WANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

Exemplar revisado

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

**Investigação da Reação de Eletrooxidação de Etanol
por DEMS *on-line*: Efeito de Diferentes Eletrocatalisadores
e da Temperatura**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pela orientação, dedicação e ensinamentos proporcionados durante os meus quatro anos de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), Processo BD-01638/1, pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP) e ao grupo de eletroquímica por toda a infraestrutura disponibilizada.

Aos funcionários Mauro Fernandes, Jonas Garcia, Gabriel, Paulo e Marcio de Paula pelo apoio técnico prestado.

Ao Dr. Valdecir Antônio Paganin (fio) pelas sugestões e discussões dadas durante a realização da maioria dos ensaios experimentais. Além disso, agradeço pelo seu companheirismo, amizade, incentivo e dedicação, os quais foram fundamentais para a concretização dessa pesquisa.

A todos os colegas e amigos do laboratório de eletroquímica do IQSC, os quais contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal ao longo dessa jornada.

Agradeço em especial à minha esposa pelo amor, incentivo e compreensão nos diversos momentos em que passamos juntos ao longo dessa jornada. Aos meus pais Maria de Lourdes Oliveira da Silva e Vagno Pereira da Silva, pela minha vida, educação, apoio, carinho e amor nos momentos alegres e tristes em que passei. Aos meus irmãos Luciano, Lidiana, Anderson, Vânia e Marielle pelo carinho e amor. Ao meu irmão Mariton Cássio e primo Francisco Freire (*in memoriam*), agradeço por todo o carinho, amor e momentos alegres que passamos juntos.

RESUMO

O desenvolvimento de células a combustível de etanol direto ou de reformadores eletroquímicos de etanol para a produção de hidrogênio, é limitado pela dificuldade da quebra da ligação C-C durante o curso da reação de oxidação de etanol (ROE), necessária para a completa eletroconversão ou alta eficiência para a formação de CO₂. Diante desse contexto, este estudo teve como objetivo investigar os efeitos da composição dos eletrocatalisadores e da temperatura na eficiência faradaica da ROE para formação de CO₂ e, assim, avançar no conhecimento dos fatores que governam a cinética de reação. Os eletrocatalisadores investigados foram formados por nanopartículas de Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), e sintetizadas pelo método de impregnação/decomposição térmica, seguido por tratamento em atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 3 horas. As atividades eletrocatalíticas foram investigadas em temperatura ambiente (25 °C), em meio ácido, com eletrólito líquido estagnante e em condições controladas de transporte de massa (fluxo). Os estudos do efeito da temperatura (25 a 140 °C) foram conduzidos em eletrólito sólido utilizando-se membrana de Aquivion™. O monitoramento dos produtos gasosos e voláteis oriundos da ROE, e as medidas quantitativas para os cálculos de eficiência faradaica, em cada condição, foram feitos por meio do acoplamento de diferentes células eletroquímicas com um espectrômetro de massas do tipo DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*), permitindo a detecção *on-line* e instantânea. Os resultados obtidos em modos potenciodinâmico e potenciostático, em temperatura ambiente, mostraram maiores atividades eletrocatalíticas para os materiais contendo estanho. O eletrocatalisador de Rh/C apresentou a maior eficiência faradaica para a eletroconversão de etanol a CO₂ (25,4%) em modo potenciodinâmico. No entanto, em modo potenciostático, as eficiências faradaicas foram próximas de zero para todos os eletrocatalisadores investigados, o que foi atribuído ao envenenamento progressivo por CO e espécies CH_x adsorvidas, conforme evidenciado por medidas de *stripping* de adsorbatos em altos potenciais, feitas por DEMS em célula de fluxo. Os estudos do efeito da temperatura mostraram um aumento significativo da atividade eletrocatalítica, com forte diminuição da desativação do eletrocatalisador acima de 100 °C, e um máximo de corrente faradaica em 120 °C. Nesta temperatura, os resultados mostraram melhor desempenho para a membrana de Aquivion™ quando comparado com a membrana de Nafion®, o que foi associado à sua maior capacidade de retenção de água devido à presença de cadeias laterais curtas, que possibilitam maior densidade de grupos sulfônicos. Medidas de DEMS *on-line*, em modo potenciostático, mostram que as eficiências faradaicas para a eletroconversão de etanol a CO₂ aumentaram consideravelmente quando a temperatura passou de 25 °C à 120 °C. Os valores aumentaram de aproximadamente zero para 54,0; 44,1; 22,7 e 13,1% para Rh/C, Pt/C, Sn/(PtRh)/C (1:3), e Sn/Pt/C (1:3), respectivamente. O impacto da temperatura foi, portanto, mais proeminente para Rh/C e isso foi associado à sua capacidade de desidrogenação do grupo metila, resultando na formação de uma espécie adsorvida pelo átomo de oxigênio e pelo átomo de carbono do grupo metila (*oxametalacycle*), o que facilita a quebra direta da ligação C-C, sendo a velocidade deste passo muito mais rápida em 120 °C do que em 25 °C.

Palavras-chave: Reação de eletrooxidação de etanol, Célula a combustível de etanol direto, Aquivion™, DEMS *on-line*.

ABSTRACT

The development of direct ethanol fuel cells or electrochemical ethanol reformers for hydrogen production, is limited by the difficulty of cleaving the C-C bond throughout the ethanol oxidation reaction (EOR), which is required for complete electroconversion or high efficiency for CO₂ formation. In this context, this study aimed to investigate the effects of the electrocatalyst composition and temperature, on the faradaic efficiency during the EOR for CO₂ formation and, thus, to advance in the knowledge of the factors that govern the reaction kinetics. The investigated electrocatalysts were formed by Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3), and Sn/(IrRh)/C (1:3) nanoparticles and synthesized by thermal impregnation/decomposition method, followed by heat treatment under hydrogen atmosphere at 300 °C for 3 hours. The electrocatalytic activities were investigated at room temperature (25 °C), in acid medium, with stagnant liquid electrolyte, and under controlled conditions of mass transport (flow). The temperature effect studies (25 to 140 °C) were carried out in solid electrolyte using Aquivion™ membrane. The monitoring of the gaseous and volatile products from EOR and the quantitative measurements for faradic efficiency calculations, at each experimental condition, were made by coupling different electrochemical cells to a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS), allowing on-line and instant detection of the generated products. The results obtained in potentiodynamic and potentiostatic modes, at room temperature, showed higher electrocatalytic activities for the Sn-based materials. The Rh/C electrocatalyst showed the highest faradaic efficiency for the ethanol electroconversion to CO₂ (25.4%) in potentiodynamic mode. However, in potentiostatic mode, the faradaic efficiencies were close to zero for all investigated electrocatalysts, which was attributed to the progressive surface poisoning by CO and CH_x adsorbed species, evidenced by adsorbate stripping measurements in high potentials, using DEMS, in flow cell. The temperature effect studies showed a significant increase in electrocatalytic activity, with a strong decrease in the electrocatalyst deactivation, above 100 °C, and a maximum faradaic current at 120 °C. At this temperature, the results showed a better performance for Aquivion™ when compared to the Nafion® membrane, which was associated with its higher water retention due to short side chains, allowing higher density of sulfonic groups. On-line DEMS measurements, in potentiostatic mode, showed that the faradaic currents for the ethanol electroconversion to CO₂ considerably increased at 120°C, i. e., the efficiency improved from about zero (at 25°C) to 54.0, 44.1, 22.7, and 13.1% for Rh/C, Pt/C, Sn/Pt/C (1:3) and Sn/(PtRh)/C (1:3), respectively. Undeniably, the temperature impact was more prominent for Rh/C, and this was associated with its capacity for ethanol dehydrogenation from the methyl group, resulting in the formation of a specie adsorbed by the oxygen and by the methyl carbon atom (oxametalacycle), which facilitates the direct cleavage of the C-C bond, being the reaction rate of this step much faster at 120 °C than at 25 °C.

