Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos-SP
Programa de Pós-Graduação em Química

James Mário Portela e Silva

Atividade e Seletividade de Eletrocatalisadores de Estanho para a
Redução de Dióxido de Carbono para Formato

São Carlos-SP
2019

James Mário Portela e Silva

Atividade e Seletividade de Eletrocatalisadores de Estanho para a
Redução de Dióxido de Carbono para Formato

Dissertação apresentada ao instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fábio Henrique Barros
de Lima

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos-SP
2019

Dedicatória

Dedico todo o meu trabalho àqueles que entendem o papel único e transformador da educação na formação social e científica do ser humano. Deixo minhas ressalvas aos profissionais responsáveis por tal processo; aqueles que, mesmo sendo mal remunerados e mal reconhecidos e, na maior parte dos casos, inseridos em ambientes sem a estrutura adequada para executar a ação docente em sua plenitude, ainda são capazes de alfabetizar, ensinar e inspirar seus discípulos no caminho do conhecimento. Diante disto, carrego comigo a cada síntese de algum material, a cada teste eletroquímico, a cada seminário apresentado, a cada palavra aqui escrita, o peso das experiências repassadas por eles e elas. Isto me faz seguir em frente, levando adiante o legado ao qual me foi passado. Assim, obrigado professoras e professores!

Dedico este trabalho também a todos aqueles que passaram na minha vida, mas que por algum motivo ou outro partiram deste plano para se juntar ao resto do universo: James Mário (Camarão), José Ribamar (Preá), Julianny Nunes, Regina Célia e por último, Iago Higa, cuja participação foi essencial para a execução deste trabalho.

Agradecimentos

Inicialmente agradeço a toda minha família, representados por Dona Socorro (mãe), Dona Maria Portela e Terezinha Sá (avós) pelo carinho e todo suporte dado durante toda esta empreitada. Outra ressalva que tenho que dá é para minha querida irmã Maria Clara, a pessoa que faz a caridade de me suportar a maior parte do tempo.

Ao professor Dr. Fábio Lima pela orientação, suporte e confiança durante este período de aprendizado.

A todo o Instituto de Química de São Carlos cuja estrutura me propiciou o desenvolvimento deste trabalho.

A todos do grupo de Eletroquímica, técnicos e professores, que me proporcionaram as condições físicas e intelectuais para a execução do meu trabalho.

A todos os meus coorientadores, pós-docs e doutorandos do grupo de Eletroquímica: Wanderson, Elenice, Mariana, Nelson, Rafael, Will, Bruno, Loriz, Rodrigo, Amauri, Vinícius e Luiza, que sempre quando requisitados, me proporcionaram a oportunidade de discutir ideias acerca do meu trabalho e, as vezes, até mesmo sobre a vida.

Aos meus companheiros de mestrado, que somado ao apoio intelectual, me proporcionaram também o apoio emocional necessário para chegar ao final desta empreitada. Deixo aqui exposto meus sinceros agradecimentos a Carlos, Enrique e Anelisse.

Aos meus demais amigos e colegas do grupo de eletroquímica e do IQSC, que sempre estiveram disponíveis a debates científicos, bate-papos descontraídos e conselhos: Ricardão, Bott, Thiago, Marília, Renan, Nicolas, Alfredo, Aline, Martin, Paula e Seiti.

A duas pessoas bem especiais do Grupo de eletroquímica, pelo apoio incessante e amizade, Iago e Camila.

Ao professor Dr. Artur Motheo, pela utilização do laboratório do seu grupo de pesquisa e ensinamentos, e ao professor Dr. Renato Gonçalves pela assistência nas medidas de XPS e no tratamento dos dados.

Aos funcionários do IQSC, personificados por Valdecir e Márcio, pelo profissionalismo, atenção, conselhos e aos debates sobre ciência e a vida.

RESUMO

A redução eletroquímica do CO_2 (RECO_2) produz ácido fórmico (ou íons formato) em eletrocatalisadores de estanho. No entanto, estudos adicionais são necessários para entender como parâmetros reacionais e a modificação do estanho influenciam na eficiência faradaica. Neste trabalho, investigou-se a RECO_2 em diferentes eletrólitos e em diferentes potenciais em eletrocatalisadores de estanho *bulk* e nanoestruturados, e de estanho modificado por polianilina. Os resultados mostraram que eletrodos formados por folha de Sn, pré-tratada em ácido (*etching*), e uma folha Sn, com o mesmo tratamento, mas exposta ao ar para induzir o crescimento de óxidos, apresentaram a mesma atividade eletrocatalítica. Também foi verificado que potenciais de início próximos de -0,5 V vs. ERH para produção de formato, com aumento linear da desta produção entre -0,5 e -1,6 V vs. ERH, determinado por medidas cromatográficas, e com pico de eficiência faradaica em -1,26 V vs. ERH, com valores de 92 e 90%, respectivamente. Assim, mesmo tendo diferentes estados iniciais de oxidação, como revelado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X, apresentam igual atividade para a redução de CO_2 , indicando que suas superfícies convergem para estruturas muito similares sob condições *in situ*. Em nanopartículas de óxido de estanho suportadas sobre pó de carbono, o máximo de atividade foi obtida para o eletrocatalisador com 75 % (em massa) de óxido de estanho sobre carbono, apresentando eficiência faradaica de 74,8% e maior taxa reacional para a produção de formato. Isso foi associado com o melhor balanço entre a área de estanho e a área exposta do pó de carbono (que catalisa a redução da água). Para este eletrocatalisador, as eficiências faradaicas foram maiores em eletrólitos não tamponantes e com baixa concentração, como Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Como a adsorção de CO_2 é fraca em estanho metálico e a inserção de CO_2 na ligação Sn-OH é termodinamicamente favorável, é possível que a RECO_2 ocorra na superfície de estanho recoberta por óxidos, formados *in situ*. Assim, a maior eficiência encontrada em eletrólitos não tamponantes deve estar associada com a manutenção dos óxidos por espécies OH^- , que são produzidos em paralelo aos íons formato. Os resultados também mostraram que eletrodos modificados superficialmente por polianilina possuem menor potencial de início de reação, maior taxa reacional global (0,054 contra 0,043 mol $\text{L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e eficiências faradaicas próximas à do estanho puro (93%). Isso pode ser atribuído ao papel dos átomos de nitrogênio da polianilina (base de

Lewis), que ancoram moléculas de CO_2 (base de Lewis), produzindo maior concentração deste reagente na superfície, permitindo maior taxa de transferência de elétrons durante a RECO_2 . Adicionalmente, é possível que esta associação do nitrogênio no polímero com a molécula de dióxido de carbono resulte na estabilização de intermediários reacionais, como a espécie formada após a primeira transferência de elétrons para o “carbonato adsorvido”, também contribuindo para o aumento da taxa reacional para a produção de formato.

ABSTRACT

The electrochemical reduction of CO₂ (RECO₂) produces formic acid (or formate ions) on tin-based electrocatalysts. However, additional studies are needed to understand how reactional parameters and tin modification influence the faradaic efficiency. In this study, the RECO₂ was investigated in different electrolytes and in different potentials in bulk and nanostructured tin, and in polyaniline-modified tin electrocatalysts. The results showed that electrodes formed by a Sn foil, treated by acidic etching, and a Sn foil, with the same treatment, but exposed to air to induce the growth of oxides, presented the same electrocatalytic activity. The results showed onset potentials close to -0.5 V vs. ERH for formate, with linear increase of the formate production between -0.5 and -1.6 V vs. ERH, determined by chromatographic measurements, and with faradaic efficiency peak at 1.26 V vs. ERH, with values of 92 and 90%, respectively. Thus, even having different initial degrees of oxidation, as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy, they exhibit equal CO₂ reduction activity, indicating that their surfaces converge to very similar structures (crystallographic orientation) under in-situ conditions. On tin oxide nanoparticles supported on carbon powder, the maximum activity was obtained for the electrocatalyst with 75 wt.% of tin oxide on carbon, with a faradaic efficiency of 74.8%, and with the higher reaction rate for the production of formate. This was associated with its better balance between the tin surface area and the exposed area of carbon powder (which catalyzes the reduction of water). For this electrocatalyst, the faradaic efficiencies were higher in non-buffering and low concentration electrolytes, such as 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. As the adsorption of CO₂ is weak on tin and the insertion of CO₂ in the Sn-OH bond is thermodynamically favorable, it is possible that the RECO₂ occurs on the oxide-coated tin surface, this is formed in-situ. Thus, the higher efficiency found in non-buffering electrolytes should be associated with the maintenance of oxides by OH⁻ species, which are produced in parallel to the formate ions. The results also showed that polyaniline-modified Sn electrodes have a lower onset potential, higher overall reaction rate (0.054 vs 0.043 mol L⁻¹ min⁻¹), and faradaic efficiencies close to that of pure tin (93%) for the RECO₂. This was attributed to the role of the nitrogen atoms of polyaniline (Lewis base), which anchor molecules of CO₂ (Lewis base), producing a higher concentration of this reagent on the surface, allowing a higher rate of electron transfer during RECO₂. Additionally, it is possible that this association of nitrogen in the polymer with the

carbon dioxide molecule results in the stabilization of reaction intermediates, such as the species formed after the first electron transfer in the "adsorbed carbonate", also contributing to the increase of the reaction rate for the production of formate.

Lista de Figuras

Figura 1 – Ciclo de armazenamento de hidrogênio (ou energia) através da RECO_2 e posterior eletro-oxidação do ácido fórmico.....	14
Figura 2 – Mecanismo reacional proposto para RECO_2 com passos eletroquímico/químico.	18
Figura 3 – Mecanismo proposto para a RECO_2 em SnO_x com a formação de uma espécie carbonato.	19
Figura 4 – Estrutura da PANI em seus três estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina, pernigranilina, e do sal esmeraldina (esmeraldina dopada), que apresenta polarons na cadeia.	23
Figura 5 – Esquema da preparação dos eletrodos de folha de Sn, Sn-1 e Sn-2, e as caracterizações físicas utilizadas.	26
Figura 6 – Síntese por impregnação dos óxidos de estanho suportados em carbono Vulcan XC-72 e técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos (a), e preparação dos eletrodos $\text{SnO}_x\text{C}/50$, $\text{SnO}_x\text{C}/75$ e $\text{SnO}_x\text{C}/90$ a partir dos óxidos sintetizados anteriormente (b).....	27
Figura 7 – Esquema do preparo dos eletrodos PANI_E e dos eletrodos PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3 e PANI/Sn3_15c, com a imagem da célula eletroquímica utilizada nos procedimentos, e com a indicação das técnicas de físicas utilizadas na caracterização dos eletrodos produzidos.	29
Figura 8 – Esquema do procedimento de preparo do eletrodo PANI/Sn.	30
Figura 9 – Célula eletroquímica H usada para investigar a atividade eletrocatalítica frente a RECO_2	33
Figura 10 – Curva analítica para detecção de formato no HPLC para 5 padrões analíticos: 0,1, 0,5, 1, 5 e 10 mmol L^{-1} na fase móvel de 3,33 mmol L^{-1} de H_2SO_4 sob o fluxo de 0,6 mL min^{-1}	35
Figura 11 – Difrátogramas para as amostras $\text{SnO}_x\text{C}50$, $\text{SnO}_x\text{C}75$ e $\text{SnO}_x\text{C}90$ em a, e o tamanho médio do cristalito obtido pela equação de Scherrer em b, utilizando o valor de 2θ do pico de maior intensidade, em $= 26,6^\circ$	37
Figura 12 – MET das amostras $\text{SnO}_x\text{C}50$, $\text{SnO}_x\text{C}75$ e $\text{SnO}_x\text{C}90$ na escala de 100 nm primeira linha (a), b) e c)) e na terceira linha são mostradas as microscopias de alta resolução, na escala de 10 nm.....	39
Figura 13 – Histograma para o tamanho de partícula nas amostras $\text{SnO}_x\text{C}50$ (a), $\text{SnO}_x\text{C}75$ (b) e $\text{SnO}_x\text{C}90$ (c), a partir das imagens obtidas por TEM, para valores acima de 150 partículas.....	39
Figura 14 – Espectro de FTIR obtido para a PANI_Q.	40

Figura 15 – Difratoograma de Raios X obtido para a PANI_Q.41

Figura 16 –Espectro de FTIR, na faixa de de 1800 a 700 cm^{-1} , do GDL (a), do eletrodo PANI_E (b) eletrodepositado sobre regime potenciodinâmico em um banho de 1,0 mol L^{-1} de HClO_4 + 0,1 mol L^{-1} de anilina, e dos eletrodos de PANI_E com Sn depositados em diferentes cargas, PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3 (c).....42

Figura 17 – Difratoogramas de Raios X obtidos para o eletrodo de PANI_E eletrodepositada sobre regime potenciodinâmico em um banho de 1,0 mol L^{-1} de HClO_4 + 0,1 mol L^{-1} de anilina, e dos filmes de PANI_E com Sn depositados com diferentes cargas PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3.....43

Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de PANI_E (a, b), PANI/Sn1 (c, d), PANI/Sn2(e, f), PANI/Sn3 (g, h) e GDL/Sn (i, j) para aumentos de 10000 a 50000x, respectivamente. Os diâmetros das partículas de Sn relatados no texto foram obtidos a partir de imagens para o aumento de 50000x.44

Figura 19 – Espectro de XPS em alta resolução Sn 3d_{5/2} dos eletrodos Sn-1 (a) e Sn-2 (b). As linhas pretas representam os dados experimentais e as linhas vermelhas representam os dados ajustados. As energias de ligação foram referenciadas ao pico C 1s em 284,4 eV para carbono grafítico. A associação dos picos com a fase de estanho é incluída como uma figura inserida.47

Figura 20 – MEV do eletrodo de Sn-2 (a), Sn/PANI (b) num aumento de 2000x, e de Sn/PANI num aumento 4000x (c). Em d têm-se a análise composicional do eletrodo Sn/PANI para os elementos Sn (região clara) e C (demais regiões) para a imagem em c.49

Figura 21 – Correntes faradaicas obtidas durante experimentos de voltametria de varredura linear obtidas em Ar, 1ª e 2ª voltametrias (linhas azul e azul escura, respectivamente) e CO_2 (linhas rosas) em 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , para eletrodo Sn-1 (a) e Sn-2 (b), plotada juntamente com a quantidade total de formato produzido(ciclos violetas em (a) e triângulos verdes em (b)) em função do potencial. As EF para a produção de formato em função do potencial também são apresentadas (quadrados vermelhos); os valores atingiram 92 e 90% a -1,26 V vs. ERH, respectivamente.....51

Figura 22 – VVL para GDL (a), $\text{SnO}_x\text{C50}$ (b), $\text{SnO}_x\text{C75}$ (a) e $\text{SnO}_x\text{C90}$ (e) em 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 de -0,04 à -1,36V vs. ERH na presença de Ar (linha pontilhada) e CO_2 (linha contínua), numa velocidade varredura de 10 mV s^{-1} . Em e, EF e taxas de produção de HCOO^- em -1,26 V vs. ERH para GDL, $\text{SnO}_x\text{C50}$, $\text{SnO}_x\text{C75}$ e $\text{SnO}_x\text{C90}$56

Figura 23 – Eficiências faradaicas para a produção de formato para o eletrocatalisador de $\text{SnO}_x\text{C75}$ em função da variação do potencial (-0,76, -1,06 e -1,26 vs. ERH) em a, tipo de eletrólito suporte (KHCO_3 , NaHCO_3 e Na_2SO_4) em b, e da concentração de Na_2SO_4 em c.58

Figura 24 – Eletropolimerização em regime potenciodinâmico da PANI obtida entre - 0,2 a 0,9 V a 50 mV s^{-1} para 30 ciclos (a), e para os três primeiro ciclos (b). Eletrólito: 1,0 mol L^{-1} de HClO_4 + 0,1 mol L^{-1} de anilina.62

Figura 25 – Eletrodeposição por regime potenciodinâmico de Sn sobre PANI_E e GDL num banho de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de SnCl_2 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ saturado com Ar entre a faixa de $-0,4$ a $-1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/Cl^- (sat.) à 50 mV s^{-1}63

Figura 26—VVL para GDL e PANI_E (a), PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3 (b), e para PANI/Sn3 e GDL/Sn em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 de $-0,04$ à $-1,36 \text{ V}$ vs. ERH, numa velocidade varredura de 10 mV s^{-1} no eletrólito suporte saturado com Ar (linhas tracejadas) e com CO_2 (linhas contínuas). Em d, EF e taxas de produção de formato em $-1,26 \text{ V}$ vs. ERH.....65

Figura 27 – VVL para Sn e Sn/PANI em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 de $-0,04$ à $-1,36 \text{ V}$ vs. ERH no eletrólito suporte saturado com Ar (linha tracejada) e com CO_2 (contínua), numa velocidade varredura de 10 mV s^{-1} (a). Em b, EF e taxas de produção de formato em $-1,26 \text{ V}$ vs. ERH.....66

