtSn/C (90:10) e PtSn/C (50:50) na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C (Fig. 2B) observa-se a região de adsorção-dessorção de hidrogênio pouco definida e também um aumento na região de dupla camada com o aumento da quantidade de estanho no eletrocatalisador.

Na Figura 3 são mostrados os voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador PtSnRh/C em diferentes concentrações de etanol na presença do eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Observa-se uma

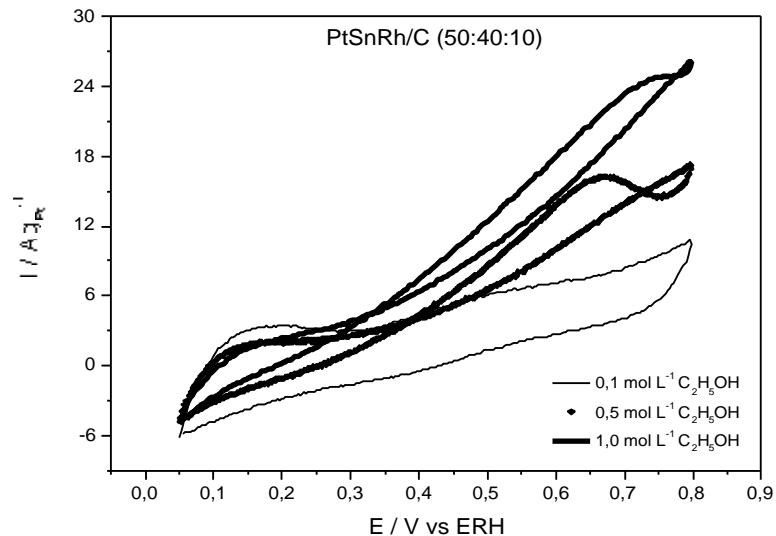


Figura 3. Voltamogramas Cíclicos do eletrocatalisador PtSnRh/C (50:40:10) em diferentes concentrações de etanol em solução na presença de eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹) a uma velocidade de varredura de 10mV s⁻¹.

diminuição na região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) com o aumento da concentração do etanol, o que está associado a adsorção de moléculas de etanol na superfície do eletrocatalisador. Para potenciais acima de 0,4 V observa-se um aumento da corrente de oxidação com o aumento da concentração de etanol.

Os resultados da eletro-oxidação do etanol para os catalisadores de PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C são mostrados na Figura 4. Os eletrocatalisadores PtRh/C foram os menos ativos, apresentando atividade catalítica somente em valores de potencial acima de 0,6 V, os quais não são de interesse para aplicações tecnológica. Nesta faixa de potencial o eletrocatalisador PtRh/C, com razão atômica Pt:Rh 90:10, apresentou atividade similar ao eletrocatalisador com razão atômica Pt:Rh 50:50, mostrando que o aumento de ródio na composição dos eletrocatalisadores não leva a um aumento na atividade eletrocatalítica. Resultados similares foram observados por Nart e colaboradores [14] para eletrodos PtRh preparados por deposição potencioscótica.

Os eletrocatalisadores PtRh/C preparados pelo método da redução por álcool apresentaram

uma atividade catalítica inferior ao eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK, enquanto que, os eletrocatalisadores PtSn/C e PtSnRh/C apresentaram-se mais ativos em toda a faixa de potencial de interesse para células a combustível utilizando etanol diretamente como combustível (0,2-0,6V). O eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 50:50 apresentou um melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn 90:10, indicando que são necessários maiores teores de estanho no eletrocatalisador para que se observem melhores valores de corrente na faixa de potencial de interesse. Por outro lado, a atividade dos eletrocatalisadores PtSn/C em função da razão atômica Pt:Sn parece ser bastante depende do método de preparação. Lamy e colaboradores [8,9] observaram para os eletrocatalisadores PtSn/C, obtidos pelo método de impregnação dos sais de platina e estanho no suporte de carbono e a posterior redução em atmosfera de H_2 e pelo método Bönneman, uma composição ótima de estanho na faixa de 10-20 átomo%, enquanto que, os eletrocatalisadores PtSn/C preparados por Xin e colaboradores [10-13], por um procedimento similar ao utilizado neste trabalho, apresen-