Keywords: Ethanol electro-oxidation; Direct ethanol fuel cells; Aquivion™; on-line DEMS.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Esquema das possíveis vias de oxidação de etanol e respectivos números de elétrons envolvidos..... 15
- Figura 2** – Representação esquemática de uma célula eletroquímica acoplada ao sistema de DEMS *on-line*: **(1)** contra eletrodo, **(2)** contato do eletrodo de trabalho, **(3)** eletrodo de referência, **(4)** entrada e saída de gás, **(5)** eletrodo de trabalho, **(a)** unidade eletrônica de controle do espectrômetro de massas, **(b)** quadrupolo e detector, **(c1 e c2)** câmara principal e pré-câmara, **(d1 e d2)** bomba turbomolecular, **(e)** bomba mecânica e **(f)** conector e válvula do sistema de vácuo 33
- Figura 3** – Representação do sistema de DEMS *on-line* em célula de fluxo: **(a)** configuração para o estudo da reação de oxidação de etanol e **(b)** configuração em eletrólito suporte para o *stripping* das espécies intermediárias adsorvidas 37
- Figura 4** – Representação esquemática do sistema de meia-célula com membrana de Nafion® ou Aquivion™, empregado nos testes eletroquímicos em diferentes temperaturas, e acoplado ao sistema de DEMS *on-line* com célula de detecção de camada fina 40
- Figura 5** – Difrátogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores formados por **(a)** Pt/C, **(b)** Rh/C, **(c)** Ir/C, **(d)** Sn/(PtRh)/C (1:3), **(e)** Sn/Pt/C (1:3), **(f)** Sn/(IrRh)/C (1:3) e **(g)** Sn/Ir/C (1:3)..... 43
- Figura 6** – Imagens de MET e histogramas da distribuição média do diâmetro das nanopartículas suportadas em carbono: **(a)** Ir/C, **(b)** Rh/C, **(c)** Sn/Pt/C (1:3), **(d)** Sn/Ir/C (1:3), **(e)** Sn/(PtRh)/C (1:3) e **(f)** Sn/(IrRh)/C (1:3) 46
- Figura 7** – Espetros na região de XANES *in situ* na borda L₃ da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C e Sn(PtRh)/C (1:3), no potencial de 0,45 vs. ERH / V em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e temperatura de 25 °C..... 47
- Figura 8** – *Stripping* de CO para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Ir/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** e **(c)** correntes iônicas para os sinais de $m/z = 44$ [CO²⁺] e $m/z = 22$ [CO₂]²⁺, respectivamente. Potencial de adsorção de CO de 0,1 V em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C 50

Figura 9 – Curvas de voltametria cíclica obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, em eletrólito estagnante, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores de Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C53

Figura 10 – Curvas de cronoamperometria obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 ml L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺), a 25 °C.....55

Figura 11 – *Stripping* de CO para os eletrocatalisadores Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** e **(c)** correntes iônicas para os sinais de $m/z = 44$ [CO₂⁺] e $m/z = 22$ [CO₂]²⁺, respectivamente. Potencial de adsorção de CO de 0,1 V em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C57

Figura 12 – Curvas de voltametria cíclica obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, em eletrólito estagnante, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores de Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺), a 25 °C.....59

Figura 13 – Curvas de cronoamperometria obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺), a 25 °C.....60

Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica obtidas para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3), durante o experimento de DEMS *on-line* em célula de fluxo, aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de 0,1-0,8 V em etanol 0,5 mol L⁻¹: **(a)** correntes faradaicas, **(b)** correntes iônicas referente aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺), $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺) e $m/z = 15$ (acetaldeído e metano). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C65

Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica obtidas para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3), durante experimento de DEMS *on-line* em célula de fluxo, aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de 0,1-1,4 V em eletrólito suporte (H_2SO_4 2,0 mol L^{-1}): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+), $m/z = 22$ (CO_2 , CO_2^{2+}), $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO^+) e $m/z = 15$ (acetaldeído e metano). Velocidade de varredura de 0,01 V s^{-1} , a 25 °C67

Figura 16 – **(a)** Correntes faradaicas e **(b)** correntes iônicas dos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+) obtidos por DEMS *on-line* em célula de fluxo, para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3), durante a eletrooxidação de etanol 0.5 mol L^{-1} no intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V, antes do envenenamento e após a reativação da superfície catalítica. Velocidade de varredura de 0,01 V s^{-1} , a 25 °C69

Figura 17 – Correntes faradaicas obtidas por voltametria cíclica **(a)**, **(d)**, **(g)** e **(j)** e cronoamperometria durante 600 segundos de polarização em 0,5 V **(b)**, **(e)**, **(h)** e **(l)**, e correntes iônicas em modo potenciostático (0,5 V) para os fragmentos de massa/carga: $m/z = 22$ (CO_2 , CO_2^{2+}) **(c)**, **(f)**, **(i)** e **(m)**, obtidas para os eletrocatalisadores Pt/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), durante os experimentos de DEMS *on-line*, em meia-célula com membrana de Nafion[®], em etanol 0,01; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 0,01 V s^{-1} , a 100 °C72

Figura 18 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V - 5 h) durante a ROE, utilizando Pt/C como eletrocatalisador e membranas de Nafion[®] e AquivionTM como eletrólito, em etanol 0,5 mol L^{-1} a 120 °C74