Figura 28 – Voltametrias cíclicas de Sn/PANI (a), e Sn (b) em diferentes velocidades de varredura ($30, 40, 50, 70$ e 100 mV s^{-1} em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $-0,7$ à $-0,8 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/Cl^- , e, em c, as adjacentes curvas de capacitâncias interfaciais obtidas a partir da relação entre a diferença de corrente do ciclo último ciclo de carga/Descarga, no potencial de $-0,75, \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/Cl^- (sat.) pela velocidade de varredura.68

Lista de Abreviaturas e Siglas

DRX – Difractometria de Raios X

EDR – Etapa determinante da reação

EDS – Espectroscopia por dispersão de Energia de raios X

EF – Eficiência faradaica

EPH – Eletrodo Padrão de hidrogênio

ERH – Eletrodo reversível de hidrogênio

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

GDL – Camada de difusão de gás

GDL/Sn – Eletrodo de Sn eletrodepositado sobre GDL

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PANI – Polianilina

PANI_E – Eletrodo de Polianilina eletrodepositado sobre uma camada de difusão de gás

PANI_Q – Polianilina sintetizada por via química

PANI/Sn1 – Eletrodo de Sn eletrodepositado na razão de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ sobre um substrato de PANI_E

PANI/Sn2 – Eletrodo de Sn eletrodepositado na razão de 1 C cm^{-2} sobre um substrato de PANI_E

PANI/Sn3 – Eletrodo de Sn eletrodepositado na razão de 2 C cm^{-2} sobre um substrato de PANI_E

PANI/Sn3_15c – Eletrodo de Sn eletrodepositado na razão de 2 C cm^{-2} sobre um substrato de PANI_E, com a PANI eletropolimerizada em 15 ciclos na voltametria cíclica

Sat. – Saturado

RECO₂ – Redução eletroquímica de dióxido de carbono

REH – Reação de evolução de hidrogênio

SnO_x – Óxido misto de Sn (II) e Sn (IV)

VVL – Voltametria de varredura linear

Vs. – *versus*

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Considerações Iniciais	13
1.2 Redução Eletroquímica de CO ₂ : a seletividade de eletrocatalisadores metálicos	15
1.3 Polianilina como material eletródico	22
2 OBJETIVOS	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Preparação dos eletrodos	26
3.1.1 Folha de Sn	26
3.1.2 Eletrocatalisadores de óxido de estanho	27
3.1.3 Eletrodos de Sn recobrindo PANI	28
3.1.4 Eletrodos de PANI recobrindo Sn	29
3.2 Caracterizações Físicas	30
3.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	30
3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)	31
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	31
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
3.2.5 Espectroscopia por dispersão de Energia de raios X (EDS)	32
3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	33
3.3 Experimentos Eletroquímicos e detecção de formato	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Caracterização dos Materiais	37
4.1.1 Caracterização dos eletrocatalisadores de óxido de estanho	37
4.1.2 Caracterização da PANI_Q	40
4.1.3 Caracterização dos eletrodos PANI_E, PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3 e Sn/PANI	41
4.2 Testes eletroquímicos	49
4.2.1 RECO ₂ em folhas de Sn	49
4.2.2 Atividade e EF dos eletrocatalisadores formados por nanopartículas de óxido de estanho	55
4.2.3 Eletropolimerização da PANI e eletrodeposição de Sn	61
4.2.4 Atividade e EF de eletrodos de Sn modificados com PANI	63
5 CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A utilização de fontes renováveis de energia, como a solar, eólica ou das marés, são uma alternativa promissora para a substituição das fontes de energia de origem fóssil. Tais fontes, que são sustentáveis e neutras em carbono, contribuem para a diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, o que contribui para a mitigação do efeito estufa e, consequentemente, aquecimento global [1]. Uns dos entraves para a utilização destas fontes está relacionado a sua intermitência, que é um problema quando se trata de fornecimento de energia [2,3]. Tal adversidade pode ser sanada através do armazenamento temporário do excesso de energia elétrica produzidas por tais fontes na forma de energia química, produzindo, assim, *commodities* (combustíveis ou matéria-prima para a indústria) [4,5].

Este armazenamento pode ser executado, então, a partir da eletro-redução de CO_2 (RECO_2), utilizando diretamente a energia proveniente das fontes renováveis, para a produção de *commodities*, tais como o ácido fórmico/formato ($\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$), metanol e monóxido de carbono (CO , que pode ser utilizado na síntese processo de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos) [6,7]. Assim, a RECO_2 responderia a mitigação deste dos problemas, tornando-se uma metodologia chave para o futuro da humanidade [8,9].

O uso do método de redução eletroquímica é altamente vantajoso em relação aos demais métodos para a conversão do CO_2 , como método químico (catálise heterogênea), por exemplo. Dentre tais vantagens que tornam a RECO_2 atraente podem-se enumerar: (1) a ocorrência desta reação em temperatura e pressão branda, sem a necessidade do fornecimento de calor; (2) o processo global pode ser sustentável e economicamente viável, caso os eletrólitos forem totalmente reciclados e o ânodo for composto por eletrocatalisadores formados por elementos abundantes e as reações sejam realizadas usando água residual do mar; (3) a customização do sistema, que permite a seleção do produto através da variação do eletrocatalisador, do eletrólito e do potencial aplicado e; (4) os dispositivos (eletrolisadores) poderão

ser compactos, modulares e operarem sob demanda, que propicia a aplicação em larga escala [10,11].

Outro aspecto importante é que a RECO_2 pode ser utilizada como parte de ciclos de estocagem de hidrogênio (ou de energia), como ilustrado na Figura 1. Por exemplo, se a eletro-redução for conduzida seletivamente para ácido fórmico, esta molécula pode ser utilizada como um “transportador” ou “armazenador” de hidrogênio (H_2), que pode ser liberado por processos de catálise heterogênea ou em reformadores eletroquímicos, ou ainda, pode ser empregado como combustível diretamente em células combustível de formato / ar [12,13]. Dessa maneira, esta molécula apresenta grande potencial para ser produzida em larga escala através da RECO_2 .

Figura 1– Ciclo de armazenamento de hidrogênio (ou energia) através da RECO_2 e posterior eletro-oxidação do ácido fórmico.

Fonte: Autoria própria.

O ácido fórmico é apontado como um promissor material para o armazenamento de H_2 . Apesar deste gás possuir densidade energética gravimétrica de $33,3 \text{ kWh L}^{-1}$, na prática, para o sistema de melhor armazenamento, este valor cai para $1,4 \text{ kWh L}^{-1}$, comparando-se então, com os valores para ácido fórmico, $1,77 \text{ kWh L}^{-1}$, em decorrência de perdas durante o processamento de armazenamento e transporte [14]. Tal problema não se aplica para o ácido fórmico, em que encontra-se no estado líquido em condições ordinárias de temperatura e pressão, além de possuir baixa inflamabilidade e toxicidade [8,14–17]. Como supracitado, o ácido fórmico pode

ser desidrogenado eletroquimicamente através de células combustíveis. Além disto, o composto ainda pode ser aplicado em diversas áreas de atividade como: agente neutralizante e para ajustar pH em etapas do processamento têxtil; agente descalcificador e biocida, para limpeza; auxiliando na perfuração de poços em campos petrolíferos e agente de degelo para estradas e pistas de aeroportos (formato de potássio); reagente na produção de fármacos (síntese orgânica); conservante de longo prazo para rações e feno para animais e etc. [18,19].

Como já citado, a variação do eletrocatalisador para a RECO_2 propicia, além do ganho em termos de cinética reacional, a seleção do produto desejado. Dentre os eletrocatalisadores metálicos que proporcionam boa seletividade e atividade para formato, têm-se o estanho (Sn), chumbo e índio. Dentre estes metais, destaca-se singularmente o Sn, metal com as adicionais vantagens de ter um baixo custo, ser abundante no Brasil (o país possuía 8% das reservas mundiais de óxido de estanho em 2015, em que foi o 6º maior produtor mundial) e ter baixa toxicidade, validando este, potencialmente, como metal base na produção de eletrodos para a RECO_2 em grande escala [20–23]. Ganhos teóricos acerca da rota reacional na RECO_2 em Sn, que ainda levanta muitos questionamentos na literatura, assim, como a forma como tal rota é influenciada, tanto pelo ambiente reacional, quanto pela própria extensão da reação, proporcionará ganhos científicos necessários para a proposição de novos eletrodos que maximizem a seletividade e a atividade frente a RECO_2 .

1.2 Redução Eletroquímica de CO_2 : a seletividade de eletrocatalisadores metálicos

Para entender os parâmetros reacionais que ditam a RECO_2 em Sn é necessário compreender a dinâmica reacional desta reação em eletrocatalisadores metálicos. As etapas que envolvem esta reação em meio aquoso passam, sequencialmente, pela adsorção de CO_2 na superfície do catalisador, seguida da transferência e/ou migração de prótons para clivar ligações C-O e/ou formar ligações C-H, com o posterior rearranjo dos produtos formados, que assim sofrem a dessorção se difundindo para o eletrólito [24]. As etapas intermediárias, de transferência eletrônica e rearranjo dos intermediários, juntamente com a ocorrência da reação paralela de evolução de hidrogênio (REH), são os principais entraves na obtenção de uma atividade e seletividade alta para a RECO_2 . Em termos termodinâmicos, o potencial padrão para a transferência do primeiro elétron alcança o valor -1,9 V vs.

EPH (Eletrodo padrão de hidrogênio). Este valor de potencial muito negativo é decorrente da formação do intermediário ânion radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, em que a geometria de equilíbrio seria deslocada de linear para angular, onde o elétron encontra-se desemparelhado em um orbital molecular antiligante [25,26]. Apesar deste potencial termodinâmico para a primeira transferência eletrônica, a produção dos produtos da RECO_2 se transcorre em potenciais mais brandos, indicando a ocorrência de etapas adsorptivas do transcorrer da reação. Já o potencial de padrão de redução de CO_2 a diversos produtos é comparável com o potencial para REH (-0,52 V x -0,42 V vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio), a 25°C, 1,0 atm e pH 7,0, respectivamente), o que resulta na produção de H_2 em paralelo aos produtos da RECO_2 , prejudicando a seletividade do processo [10].

Admitindo-se que a formação de $\text{CO}_2^{\cdot-}$ é a etapa determinante na RECO_2 , a formação de produtos a partir da formação de novas ligações e rearranjos depende da natureza do ambiente eletroquímico próximo da superfície do eletrodo, assim como da natureza do eletrocatalisador. Isolando este último fator em seus experimentos, Hori [27,28] classificou os metais de acordo com a sua seletividade na formação dos produtos para RECO_2 , como é sumarizado na Tabela 1, apontando a formação de dois intermediários possíveis: um em que a interação ocorreria pelo átomo de carbono ($^*\text{CO}$); e o outro a interação se daria pelos átomo de oxigênio ($^*\text{OCHO}^*$). No Grupo (I) encontram-se Pb, In, Sn, Hg, Bi e Tl, que são metais com sobrepotenciais altos para REH e baixíssima força de adsorção de CO, que tem como principal produto ácido fórmico/formato. Os metais Au, Ag, Zn, Pd e o Ga fazem parte do Grupo (II), e possuem força de adsorção baixas para CO e promovem a dessorção deste composto em quantidades altas, produzindo-o majoritariamente. O Grupo (III) é composto por metais com sobrepotenciais baixos para REH, Ni, Fe, Pt e Ti, que exibem alta força de adsorção alta para CO, o que previne a continuidade do processo de redução do CO_2 , e, em consequência disto, o produto produzido em maiores quantidades é o H_2 . No quarto grupo está o Cu, metal capaz de reduzir CO_2 a moléculas menos oxigenadas, como os hidrocarbonetos, devido sua característica singular de adsorver o CO em um valor de força de adsorção intermediária, o que permite a quebra e a formação de novas ligações (princípio de Sabatier).

Tabela 1 – Classificação dos eletrocatalisadores metálicos em função dos produtos formados na RECO₂.

Metais	Produtos
Grupo 1 Pb, In, Sn, Hg, Bi, Tl	HCOOH, HCOO ⁻
Grupo 2 Au, Ag, Zn, Pd, Ga	CO
Grupo 3 Ni, Fe, Pt, Ti	H ₂
Grupo 4 Cu	CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, CH ₃ CH ₂ OH, HCOO ⁻

Fonte: Autoria própria.

O estanho pertence aos eletrocatalisadores do Grupo I, exibindo, portanto, seletividade para formato, se destacando em relação aos demais devido as características supracitadas na subseção anterior. Inicialmente, o mecanismo proposto pelo grupo de Hori [27] para a RECO₂ a formato, utilizando uma placa de Sn metálica, em que foram alcançados uma EF de 88% aplicando -1,44 V vs. EPH, com uma corrente de 5 mA cm⁻¹, transcorria pela formação do ânion radical CO₂^{•-}, podendo este estar livre em solução ou fracamente adsorvido no eletrocatalisador, que reage com prótons subjacentes, provenientes da água ou não, para formar formato ou ácido fórmico. A interação entre o radical CO₂^{•-} e a superfície metálica se processaria pelos dois átomos de oxigênio, permitindo que o ataque do próton, que pode estar adsorvido ou não, acontecesse no átomo de carbono, formando HCOO⁻ [28]. Esta interação se transcorreria, então, sobre a superfície metálica, em que o óxido superficial já teria sido totalmente reduzido, a julgar pelo potencial aplicado.

No entanto, estudos atuais apontam a ocorrência de reações de transferência eletrônicas múltiplas, acopladas a reações protônicas que ocorrem após a formação do ânion radical supracitado, e, dentre estas, estaria a etapa determinante da reação (EDR). Isto é demonstrado pela análise do coeficiente de Tafel em materiais baseados em Sn, encontrado-se valores próximos a 59 mV dec⁻¹, indicando que a EDR poderia ocorrer em uma etapa química [29–31].

O trabalho de Kanan e Chen [30] obtém destaque ao propor que a camada de óxido superficial do Sn teria importância significativa na atividade deste metal para

RECO₂, alcançando o valor de coeficiente de Tafel de 74 e 67 mV dec⁻¹ para uma folha de Sn e um eletrodo com Sn/SnO_x (óxido misto de Sn (II) e Sn (IV)) eletrodepositado, respectivamente. Comparando os materiais em termos de EF, a diferença entre estes é preponderante a partir de -0,6 V vs. ERH e, a produção de formato torna-se expressiva a partir de -0,7 V vs. ERH no eletrodo Sn/SnO_x. Neste trabalho, também, os autores demonstraram que uma placa de Sn submetida a um processo de *etching* em ácido forte apresenta menor atividade que uma placa não tratada, devido a subtração da camada de óxido superficial, como é apontado pelas medidas de XPS (espectroscopia de fotoelétrons de raios X). De posse dos dados, e de conhecimento que, mesmo a baixos potenciais, óxidos metaestáveis ainda persistiram sobre a superfície do eletrodo, indica-se um valor de potencial ideal para a ativação dos óxidos, e que o número de sítios de SnO_x implicaria, então, numa maior atividade do eletrodo.

Posteriormente, o grupo de Meyer [32] utilizou eletrocatalisadores formados por nanocristais de óxido de Sn em suportes carbonáceos (carbono *black* e óxido de grafeno) na RECO₂. Foi observado tanto um aumento da densidade de corrente, como de EF dos nanomateriais em relação a nanopartículas de Sn eletrodepositados, sendo alcançados valores de EFs de 86,6 e 93%, e densidades de correntes de 5 e 10 mA cm⁻², para os nanomateriais suportados em carbono *black* e óxido de grafeno, respectivamente. O autor relaciona o aumento de reatividade frente a RECO₂ ao incremento de interação entre o CO₂ e os nanomateriais, o que levaria a uma maior ativação frente a protonação e a subsequente redução do intermediário, como é apontado pelo mecanismo na Figura 2, em que a EDR consistiria na etapa de protonação do CO₂ adsorvido, o que é consistente como coeficiente de Tafel encontrado (70 mV dec⁻¹).

Figura 2 – Mecanismo reacional proposto para RECO₂ com passos eletroquímico/químico.

Fonte: Autoria própria.

Já para o trabalho de Bocarsly et al. [33], mediante experimentos de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada *in situ*, foi proposto que a existência de carbonatos de estanho na superfície do eletrodo é relevante no mecanismo da RECO_2 a formato. O carbonato adsorvido seria formado pela inserção de CO_2 na camada de óxi/hidróxi de estanho, formada previamente pela redução eletroquímica da camada de óxido nativa. Na EDR serão transferidos dois elétrons e um próton para o carbonato, produzindo formato, que sofre dessorção em seguida, regenerando a camada de óxi/hidróxi de estanho inicial (Figura 3). A ocorrência desta etapa química, a formação de intermediário carbonato, foi confirmada pelo trabalho teórico de Jaramillo et al [34]. Usando cálculos de teoria de densidade funcional (DFT), demonstrou-se que a espécie $^*\text{OCHO}$, que está ligada a superfície metálica pelos seus oxigênios, seria o intermediário chave na RECO_2 em Sn para o formato, já que este metal se encontra no topo da curva Vulcão de energia adsorção para este intermediário em função da eficiência a este produto.

Figura 3 – Mecanismo proposto para a RECO_2 em SnO_x com a formação de uma espécie carbonato.

Fonte: Adaptação de Silva (2019) a partir de BOCARSLY et al [33].