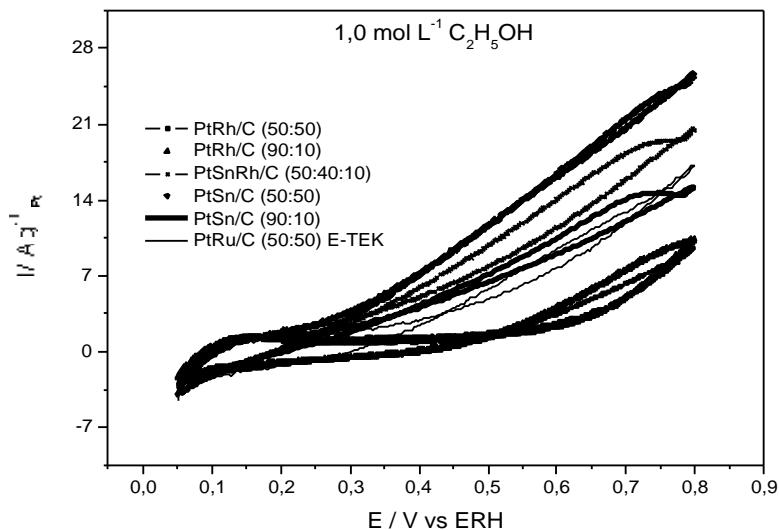


Figura 4. Voltametrias Cíclicas dos eletrocatalisadores PtSn/C (90:10), PtSn/C (50:50), PtRh/C (90:10), PtRh/C (50:50), PtSnRh/C (50:40:10) e PtRu/C (50:50) E-TEK em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de etanol a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

taram-se mais ativos para razões atômicas Pt:Sn próximas de 50:50.

A adição de uma pequena quantidade de ródio (eletrocatalisador PtSnRh/C com razão atômica Pt:Sn:Rh 50:40:10) ocasionou uma pequena queda no desempenho comparado ao eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica 50:50, ao contrário do observado quando foi adicionado uma pequena quantidade de níquel a este eletrocatalisador [15].

Conclusões

O método da redução por álcool mostrou-se efetivo para a obtenção de eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C ativos para a eletro-oxidação de etanol. Os difratogramas de raios-X destes eletrocatalisadores mostraram a estrutura típica cúbica de face centrada de platina e ligas de platina e também a presença de uma fase SnO₂ para os eletrocatalisadores contendo estanho. Na eletro-oxidação de etanol os eletrocatalisadores PtRh/C apresentaram valores de corrente apreciáveis somente em potenciais acima de 0,6V, os quais não

são de interesse para aplicações tecnológicas. O eletrocatalisador PtSnRh/C com razão atômica Pt:Sn:Rh 50:40:10 apresentou valores de corrente próximos ao do eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn 50:50 e superior ao eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK em toda a faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de etanol em células a combustível. Um trabalho adicional será necessário para investigar se a presença de ródio nos eletrocatalisadores PtSn/C os tornam mais eficientes para a oxidação completa de etanol a CO₂. Também serão necessários alguns estudos em células a combustíveis unitárias visando confirmar o desempenho observado para os sistemas PtSn/C e PtSnRh/C por voltametria cíclica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 03/03127-0) e ao CNPq (Processo 471288/2004-7) pelo apoio financeiro.

Recebido em: 21/01/2006
Aceito em: 10/03/2006

Abstract: PtRh/C, PtSn/C and PtSnRh/C electrocatalysts were prepared by the alcohol-reduction process and characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry. The electro-oxidation of ethanol was studied by cyclic voltammetry using the thin porous coating technique. In the region of interest for direct ethanol fuel cell (0.3-0.4V) PtSn/C and PtSnRh/C electrocatalysts were more active than PtRh/C electrocatalysts.

Key words: eletrocatalysts; ethanol oxidation; fuel cell.

Referências

- [1] H. Wendt, M. Linardi, E.M. Arico, Quim. Nova 25 (2002) 538.
- [2] E.R. Gonzalez, Quim. Nova 23 (2000) 262.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5.
- [4] B.C.H. Steele, A. Heinzel, Nature 414 (2001) 345.
- [5] L. Shlapbach, A. Zuettel, Nature 414 (2001) 353.
- [6] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, J. Power Sources 105 (2002) 283.
- [7] T. Iwasita, Electrochim. Acta 47 (2002) 3663.
- [8] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 439.
- [9] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Counteceau, J.-M. Léger, Electrochim. Acta 49 (2004) 3901.
- [10] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, Appl. Catal. B Environ. 46 (2003) 273.
- [11] 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 126 (2004) 16.
- [12] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, J. Power Sources 131 (2004) 217.
- [13] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulianitis, P. Tsiakaras, Solid State Ionics 175 (2004) 797.
- [14] J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. BergamasKi, E.R.Gonzalez, F.C. Nart, J. Phys. Chem B 106 (2002) 9825.
- [15] E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, Eletrochim. Comm. 7 (2005) 365-369.
- [16] A. Oliveira Neto, M. Linardi, E.R. Gonzalez, Ecl. Quim. 28 2 (2003) 55.
- [17] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Câmara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 474.
- [18] A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A272.
- [19] E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, (2003).
- [20] E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, J. Power Sources 137 (2004) 17.
- [21] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Carins, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1795.
- [22] E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, Quim. Nova 27 (2004) 648.
- [23] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, S. Sun, Q. Wang, S. Yan, H. Li, J. Tian, J. Guo, B. Zhou, Q. Xin, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8774.
- [24] W.S. Cardoso, M.S.P. Francisco, A.M.S. Lucho, Y. Gushikem, Solid State Ionics 167 (2004) 165.
- [25] F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G. A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 474.
- [26] A.M.C. Luna, G.A. Camara, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, Electrochim. Commun. 2 (2000) 222.
- [27] J.-M. Léger, Electrochim. Acta 50 (2005) 3123.