Figura 19 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V) durante a ROE, usando a membrana AquivionTM e Pt/C, em dois consecutivos intervalos de polarização, em etanol 0,5 mol L^{-1} a 120 °C75

Figura 20 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V - 600 s) durante a ROE, utilizando a membrana AquivionTM e Pt/C, em etanol 0,5 mol L^{-1} e diferentes temperaturas (25, 90, 100, 120 e 140 °C)77

Figura 21 – **(a)**, **(b)**, **(c)** e **(d)** Correntes faradaicas obtidas em modo potenciodinâmico durante a ROE, utilizando a membrana AquivionTM e eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), em etanol 0.5 mol L^{-1} a 120 °C78

Figura 22 – **(a)** Correntes faradaicas e **(b)** sinais iônicos de CO_2 obtidos em modo potenciostático durante a ROE, utilizando a membrana de AquivionTM e eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), em etanol 0,5 mol L^{-1} a 120 °C81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razões atômicas determinadas por X-EDS, parâmetros de rede e tamanho médio dos cristalitos, estimados por DRX com o auxílio do método de Rietveld, para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3)42

Tabela 2 – Eficiência média para a formação de CO₂ durante um ciclo voltamétrico completo para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), na concentração de etanol de 0,5 mol L⁻¹ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C (os valores das constantes K₂₂ foram incluídos para comparação)63

Tabela 3 – Eficiência média para a formação de CO₂ em modo potencioestático (0,5 V - 600 s), durante a eletrooxidação de etanol 0,5 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3) na temperatura de 120 °C (valor da constante K₂₂ = 2,9 × 10⁻¹⁰).....82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEMFC	<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>
ROE	Reação de Oxidação do Etanol
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
ATR-FTIRS	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance</i>
ATR-SEIRAS	<i>Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy – Attenuated Total Reflection</i>
X-EDS	<i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i>
DRX	Difração de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
ERH	Eletrodo Referência de Hidrogênio
EDH	Eletrodo Dinâmico de Hidrogênio
DTLFC	<i>Dual Thin Layer Flow Cell</i>
PTFE (<i>Teflon</i> ®)	Politetrafluoretileno
PFSA	Polímero Ácido Perfluorosulfônico
EDG	Eletrodos de Difusão de Gás
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
COD	<i>Crystallographic Open Database</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Considerações iniciais.....	12
1.2 A Reação de Oxidação de Etanol (ROE)	14
1.3 Eletrocatalisadores para a ROE	16
1.4 Identificação de espécies intermediárias adsorvidas durante a ROE	19
1.5 Perspectivas sobre a eletrocatálise do etanol em diferentes temperaturas	22
2 OBJETIVOS.....	26
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Síntese dos eletrocatalisadores	27
3.2 Caracterização dos eletrocatalisadores.....	28
3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	28
3.2.2 Difratometria de Raios X	28
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	29
3.2.4 Espectroscopia de Absorção de raios X	29
3.2.5 Experimentos eletroquímicos	30
3.3 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial <i>on-line</i> (DEMS <i>on-line</i>)	31
3.3.1 Célula eletroquímica com eletrólito estagnante	31
3.3.2 Célula eletroquímica com eletrólito em fluxo.	35
3.3.2.1 Temperatura Ambiente.....	35
3.3.2.2 Diferentes temperaturas	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores.....	41
4.2 Experimentos eletroquímicos e de DEMS <i>on-line</i> com eletrólito estagnante	48
4.2.1 Eletrocatalisadores bimetálicos: Sn/Ir/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3).....	48

4.2.2 Eletrocatalisadores trimetálicos: Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3).....	56
4.3 Identificação de espécies adsorvidas por DEMS <i>on-line</i> com eletrólito em fluxo e testes de reativação	63
4.5 Estudo por DEMS <i>on-line</i> do efeito da temperatura utilizando Aquivion™ como eletrólito	69
6 CONCLUSÕES	84
7 REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Ao longo dos tempos, o progresso da humanidade sempre esteve associado à necessidade do aumento na produção de energia. Até hoje, a energia necessária tem sido fornecida pela queima de combustíveis fósseis, e isso tem aumentado a poluição do ar e a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa [1–3]. Dessa forma, tendo em vista tal problemática, tem-se observado um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias alternativas [4] que permitam a geração de energia renovável, limpa, viável economicamente e que possa ser gerada em grande escala. Neste contexto, as células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química contida em moléculas combustíveis em energia elétrica, satisfazem estes requisitos e são, assim, candidatos promissores como conversores de energia para o cenário que envolve sustentabilidade [5–11].

Os tipos de células a combustível disponíveis são classificadas, em geral, de acordo com seu eletrólito e combustível utilizado [10,11], e com a temperatura de operação [10]. Dentre estas, as células do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) que, na maioria dos casos são formadas por membranas de Nafion® (ionômero de ácido perfluorosulfônico), são consideradas altamente promissoras [12]. Isso porque as células PEMFC podem operar em temperatura ambiente, o eletrólito não é solúvel em água líquida e, ademais, as que utilizam hidrogênio puro no ânodo como combustível, oxigênio proveniente do ar no cátodo e eletrocatalisadores à base de platina, conseguem atingir altos valores de densidade de potência: entre 1,0 e 2,0 W cm⁻², dependendo das condições de operação [5][12].

Porém, apesar desse cenário, a utilização de hidrogênio molecular como combustível em sistemas práticos de PEMFC, apresenta alguns inconvenientes relacionados com a dificuldade de seu armazenamento e transporte (devido ao fato de estar na forma gasosa), e ocupar um grande volume ao ser estocado. Apesar de inúmeros avanços, ainda há outras questões que precisam ser resolvidas como, por exemplo, a distribuição de hidrogênio em escala industrial, obtenção de hidrogênio com alto grau de pureza e de forma sustentável (como a utilização de energia solar ou eólica), e uso de alta carga de metais nobres como eletrocatalisadores (principalmente platina). Estes fatores dificultam a aplicação desse combustível em sistemas práticos, devido ao alto custo final de produção da PEMFC [12]. Nesse contexto, nas últimas décadas, estudos têm sido desenvolvidos a fim de resolver tais barreiras [13,14].

As principais pesquisas têm focado as atenções na substituição do hidrogênio por combustíveis líquidos como, por exemplo, os álcoois, que podem ser aplicados em Células Combustíveis de Álcool Direto (DAFC – *Direct Alcohol Fuel Cell*). Dentre os principais candidatos, destacam-se o metanol [15–17], etanol [17–20], glicerol [21,22], 2-propanol [23] e etileno glicol [24,25]. Em particular, o etanol tem se mostrado um dos mais promissores para aplicação nas DAFCs, devido à sua baixa toxicidade e produção por processos renováveis (fermentação de açúcares produzidos, por exemplo, através da cana-de-açúcar). Ademais, o etanol pode ser facilmente armazenado e transportado (sistemas já existente em postos de combustível para carros com motor de combustão interna), em comparação com o H_2 , e não apresenta impactos severos ao meio ambiente [26,27].