A partir de então novos trabalhos vem relatando o papel crucial de uma superfície de hidroxilas para a RECO_2 em óxidos metálicos, assim como da vacância de oxigênio. O trabalho de WANG e colaboradores [35], utilizando cálculos teóricos, identificaram que defeitos, como vacâncias de oxigênio e hidroxilas incorporadas, na superfície de Sn (101), são cruciais para a ativação/redução de CO_2 . No entanto, os mecanismos se diferem. Em vacâncias de oxigênio, o CO_2 poderia ser adsorvido, adquirindo uma carga negativa parcial, enquanto que nas hidroxilas incorporadas, o CO_2 preferiria a inserção, como indica por Bocarsly et al [33]. A baixos potenciais ($< -0,6 \text{ V vs. ERH}$), as vacâncias de oxigênio são consideradas a fase ativa para RECO_2 . Analisando a energia livre de formação de CO_2 adsorvido para Sn (101), o prosseguimento da reação se daria pela formação do intermediário OCHO^* , mediante a etapa sequencial ou acoplada de transferência próton-elétron, que seria a EDR, produzindo formato com uma alta eficiência.

Divergindo da hipótese da inserção da hidroxila, o recente trabalho de Gong et al. [36], através da análise por espectroscopia de absorção no infravermelha intensificada em superfícies de reflexão total atenuada e cálculos por DFT, foi proposto que a hidroxila superficial (Sn-OH), em um eletrocatalisador de Sn ramificado, poderia estabilizar o CO_2 na superfície do eletrodo por ligações de hidrogênios, ativando o mesmo para as subseqüente reações, em que os próprios intermediários poderiam também ser estabilizados por este efeito. No entanto, ao contrário do esperado, uma superfície saturada com sítios Sn-OH levaria a perda de atividade, por indisponibilidade de sítios para RECO_2 . Para um valor intermediário de cobertura, foi alcançado 93% de EF em $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-(\text{sat.})$.

Por outro lado, em outro estudo teórico, mostrou-se que o CO_2 se liga fracamente ao estanho metálico, na superfície de Sn (112), e, assim, foi argumentado que não é provável que a redução comece a partir de uma espécie de CO_2 adsorvido. Foi sugerido que a formação de formato envolve a redução de prótons e a formação de átomos adsorvidos (*adatoms*) de H na superfície de Sn, com reações diretas com as moléculas de CO_2 [37]. Um filme nativo de óxido de estanho cresce rapidamente quando o eletrodo de superfície de estanho é exposto ao ar [38,39] e, intrigantemente, foi mostrado que embora a adsorção de CO_2 na superfície metálica de Sn (112) seja altamente improvável, pois a adsorção de CO_2 é altamente endotérmica, a adsorção de CO_2 no SnO/Sn (112) superficial é viável [37]. Curiosamente, os resultados de RAMAN *in situ* mostraram que a redução de CO_2 para íons formato ocorre em

potenciais para os quais os sinais RAMAN atribuídos aos óxidos de estanho ainda estão presentes [40,41], demonstrando estes presentes (metaestável) em baixos potenciais. Além disso, a produção de íons formato ainda ocorre em potenciais mais baixos, onde os sinais atribuídos aos óxidos de estanho diminuíram ou se transformaram em fase amorfa como SnO ou SnOH, indicando que a reação também ocorre na superfície do estanho com alto grau de átomos de estanho metálico.

Assim, os estudos prévios sugerem que o CO₂ pode ser reduzido ao longo de diferentes vias, dependendo do potencial do eletrodo. Esse cenário explica alguns resultados divergentes de estudos recentes sobre estanho metálico [42,43] e sobre várias formas de eletrodos derivados de óxido de estanho [44], com EF para a produção de HCOO⁻, variando de 10% a 95 % (isso será discutido posteriormente). Em outras palavras, os valores dispersos da EF relatada podem surgir do fato de que a atividade eletrocatalítica do estanho depende fortemente das condições *in situ* (ou operacionais). Assim, é provável que o uso de técnicas espectroscópicas possa fornecer uma melhor compreensão das mudanças estruturais e químicas que podem ocorrer em função do potencial e, portanto, delinear melhor o mecanismo. Como mostrado antes nos trabalhos de Kanan (página 14), o Sn totalmente oxidado não é estável sob condições de redução de CO₂ em domínios de baixo potencial, mas tem sido demonstrado que a produção de formato / ácido fórmico ocorre já antes da transformação completa de óxidos de estanho em estanho metálico. No entanto, a produção de formato ainda demora, mas, como mencionado anteriormente, seguindo uma via diferente (reação com átomos de H adsorvidos).

Apesar de não se ter um consenso acerca do mecanismo reacional, outros estudos vêm relatando a melhora da atividade e da EF mediante a variação de parâmetros que maximizam a atividade e que diminuem o custo de eletrodos formados por Sn [45–50]. Desta maneira, o estudo de materiais baseados em carbono (como as fibras de carbono e polímeros condutores) e a otimização da estrutura do material eletroativo devem propiciar o desenvolvimento de tecnologias acessíveis. Além disso, os parâmetros relacionados às condições reacionais podem influenciar na RECO₂ em uma extensão comparável a escolha do material eletrocatalisador. A RECO₂ possui alta sensibilidade ao ambiente de reação local, sendo influenciada pela variação de pH, tipo de eletrólito utilizado e pela concentração de CO₂ (transporte de massa), levando à variações na EF [51–53]. As implicações da escolha do eletrólito é uma variável central, à medida que a variação deste tem influência direta nas EF [1,24].

1.3 Polianilina como material eletródico

A modificação de eletrodos com compostos orgânicos, como os polímeros condutores, é uma alternativa para o aumento de condutividade, atividade e estabilidade de eletrocatalisadores [54,55]. Um destes polímeros é a polianilina (PANI), polímero condutor de síntese relativamente fácil, custo de monômero baixo e alta estabilidade. Além disso, mediante dopagem, apresenta valores de condutividade em torno de 10 S cm^{-1} , que é menor que a de outros polímeros, como do poliacetileno ou do polipirrol (10^2 e $\sim 10^5 \text{ S cm}^{-1}$), mas que devido à propriedades mencionadas acima, a tornam economicamente mais atraente [56,57]. Como foi citado, através da dopagem e, também, do controle de sua estrutura durante a síntese, as propriedades da PANI podem ser moduladas. A gênese das propriedades eletrônicas deste material surge da existência de um sistema de elétrons π conjugados, que lhe proporciona propriedades semicondutoras, decorrente do mecanismo de condução por *hopping*, a partir da formação de polarons/bi-polarons na estrutura benzênicas/quinoides da PANI [57,58]. Estas estruturas polaros/bipolarons são formadas mediante a dopagem (protonação) da PANI no seu estado de oxidação intermediário (PANI esmeraldina), cuja estrutura apresenta espécies (Figura 4) em que o cátion radical nitrogênio atua como um portador de carga positiva [59]. No entanto, os outros dois estados da PANI, tanto o mais oxidado, pernigranilina, quanto o estado mais reduzido, a leucoesmeraldina, são isolantes [60,61].

Figura 4– Estrutura da PANI em seus três estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina, pernigranilina, e do sal esmeraldina (esmeraldina dopada), que apresenta polarons na cadeia.

Fonte: adaptação a partir de Ciric [62] e Molapo [58] et al.

Devido às vantagens já expostas, a PANI foi estudada de maneira extensiva durante as últimas décadas, o que permitiu o desenvolvimento de um grande leque de aplicações, que perpassa pela sua utilização em baterias recarregáveis, capacitores eletroquímicos (supercapacitores), dispositivos eletrocromáticos, recobrimento anticorrosão, eletrocatalise, entre outras aplicações [59,62]. Especificamente na eletrocatalise, a versatilidade deste composto permite sua utilização como fonte de nitrogênio na síntese de eletrocatalisadores [63,64], suporte/substrato para materiais eletrocatalíticos (REH e na $RECO_2$) [65–67], como também, na produção de materiais compósitos para as reações supracitadas [68–70].

A $RECO_2$ sobre PANI foi pouco estudada até o momento, sendo investigada em eletrólitos não aquosos e sob alta pressão, sendo observada produção de ácido fórmico e ácido acético, principalmente [66,67,71–78]. O interesse pela PANI nesta reação surgiu, além dos fatores supracitados, devido à presença de nitrogênios

amínicos (base de Lewis). Estes grupos básicos possibilitam que este polímero atue de maneira a permitir a melhor fixação do CO_2 (ácido de Lewis) nas proximidades do eletrodo, aumentando a concentração deste composto próximo a superfície do eletrodo [79–81]. Acerca da atividade de materiais PANI/metál, foram estudados principalmente materiais com Cu e Pd. Foram avaliados compósitos de Cu_2O [72,78] em que os principais produtos formados ácido fórmico e acético, em baixas eficiências, em eletrólitos aquosos e não-aquosos, em que foi apontando que a utilização de PANI levou a uma melhora na performance dos materiais devido sua estrutura (suporte) e a sua capacidade em adsorver prótons, auxiliando na etapa de protonação do CO_2 . Já para os materiais com Pd [67,74], a PANI foi utilizada como suporte para nanopartículas de Pd apenas, não sendo correlacionada atividade direta do polímero condutor sobre a atividade do material frente a RECO_2 , em que foi observada a produção de ácido fórmico. No entanto, não é possível verificar de maneira específica, nestes poucos trabalhos, um ganho em relação ao aumento da concentração do reagente e, nem de algum ganho de interação com intermediários reacionais. Com isso, a utilização da PANI em eletrodos de seletividade alta para formato, como o Sn, deve avançar no entendimento do papel do polímero na RECO_2 , propiciando a produção de um novo eletrodo com sinergismo entre Sn e PANI.

2 OBJETIVOS

De maneira geral, este trabalho buscou entender os parâmetros que governam a atividade e a seletividade de eletrocatalisadores de Sn frente a RECO_2 para HCOO^- e o efeito da modificação de eletrodos a base de Sn com PANI. Para cumprir esta meta, os seguintes pontos foram delineados:

- a) avaliar o efeito do tratamento por *etching* ácido (remoção de óxidos) em eletrodos de Sn na atividade e EF da RECO_2 para HCOO^- ;
- b) examinar como as diferenças na composição e estrutura de eletrocatalisadores nanoestruturados de óxido de Sn influenciam nas correntes e na EF da RECO_2 ;
- c) verificar o efeito da variação do potencial, do eletrólito suporte e da concentração do eletrólito suporte na EF;
- d) investigar o efeito da modificação de eletrodos de Sn combinados com a polianilina (grupos alcalinos que retêm o CO_2 nas proximidades do eletrodo).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos eletrodos

3.1.1 Folha de Sn

A RECO₂ foi estudada em eletrodos formados por folhas de Sn (área de 1,0 cm² e 0,2 mm de espessura), fabricados via procedimentos de fusão de grânulos de estanho de alta pureza (Alfa AesarTM, 99,998%). O procedimento de preparo dos eletrodos de folha de Sn é esquematizado na Figura 5, em que também é indicado qual a caracterização física foi utilizada para o eletrodo após o preparo do mesmo. Tais folhas de Sn foram submetidos a condicionamento em solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, a 90 °C, durante 10 min, para remoção de eventuais contaminantes superficiais, como zinco ou ferro, que podem desativar o eletrodo frente a RECO₂, e para remoção de óxidos superficiais (aqui, vale ressaltar que o procedimento de *etching* em soluções de HBr 24% à quente produziu resultados semelhantes) [51]. Em seguida, os eletrodos foram lavados abundantemente com água Mili-Q[®] à temperatura ambiente (cerca de 25 °C), imersos em eletrólito de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, a 25 °C por 10 min, enxaguados novamente e, finalmente, expostos ao ar durante 1 dia. Esses eletrodos são denominados aqui como Sn-1. Em outro conjunto de preparação, os eletrodos foram preparados com os mesmos passos iniciais, mas com a diferença que no último estágio, o de exposição ao ar, foi de apenas 10 min. Esses eletrodos foram designados como Sn-2.

Figura 5 – Esquema da preparação dos eletrodos de folha de Sn, Sn-1 e Sn-2, e as caracterizações físicas utilizadas.

Fonte: autoria própria.

3.1.2 Eletrocatalisadores de óxido de estanho

Os eletrocatalisadores de óxido de estanho (SnO_x) foram suportados em pó de carbono (Vulcan XC-72R; tamanho médio de partícula de 20 nm e área específica de $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e preparados por método de impregnação, como descrito em um trabalho anterior do grupo [82]. O procedimento para síntese do eletrocatalisador está esquematizados na Figura 6a, assim como as técnicas utilizadas para caracterizar estes materiais. Estes materiais foram preparados com proporção em massa 1:1, 3:1 e 9:1 de Sn em carbono. Posteriormente os eletrodos preparados a partir destas proporções foram codificados, respectivamente, como $\text{SnO}_x\text{C50}$ (1:1), $\text{SnO}_x\text{C75}$ (3:1) e $\text{SnO}_x\text{C90}$ (9:1). Para a síntese, massas correspondentes de SnCl_2 (Sigma-Aldrich) e C foram sonicadas em 5 mL de álcool isopropílico e 15 mL de água por 10 minutos. Posteriormente, esta dispersão foi aquecida a uma temperatura de 80°C , sob agitação, para a evaporação do solvente e a consequente impregnação do estanho ao carbono. Então, o material produzido na etapa anterior foi tratado termicamente a uma temperatura de 300°C , por 3 h, em ar, sendo este processo conduzido em uma mufla (Fornitec), para a formação do correspondente óxido [82].

Figura 6 – Síntese por impregnação dos óxidos de estanho suportados em carbono Vulcan XC-72 e técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos (a), e preparação dos eletrodos $\text{SnO}_x\text{C}/50$, $\text{SnO}_x\text{C}/75$ e $\text{SnO}_x\text{C}/90$ a partir dos óxidos sintetizados anteriormente (b).

Fonte: autoria própria.

Para a produção dos eletrodos (Figura 6b), dispersões de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ dos materiais, $\text{SnO}_x\text{C50}$, $\text{SnO}_x\text{C75}$ e $\text{SnO}_x\text{C90}$ foram preparadas em álcool isopropílico na razão de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$, somados a 12% de Náfon® (DuPont) em massa do catalisador. Posteriormente, as dispersões foram depositadas por gotejamento no substrato de camada de difusão de gás (GDL), composta por fibras de carbonos recobertos com uma mistura de pó de carbono Vulcan XC-72R e um agente hidrofóbico, o politetrafluoretileno (PTFE), em uma proporção mássica de 15% em relação ao carbono. A quantidade de dispersão para cada lado do GDL obedeceu a razão de massa/área geométrica de $1,66 \text{ mg/ cm}^2$.

3.1.3 Eletrodos de Sn recobrindo PANI

Para a produção dos eletrodos de Sn suportados em PANI (PANI/Sn), eletropolimerizada sobre GDL, foi utilizado uma célula com quatro eletrodos, estando o eletrodo de trabalho entre dois contra-eletrodos de platina, com o eletrodo de referência, $\text{Ag/AgCl/Cl}^-(\text{sat.})$, posicionado perpendicularmente ao alinhamento dos três eletrodos, como é demonstrado na Figura 7. Estas medições eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato / galvanostato (Autolab PGSTAT 30N, 128N ou 204N, Metrohm-Eco Chemie) controlado pelo software NOVA 2.1.4®. A anilina (Sigma-Aldrich®) utilizada em todos os experimentos foi bidestilada à vácuo para a devida purificação. A eletropolimerização da PANI sobre GDL (PANI_E) foi realizada por voltametria cíclica, de $-0,2 \text{ V}$ à $0,9 \text{ V}$, a 50 mV s^{-1} , por 30 ciclos em um banho de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina em 1 mol L^{-1} de ácido perclórico (HClO_4 , Sigma-Aldrich®), sobre ambos os lados do GDL, totalizando uma área de $2,0 \text{ cm}^2$. A eletrodeposição de Sn sobre os filmes PANI eletropolimerizada foi realizada por método potenciostático, através de cronoamperometrias, utilizando um banho de Sn composto por $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de SnCl_2 (Sigma-Aldrich®), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich®) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, MERCK®), que foi previamente purgada com N_2 , estando o banho sobre a atmosfera deste gás durante toda a cronoamperometria. O potencial utilizado na cronoamperometria foi o valor do potencial de meia-onda para a redução de Sn^{2+} à Sn^0 , que foi obtido mediante uma voltametria cíclica no banho de deposição, entre os potenciais de circuito aberto até $-1,2 \text{ V}$ em uma velocidade de 50 mV s^{-1} . Produziu-se eletrodos com diferentes cargas de Sn, variando-se a quantidade de carga nas

polarizações nas razões de 0,5, 1 e 2 C cm⁻², sendo codificados tais eletrodos como PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3, respectivamente. Além destes, foram produzidos dois eletrodos adicionais, seguindo a metodologia supracitada, com as seguintes especificações: um eletrodo com Sn eletrodepositado diretamente sobre o GDL numa razão de 2,0 C cm⁻² (GDL/Sn); e outro eletrodo, PANI/Sn3_15c, com a PANI sendo eletropolimerizada em 15 ciclos. O procedimento é devidamente resumido na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do preparo dos eletrodos PANI_E e dos eletrodos PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3 e PANI/Sn3_15c, com a imagem da célula eletroquímica utilizada nos procedimentos, e com a indicação das técnicas de físicas utilizadas na caracterização dos eletrodos produzidos.

Fonte: Autoria própria.

3.1.4 Eletrodos de PANI recobrindo Sn

A PANI utilizada para o recobrimento de uma superfície de Sn foi produzida mediante a síntese por polimerização química oxidativa da anilina, previamente bidestilada a vácuo, usando persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈ (Synth®) como oxidante [83]. Inicialmente, 60 mL de monômeros de anilina foram adicionados em 1,5 L de ácido sulfúrico (0,5 mol L⁻¹, Merck 96%), que foram bem misturados por agitação contínua por até 30 min a uma temperatura controlada de 20°C. Então, adicionou-se gota a gota 60 mL do persulfato de amônio (2,5 mol L⁻¹ em água) à solução anterior. Esta reação de polimerização química foi mantida sob agitação por 6 horas a 20°C.

Em seguida, um produto de cor verde escura foi obtido, que corresponde à formação do sal de esmeraldina – a forma condutora de PANI. Este produto de cor verde foi lavado com 1,0 L de água deionizada, 1,5 L de etanol e 3,0 L de água deionizada, e depois mantido sob filtração a vácuo. O pó assim obtido foi aquecido a 60°C em um forno sob vácuo durante cinco dias. Finalmente, a quantidade de pó desidratado obtido foi de cerca de 56,6 g. Em seguida o pó foi desaglomerado e mantido em uma garrafa de vidro opaca para evitar a foto-oxidação. Este material é referido como PANI_Q.

Para a produção do eletrodo, uma folha de Sn foi submetida a *etching* em 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃, a 90 °C, durante 10 min, sendo lavado em seguida com água Mili-Q®/álcool isopropanol/água Mili-Q®. Então, uma dispersão de PANI em água foi realizada na razão de 1 mg mL⁻¹. Esta dispersão foi então depositada por gotejamento sobre dois lados da folha de Sn tratada em ácido, em uma razão de 0,1 mg cm⁻² de PANI, sendo mantida em um dessecador sob vácuo para secagem, produzindo o eletrodo de PANI/Sn. O procedimento para a preparação deste eletrodo é esquematizado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do procedimento de preparo do eletrodo PANI/Sn.

Fonte: Autoria própria.

3.2 Caracterizações Físicas

3.2.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Após o protocolo da subseção 3.1.1, os eletrodos Sn-1 e Sn-2 foram submetidos a espectroscopia de fotoelétrons de excitados por Raios X, que foi realizada em um sistema ESCA + ScientaOmicron usando um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) com anodo monocromático Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) operando a 12,5 kV lotado no Instituto de Física de São Carlos. Uma energia de

passagem de 50 eV com 0,05 eV por etapa foi utilizada para registrar os espectros de alta resolução.

Os resultados obtidos foram então tratados utilizando o software Casa XPS. As energias de ligação foram referenciadas ao pico C 1s em 284,4 eV para carbono gráfico. Os picos foram simulados usando um função híbrida Gaussiana-Lorentziana (GL-30) com linha a linha de base ajustada pelo método de Shirley [84].

3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os padrões cristalográficos dos SnO_xC50, SnO_xC75 e SnO_xC90, como dos filmes de PANI_E, PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3 e da PANI_Q, foram obtidos por difratometria de raios X. As medidas de DRX foram realizadas através de um equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, que opera com radiação Cu-Kα λ= 1,5418 Å. As fases cristalinas foram caracterizadas através do software *Crystallographica Search Match*, tendo como base de dados o *The Powder Diffraction File* (PDF-4+) para cada fase cristalina, distribuído pelo *Internacional Centre for Diffraction Data* (ICDD). O tamanho médio dos cristalitos foi estimado por meio da equação de Scherrer [85,86], dada por:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

em que d corresponde ao diâmetro médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura de à meia altura (radianos) e θ é o ângulo de difração (°). Foi considerado que as partículas assumem uma forma esférica, assim k assume um valor de 0,9.

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A distribuição das nanopartículas de SnO_xC50, SnO_xC75 e SnO_xC90 e o seus tamanhos foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), usando microscópio do modelo JEOL JEM2100, com um filamento LaB6 e operado a 200 kV de voltagem de aceleração. As amostras foram preparadas dispersando o pó dos catalisadores em uma solução de álcool isopropílico utilizando um sonicador

durante 10 minutos. Depois disto, os pós suspensos foram carregados gota a gota em redes de cobre revestidas com carbono (*Electron Microscopy Sciences*) e secos sob vácuo durante 2 dias. As imagens obtidas passaram por ajustes de contrastes utilizando o software inkscape®.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3, PANI_E, Sn/PANI e a folha de Sn foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras com PANI foram recobertas por uma camada de 6,0 nm de ouro em um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s). Assim como as imagens obtidas por MEV, estas também passaram por melhorias de brilho e contraste utilizando o software inkscape®.

3.2.5 Espectroscopia por dispersão de Energia de raios X (EDS)

As análises composicionais dos elementos químicos Sn e C para o eletrodo de Sn/PANI foram realizadas através da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, conduzidas na Central de Análises Químicas, do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), com resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA.

3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3, PANI_E e PANI_Q foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker, modelo VERTEX 70c 70, com resolução espectral de $4,0\text{ cm}^{-1}$.

3.3 Experimentos Eletroquímicos e detecção de formato

As cronoamperometrias e as voltametrias para avaliação da atividade e EF dos materiais foram realizadas em uma célula de três eletrodos convencional do tipo H (Figura 9), utilizando como contra-eletródo de folha de Pt e eletródo de referência de Ag/AgCl/Cl⁻(sat.), com os compartimentos anódico e catódico separados por uma membrana de troca de cátions (Náfon® 115, Dupont). Os potenciais das curvas das figuras na sessão 4 (Resultados e Discussões), para a avaliação da RECO₂, foram convertidos para a escala do Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), levando-se em consideração o pH das soluções quando purgadas com CO₂ e com os gases inertes. Assim como na subseção 3.1.3, todas as medições eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato / galvanostato (Autolab PGSTAT 30N, 128N ou 204N, Metrohm-Eco Chemie) controlado pelo software NOVA 2.1.4®.

Figura 9 – Célula eletroquímica H usada para investigar a atividade eletrocatalítica frente a RECO₂.

Fonte: Autoria própria.

Para a avaliação da atividade dos eletrodos formados por folha de Sn para a RECO₂, medidas de voltametria de varredura linear (VVL) foram realizadas em eletrólitos previamente saturados com Ar e CO₂. Pelo menos duas varreduras lineares foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto (OCP; aproximadamente -0,3 V) a -1,6 V vs. ERH, na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A primeira e a última varredura foram salvas para fins de comparação. Os experimentos de RECO₂ foram realizados em regime potencioestático, em eletrólito saturado com CO₂, com borbulhamento contínuo de CO₂ no compartimento catódico e agitação magnética. Os experimentos foram conduzidos, para cada potencial e eletrodo, controlando-se a carga total (18,7 C para todos os experimentos) durante a eletrólise.

Para os demais materiais, a avaliação dos perfis voltamétricos frente a RECO₂ foi realizada por VVL de -0,04 até -1,36 V vs. ERH a 10 mV s⁻¹, em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (Sigma Aldrich®) purgado previamente com Ar e CO₂, por no mínimo, 20 minutos. As eletrólises foram efetuadas sob as mesmas condições citadas anteriormente, com as exceções da fixação do potencial em -1,26 V vs. ERH e do controle da carga 6,25 C para todos os eletrocatalisadores. Para o eletrocatalisador SnO_xC de melhor performance, foi executado o estudo da EF em função do tipo de eletrólito suporte para os seguintes eletrólitos: KHCO₃ (Sigma-Aldrich®), NaHCO₃ (Sigma-Aldrich®) e do Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich®), no potencial de -1,26 vs. ERH. Para a melhor condição, a determinação da EF em função da concentração do eletrólito suporte foi verificada para os seguintes valores: 0,1, 0,5 e 1 mol L⁻¹. Para a condição otimizada, foi determinada a EF em função do potencial nos seguintes valores: -0,76, -1,06 e -1,26 V vs. ERH.

Para determinar a capacitância (C) dos eletrodos de Sn/PANI e da folha de Sn, foram realizadas 10 voltametrias cíclicas de -0,7 à -0,8 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ (sat.), para as seguintes velocidades de varredura: 30, 40, 50, 70 e 100 mV s⁻¹. A capacitância foi calculada pela seguinte relação:

$$C = \frac{I_m}{dV/dt} \quad (2)$$

em que I_m é a diferença de corrente de carga/descarga do último ciclo no potencial de -0,75 V em cada velocidade de varredura, dV/dt a derivada do potencial em função do tempo (velocidade de varredura), sendo obtidos assim um valor de capacitância para

cada velocidade de varredura. Normalizando este valor pela área geométrica do eletrodo, se obteve o valor da capacitância interfacial, que foi utilizado para comparar os eletrodos.

A quantificação de íons formato através da RECO_2 foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), usando como instrumento um cromatógrafo da Shimadzu, modelo *Prominence Ultra fast Liquid Chromatograph*, com sistema de bombeamento isocrático, com detectores UV-Vis SPD-20A e RID-10 A.

A coluna cromatográfica utilizada foi um HPX87H (bio-rad, MODELO Aminex 300 mm x 7,8 mm). Alíquotas de 20 μL foram retiradas das amostras do eletrólito após a reação e eram inseridas no cromatógrafo, com uma fase móvel de uma solução aquosa de ácido sulfúrico 3,33 mmol L^{-1} , sob o fluxo de 0,6 mL min^{-1} , com um tempo de eluição de 20 minutos. O comprimento de onda utilizado para a detecção e quantificação do ácido fórmico foi 210 nm. Para a quantificação dos íons formato, foi produzida uma curva analítica para determinar a quantidade de formato em função da área do pico de retenção. Na Figura 10 é apresentada a curva analítica para a identificação do analito em questão, que foi construído a partir da resposta a 5 padrões analíticos com concentrações variando entre 0,1 mmol L^{-1} à 10 mmol L^{-1} . A partir da curva obteve-se um valor de r de Pearson de 0,999, e, observou-se que o formato começou a ser detectado a partir dos 12º minuto de eluição.

Figura 10 – Curva analítica para detecção de formato no HPLC para 5 padrões analíticos: 0,1, 0,5, 1, 5 e 10 mmol L^{-1} na fase móvel de 3,33 mmol L^{-1} de H_2SO_4 sob o fluxo de 0,6 mL min^{-1} .

Fonte: autoria própria.

A EF foi calculada pela quantidade de elétrons consumidos para a formação de formato durante cada experimento de eletrólise, de acordo com a Equação (2):

$$EF = \frac{\alpha n F}{Q} \times 100 \quad (3)$$

onde α corresponde ao número de elétrons transferidos para a produção formato ($\alpha=2$), n é o número de mols de formato, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), enquanto que Q corresponde à carga total obtida durante a eletrólise [24].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Caracterização dos eletrocatalisadores de óxido de estanho

Mediante a análise das técnicas de DRX e MET, foi possível a identificação das estruturas cristalográficas dos materiais e a observação da distribuição de óxido de estanho no suporte de pó de carbono Vulcan. Na Figura 11a estão apresentados os difratogramas obtidos para os materiais suportados em carbono. Observa-se um padrão de difração correspondente à fase SnO_2 , com estrutura tetragonal do tipo casserita (JCPDF N° 41-1445), apresentando picos mais intensos em $26,5^\circ$, $33,8^\circ$ e $51,8^\circ$, que correspondem aos planos (110), (101) e (211), respectivamente [87]. Com a equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio dos cristalitos a partir do pico mais intenso de difração, pertencente ao plano (110), em aproximadamente $26,6^\circ$, em que os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11b. Os valores encontrados foram 4,4, 5,4 e 7,9 nm para $\text{SnO}_x\text{C50}$, $\text{SnO}_x\text{C75}$ e $\text{SnO}_x\text{C90}$, respectivamente.

Figura 11 – Difratogramas para as amostras $\text{SnO}_x\text{C50}$, $\text{SnO}_x\text{C75}$ e $\text{SnO}_x\text{C90}$ em a, e o tamanho médio do cristalito obtido pela equação de Scherrer em b, utilizando o valor de 2θ do pico de maior intensidade, em $= 26,6^\circ$.

Fonte: Autoria própria.

Nas imagens de MET, apresentadas na Figura 12, cada coluna corresponde a um material (1ª coluna $\text{SnO}_x\text{C50}$, 2ª coluna $\text{SnO}_x\text{C75}$ e 3ª coluna $\text{SnO}_x\text{C90}$), e as linhas correspondem às imagens em diferentes magnificações (diferentes escalas): 1ª linha, 100 nm (a), b) e c)); 2ª linha (d), e) e f)), 10 nm. Nesta imagem, nota-se que os materiais se apresentaram bem aglomerados, observando que a dispersão das nanopartículas no suporte diminui e o tamanho da nanopartículas aumenta da esquerda para a direita, seguindo a tendência do aumento da carga de Sn no material. Apesar do baixo contraste entre o óxido de estanho e o suporte carbonáceo nas imagens de MET, realizou-se a contagem de nanopartículas com o auxílio do programa ImageJ e montou-se os histogramas de frequência de tamanhos, como mostrado na Figura 13. Os histogramas mostram que as partículas possuem alta distribuição de tamanho, o que pode ser em decorrência do método de síntese. O material com o menor teor de carbono apresentou a maior dispersão de valores, devido a sua maior aglomeração, enquanto que os outros materiais apresentaram menor dispersões de tamanho, possuindo distribuições parecidas. Os valores de tamanho das nanopartículas de $\text{SnO}_x\text{C50}$ distribuem-se entre 4,0 e 7,0 nm, com poucas partículas com tamanha menor que 4 nm. De acordo com dados obtidos a partir da equação de Scherrer, o tamanho de cristalito foi 4,4 nm para este material, o que concorda com a informação obtida a partir do histograma. Para o material $\text{SnO}_x\text{C75}$, os tamanhos foram em torno de 5,0 a 6,0 nm, também em concordância com o tamanho médio do cristalito indicado pela equação de Scherrer. Já para $\text{SnO}_x\text{C90}$, as nanopartículas apresentaram uma faixa de distribuição de tamanho maior, mas diferentemente dos dois materiais citados anteriormente, houve uma maior contribuição de tamanhos maiores que 5,0 nm, sendo que a maior parte delas estão na faixa de 7,0 a 8,0 nm, também em consonância com o tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer [85,88]. Isso mostra que as nanopartículas para todos os materiais são formadas por um único ou por poucos cristais. As microscopias em alta resolução (HRTEM), em d, e e f da Figura 12, mostram que a franjas de rede dos três materiais apresentam o mesmo valor, 0,34 nm, que corresponde à distância interplanar do plano (110) da cassiterita [87].

Figura 12 – MET das amostras SnO_xC50, SnO_xC75 e SnO_xC90 na escala de 100 nm primeira linha (a), b) e c)) e na terceira linha são mostradas as microscopias de alta resolução, na escala de 10 nm (d), e) e f)).

Fonte: Autoria própria.

Figura 13 – Histograma para o tamanho de partícula nas amostras SnO_xC50 (a), SnO_xC75 (b) e SnO_xC90 (c), a partir das imagens obtidas por TEM, para valores acima de 150 partículas

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Caracterização da PANI_Q

Nos espectros de FTIR para a PANI_Q, mostrados na Figura 14, é possível observar a banda em 840 cm^{-1} , atribuída à deformação C-H dos anéis aromáticos, indicando a presença de anéis aromáticos para-dissubstituídos [89]. Outras quatro bandas importantes localizadas em 1200, 1372, 1530 e 1640 cm^{-1} , são observadas, que são atribuídas ao ânion SO_4^{2-} , a porção de anéis cis-benzenoides, e às vibrações dos anéis benzênicos e quinoide, respectivamente [89].

Figura 14 – Espectro de FTIR obtido para a PANI_Q.

Fonte: Autoria própria.

O difratograma obtido para a PANI_Q é apresentado na Figura 15. O perfil apresenta o padrão amorfo da base esmeraldina (desdopada), em que os picos exibidos em $2\theta = 14,1^\circ$, $20,5^\circ$ e $25,1^\circ$, que correspondem a periodicidade paralela e perpendicular da cadeia do polímero, devido a repetição dos anéis quinoídes e benzênicos referentes a estrutura esmeraldina [90,91].

Figura 15 – Difratoograma de Raios X obtido para a PANI_Q.

Fonte: Autoria Própria.