1.2 A Reação de Oxidação de Etanol (ROE)

A reação de oxidação de etanol (ROE), também denominada comumente de reação de eletrooxidação de etanol, tem sido amplamente estudada nos últimos anos [17–20,28,29]. Em adição às vantagens descritas acima, a relevância do estudo da ROE é justificada pelo fato do etanol possuir um alto conteúdo energético ($8,0 \text{ kWh Kg}^{-1}$), e sua eletrooxidação completa envolver a transferência de 12 elétrons por molécula ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$). Apesar destas características, a completa eletroconversão de etanol a CO_2 ainda possui um desafio central relacionado com a cinética lenta e ineficiente de reação, oriundos da dificuldade da quebra da ligação C-C.

A ROE, estudada comumente em eletrocatalisadores à base de Pt, pode seguir vias paralelas, com a formação de produtos parcialmente oxidados como, por exemplo, o acetaldeído (CH_3CHO) e o ácido acético (CH_3COOH), como esquematizado na **Figura 1**, fato que leva a uma perda significativa de eficiência para a completa oxidação de etanol a CO_2 [30,31]. Segundo trabalhos prévios [32,33], existem duas rotas principais para a reação de oxidação do etanol: os mecanismos- C_1 e C_2 . No caminho reacional C_1 , a ligação C-C da molécula de etanol sofre clivagem em baixos potenciais, produzindo espécies CO e CH_x adsorvidas, as quais são posteriormente oxidadas a dióxido de carbono [32,34]. No caminho reacional C_2 , a ligação C-C permanece intacta, gerando acetaldeído como produto majoritário, o qual ainda pode levar a formação de ácido acético.

Figura 1 – Esquema das possíveis vias de oxidação de etanol e respectivos números de elétrons envolvidos.

Fonte: Adaptado de esquemas reacionais de Singh e Datta [30] e Lai *et al.* [33].

Dessa forma, tendo em vista a formação de produtos intermediários ao longo da ROE, e a perda significativa de eficiência na eletroconversão de etanol a CO_2 , há a necessidade da utilização de eletrocatalisadores que sejam capazes de realizar a desidrogenação e quebra da ligação C-C do etanol, bem como a formação de espécies oxigenadas na superfície catalítica, para a adição de oxigênio nos intermediários adsorvidos com um átomo de carbono. Assim, como mencionado acima, a procura por eletrocatalisadores mais seletivos para a completa eletroconversão de etanol a CO_2 é o desafio central na eletrocatalise da ROE.

1.3 Eletrocatalisadores para a ROE

Estudos relacionados a ROE mostram que a platina é o metal puro mais ativo para promover a quebra das ligações C-H e O-H em baixas temperaturas [35–37]. No entanto, apesar dessas propriedades, a superfície desse metal tem se mostrado facilmente envenenada por espécies intermediárias adsorvidas em baixos potenciais, uma vez que, nessa faixa de potencial, a Pt não possui a capacidade de ativar moléculas de água e formar espécies oxigenadas, o que provoca uma forte desativação da superfície catalítica. Dessa forma, para que os sítios ativos desse catalisador sejam liberados e ocorra a adsorção dissociativa de novas moléculas de etanol (completar o *turnover* da reação), o potencial do eletrodo deve ser elevado acima de 0,8 V (vs. Eletrodo Padrão de Hidrogênio) para que haja a quebra da água, e a consequente oxidação das espécies intermediárias adsorvidas.

Portanto, no intuito de solucionar este problema, tem sido proposto a modificação da superfície da platina pela adição de um ou mais metais com capacidade de ativar moléculas de água, bem como a desidrogenação e clivagem da ligação C-C do etanol, em potenciais mais baixos quando comparado com a Pt pura [17,38]. Em sistemas eletroquímicos que envolvem a eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas (ex.: ácido fórmico, metanol, etanol), os principais metais utilizados como modificadores são ródio [18,39,40], rutênio [41–44] e estanho [39,42,45–47], uma vez que estes podem apresentar uma grande capacidade de ativação da molécula de água, ou terem papéis importantes para a adsorção dissociativa (quebra de ligações) da molécula investigada.

Wang *et al.* [42], utilizando DEMS *on-line* (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) com eletrólito em fluxo, estudaram a reação de oxidação de etanol em

eletrocatalisadores de PtRu/C e Pt₃Sn/C. Com base nesse estudo, os autores observaram que a modificação da platina pela adição de Sn ou Ru, desloca o início da reação para menores valores de potencial quando comparado com Pt/C, porém a eficiência para a completa oxidação de etanol a CO₂ foi de aproximadamente 1% para todos os materiais (em condições potenciodinâmicas), sendo que acetaldeído e ácido acético (produtos de oxidação parcial) foram as espécies majoritárias. Nesse estudo, os autores evidenciam que a atividade eletrocatalítica da ROE depende não só da capacidade do eletrocatalisador em oxidar espécies intermediárias adsorvidas, como também da seletividade para a quebra da ligação C-C e C-H.

Jiang *et al.* [46], investigaram a ROE utilizando catalisadores de Pt/SnO_x/C com diferentes composições de Pt:Sn. Nesse estudo, realizado em temperatura ambiente, os autores observaram uma diminuição da atividade eletrocatalítica com o aumento da quantidade de estanho, sendo que acetaldeído e ácido acético foram os principais produtos formados. Em contrapartida, os valores calculados das eficiências para formação de CO₂ situaram-se entre 1 e 3%, considerando ambos os modos potenciodinâmico e potencioestático. Os autores ainda observaram que a elevação do potencial diminui a formação de acetaldeído e aumenta a produção de ácido acético, e que a seletividade para formação de CO₂ é ligeiramente maior nos materiais de Pt/SnO_x/C em comparação com ligas de PtSn, fato que é atribuído a uma estrutura específica desse material, o qual é constituído por nanopartículas de Pt e SnO₂, formando fases segregadas, porém com íntimo contato entre esses componentes.