4.1.3 Caracterização dos eletrodos PANI_E, PANI/Sn1, PANI/Sn2, PANI/Sn3 e Sn/PANI

As caracterizações por FTIR para o GDL, PANI_E e dos eletrodos PANI com Sn eletrodepositado (PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3) são apresentados na Figura 16a, b e c, respectivamente, em uma faixa de número de onda de 700 a 1800 cm^{-1} . No filme de PANI_E foram observados os picos em 1600 e 1497 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramentos dos anéis quinóides e benzênicos, respectivamente, enquanto que os picos em 1310 cm^{-1} correspondem ao pico de estiramento C-N do anel benzênico da estrutura da PANI [92–95]. As intensidades relativas destes picos diminuem à medida que a carga de Sn eletrodepositado aumenta nos materiais na Figura 16c, de PANI/Sn1 à PANI/Sn3. Já os picos observados em 1250 e 1160 cm^{-1} são decorrentes dos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-F do PTFE do GDL, respectivamente, como apontado em Figura 16a.

Figura 16 –Espectro de FTIR, na faixa de de 1800 a 700 cm^{-1} , do GDL (a), do eletrodo PANI_E (b) eletrodepositado sobre regime potenciodinâmico em um banho de 1,0 mol L^{-1} de HClO_4 + 0,1 mol L^{-1} de anilina, e dos eletrodos de PANI_E com Sn depositados em diferentes cargas, PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3 (c).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta os difratogramas de Raios X obtidos para as amostras de PANI_E e PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3. Os picos em $2\theta = 25,4$ e 43° correspondem aos planos (002) e (101) das estruturas gráficas do GDL (fibras de carbono e carbono *black*), respectivamente, e estão presentes em todas as amostras, assim como o pico em $18,1^\circ$, que corresponde ao PTFE incorporado ao GDL (fibras de carbono e carbono Vulcan XC72 R [96–98] (não são observado picos referentes a PANI, devido a superposição dos picos citados ainda a pouco [99]). Nos difratogramas de PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3, é verificado o aumento gradativo dos picos relacionados à estrutura tetragonal do Sn metálico (JCPDF 89-4898) à medida em que se aumenta a carga de Sn nos materiais, não sendo denotado texturização cristalográfica para os materiais em questão.

Figura 17 – Difratogramas de Raios X obtidos para o eletrodo de PANI_E eletrodepositada sobre regime potenciodinâmico em um banho de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, e dos filmes de PANI_E com Sn depositados com diferentes cargas PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3.

Fonte: Autoria própria.

As imagens da análise por MET realizadas para os eletrodos de PANI_E, PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3 estão apresentadas na Figura 18. Nela, na primeira coluna (vertical), são observadas as microscopias para os filmes com um aumento de 10000x, enquanto que na segunda coluna o aumento é de 50000x. A morfologia da polianilina depende de diversos fatores, tais como, método de síntese, concentração do precursor, tipo de ácido, regime de deposição e dos parâmetros eletroquímicos de

deposição [100–102]. Para a eletropolimerização sob regime eletrodinâmico e executada a 50 mV s^{-1} , foi possível observar nos filmes de PANI_E, Figura 18a e b, uma estrutura globular e compacta, decorrente da escolha do próprio método potenciodinâmico e do ácido utilizado no banho, HClO_4 , e do número de ciclos, que levou a maior compactação e uniformidade dos filmes. Analisando os filmes com Sn eletrodepositado, observa-se a distribuição randômica das partículas sobre o substrato e, à medida em que a carga de metal aumenta de 0,5 (Figura 18a e b), 1,0 (Figura 18c e d) e $2,0 \text{ C cm}^{-2}$ (Figura 18e e f), há um aumento no tamanho de partículas de metálicas, não havendo total densificação do Sn sobre a superfície da PANI. As partículas de Sn em PANI/Sn1 apresentam tamanhos entre 0,2 e 0,4 μm , enquanto que as partículas em PANI/Sn2 mostraram tamanhos entre 0,4 e 0,6 μm . Para PANI/Sn3, foi verificado que os tamanhos dos núcleos alcançam de 1,0 a 1,5 μm . Analisando-se as Figura 18i e j, para GDL/Sn, nota-se que os núcleos apresentam dimensões próximas às dos materiais PANI/Sn2 e PANI/Sn3 (0,5 a 1,0 μm), além de um menor grau de densificação da superfície. Como será discutido posteriormente, esta diferença entre os dois substratos está relacionada as diferenças entre os suportes para eletrodeposição.

Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de PANI_E (a, b), PANI/Sn1 (c, d), PANI/Sn2(e, f), PANI/Sn3 (g, h) e GDL/Sn (i, j) para aumentos de 10000 a 50000x, respectivamente. Os diâmetros das partículas de Sn relatados no texto foram obtidos a partir de imagens para o aumento de 50000x.

Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de verificar a natureza química da superfície dos eletrodos formados por folhas de estanho, foram obtidos espectros de XPS de alta resolução para as bandas Sn 3d para os eletrodos Sn-1 e Sn-2, e os resultados estão apresentados nas Figuras 19a e b, respectivamente. Os picos em aproximadamente 484,7 eV é atribuído ao Sn^0 3d_{5/2}, e aquele em aproximadamente 486,6 eV para 3d_{5/2} é atribuído ao SnO_x . No entanto, diferentemente do que foi induzido no trabalho de Kanan [30], o valor de energia de ligação em 486,6 eV não corresponde a uma mistura considerável entre óxido estanoso e estânico na superfície metálica. Na verdade, este valor de energia de ligação corresponde a uma eminente prevaência do íon Sn^{4+} sobre

Sn^{2+} nas amostras de óxido de estanho analisadas [103,104]. Assim, conclui-se que tanto em Sn-1 como em Sn-2, o óxido na superfície é SnO_2 .

Figura 19 – Espectro de XPS em alta resolução $\text{Sn } 3d_{5/2}$ dos eletrodos Sn-1 (a) e Sn-2 (b). As linhas pretas representam os dados experimentais e as linhas vermelhas representam os dados ajustados. As energias de ligação foram referenciadas ao pico C 1s em 284,4 eV para carbono grafítico. A associação dos picos com a fase de estanho é incluída como uma figura inserida.

Fonte: Autoria própria.

Analisando os valores percentuais da composição superficial de espécies, Sn-1 possui cerca de 6% de Sn^0 e 94% de SnO_2 , enquanto que Sn-2 possui 6,0% e 94% para as mesmas espécies supracitadas, respectivamente. Os picos relacionados ao óxidos são associados com o recrescimento de óxidos de estanho que ocorre durante a exposição ao ar e ao eletrólito, antes da transferência para a câmara XPS, pois as fases SnO_2 se forma prontamente nas superfícies de Sn quando expostas ao ar, de acordo com trabalhos prévios [38,39].

Já as imagens de MEV obtidas para o eletrodo Sn/PANI e Sn-2 estão apresentadas na Figura 20, em duas diferentes magnificações, 2000 e 4000x. O primeiro ponto a ser levantado acerca das imagens de Sn/PANI é a natureza granular e micrométrica da PANI_Q (síntese por polimerização oxidativa) como observado na Figura 20b e c [105]. Comparando-se a Figura 20a, de Sn-2 sem PANI no aumento de 2000x, com a de Sn/PANI, no mesmo aumento (Figura 20b), verifica-se que a PANI recobre a superfície da folha de Sn próximo da totalidade, sendo observado, timidamente, algumas áreas da superfície do substrato entre as partículas de PANI. Para avaliar a disponibilidade de sítios do subtrato, foi realizada a análise composicional da Figura 20c (4000x) para Sn e C (Figura 20d), onde é percebido a existência de Sn apenas entre os espaços de separação entre as partículas de PANI, confirmando uma ínfima área Sn (na forma de óxido superficial) exposto após da deposição de PANI sobre a folha.

Figura 20 – MEV do eletrodo de Sn-2 (a), Sn/PANI (b) num aumento de 2000x, e de Sn/PANI num aumento 4000x (c). Em d têm-se a análise composicional do eletrodo Sn/PANI para os elementos Sn (região clara) e C (demais regiões) para a imagem em c.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Testes eletroquímicos

4.2.1 RECO_2 em folhas de Sn

De acordo com os dados obtidos a partir dos espectros de XPS (Figura 19), é provável que os diferentes procedimentos de preparação, antes das medições eletroquímicas, levem a diferentes graus de oxidação da superfície do Sn devido aos diferentes nos tempos de exposição ao ar. Como mencionado acima, isso é atribuído ao fato de que metais não nobres tendem a formar óxidos de superfície espontaneamente sob condições ambientais ou aquosas [106]. De fato, em um estudo anterior, conduzido por Chen et al. [30], sobre o teor de óxido na superfície do eletrodo de Sn, estudado por medidas de XPS, verificou-se a que a superfície de um eletrodo de Sn que passou por *etching* exibia um conteúdo de 18% de SnO_x e este

mesmo eletrodo, após cerca de 1 dia de exposição ao ar, exibiu um aumento desta fase para 60-70% [30]. O procedimento de *etching* usado no presente estudo é muito semelhante ao realizado por Chen et al. e, assim, indica que o processo de *etching* pode remover uma grande extensão da camada de óxido de Sn, mas a sua superfície é facilmente oxidada no ar.

A primeira e a segunda curva de VVL, obtidas para os eletrodos Sn-1 e Sn-2, em eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com Ar, são apresentadas nas Figuras 21a e b, respectivamente. Para o eletrodo Sn-1, observa-se uma mais intensa corrente catódica na primeira varredura (curva azul), que atinge um platô em aproximadamente $-1,0 \text{ V}$. No entanto, na segunda varredura linear (curva azul escura), esta corrente catódica sofre um decréscimo pronunciado. Para o eletrodo Sn-2, no entanto, (Figura 21b), a primeira varredura linear (curva azul) já possui uma corrente catódica diminuída em relação à de Sn-1. A segunda varredura (curva azul escuro) apresenta o mesmo comportamento do eletrodo Sn-1, com a corrente catódica caindo para valores muito baixos.

Este comportamento é atribuído à redução dos óxidos de estanho formados ao longo da exposição dos eletrodos de estanho ao ar e ao eletrólito. De fato, como demonstrado por Cho S. et al. [39], análises de redução eletroquímica de eletrodos de estanho revelou que a fase SnO cresce como a primeira camada dentro de poucas horas, quando Sn é exposto ao ar. Os autores mostraram que, à medida que o tempo de oxidação e a temperatura em que os eletrodos foram submetidos em contato com o ar aumentam, o potencial de redução dos óxidos de estanho muda para valores mais negativos. Além disso, foi observado que, sob condições úmidas, a superfície do SnO passa a ser coberta por uma camada de SnO_2 . Em temperaturas mais altas, como em 150°C , observa-se que o SnO se forma primeiro e, depois, o SnO_2 cresce proporcionalmente com o aumento do tempo de exposição ao ar. De fato, observa-se que a quantidade de SnO formada independente do tratamento da folha estanho, como aponta as medidas de XPS (Figura 19). Já quantidade de SnO_2 varia de acordo com tempo de exposição ao ar, como aponta as mesmas medidas. Pode-se indicar, que o sob as condições de tratamento da folha, que nelas ocorreria um crescimento súbito de SnO após o *etching* numa mesma extensão, seguido de um crescimento de SnO_2 que variaria de função dos parâmetros de pós-tratamento (Variação de tempo na exposição ao ar).

Figura 21 – Correntes faradaicas obtidas durante experimentos de voltametria de varredura linear obtidas em Ar, 1ª e 2ª voltametrias (linhas azul e azul escura, respectivamente) e CO₂ (linhas rosas) em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, para eletrodo Sn-1 (a) e Sn-2 (b), plotada juntamente com a quantidade total de formato produzido (círculos violetas em (a) e triângulos verdes em (b)) em função do potencial. As EF para a produção de formato em função do potencial também são apresentadas (quadrados vermelhos); os valores atingiram 92 e 90% a -1,26 V vs. ERH, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

As curvas da primeira VVL para os eletrodos Sn-1 e Sn-2 estão de acordo com as curvas obtidas por Cho S. et al [39], mostrando valores próximos para a redução eletroquímica dos óxidos de Sn. Provavelmente, a maior corrente catódica para Sn-1 em relação ao eletrodo Sn-2 é atribuída à maior quantidade de espécies de SnO₂ (devido ao maior tempo de exposição ao ar), ainda de acordo com as medidas de XPS

apresentadas na Figura 19, que sofrem eletroredução durante a varredura para potenciais negativos. Por outro lado, como a segunda VVL para ambos os eletrodos apresenta magnitudes de corrente muito semelhantes, é provável que a primeira varredura de potencial leve à eletroredução dos óxidos de Sn e conduza a uma superfície de estanho com quantidade de óxido muito semelhante para ambos os eletrodos; isto é, após a primeira varredura em eletrólito saturado com Ar, as superfícies de estanho em Sn-1 e Sn-2 têm uma composição muito semelhante. Como mencionado anteriormente [30], óxidos metálicos metaestáveis são conhecidos por persistirem nas superfícies dos eletrodos de metais não nobres, mesmo em baixos potenciais (abaixo dos potenciais de redução padrão) e, particularmente para o caso de Sn, isso foi bem evidenciado por experimentos de espectroscopia Raman *in situ* [40,41]. Eles mostraram que o sinal Raman atribuído aos óxidos de estanho ainda está presente em potenciais próximos onde a redução de CO₂ para formato ocorre. Assim, pelo menos para baixos sobrepotenciais (entre -0,7 até -1,3 V), a redução de CO₂ ocorre em uma superfície contendo óxidos de estanho.

Como também pode ser observado nas Figuras 21a e b, para as curvas em CO₂ (curvas rosas), o potencial de início da corrente catódica é de aproximadamente -0,60 – 0,70 V, e é coincidente com o início da produção de formato para os eletrodos Sn-1 e Sn-2 (círculos violeta e triângulos verdes, respectivamente), e possui um aumento linear com a diminuição do potencial (pelo menos no domínio potencial considerado neste estudo). As EF, em função do potencial, também estão apresentadas para os eletrodos Sn-1 e Sn-2, na forma de inserções nas Figuras 21a e b (quadrados vermelhos). Nota-se, para ambos os eletrodos, que as EF aumentam de 32 e 30% em -0,75V para 53 e 50% em 1,0 V, respectivamente. As EF atingirem um pico em -1,25 V, atingindo EF de 92 e 90% para Sn-1 e Sn-2, respectivamente. Em um potencial menor, -1,5 V, a EF de ambos os eletrodos decresce consideravelmente, alcançando 9%.

Assim, os resultados apresentados acima indicam que, apesar de diferentes teores iniciais de óxido, os eletrodos Sn-1 e Sn-2 se comportam de maneira semelhante em condições *in situ* e possuem produção de HCOO⁻ com o mesmo potencial de início e, praticamente, com as mesmas EF, nas mesmas condições de eletrólise, 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ à -1,26 vs. ERH. Em um trabalho publicado por J. Wu et al. [51], eletrodos formados por folhas de estanho, também submetidas a procedimento de *etching* ácido, resultou em EF máxima de 95% no mesmo potencial,

e no mesmo eletrólito utilizado no presente estudo. Comparando-se com dados relatados na literatura, os valores de EF obtidos no presente estudo (no intervalo de 90 - 95%) estão entre os mais altos já publicados; i.e., são valores no estado-da-arte para a RECO₂ para formato. Não há, entretanto, um total consenso na literatura sobre os principais parâmetros que governam a EF para a produção de formato em eletrodos baseados em Sn. Alguns autores afirmam que a alta EF em Sn bulk ou em Sn nanoestruturado só é obtida quando o estanho tem óxidos na superfície c, enquanto outros afirmam que esse o oxigênio de subsuperfície é que tem papel decisivo [107]. Os resultados desses estudos parecem estar em desacordo com, por exemplo, o trabalho publicado por J. Wu. et al. [51], que mostrou, como mencionado acima, EF de 95%, mesmo com o processo de condicionamento ácido durante a preparação dos eletrodos de folha Sn (produzindo Sn metálico). Vale mencionar que, embora não mostrados aqui, alguns eletrodos de estanho foram imediatamente imersos (após lavagem com água) na célula eletroquímica para eletrólise de CO₂, e as EF obtidas foram as mesmas: aproximadamente 90% em -1,26 V. Adicionalmente, mesmo quando os eletrodos foram submetidos a tratamento térmico (após condicionamento ácido) em estufa a 150 °C, por 1,0 h, as EF obtidas também foram as mesmas: aproximadamente 90% em -1,25 V. Essas contradições aparentes podem ter sido esclarecidas por Zhang et al. [108]. Estes autores compararam um eletrodo de carbono vítreo modificado com Sn (SnO_x) com uma folha Sn, e as EF resultantes foram de 50 e 22% a -1,1 V vs. ERH, respectivamente. A caracterização *via* XPS mostrou espectros muito semelhantes para ambos os eletrodos e, portanto, mostrando os mesmos estados de oxidação superficial. Portanto, conforme mencionado pelos autores, o estado de oxidação poderia não ser um fator importante no controle das atividades eletrocatalíticas. Por outro lado, uma diferença central foi encontrada nos resultados de XRD, que revelaram que a estrutura do Sn (SnO_x) no eletrodo de carbono vítreo tem uma orientação altamente preferencial no plano Sn (200), enquanto que a folha de Sn tem a orientação aleatória (randômica), típica de Sn policristalino. Assim, os autores associaram as diferenças nas atividades eletrocatalíticas à adsorção preferencial de intermediários de redução de CO₂ na superfície de Sn (200).