Cantane *et al.* [18] sintetizaram nanopartículas com estrutura do tipo Pt_{shell}/Rh_{core}/C, contendo diferentes monocamadas de Pt (MC = 0,5; 1,0 e 2,0) depositada sobre o núcleo de Rh/C, e investigaram as atividades eletrocatalíticas

para a reação de oxidação de etanol. Com base nos ensaios eletroquímicos e de DEMS *on-line*, os autores observaram que o aumento na eficiência para eletroconversão de etanol a CO₂, não cresce linearmente com o aumento da quantidade de Pt depositada, sendo o material Pt_{1,0}/Rh/C o que apresentou a maior taxa de conversão para CO₂ (6,5%). Por outro lado, os autores observaram maior produção de acetaldeído com o aumento da quantidade de Pt depositada (Pt_{2,0}/Rh/C). Portanto, o eletrocatalisador Pt_{1,0}/Rh/C mostrou a melhor relação CO₂/acetaldeído quando comparado com Pt_{0,5}/Rh/C e Pt_{2,0}/Rh/C. Resultados comparativos evidenciaram ainda que Rh/C apresenta maior eficiência para formação de CO₂, porém os autores mostraram que o ajuste da quantidade de Pt sobre a superfície de Rh, eleva os valores de eficiência para a eletroconversão de etanol a CO₂ em comparação com Pt pura. Isso foi associado ao efeito de cooperação entre a Pt e os átomos de Rh expostos quando se tem baixo grau de recobrimento por Pt.

Delpeuch *et al.* [39] estudaram a ROE utilizando catalisadores de Pt-Rh/C, Pt-SnO₂/C e Pt-Rh-SnO₂/C e compararam os resultados com os obtidos para Pt/C e Rh/C, empregando as técnicas de DEMS *on-line* e de FTIR *in-situ* (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Nesse estudo, os autores mostraram um efeito promotor no *onset de* reação para oxidação de CO_{ads} sobre os materiais Pt-SnO₂/C e Pt-Rh-SnO₂/C em comparação com Pt/C, Rh/C e Pt-Rh/C. Os autores observaram que a formação de CO₂, ocorreu em menores valores de potencial nos materiais a base de Rh quando comparados com Pt/C. Além disso, evidenciaram uma maior eficiência de eletroconversão de etanol a CO₂ para o catalisador trimetálico Pt-Rh-SnO₂/C. Nesse estudo, os autores observam um efeito promotor do aumento da

seletividade para a completa oxidação de etanol quando a estrutura da Pt é modificada com Rh e SnO₂.

1.4 Identificação de espécies intermediárias adsorvidas durante a ROE

Como mencionado anteriormente, muito tem sido estudado sobre a reação de oxidação de etanol em eletrocatalisadores nanoestruturados, principalmente aqueles à base de platina. Porém, até o presente momento, ainda não há materiais que atuem eficientemente para a total oxidação eletroquímica de etanol a CO₂ em temperatura ambiente. A maioria dos estudos destacam principalmente a formação de acetaldeído e ácido acético como produtos majoritários, com quantidades extremamente pequenas de CO₂ (< 1%) [30–34]. Considerando-se que a desidrogenação e quebra da ligação C-C do etanol levam à formação de espécies adsorvidas, é de fundamental importância a identificação da natureza das espécies intermediárias oriundas da ROE.

Com base nesse contexto, Iwasita e Pastor [32] utilizaram as técnicas de espectroscopia de FTIR *in situ* e de DEMS *on-line* e evidenciaram a presença não só de CO adsorvido, como também de outras espécies tais como -OCH₂CH₃, =COH-CH₃, -CO-CH₃ e CH_x, oriundas da oxidação parcial do etanol, as quais foram consideradas como veneno catalítico, visto que sua oxidação é dificultada em potenciais abaixo de 0,4 V. Considerando as reações que envolvem pequenas moléculas orgânicas, como metanol e etanol, o CO caracteriza-se como a principal espécie adsorvida, constituindo-se, assim, o principal intermediário em superfícies metálicas, principalmente aquelas contendo Pt. As autoras ainda demonstram que o fragmento CH_x, proveniente da quebra da ligação C-C, pode seguir duas vias de

reação; a primeira via é a de formação de CO_2 em potenciais acima de 0,9 V, enquanto a segunda possibilidade é de permanecer adsorvido, fato que pode conduzir a sua eletroredução e formação de metano em baixos potenciais ($< 0,2$ V), durante a varredura de potencial no sentido negativo. Resultados adicionais, utilizando etanol isotopicamente marcado ($^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), mostram que a produção de CO_2 ocorre preferencialmente no ^{13}C em potenciais acima de 0,8 V.

Em outro estudo, Heinen *et al.* [48] investigaram a adsorção/eletrooxidação de etanol, acetaldeído e ácido acético sobre eletrodos de Pt em condições de eletrólito em fluxo. Nesse estudo, os autores utilizaram a técnica de FTIR *in situ*, *attenuated total reflection* (ATR-FTIRS), com o intuito de monitorar a formação/remoção de espécies adsorvidas sobre a superfície de Pt. Os experimentos, conduzidos em modo potenciodinâmico e potenciostático com controle do transporte de massa, mostraram que o acetaldeído decompõe-se a CO_{ads} em potencial a partir de 0,06 V (seguindo a via de espécies acetil adsorvidas), enquanto que a adsorção de etanol sobre Pt só ocorre em potenciais acima de 0,15 V. Na faixa de potencial de 0,3 a 0,5 V, tanto para etanol quanto acetaldeído, há a formação de espécies CO e acetil adsorvidas sobre Pt. Em potenciais onde CO_{ads} é oxidado a CO_2 e a corrente faradaica da oxidação do etanol aumenta, observa-se a presença de acetato adsorvido. A oxidação de etanol e acetaldeído para via de formação de ácido acético foi evidenciada pela detecção da espécie acetato adsorvido. Os autores observaram também que a reação de oxidação de ácido acético sobre Pt, nas mesmas condições experimentais, é completamente inativa na faixa de potencial de 0,06 a 1,3 V.

Shao e Adzic [49], utilizando a técnica ATR-SEIRAS (*Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy - Attenuated Total Reflection*), investigaram a

formação de espécies adsorvidas durante a reação de oxidação de etanol em eletrodos de Pt. Esse estudo evidenciou que ao longo da ROE há a formação principalmente das espécies CO e acetato adsorvidas, essa espécie $\text{CH}_3\text{COO}_{\text{ads}}$ por sua vez, mesmo em elevados potenciais, permanece fortemente adsorvida sobre a superfície de Pt, fato que inibe a adsorção/oxidação de etanol devido ao bloqueio dos sítios ativos da Pt. A maior parte do acetato é proveniente da oxidação do etanol, mas uma pequena quantidade é originada de acetaldeído adsorvido, que é formado em baixos potenciais. Nesse estudo, os autores afirmaram que a formação de CO_{ads} e ácido acético é proveniente das espécies intermediárias acetaldeído e/ou acetil adsorvidas, e que assim como em etanol, a oxidação de acetaldeído também produz CO_{ads} e $\text{CH}_3\text{COO}_{\text{ads}}$.