Portanto, ponderando o cenário exposto acima, a alta EF dos eletrodos de Sn submetidos ao condicionamento ácido (*etching*) pode resultar do fato da superfície metálica criada pelo processo de *etching* favorecer o crescimento espontâneo de

óxidos de estanho mais orientados, como Sn (200), após a exposição ao ar e/ou à água do eletrólito (hidrólise da água). No entanto, para tal confirmação, ainda se faz necessário, no corrente trabalho, caracterizações das fases superficiais do eletrodo, antes e depois da reação eletroquímica (medidas *ex situ*), e também durante as medidas (*in situ*). Considerando que estudos prévios utilizando RAMAN *in situ* [40,41] revelaram que os óxidos de estanho residuais (metaestáveis) ainda estão presentes em potenciais onde a RECO₂ ocorre e com alta EF, estes óxidos de estanho com orientação preferencial (crescidos no ar), sob polarização eletroquímica, podem produzir uma superfície com uma camada de óxido residual muito ativa para a redução de CO₂. É nesta superfície que a redução de CO₂ deve ocorrer com maior EF. De fato, um estudo anterior demonstrou que os óxidos nativos podem resultar em alta eficiência faradaica nas nanopartículas de Sn [29]; ou seja, óxidos nativos, que crescem rapidamente em superfícies de estanho metálico altamente limpo (após o *etching* ácido) podem ter orientação preferencial, e sua eletroredução gera uma superfície com óxido residual com alta atividade para a RECO₂. Curiosamente, como pode ser observado nas Figuras 21a e b, quando o potencial é muito baixo, como -1,5 V, a eficiência faradaica sofre um forte decréscimo, atingindo apenas 9% para ambos os eletrodos. Resultados de RAMAN *in situ* da Ref. [40] revelaram que o sinal atribuído ao óxido de estanho perde intensidade, significativamente, em baixos potenciais, o que indica a eletroredução para estanho metálico, e isto é acompanhado por uma diminuição na EF. De fato, Cui et al. [37] mostraram que a presença de espécies de SnO_x na superfície promovem a redução de CO₂, reduzindo o sobrepotencial para esta reação. Foi mostrado que, na camada de SnO “hidroxilada”, o CO₂ pode se inserir no grupo OH, formando “carbonato adsorvido” e isto é seguido pela redução eletroquímica para o formato. No entanto, em baixos potenciais, eles também mostraram que a redução do próton ocorre, produzindo (-Sn) H⁺, e a molécula de CO₂ se combina com este átomo de hidrogênio adsorvido para produzir HCOO⁻ [109]. Portanto, o mecanismo de RECO₂ deve ser diferente quando ocorre em uma superfície de estanho recoberta por óxido (baixo a médio sobrepotenciais) e quando ocorre sobre uma superfície de estanho metálico (altos sobrepotenciais).

4.2.2 Atividade e EF dos eletrocatalisadores formados por nanopartículas de óxido de estanho

Como já foi relatado, a EF de eletrocatalisadores de Sn está relacionada a existência de uma camada óxido residual ativa em potenciais em que a RECO₂ ocorre. Diante disto, eletrocatalisadores nanoestruturados de óxido de Sn foram utilizados na RECO₂, com o intuito de incrementar a quantidade SnO_x superficial. Além disso, fez-se o estudo do efeito da variação da carga de Sn no pó de carbono e a melhor carga foi utilizada para estudar o efeito da variação de parâmetros como o potencial do eletrodo, o tipo e a concentração do eletrólito. A atividade dos materiais SnO_xC50, SnO_xC75 e SnO_xC90 foi avaliada por VVL em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ na presença de Ar (linha tracejada) e CO₂ (linha contínua), e os resultados estão mostrados na Figura 22b, c e d, respectivamente (a curva obtida para o GDL (a) foi incluído para comparação). Para o perfil do GDL, foi identificada maiores densidades de corrente para o experimento realizado na presença de gás inerte, apontando uma baixa atividade na presença de CO₂ e, desse modo, o GDL contribuiria apenas para a ocorrência da REH (caso esteja exposto nos materiais ativos para CO₂). Como foi explicitado anteriormente, existe um ganho de corrente em função da área para o material nano estruturado, mas, tal efeito de variação de parâmetro não é suficiente para explicar a melhora no potencial de início. Segundo o trabalho de Meyer [29], o efeito do tamanho da partícula pode levar a um ganho de estabilização de intermediários, além de a REH ser suprimida durante RECO₂ com o catalisador em dimensões nanométricas. Os autores mostraram que a variação de poucos nanômetros pode levar a variações significantes na atividade e EF para RECO₂. Para os materiais com tamanhos de cristalitos próximos ao valor ideal indicado pela literatura para este parâmetro (5,0 nm), SnO_xC50 e SnO_xC75 (Vide Figura 11 e Figura 13), os valores de densidade de corrente na presença de CO₂ são de 16 e 17 mA cm⁻² em - 1,2 V, respectivamente, enquanto que para SnO_xC90, com tamanho de cristalino em torno de 7,0 – 8,0 nm, apresenta um valor de densidade de corrente 2 vezes menor que as dos dois materiais no potencial citado.

Figura 22 – VVL para GDL (a), SnO_xC50 (b), SnO_xC75 (c) e SnO_xC90 (d) em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ de -0,04 à -1,36V vs. ERH na presença de Ar (linha pontilhada) e CO₂ (linha contínua), numa velocidade varredura de 10 mV s⁻¹. Em e, EF e taxas de produção de HCOO⁻ em -1,26 V vs. ERH para GDL, SnO_xC50, SnO_xC75 e SnO_xC90.

Fonte: Autoria própria.

A EF destes materiais no potencial de -1,26 V, assim como a taxa de formação de formato são apresentados na Figura 22e. O material de SnO_xC75 apresenta a maior EF (74,8%), juntamente com a maior taxa de formação de formato, posicionando-se, assim, no topo da curva, sendo que SnO_xC50 e SnO_xC90 alçaram 48,6 e 36,2% de EF, respectivamente. Diante das VVL e das EF, fica evidenciado uma

tendência entre tamanho da nanopartícula e da quantidade de carbono do suporte. Comparando as VVL em Ar e CO₂ a partir de -0,6 V vs. ERH para os dois materiais com distribuição de tamanho de nanopartículas próximos (SnO_xC50 e SnO_xC75), nota-se que a diferença de densidade de corrente para o SnO_xC50 não é tão pronunciada quanto para o SnO_xC75. Isto tem relação com a diferença de EF para formato entre estes dois materiais. Correlacionando com os dados nas imagens de MET (Figura 12), é possível que o material SnO_xC75 apresente a melhor relação para maximização da área total exposta de Sn e a minimização da área total exposta do suporte de carbono (que catalisa somente a REH) e, assim, apresentando maior EF para a geração de formato. Já o menor rendimento de SnO_xC90 deve estar relacionado com a maior aglomeração deste material, que implica em perda de área ativa, da possível minimização da estabilização dos intermediários e pouca supressão da REH, além da baixa condutividade elétrica devido à presença de aglomerados de partículas de SnO₂, como indica a literatura.

Avaliando-se a EF de SnO_xC75 em função potencial (Figura 23a), verifica-se a tendência de formação de platô para a EF entre -1,25 e -1,05 V e de diminuição da EF quando o potencial assume valores maiores que -1,0 V. (obs.: uma vez que a EF para Sn bulk decresceu para mais baixos, o limite inferior de potencial para a investigação em nanopartículas foi de -1,3 V. Experimentos em potenciais próximos de -2,0 V mostraram eficiências abaixo de 5%, de acordo com resultados prévios [34,51]).

Figura 23 – Eficiências faradaicas para a produção de formato para o eletrocatalisador de $\text{SnO}_x\text{C75}$ em função da variação do potencial (-0,76, -1,06 e -1,26 vs. ERH) em a, tipo de eletrólito suporte (KHCO_3 , NaHCO_3 e Na_2SO_4) em b, e da concentração de Na_2SO_4 em c.

Fonte: Autoria própria.

Também foram determinadas as EF para $\text{SnO}_x\text{C75}$ variando-se o eletrólito e a concentração do melhor eletrólito, sendo fixado o potencial em -1,26 V. Na Figura 23b, é possível observar a seguinte tendência para o aumento de EF $\text{KHCO}_3 < \text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4$, fixando a concentração em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Aqui, é possível atribuir esta tendência ao efeito somado do ânion e o cátion. A forma como estas espécies alteram a cinética do processo eletrodico está relacionada à sua capacidade tamponante [28,110].

Relembrando o equilíbrio de CO_2 em água, e o cálculo pH a partir deste equilíbrio, têm-se:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} - \log h + \log [\text{HCO}_3^-] - \log P(\text{CO}_2) \quad (6)$$

em que h corresponde a constante de Henry para CO_2 ($=3,38 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, a 25°C), $P(\text{CO}_2)$ é a pressão parcial de CO_2 em solução, e, que na equação 6 têm-se o cálculo de pH sem levar em conta o par ácido/base bicarbonato/carbonato. Avaliando inicialmente o efeito ânion, o pH medido em laboratório das soluções com HCO_3^- e SO_4^{2-} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram 8,3 e 6,9. Para o primeiro, o pH deveria estar entre os dois valores de pK_a indicados nas Equações 4 e 5, assumindo um valor de pH básico. Já o ânion sulfato é derivado de um ácido e de uma base forte, alcançando um valor neutro de pH. Ao borbulhar CO_2 até a saturação, a extensão da diminuição do pH irá depender, então, da quantidade prévia de bicarbonato, ou de qualquer outra espécie tamponante, como indicado pela equação 6, o que vai de encontro com os valores de pH encontrados: 6,9 e 4,1, para HCO_3^- e SO_4^{2-} , respectivamente.

Como citado anteriormente, durante a RECO_2 , ocorre o aumento do pH nas imediações do eletrodo. As hidroxilas formadas podem então reagir com espécies próximas da superfície do eletrodo, como CO_2 , HCO_3^- e H^+ , e, desta maneira, modificar a dinâmica dos reagentes, e consequentemente, o pH. A elevação do pH irá depender, portanto, da quantidade de espécies capazes de reagir com OH^- em uma velocidade considerável para minimizar o aumento de pH [28]. Diante disto, e sabendo que a cinética reacional entre HCO_3^- e OH^- é mais rápida que entre as demais espécies em solução (CO_2 e H_2CO_3) com OH^- [28], o eletrólito com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ terá maior capacidade de frear o aumento do pH do que o eletrólito com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , em que a quantidade de HCO_3^- é decorrente apenas do equilíbrio entre $\text{CO}_2(\text{g})$. Os resultados apresentados em Figura 23b mostram que o eletrólito suporte com o ânion SO_4^{2-} apresentou a maior EF (74,8%), em contraposição aos eletrólitos em HCO_3^- (EF máxima de 35,5%). Isto indica que um aumento relativo do pH é benéfico para a EF na produção de formato nas condições experimentais deste estudo. Assim, este aumento do pH nas imediações do eletrodo poderia suprimir a REH, aumentando a disponibilidade de sítios para a RECO_2 , como também poderia estabilizar intermediários reacionais [111], ou estabilizar o óxido residual que, aqui, é apontada como a forma “ativada” do eletrocatalisador para a RECO_2 .

Verificando o efeito do cátion, observa-se que para o potencial em que foi realizado este experimento, existe um leve aumento de EF de NaHCO_3 em relação ao KHCO_3 (Figura 23b). Algumas hipóteses podem ser aventadas a partir de uma revisão na literatura. No modelo proposto Singh [112], a hidrólise do cátion hidratado pode modificar o pH próximo das imediações do eletrodo. O valor do pK_a destes cátions

hidratados é inversamente proporcional a atração eletroestática pelo eletrodo negativamente carregado, como também inversamente proporcional ao tamanho do cátion hidratado. A água de hidratação se dissocia em maior extensão para cátions maiores (pois a energia de solvatação é menor), assumindo um papel tamponante, remediando, desta maneira, o aumento do pH local induzido pela polarização na RECO_2 [112,113]. Diante disto, é esperado que o eletrólito suporte com o cátion K^+ apresente um pH mais baixo próximo a superfície do eletrodo que para o eletrólito suporte com Na^+ . Novamente, para esta vertente, foi observado uma maior EF para Na^+ , o que condiz com o efeito do pH na EF mencionado acima.

Outro efeito, pouco discutido na literatura, é o efeito deletério da inserção (ou adsorção) de metais alcalinos em eletrodos por meio da eletroredução (implantação). Este processo corresponde à capacidade dos elementos desta família para se depositarem na superfície de eletrodos durante polarizações em potenciais negativos, com a formação de compostos intermetálicos (amalgamas). Como consequência, há um aumento na eletrocatalise para a REH, diminuindo a EF da RECO_2 [114,115]. A descarga de cátions é geralmente observada para metais com valores de eletronegatividade similares ao do Hg, como Sn, que interagem fortemente com os metais alcalinos. Quanto maior o raio atômico do cátion, mais forte a ligação eletrodo-cátion [114]. Assim, é esperado que Na^+ desative menos o eletrodo que o K^+ , culminando em uma maior atividade para um dado intervalo de tempo. Seguindo este raciocínio, a extensão da implantação seria minimizada à medida que a concentração do cátion for decrementada, diminuindo, assim, a velocidade de inserção destes íons. Além disso, em eletrólitos diluídos, a concentração de metais contaminantes é mais baixa, diminuindo o envenenamento do eletrodo, conforme mostrado anteriormente [115]. A diminuição da concentração do cátion também resulta em menor capacidade de hidrólise destas espécies e, assim, menor capacidade tamponante, o que implica em maiores valores de pH nas proximidades do eletrodo durante a RECO_2 . Neste estudo, estas hipóteses foram evidenciadas quando se avaliou o efeito da concentração do eletrólito de Na_2SO_4 em, -1,26 V. Na Figura 23c é visto que a diminuição da concentração leva a uma EF maior, alcançando valores de EF de 74,8, 48,1 e 32,4%, para as concentrações de 0,1, 0,5 e 1 mol L^{-1} , respectivamente, assim como a uma maior taxa de produção de formato.

4.2.3 Eletropolimerização da PANI e eletrodeposição de Sn

O perfil de corrente vs. potencial obtido durante a eletropolimerização dos filmes de PANI em GDL, por método potenciodinâmico, é apresentado na Figura 24a e b (Os três primeiros ciclos da eletropolimerização estão apresentados na Figura 24b para melhor visualização dos processos redox iniciais). Para o primeiro ciclo, é notada uma corrente anódica, a partir de 0,6 V, que cresce gradualmente até o potencial de inversão da varredura, que corresponde à oxidação da anilina, ou seja, ao início da polimerização sobre o GDL. A partir do segundo ciclo aparecem mais 3 picos na varredura a potenciais mais positivos: o primeiro em 0,05 V, correspondente à oxidação do estado leucoesmeraldina da PANI ao estado esmeraldina; o segundo em 0,35 V corresponde às reações envolvendo pares redox de oligômeros formados durante a polimerização; e o terceiro em 0,5 V, decorrente da mudança da esmeraldina para o pernigralina, que antecede a continuidade da oxidação da anilina [116,117]. A partir do terceiro ciclo nota-se o aumento da intensidade e o deslocamento dos picos citados anteriormente para potenciais mais positivos e, para um maior número de ciclos, foi observado a sobreposições dos picos antecedentes a oxidação da anilina, formando um único pico em torno de 0,4 V, como mostrado na Figura 24a. Já os picos para a varredura para potenciais negativos correspondem às reduções da PANI pernigranilina para esmeraldina (0,4 V) e da esmeraldina para leucoesmeraldina (0,0 V), respectivamente, em que o primeiro desloca-se para potenciais mais positivos com o avanço dos ciclos, enquanto que o segundo desloca-se para potenciais mais negativos. O incremento de corrente dos picos do voltamograma aponta um acréscimo na quantidade polianilina eletrodepositada sobre a superfície do substrato à medida que o número de ciclos aumenta [118].

Figura 24 – Eletropolimerização em regime potenciodinâmico da PANI obtida entre -0,2 a 0,9 V a 50 mV s^{-1} para 30 ciclos (a), e para os três primeiros ciclos (b). Eletrólito: 1,0 mol L^{-1} de HClO_4 + 0,1 mol L^{-1} de anilina.

Fonte: Autoria própria.

Os perfis voltamétricos da eletrodeposição do Sn sobre os substratos de PANI e GDL são apresentados na Figura 25. Notam-se os picos de redução e oxidação do par Sn^{2+}/Sn em torno de -0,6 e -0,84 V. Os perfis para a deposição nos dois materiais são similares, sendo o perfil da deposição em GDL mais capacitivo em relação ao da PANI_E, o que pode ser explicado pela resistividade intrínseca da PANI em potenciais negativos. Isto, no entanto, também poderia dificultar a deposição de Sn sobre o eletrodo. Mas, observando as imagens de MEV de PANI/Sn3 (Figura 18g e h) e GDL/Sn (Figura 18i e j), o primeiro apresentou tanto uma maior quantidade de Sn, quanto de tamanhos de núcleos metálicos, apesar do componente resistivo do material. O complexo Sn-Citrato em solução, que nas condições reacionais de

deposição (pH 6,4) encontra-se carregado negativamente [119,120], pode ajudar a entender este quadro. Como o complexo leva consigo uma carga negativa, existe uma força eletroestática repulsiva trabalhando contra a eletrodeposição. Este efeito deve ser maior para a deposição em GDL, já que a resistividade do eletrodo de PANI_E implicaria em uma queda no potencial transmitido através do filme, levando a uma cinética mais rápida de deposição para o último.