Com base nos estudos realizados por Iwasita e Pastor [32], Shao e Adzic [49] propuseram um mecanismo para a reação de oxidação de etanol sobre eletrodo de platina. Essa série de etapas/reações, que envolvem a formação de produtos intermediários e espécies adsorvidas, é apresentada de forma simplificada nas equações de 1 a 6. A primeira etapa, **equação 1**, envolve a adsorção de etanol sobre os sítios ativos de Pt, os quais apresentam-se inicialmente ocupados por moléculas de H_2O . Nessa etapa, ocorre a clivagem da ligação $^\alpha\text{C-H}$ e O-H do etanol ($^\beta\text{CH}_3^\alpha\text{CH}_2\text{OH}$) e, conseqüentemente, a formação de acetaldeído adsorvido ($\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$). Em seguida, **equação 2**, há a formação de CO_{ads} sobre Pt, que por sua vez é oriunda da quebra da ligação C-C do acetaldeído adsorvido. Outra possibilidade seria a remoção de um átomo de hidrogênio do acetaldeído adsorvido formando assim a espécie acetil (CH_3CO), **equação 3**, essa conseqüentemente dissocia-se e forma CO e CH_3 (**equação 4**). Para potenciais acima de 0,2 V há um decréscimo da cobertura de CO_{ads} , enquanto que no potencial de 0,35 V ocorre o

início da oxidação das espécies do tipo C₂ adsorvidas (CH₃CO_{ads} e CH₃CHO_{ads}) gerando assim acetato (CH₃COO), **equações 5 e 6** (para ambas as reações é necessário a presença de espécies oxigenadas do tipo PtOH):

Uma vez que a estrutura e composição dos eletrocatalisadores podem modificar os caminhos reacionais, é de fundamental importância entender quais são as principais características que governam a cinética da ROE. Além disso, parâmetros relacionados ao meio eletrolítico, como a concentração do combustível e, principalmente, a temperatura, devem ser melhor compreendidos para o avanço na eletrocatálise da ROE.

1.5 Perspectivas sobre a eletrocatálise do etanol em diferentes temperaturas

Muitos trabalhos na literatura têm investigado a ROE com base em alguns propriedades como pH do eletrólito [33], composição e morfologia dos eletrocatalisadores, dos quais destacam-se PtSn/C [26,28,29,39,42,45], PtRu/C [26,41,43], PtRh/C [18,39,40] e PtRhSn/C [39,50–52], bem como parâmetros relacionados a concentração de etanol [53,54] e temperatura de operação [44,55–

60]. Dentre todos esses parâmetros, a temperatura tem se mostrado a mais promissora para o aumento da eficiência para CO₂ na ROE, devido à ativação da quebra da ligação C-C. Em um estudo realizado por Sun *et al.* [57], em condições controladas por transporte de massa, foi investigado a influência da temperatura (23 a 100 °C, para este último caso em sistema pressurizado a 3 bar) para a ROE utilizando Pt/C como eletrocatalisador. Nesse estudo, os autores observaram um aumento significativo da eficiência para formação de CO₂ em função da temperatura, com aumento de zero em 25 °C para valores próximos de 90% a 100 °C com etanol a 0,01 mol L⁻¹. No entanto, quando a concentração de etanol aumenta para 0,1 mol L⁻¹, a eficiência de CO₂ sofre um decréscimo para 45%.

Em outro estudo Rao *et al.* [56], utilizaram catalisadores de Pt, PtRu(1:1) e PtSn(7:3) suportados em carbono e eletrólito polimérico de Nafion®, e investigaram a eficiência de eletroconversão de etanol a CO₂ em função da temperatura (30 a 90 °C), potencial, concentração de etanol, espessura da camada catalítica e velocidade de fluxo de etanol. No caso particular da temperatura, os autores evidenciaram um aumento da eficiência de CO₂ com a sua elevação, por outro lado observaram uma diminuição de acetaldeído formado, fato relacionado ao favorecimento da cinética para a quebra da ligação C-C, o que levou à uma maior formação de produtos com 1 átomo de carbono, e uma diminuição de produtos com 2 átomos de carbono.

Linares *et al.* [44] investigaram a reação de oxidação de etanol sobre catalisadores comerciais de Pt/C, PtRu/C e Pt₃Sn/C, utilizando o eletrólito polimérico *m*-polibenzimidazol dopado com H₃PO₄, em diferentes temperaturas (130, 150, 175 e 200 °C). Os experimentos realizados na célula combustível unitária, mostraram maiores valores de densidades de corrente para os materiais bimetálicos quando comparados com Pt/C, porém apesar disso Pt/C apresentou melhor seletividade

para eletroconversão de etanol a CO_2 , com valores de eficiência em torno de 56% para a concentração de etanol $6,7 \text{ mol L}^{-1}$ na temperatura de 175°C . Ao elevar-se a temperatura para 200°C os autores observaram um aumento na formação de metano, acetaldeído e ácido acético, o que acarretou em uma diminuição de CO_2 , e consequentemente em uma redução no número de elétrons efetivos da reação, fato que provocou uma perda de performance da célula a combustível unitária.

Nesse trabalho, observou-se também maior performance eletrocatalítica para o catalisador de PtRu/C em comparação com Pt/C em todas as faixas de temperaturas, o que foi atribuído a maior formação de acetaldeído. Os autores observaram ainda que, ao contrário de Pt/C e PtRu/C, o material $\text{Pt}_3\text{Sn/C}$ apresentou um aumento na eficiência para formação de CO_2 quando a temperatura foi elevada para 200°C , e além disso mostrou uma baixa formação de metano, fato que favoreceu o aumento do número de elétrons efetivos para a ROE.

Shimada *et al.* [59] realizaram um estudo em que investigaram a reação de oxidação de etanol sobre Pt/C em diferentes temperaturas ($235\text{--}260^\circ\text{C}$) utilizando como eletrólito o ácido sólido condutor protônico CsH_2PO_4 . O estudo mostrou que, nesta faixa de temperatura, mesmo tendo sido observada alta seletividade para a formação de CO_2 (80%), notou-se a ocorrência de vias químicas de decomposição por catálise heterogênea, produzindo H_2 e CH_4 . Os autores observaram que a oxidação do H_2 , oriundo da via química, contribuiu para a obtenção de um menor *onset* da reação. No entanto, em Pt, o metano é inerte eletroquimicamente nesta faixa de temperatura e, uma vez que seu conteúdo de hidrogênio não é utilizado, tem-se baixa eficiência faradaica de aproveitamento do etanol.

Portanto, com base nessas observações, torna-se necessário a investigação de uma faixa ideal de temperatura em que se tenha um aumento da taxa global da

reação de oxidação de etanol, com alta cinética de quebra da ligação C-C e de oxidação dos intermediários adsorvidos, e ao mesmo tempo, evite rotas de decomposição química que diminuem a eficiência faradaica da ROE. Considerando-se este cenário, a oxidação eletroquímica de etanol em temperaturas no intervalo de 100-140°C poderia satisfazer tais critérios.

O Nafion[®], que é amplamente utilizado para condições de operação de baixa temperatura e alta umidade [26,61–64], exibe alta condutividade de prótons e estabilidade térmica e química até 90 °C. No entanto, a sua utilização para operações mais prolongadas, em temperaturas superiores a 100 ou 110 °C e com baixa umidade, não é recomendada devido à deterioração da retenção de água e perda de condutividade. Por sua vez, a membrana Aquivion[™], formada por um ionômero perfluorosulfônico de cadeia lateral curta (Solvay-Solexis), possui alta temperatura de transição vítrea e maior cristalinidade do que a membrana de Nafion[®] [65].

Recentemente, Siracusano *et al.* [66] comprovaram que a membrana Aquivion[™] apresenta um desempenho significativamente melhor em alta temperatura, e isso não se deve apenas às boas propriedades químicas, mas também devido à estrutura efetiva do polímero, que permite alta sorção de água em temperaturas logo acima de 100 °C, devido à presença de alta densidade de grupos sulfônicos, formando alta densidade de “bolsões de água” na membrana [66]. No entanto, apesar dessas características, não há trabalhos sistemáticos relacionados ao estudo da eficiência faradaica da eletro-oxidação de álcoois, em temperaturas logo acima de 100 °C utilizando-se Aquivion[™] como eletrólito sólido.

2 OBJETIVOS

Com base nas considerações apresentadas, o objetivo desse estudo foi investigar os efeitos da composição dos eletrocatalisadores e da temperatura na eficiência de eletroconversão de etanol para CO₂, em eletrocatalisadores formados por nanopartículas à base de Pt, Ir, Rh e Sn, em eletrólito ácido na fase líquida (H₂SO₄ - 0,5 e 2,0 mol L⁻¹) e na fase sólida (membrana de Aquivion™, e em alguns casos membrana de Nafion®). O objetivo final foi identificar as composições dos eletrocatalisadores e as temperaturas de reação que resultam em alta eficiência faradaica de eletroconversão de etanol para dióxido de carbono.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores foram formados por nanopartículas bi e trimetálicas à base de Pt, Ir, Sn e Rh suportados em carbono, representados por Ir/C, Rh/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), sintetizados com 20% em massa de metal(is) sobre o suporte, utilizando o método de impregnação, adaptado de Sao-Joao *et al.* [67]. Na síntese utilizada, inicialmente, fez-se a solubilização dos precursores metálicos, com quantidades apropriadas de $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 ou $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, em água ultrapura, (sistema Milli-Q, Millipore - $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), seguida pela adição de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), resultando em uma suspensão. Esta suspensão foi mantida por 10 minutos em ultrassom e, logo após, aquecida a 80°C com agitação para a evaporação do solvente.

Os pós de carbono impregnados foram submetidos a um tratamento térmico, em forno tubular (MAITEC) em atmosfera de argônio a 300°C por 1 h, para a total eliminação da água e transformação para óxidos metálicos e, em seguida, submetidos a um tratamento em atmosfera de H_2 a 300°C por 3 h, a fim de reduzir metais com a consequente formação das nanopartículas. Por fim, as amostras foram lavadas e filtradas com água ultrapura, para a retirada de eventuais impurezas, e mantidas a 70°C na estufa por 24 h. As nanopartículas de Pt/C utilizadas foram obtidas comercialmente da E-TEK.

3.2 Caracterização dos eletrocatalisadores

3.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A composição atômica dos eletrocatalisadores foi estimada com o auxílio de análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, *energy dispersive spectroscopy* (X-EDS), em um aparato contendo um microscópio eletrônico de varredura Zeiss-Leica/LEO modelo 440 (LEO, UK) acoplado com microanalisador *Link Analytical* (QX-2000).

3.2.2 Difratometria de Raios X

Medidas de difração de raios X (DRX, *X-ray Diffraction*) foram realizadas a fim de obter informações relacionadas com a estrutura, determinação do tamanho médio dos cristalitos e dos parâmetros de rede α das nanopartículas. As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro BRUKER modelo D8 ADVANCE (radiação Cu K α). No intuito de investigar os tipos de estruturas cristalinas existentes, os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas padrões (COD – *Crystallographic Open Database*), utilizando o programa DIFFRAC.EVA 3 (Bruker). Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método de Rietveld com o auxílio do programa TOPAS 5 (Bruker).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O tamanho médio das nanopartículas sintetizadas e sua distribuição sobre o suporte de carbono foram investigados por medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio JEOL 2010, JEM2100, com um filamento LaB₆ e operando com voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas dispersando-se os eletrocatalisadores em álcool isopropílico. Para esses experimentos, uma alíquota da suspensão resultante foi adicionada sobre um filme fino de carbono depositado sobre uma grade de Cu e seco em ar por 12 h. As imagens de MET foram adquiridas observando-se diferentes áreas no intuito de avaliar suas características médias. Os diâmetros das partículas foram estimados a partir das imagens de MET utilizando o programa *ImageJ*. Para a construção dos histogramas de distribuição do tamanho das nanopartículas, foram utilizadas no mínimo 400 partículas para cada amostra de eletrocatalisador.

3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Informações das propriedades eletrônicas dos catalisadores foram obtidas utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (*X-ray absorption spectroscopy – XAS*), na região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Os experimentos foram realizados na borda L₃ da Pt (11564 eV), na linha D04-XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Brasil), utilizando-se uma célula espectroeletroquímica [68] contendo três eletrodos. Uma tela de Pt com um orifício no centro, a fim de permitir a passagem do feixe de elétrons, foi utilizado como contra-eletrodo, enquanto um eletrodo referência de hidrogênio (ERH) serviu

como eletrodo de referência. Os eletrodos de trabalhos foram preparados misturando-se os eletrocatalisadores em solução de Nafion® (~ 30% em massa) e álcool isopropílico, em seguida os pós das nanopartículas impregnadas foram dispersadas em ultrassom por 10 min, e então evaporadas em ar a temperatura ambiente. Os pós dos eletrocatalisadores foram prensados a 25 °C e 3 bar durante 1 min sobre papel de carbono, resultando em uma camada contendo 6,0 mg de Pt por cm².