Figura 25 – Eletrodeposição por regime potenciodinâmico de Sn sobre PANI_E e GDL num banho de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de SnCl_2 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ saturado com Ar entre a faixa de $-0,4$ a $-1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ (sat.) à 50 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Atividade e EF de eletrodos de Sn modificados com PANI

A sensibilidade da RECO_2 mediante alterações na concentração de CO_2 superficial já foi relatada em estudos prévios. O transporte de massa tem grande influência na taxa reacional global e, assim, uma alternativa para o aumento da cinética é a utilização de espécies que encorem o CO_2 nas proximidades do eletrodo. A utilização da PANI, que possui sítios básicos, surge como um agente interessante neste cenário, uma vez que pode aumentar a concentração de CO_2 na superfície do eletrodo. Neste sentido, dois procedimentos foram utilizados: PANI como substrato

para eletrodeposição de Sn e a deposição da PANI sobre eletrodos de Sn (folha de Sn).

As VVL em eletrólitos saturados com Ar e CO₂ para o primeiro caso estão apresentadas na Figura 26a, b e c. Os testes foram realizados nas mesmas condições que as avaliações para os materiais SnO_x, apresentadas na seção 4.2.2. Genericamente, as curvas para os materiais de Sn suportados em PANI apresentaram perfis semelhantes, tanto em Ar como em CO₂, como indicado na Figura 26b. A partir deste potencial observa-se um aumento de corrente para as curvas destes materiais em CO₂, indicando leve ganho de atividade frente a RECO₂ numa faixa de potencial que vai até -1,3 V. Não observa-se, no entanto, um aumento gradual de corrente destes materiais nas curvas em CO₂ em relação ao aumento de carga de Sn, haja vista que PANI/Sn2 e PANI/Sn3 apresentam perfis bem parecidos. Comparando-se estas curvas com a curva para o GDL/Sn, é verificado que na ausência de PANI a atividade frente à RECO₂ é maior em toda a faixa de potencial, como também foi observado potenciais de início menores para a RECO₂. Analisando-se as curvas de PANI_E e GDL nota-se total inatividade para a RECO₂. Esta tendência é ainda mais explícita quando são comparados os valores de EF e as taxas de formação de formato, apresentados na Figura 26d. A EF para a produção de formato é nula em GDL e PANI_E. Já para os eletrodos de PANI/Sn1, 2 e 3, é observado o incremento na EF e na taxa de produção de formato à medida em que a quantidade de Sn é aumentada nestes eletrodos (de 15,8 para 54%). A EF do eletrodo GDL/Sn é de 93,4%, sendo a produção de formato 2,5 vezes maior que no filme PANI/Sn3.

Figura 26—VVL para GDL e PANI_E (a), PANI/Sn1, PANI/Sn2 e PANI/Sn3 (b), e para PANI/Sn3 e GDL/Sn em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ de -0,04 à -1,36V vs. ERH, numa velocidade varredura de 10 mV s⁻¹ no eletrólito suporte saturado com Ar (linhas tracejadas) e com CO₂ (linhas contínuas). Em d, EF e taxas de produção de formato em -1,26 V vs. ERH.

Fonte: Autoria própria.

Diante disto, foi preparado outro material de estanho sobre PANI, nas mesmas condições que PANI/Sn3, com a mudança do número de ciclos na voltametria de polimerização de 30 para 15 (PANI/Sn3_15c), para verificar o efeito da diminuição da quantidade de PANI no eletrodo. Para este caso, verificou-se um aumento da EF para 60%. Além disto, como evidenciado na Figura 20, o fato de a PANI estar compactada não permite boa interação entre os sítios metálicos, que se distanciam do substrato em altura à medida que quantidade de Sn aumenta nos eletrodos, não sendo formado uma interface PANI/Sn/eletrólito efetiva. Além disto, tem-se a resistência no eletrodo decorrente da posição do filme de PANI (entre o GDL e o Sn) já que, em potenciais negativos, a PANI assume sua forma reduzida, leucoesmeraldina, que é bem menos condutora que o sal esmeraldina [59]. Portanto, nas condições testadas, não foi possível obter nenhum ganho com a utilização da PANI como substrato, quando comparado com o eletrodo de GDL/Sn.

Nos testes seguintes, a PANI foi depositada fisicamente na superfície dos eletrodos de folha de Sn (com *etching*), ao invés de utilizá-la como substrato para o depósito de estanho. Ainda de acordo com a Figura 20, observa-se que a folha de Sn foi recoberta por PANI, restando, aproximadamente, 16% da superfície de Sn exposta. No entanto, a resposta eletroquímica observada mediante a avaliação das VVL para este material compara-se ao eletrodo de folha de Sn puro (sem PANI), como pode ser notado na Figura 27a. Analisando-se a EF destes materiais frente à RECO_2 em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 saturado com CO_2 , (Figura 27b), verifica-se que Sn e Sn/PANI apresentam EF muito próximas, 95 e 92,4%, respectivamente. Todavia, surpreendentemente, a taxa de produção de formato foi sensivelmente maior, $0,054$ contra $0,043 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Figura 27 – VVL para Sn e Sn/PANI em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 de $-0,04$ à $-1,36 \text{ V}$ vs. ERH no eletrólito suporte saturado com Ar (linha tracejada) e com CO_2 (contínua), numa velocidade varredura de 10 mV s^{-1} (a). Em b, EF e taxas de produção de formato em $-1,26 \text{ V}$ vs. ERH.

Fonte: Autoria própria.

Para o melhor entendimento destes resultados, foram calculadas as capacitâncias interfaciais para os dois eletrodos. Na Figura 28a e b, são apresentadas

as voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura e, na Figura 28c, o gráfico de densidade de corrente por velocidade de varredura, com as correspondentes capacitâncias interfaciais, calculada por meio do ajuste linear do gráfico, para os dois materiais. Nestes dados, nota-se uma maior capacitância interfacial para o eletrodo de Sn/PANI, que é cerca de uma ordem de grandeza maior que a do eletrodo de Sn. Isto se deve a capacidade da PANI em adsorver e dessorver hidrogênio. Isto já foi relatado em trabalhos prévios, nos quais as capacidades de eletrodos formados por filmes de PANI sobre metais tais como Pt e Cu foram calculadas, por procedimentos similares ao do presente trabalho, e as capacitâncias foram comparáveis à da Pt pura e maiores do que a do Cu puro para a REH [76,121,122]. Isso indica que a PANI apresenta um papel coadjuvante, possivelmente concentrando prótons em seus sítios alcalinos. O fato de a EF dos eletrodos permanecerem similares nos dois eletrodos, mostra que a PANI não prejudica a eficiência dos sítios de Sn que participam da reação. Ademais, o fato do eletrodo de Sn/PANI apresentar apenas 16% de área de Sn exposto em relação ao Sn puro (não modificado) e, também, como a PANI apresenta atividade praticamente nula para a RECO_2 , para a formação HCOO^- , a PANI na superfície deve ter papel coadjuvante ao Sn, que aumenta a taxa reacional do Sn.

Figura 28 – Voltametrias cíclicas de Sn/PANI (a), e Sn (b) em diferentes velocidades de varredura (30, 40, 50, 70 e 100 mV s^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} de -0,7 à -0,8 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻, e, em c, as adjacentes curvas de capacitâncias interfaciais obtidas a partir da relação entre a diferença de corrente do ciclo último ciclo de carga/Descarga, no potencial de -0,75, V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(sat.) pela velocidade de varredura.

Fonte: Autoria própria.

Como mencionado anteriormente, os átomos de nitrogênio (aminas do estado leucoesmeraldina) da PANI são alcalinos (base de Lewis). Desta maneira, sugerisse-se que PANI promoveria o aumento da concentração de CO_2 próximo à superfície do Sn devido à associação destes grupos básico com o CO_2 (ácido de Lewis), permitindo a elevação da taxa reacional. É possível que, quando se polariza o eletrodo a potenciais negativos, incrementa-se a densidade eletrônica sobre estes nitrogênios, aumentando a basicidade de Lewis dos mesmos, ampliando a capacidade de interação desta sítios com o CO_2 , criando uma ambiente local com maior disponibilidade de reagente, diminuindo os efeitos de polarizações por transporte de massa [80,123,124]. Além disso, ainda é possível que esta associação do nitrogênio no polímero com a molécula de dióxido de carbono resulte na estabilização de intermediários reacionais, por exemplo, o $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (ânion radical – menos provável), ou a espécie formada após a primeira transferência de elétrons no “carbonato adsorvido” [33,34]. No entanto, para confirmar tais hipóteses, medidas *in situ*, como por FTIR ou

espectroscopia Raman, são necessárias para obtenção de informações, como na detecção de variação energia para os intermediários reacionais.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que eletrodos formados por folha de Sn, pré-tratada por condicionamento ácido, e uma folha Sn com o mesmo tratamento, mas exposta ao ar para induzir o crescimento de óxidos, apresentaram a mesma atividade eletrocatalítica. Os resultados mostram potenciais de início próximos de -0,5 V vs. ERH para produção de formato, com aumento linear da produção de formato entre -0,5 e -1,6 V vs. ERH, determinado por medidas cromatográficas, e com pico de eficiência faradaica em -1,26 V vs. ERH, com valores de 92 e 90%, respectivamente. Assim, mesmo tendo diferentes graus iniciais de oxidação, como revelado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X, suas superfícies convergem para estruturas muito similares sob condições *in situ*, apresentam igual atividade de redução de CO₂. Em óxido de estanho nanoestruturado, o máximo de atividade foi obtido com 75% m/m de óxido de estanho sobre pó de carbono, apresentando eficiência de 74,8% e maior taxa de produção de formato. Isso foi associado em função do tamanho da nanopartícula, e com a maximização da relação entre a área de estanho e a área exposta do suporte de carbono (que catalisa a redução da água). Ademais, as eficiências faradaicas foram maiores em eletrólitos não tamponantes e com baixa concentração, como Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Como a adsorção de CO₂ é fraca em estanho metálico e a inserção de CO₂ na ligação Sn-OH é termodinamicamente favorável, é possível que a RECO₂ ocorra na superfície de estanho recoberta por óxidos. Assim, a maior eficiência encontrada em eletrólitos não tamponantes deve estar associada com a manutenção dos óxidos por espécies OH⁻, que se formam em paralelo aos íons formato. Os resultados também mostraram que eletrodos modificados superficialmente por polianilina possuem menor potencial de início de reação, maior taxa reacional global (0,054 contra 0,043 mol L⁻¹ min⁻¹) e eficiências faradaicas próximas à do estanho não modificado (ca. 93%), mesmo com menor número de área exposta de estanho, como revelado por medidas de microscopia eletrônica de varredura. Aventa-se que os grupos alcalinos da polianilina, que ancoram moléculas de CO₂, produziram maior concentração deste reagente na superfície, o que permitiria uma maior taxa de transferência de elétrons durante a RECO₂. Neste caso, os átomos de nitrogênio da PANI (base de Lewis,) deveriam aumentar a concentração de CO₂ próximo à superfície do Sn devido à associação destes grupos com o CO₂ (ácido de Lewis), o que permitiria uma maior taxa reacional.

Adicionalmente, ainda é possível que esta associação do nitrogênio no polímero com a molécula de dióxido de carbono resulte na estabilização de intermediários reacionais, como a espécie formada após a primeira transferência de elétrons no “carbonato adsorvido”, também levando ao aumento da taxa reacional. Porém, para confirmar tais hipóteses, novamente, medidas *in situ*, por FTIR ou espectroscopia Raman, devem ser utilizadas para obter as informações sobre o mecanismo sugerido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Lu, Q.; Jiao, F. Electrochemical CO₂ reduction: Electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. **Nano Energy**, v. 29, p. 439–456, 2016.
- 2 Baños, R.; Manzano-Agugliaro, F.; Montoya, F.G.; Gil, C.; Alcayde, A.; Gómez, J. Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1753–1766, 2011.
- 3 Mathiesen, B.V.; Lund, H.; Karlsson, K. 100% Renewable energy systems, climate mitigation and economic growth. **Applied Energy**, v. 88, n. 2, p. 488–501, 2011.
- 4 Amrouche, S.O.; Rekioua, D.; Rekioua, T.; Bacha, S. Overview of energy storage in renewable energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 45, p. 20914–20927, 2016.
- 5 Amirante, R.; Cassone, E.; Distaso, E.; Tamburrano, P. Overview on recent developments in energy storage : Mechanical , electrochemical and hydrogen technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 132, p. 372–387, 2017.
- 6 Crowley, T. Causes of climate change over the past 1000 years. **Science**, v. 289, n. 5477, p. 270–277, 2000.
- 7 Bui, M.; Adjiman, C.S.; Anthony, E.J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P.S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L.A.; Hallett, J.P.; Herzog, H.J.; Jackson, G.; Kemper, J.; Krevor, S.; Maitland, G.C.; Matuszewski, M.; Metcalfe, I.S.; Petit, C.; Puxty, G.; Reimer, J.; Reiner, D.M.; Rubin, E.S.; Scott, S.A.; Shah, N.; Smit, B.; Trusler, J.P.M.; Webley, P. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **Energy & Environmental Science**, v. 11, p. 1062–1176, 2018.
- 8 Ganesh, I. Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals - The role of nanomaterials and the commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1269–1297, 2016.
- 9 Whipple, D.T.; Kenis, P.J.A. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 24, p. 3451–3458, 2010.
- 10 Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 2, p. 631–675, 2014.
- 11 Agarwal, A.S.; Zhai, Y.; Hill, D.; Sridhar, N. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility. **ChemSusChem**, v. 4, n. 9, p. 1301–1310, 2011.
- 12 Kortlever, R.; Balemans, C.; Kwon, Y.; Koper, M.T.M. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. **Catalysis**

Today, v. 244, p. 58–62, 2015.

13 Sreekanth, N.; Phani, K.L. Selective reduction of CO₂ to formate through bicarbonate reduction on metal electrodes: new insights gained from SG/TC mode of SECM. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 76, p. 11143–11146, 2014.

14 Eppinger, J.; Huang, K. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. **Acs Energy letters**, v. 2, p. 188–195, 2017.

15 Singh, A.K.; Singh, S.; Kumar, A. Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 1, p. 12–40, 2016.

16 Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L.K.; Junge, H.; Dyson, P.J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. **Chemical Reviews**, p. acs.chemrev.7b00182, 2017.

17 Rice, C.; Ha, S.; Masel, R.I.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T. Direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 1, p. 83–89, 2002.

Tullo, A.H. (2015). Why Chemical Makers Have Their Eyes On Formic Acid. *Chemical & Engineering News*.

19 Liu, X.; Li, S.; Liu, Y.; Cao, Y. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1461–1475, 2015.

20 Wang, Z.L.; Li, C.; Yamauchi, Y. Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. **Nano Today**, v. 11, n. 3, p. 373–391, 2016.

21 Zhao, C.; Wang, J. Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 161–170, 2016.

22 Lv, W.; Zhang, R.; Gao, P.; Lei, L. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 276–281, 2014.

Pontes, E. (2017). Estanho. 60–61.

24 Zhu, D.D.; Liu, J.L.; Qiao, S.Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. **Advanced Materials**, v. 28, n. 18, p. 3423–3452, 2016.

25 Benson, E.E.; Kubiak, C.P.; Sathrum, A.J.; Smieja, J.M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 89–99, 2009.

26 Borges, M.; Ø, J.J.Ø.C.; Olcina, J.G.; Hu, L.; Cornu, D.; Huang, R.; Stoian, D.;

Urakawa, A. CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. **ChemPhysChem**, v. 18, p. 3135–3141, 2017.

27 Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1833–1839, 1994.

28 Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. **Modern Aspects of Electrochemistry**, n. 42, p. 89–189, 2008.

29 Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T.J. Nanostructured Tin Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. **Journal of American Chemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1734–1737, 2014.

30 Chen, Y.; Kanan, M.W. Tin Oxide-Dependence of the CO₂ Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin Film Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 1986–1989, 2012.

31 Prakash, G.K.S.; Viva, F.A.; Olah, G.A. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion coated electrode for a fuel-cell-like device. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 68–73, 2013.

32 Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T.J. Nanostructured Tin Catalysts for Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1734–1737, 2014.

33 Baruch, M.F.; Pander, J.E.; White, J.L.; Bocarsly, A.B. Mechanistic Insights into the Reduction of CO₂ on Tin Electrodes using in Situ ATR-IR Spectroscopy. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3148–3156, 2015.

34 Feaster, J.T.; Shi, C.; Cave, E.R.; Hatsukade, T.; Abram, D.N.; Kuhl, K.P.; Hahn, C.; Nørskov, J.K.; Jaramillo, T.F. Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 7, p. 4822–4827, 2017.

35 Wang, S.; Wang, J.; Xin, H. Insights into electrochemical CO₂ reduction on tin oxides from first-principles calculations. **Green Energy & Environment**, v. 2, n. 2, p. 168–171, 2017.

36 Deng, W.; Zhang, L.; Li, L.; Chen, S.; Hu, C.; Zhao, Z.; Wang, T.; Gong, J. Crucial Role of Surface Hydroxyls on the Activity and Stability in Electrochemical CO₂ Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 2911–2915, 2019.

37 Cui, C.; Han, J.; Zhu, X.; Liu, X.; Wang, H.; Mei, D.; Ge, Q. Promotional effect of surface hydroxyls on electrochemical reduction of CO₂ over SnOx/Sn electrode. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 257–265, 2016.

38 Hoflund, G.B.; Corallo, G.R. Electron-energy-loss study of the oxidation of polycrystalline tin. **Physical Review**, v. 46, n. 11, p. 7110–7120, 1992.

- 39 Cho, S.; Yu, J.I.N.; Kang, S.K.; Shih, D. Oxidation Study of Pure Tin and Its Alloys via Electrochemical Reduction Analysis. **Journal of electronic materials**, v. 34, n. 5, p. 635–642, 2005.
- 40 Dutta, A.; Kuzume, A.; Rahaman, M.; Vesztergom, S.; Broekmann, P. Monitoring the Chemical State of Catalysts for CO₂ Electroreduction: An In Operando Study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p. 7498–7502, 2015.
- 41 Kuzume, A., Dutta, A., Vesztergom, S., Broekmann, P. Operando Raman Spectroscopy : Studies on the Reactivity and Stability of SnO₂ Nanoparticles During Electrochemical CO₂ Reduction Reaction. In: **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**. Elsevier, 2018, p. 217–226.
- 42 Zhang, R.; Lv, W.; Lei, L. Role of the oxide layer on Sn electrode in electrochemical reduction of CO₂ to formate. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 24–29, 2015.
- 43 Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The journal of chemical physics**, v. 132, n. 154104, 2016.
- 44 Walsh, A.; Watson, G.W. Electronic structures of rocksalt , litharge , and herzenbergite SnO by density functional theory. **Physical Review B**, v. 70, n. 235114, p. 1–7, 2004.
- 45 Liang, C.; Kim, B.; Yang, S.; Liu, Y.; Woellner, C.; Li, Z.; Vajtai, R.; Yang, W.; Wu, J.; Kenis, P.J.A.; Ajayan, P. High efficiency electrochemical reduction of CO₂ beyond two- electron transfer pathway on grain boundary rich ultra-small SnO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 10313–10319, 2018.
- 46 Daiyan, R.; Lu, X.; Saputera, W.H.; Ng, Y.H.; Amal, R. Highly Selective Reduction of CO₂ to Formate at Low Overpotentials Achieved by a Mesoporous Tin Oxide Electrocatalyst. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, p. 1670–1679, 2018.
- 47 Yu, J.; Liu, H.; Song, S.; Wang, Y.; Tsiakara, P. Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO₂/Carbon aerogels: the effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 545, p. 159–166, 2017.
- 48 Fu, Y.; Li, Y.; Zhang, X.; Liu, Y.; Zhou, X.; Qiao, J. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on crystalline SnO₂ nanosphere catalyst with high selectivity and stability. **Chinese Journal of catalysis**, v. 37, p. 1081–1088, 2016.
- 49 Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Dong, H. Electrodeposition of tin on Nafion-bonded carbon black as an active catalyst layer for efficient electroreduction of CO₂ to formic acid. **Scientific Reports**, n. July, p. 1–11, 2017.
- 50 Yang, H.; Kaczur, J.J.; Sajjad, S.D.; Masel, R.I. Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing SustainionTM membranes. **Journal of CO₂ Utilization**, v.

20, p. 208–217, 2017.

51 Wu, J.; Risalvato, F.G.; Ke, F.-S.; Pellechia, P.J.; Zhou, X.-D. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 7, p. F353–F359, 2012.

52 Kim, H.-Y.; Choi, I.; Ahn, S.H.; Hwang, S.J.; Yoo, S.J.; Han, J.; Kim, J.; Park, H.; Jang, J.H.; Kim, S.-K. Analysis on the effect of operating conditions on electrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16506–16512, 2014.

53 Alvarez-Guerra, M.; Castillo, A. Del; Irabien, A. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: Comparison with lead cathode. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 692–701, 2014.

54 Trogadas, P.; Fuller, T.F.; Strasser, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. **Carbon**, v. 75, p. 5–42, 2014.

55 Wang, H.; Lin, J.; Shen, Z.X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 225–255, 2016.

56 Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B.H.; Kaner, R.B. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 2, p. 314–315, 2003.

57 Baker, C.O.; Huang, X.; Kaner, R.B. Polyaniline nanofibers : broadening applications for conducting polymers. **Chemical Science**, v. 46, p. 1510–1525, 2017.

58 Molapo, K.M.; Ndangili, P.M.; Ajayi, R.F.; Mbambisa, G.; Mailu, S.M.; Njomo, N.; Masikini, M.; Baker, P.; Iwuoha, E.I. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11859–11875, 2012.

59 Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N.K.; Lee, J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

60 Genies, E.M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: A historical Survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139–182, 1990.

61 Genies, E.M.; Tsintavis, C. Redox mechanism and electrochemical polyaniline deposits behaviour of. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 195, p. 109–128, 1985.

62 Ciric, G. Recent advances in polyaniline research : Polymerization mechanisms , structural aspects , properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.

- 63 Liu, J.; Zhu, Y.; Li, X.; Du, F.; Wang, R.; Jiang, L. Three-dimensional Fe , N-doped carbon nanosheets on interconnected carbon skeletons as a highly efficient and stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 1274–1281, 2019.
- 64 Zhang, J. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 5, p. 444–452, 2015.
- 65 Santhosh, P.; Gopalan, A.; Lee, K.-P. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: preparation and performance for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 177–185, 2006.
- 66 Zheng, W.; Nayak, S.; Yuan, W.; Zeng, Z.; Hong, X.; Vincent, K.A.; Tsang, S.C.E. A tunable metal–polyaniline interface for efficient carbon dioxide electro-reduction to formic acid and methanol in aqueous solution. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 96, p. 13901–13904, 2016.
- 67 Zheng, W.; Man, H.W.; Ye, L.; Tsang, S.C.E. Electroreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol over a Palladium/Polyaniline Catalyst in Acidic Solution: A Study of the Palladium Size Effect. **Energy Technology**, v. 5, n. 6, p. 937–944, 2017.
- 68 Torres, C.; Moreno, B.; Chinarro, E. Nickel-polyaniline composite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 2, p. 204I0-204I9, 2017.
- 69 Yassin, M.; Shrestha, B.; Ahmad, R.; Shrestha, S.; Park, C.H.; Kim, C.S. PANI_COMposite.pdf. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 73, p. 106–117, 2019.
- 70 Lin, K.; Jian, X.; Chen, S. Electrocatalysis Study of Biological Molecules and Oxides Using Nanocomposite of Polyaniline and Silicomolybdate Hybrid Film. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 2264–2283, 2011.
- 71 Le, T.H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, 2017.
- 72 Zhang, Q.; Liang, Y. Electrochemical reduction of CO₂ on a Cu₂O/polyaniline /stainless steel based electrode. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 1, p. 2–8, 2017.
- 73 Shanmugam, R.; Thamaraichelvan, A.; Ganesan, T.K.; Viswanathan, B. Carbon dioxide activation and transformation to HCOOH on metal clusters (M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag & Au) anchored on a polyaniline conducting polymer surface-an evaluation study by hybrid density functional theory. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 100829–100940, 2016.
- 74 Zhao, C.; Yin, Z.; Wang, J. Efficient Electrochemical Conversion of CO₂ to HCOOH Using Pd-polyaniline/CNT Nanohybrids Prepared in Situ. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 12, p. 1974–1982, 2015.

- 75 Abram, D.N.; Kuhl, K.P.; Cave, E.R.; Jaramillo, T.F. Platinum and hybrid polyaniline-platinum surfaces for the electrocatalytic reduction of CO₂. **MRS Communications**, v. 5, n. 2, p. 319–325, 2015.
- 76 Köleli, F.; Röpke, T.; Hamann, C. Electrochemical impedance spectroscopic investigation of CO₂ reduction on polyaniline in methanol. **Electrochimica acta**, v. 48, n. 11, p. 1595–1601, 2003.
- 77 Aydin, R.; Koleli, F. Electrochemical Reduction of CO₂ on a Cu Electrode under High Pressure. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 8, p. 2097, 1994.
- 78 Grace, A.N.; Choi, S.Y.; Vinoba, M.; Bhagiyalakshmi, M.; Chu, D.H.; Yoon, Y.; Nam, S.C.; Jeong, S.K. Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. **Applied Energy**, v. 120, p. 85–94, 2014.
- 79 Zhao, Y.; Nakamura, R.; Kamiya, K.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–7, 2013.
- 80 Morris, A.J.; McGibbon, R.T.; Bocarsly, A.B. Electrocatalytic carbon dioxide activation: The rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction. **ChemSusChem**, v. 4, n. 2, p. 191–196, 2011.
- 81 Yan, Y.; Bocarsly, A. Electrochemistry of aqueous pyridiniums: A key component in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol. **Journal of American Chemical Society**, v. 135, p. 14020–14023, 2013.
- 82 Camilo, M.R.; Silva, W.O.; Lima, F.H.B. Investigation of electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to CO: Monitoring the reaction products by on line mass spectrometry and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 9, p. 1803–1815, 2017.
- 83 Bandeira, R.M.; Drunen, J. Van; Garcia, A.C.; Tremiliosi-filho, G. Electrochimica Acta Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215–224, 2017.
- 84 Vegh, J. The Shirley background revised.pdf. **Journal of electron spectroscopy**, v. 151, p. 159–164, 2006.
- 85 Hargreaves, J.S.J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.
- 86 Wilson, A.J.C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. **Journal of applied crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.

- 87 Kim, S.P.; Choi, M.Y.; Choi, H.C. Photocatalytic activity of SnO₂nanoparticles in methylene blue degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 74, p. 85–89, 2016.
- 88 Miranda, M.A.R.; Sasaki, J.M. The limit of application of the Scherrer equation. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 74, n. 1, p. 54–65, 2018.
- 89 Sung, J.; Kim, S.; Lee, K. Preparation of compact polyaniline films : electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 258–267, 2004.
- 90 Sanches, E.A.; Soares, J.C.; Mafud, A.C.; Fernandes, E.G.R.; Leite, F.L.; Mascarenhas, Y.P. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD , SAXD , SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121–126, 2013.
- 91 Mostafaei, A.; Zolriasatein, A. Progress in Natural Science : Materials International Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 4, p. 273–280, 2012.
- 92 Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Tan, K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998.
- 93 Guo, Y.; Zhou, Y. Polyaniline nanofibers fabricated by electrochemical polymerization: A mechanistic study. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2292–2297, 2007.
- 94 Tang, Z.; Liu, S.; Wang, Z.; Dong, S.; Wang, E. Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 1, p. 32–35, 2000.
- 95 Ping, Z.; Nauer, G.E.; Neugebauer, H.; Theiner, J.; Neckel, A. In situ Fourier transform infrared attenuated. **Science**, v. 42, n. li, p. 1693–1700, 1997.
- 96 Thamilselvan, A.; Nesaraj, A.S.; Noel, M.; James, E.J. Effect of Chemically Treated / Untreated Carbon Cloth : Poten- tial Use as Electrode Materials in the Capacitive Deionization Process of Desalination of Aqueous Salt Solution. **Journal of electrochemical Science and technology**, v. 6, n. 4, p. 139–145, 2015.
- 97 Yu, T.T.; Liu, H.L.; Huang, M.; Zhang, J.H.; Su, D.Q.; Tang, Z.H.; Xie, J.F. Zn₂GeO₄ nanorods grown on carbon cloth as high performance flexible lithium-ion battery anodes. **RSC Advances**, v. 7, p. 51807–51813, 2017.
- 98 Tian, Z.Q.; Li, X.; Min, H.; Lian, B.; Jiang, S.P. Microwave-assisted synthesis of PTFE / C nanocomposite for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1158–1162, 2006.
- 99 Epstein, A.J.; JÓZEFOWICZ, M.E. X-RAY STRUCTURE OF POLYANILINES.

Synthetic Metals, v. 43, p. 723–726, 1991.

100 Molina, J.; Río, A.I.; Bonastre, J.; Cases, F. Influence of the scan rate on the morphology of polyaniline grown on conducting fabrics . Centipede-like morphology. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 1–2, p. 99–107, 2010.

101 Molina, J.; Río, A.I.; Bonastre, J.; Cases, F. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole / AQSA. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 1302–1315, 2009.

102 Andrade, G.; Aguirre, M.; Biaggio, S.R. Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films. **Electrochimica Acta**, n. 44, p. 633–642, 1998.

103 Themlin, J.M.; Chtaïb, M.; Henrard, L.; Lambin, P.; Darville, J.; Gilles, J.M. Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy. **Physical Review B**, v. 46, n. 4, p. 2460–2466, 1992.

104 Batzill, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science**, v. 79, p. 47–154, 2005.

105 Tian, Z.; Yu, H.; Wang, L.; Saleem, M.; Ren, F.; Ren, P. RSC Advances nanostructures and their applications in anticorrosive coatings. **RSC Advances**, p. 28195–28208, 2014.

106 Pourbaix, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. New York: 1966.

107 Won, D.H.; Choi, H.; Chung, J.; Chung, W.; Kim, E. Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO₂. **ChemSusChem**, v. 8, p. 3092–3098, 2015.

108 Zhang, Y.; Chen, L.; Li, F.; Easton, C.D.; Li, J.; Zhang, J. Direct Detection of Electron Transfer Reactions Underpinning the Tin-Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂ using Fourier- Transformed ac Voltammetry. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 4846–4853, 2017.

109 Cui, C.; Wang, H.; Zhu, X.; Han, J.; Ge, Q. A DFT study of CO₂ electrochemical reduction on Pb (211) and Sn (112). **Science China Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 607–613, 2015.

110 Varela, A.S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P. Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH. **Catalysis Today**, v. 260, p. 8–13, 2016.

111 Verma, S.; Lu, X.; Ma, S.; Masel, R.I.; Kenis, P.J.A. The effect of electrolyte composition on the electroreduction of CO₂ to CO on Ag based gas diffusion electrodes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 10, p. 7075–7084, 2016.

112 Singh, M.R.; Kwon, Y.; Lum, Y.; Ager, J.W.; Bell, A.T. Hydrolysis of Electrolyte

Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO₂ over Ag and Cu. **Journal of American Chemical Society**, 2016.

113 Pander, J.E.; Ren, D.; Huang, Y.; Xian, W.; Hui, S. Understanding the Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on Oxide-Derived Catalysts. **ChemElectroChem**, p. 219–237, 2018.

114 Krishtalik, L.I. Electrochemical implantation of alkaline metals. **Russian Chemical Reviews**, v. 34, n. 10, p. 775–785, 1965.

115 Frankel, G.S.; Agarwal, A.; Sridhar, N. Degradation and deactivation of Sn catalyst used for CO₂ reduction as function of overpotential. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 188–196, 2014.

116 Prasad, K.R.; Munichandraiah, N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 459–468, 2001.

117 Stilwell, D.E.; Park, S.; Soc, J.E.; Stilwell, D.E.; Park, S. Electrochemistry of Conductive Polymers: II Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, n. 9, p. 2254–2262, 1988.

118 POLI, A.; CAETANO, G.; VARGAS, L.; GAMA, A.; Baldan, M.R.; Gonçalves, E. Electrosynthesis of Polyaniline on Carbon Fiber Felt Influence of. **Journal of Electrochemical Society**, v. 164, n. 9, p. D631–D639, 2017.

119 Walsh, F.C.; Low, C.T.J. A review of developments in the electrodeposition of tin. **Surface & Coatings Technology**, v. 288, p. 79–94, 2019.

120 Hanzu, I.; Djenizian, T.; Ortiz, G.F.; Knauth, P. Mechanistic Study of Sn Electrodeposition on TiO₂ Nanotube Layers: Thermodynamics, Kinetics, Nucleation, and Growth Modes. **Journal of Physical Chemistry C**, p. 20568–20575, 2009.

121 Harinipriya, S.P.S. Storage and evolution of hydrogen in acidic medium by polyaniline. **International journal of energy research**, v. 42, p. 1196–1209, 2018.

122 Padmapriya, S.; Harinipriya, S.; Sudha, V.; Kumar, D. Polyaniline coated copper for hydrogen storage and evolution in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 32, p. 20453–20462, 2017.

123 Barton Cole, E.E.; Baruch, M.F.; L'Esperance, R.P.; Kelly, M.T.; Lakkaraju, P.S.; Zeitler, E.L.; Bocarsly, A.B. Substituent Effects in the Pyridinium Catalyzed Reduction of CO₂ to Methanol: Further Mechanistic Insights. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 1, p. 15–22, 2015.

124 Zhang, S.; Kang, P.; Ubnoske, S.; Brennaman, M.K.; Song, N.; House, R.L.; Glass, J.T.; Meyer, T.J. Polyethylenimine Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate at Nitrogen Doped Carbon Nanomaterials. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 100, p. 1–18, 2014.