As medidas de XAS foram realizadas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com o eletrodo polarizado em 0,45 versus ERH / V, o potencial foi controlado com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128N. Para a calibração das bordas de absorção dos metais foi utilizado uma folha de Pt. As análises dos dados obtidos foram realizadas com o auxílio de programas pertencentes ao pacote ATHENA [69], seguindo procedimentos descritos na literatura [70].

3.2.5 Experimentos eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128N. Os experimentos em célula estagnante e em fluxo (com controle do transporte de massa), em temperatura ambiente, foram realizados em eletrólito formado por soluções de H₂SO₄ 0,5 e 2,0 mol L⁻¹, respectivamente, preparados com reagente de alta pureza (Sigma-Aldrich) e água purificada do sistema Milli-Q (Millipore - 18,2 MΩ cm), sob temperatura controlada de 25,0 ± 0,1 °C, utilizando um termostato Hakee-K20. Um anel de platina “platinizada” serviu como eletrodo auxiliar e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), em ambas as concentrações de H₂SO₄, foi utilizado

como eletrodo de referência. A reação de oxidação de etanol foi estudada em eletrodos específicos para o experimento de DEMS (**Seção 3.3**) em etanol na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para os experimentos de *stripping* de CO, o potencial do eletrodo foi polarizado em 0,1 V em eletrólito saturado com CO (obtido com borbulhamento de CO por cerca de 10 minutos), seguida pela saturação com N₂ por um período de 30 minutos a fim de remover todo o CO dissolvido em solução. A varredura de potencial foi realizada à uma velocidade de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, entre 0,1 e 1,2 V [71].

3.3 Espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on-line* (DEMS *on-line*)

3.3.1 Célula eletroquímica com eletrólito estagnante

O sistema de espectrometria de massas eletroquímica diferencial *on-line* utilizado é mostrado na **Figura 2**. O equipamento é formado por duas câmaras (pré-câmara e câmara principal) evacuadas por duas bombas turbo-moleculares (60.000 rpm, *Pfeiffer*), que mantêm uma diferença de pressão de 100 vezes entre as duas câmaras (para este trabalho: pré-câmara: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, e câmara principal: $7,2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$). Na câmara principal, é posicionado um seletor quadrupolar (QMA 200 *Pfeiffer*), com detector do tipo copo de *Faraday* e uma multiplicadora de elétrons. O controle do quadrupolo e o sinal gerado para cada razão massa/carga (m/z), são processados pela unidade eletrônica e sincronizados com o potencial das medidas eletroquímicas.

Nesse sistema, a célula eletroquímica é adaptada para o acoplamento ao equipamento de DEMS, para a qual é utilizado um eletrodo poroso que serve como

interface entre o alto vácuo do espectrômetro e a célula eletroquímica. Durante os ensaios eletroquímicos, as substâncias produzidas na interface pela oxidação do álcool são conduzidas inicialmente para uma pré-câmara, onde um excesso das espécies geradas é eliminado pelo bombeamento (são eliminadas principalmente moléculas de água que é o componente majoritário do eletrólito), e uma pequena quantidade entra na câmara principal, na qual está localizado o analisador de massas quadrupolar.

Os eletrodos de trabalho usados nas análises de DEMS *on-line* foram preparados na forma de camada ultrafina pipetando-se 180 μL de uma suspensão aquosa do eletrocatalisador, de concentração 2,0 mg mL^{-1} (2,0 mg de catalisador em 1,0 mL de água Milli-Q + 50 μL de Nafion® – 5%, Sigma-Aldrich), no eletrodo poroso [72]. Para os experimentos deste trabalho, o eletrodo poroso foi formado por uma camada de ouro (1,13 cm^2 de área), obtida pelo método de *Sputter deposition* sobre uma membrana de *Teflon* (Gore-Tex®, PTFE – diâmetro de poro de 0,02 μm e espessura de 50 μm) com espessura de 50 nm.

Para o estudo dos gases e produtos voláteis gerados da oxidação eletroquímica do etanol, foram monitoradas os sinais de $m/z = 22$ (CO_2 duplamente ionizado - CO_2^{2+}), $m/z = 29$ (acetaldeído - CHO^+), e $m/z = 44$ (acetaldeído, $\text{CHO}^+ + \text{CO}_2^+$, CO_2) [46,56,73]. Como pode ser observado, o sinal de massa $m/z = 44$ é atribuído tanto ao CO_2 [CO_2^+], quanto à espécie acetaldeído [CH_3CHO^+]. Por esse motivo, a formação de CO_2 e acetaldeído foi seletivamente monitorada pelos sinais de $m/z = 22$ e 29, correspondentes a [CO_2^{2+}] e [CHO^+], respectivamente [46]. A formação de ácido acético por DEMS *on-line* é comumente determinada de forma indireta pela formação de acetato de etila, sinal de $m/z = 61$, porém no

presente trabalho e em condições experimentais de temperatura ambiente não pôde ser monitorada, devido à baixa volatilidade e permeação na membrana de *Teflon*.

Figura 2 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica acoplada ao sistema de DEMS *on-line*: **(1)** contra eletrodo, **(2)** contato do eletrodo de trabalho, **(3)** eletrodo de referência, **(4)** entrada e saída de gás, **(5)** eletrodo de trabalho, **(a)** unidade eletrônica de controle do espectrômetro de massas, **(b)** quadrupolo e detector, **(c1 e c2)** câmara principal e pré-câmara, **(d1 e d2)** bomba turbomolecular, **(e)** bomba mecânica e **(f)** conector e válvula do sistema de vácuo.

Fonte: Autoria própria.

A eficiência média (A_q) para a oxidação completa de etanol a CO_2 foi calculada em modo potenciodinâmico integrando um ciclo voltamétrico completo (varredura de potencial no sentido positivo e negativo). Em modo potenciostático, os valores de A_q foram determinados a partir da integração das correntes de oxidação

de etanol em função do tempo, de acordo com a seguinte equação descrita na literatura [42]:

$$A_q(\text{CO}_2) = 6 Q_i / K^*_{22} Q_f \quad (7)$$

ou

$$A_i(\text{CO}_2) = 6 I_i / K^*_{22} I_f \quad (8)$$

onde Q_i e I_i correspondem, respectivamente, a carga e corrente iônica para a formação do fragmento $m/z = 22$, enquanto que Q_f e I_f representam a carga e corrente faradaica, ambas durante a oxidação eletroquímica do etanol, o fator 6 representa o número de elétrons necessários para a formação de uma molécula de CO_2 por molécula de etanol, e K^*_{22} é a constante de calibração do DEMS, para cada eletrodo, para o fragmento CO_2^{2+} ($m/z = 22$), que foi determinada pelo *stripping* de CO_{ads} para o modo estagnante em temperatura ambiente. Para o sistema em temperatura de 120 °C o K^*_{22} foi calculado a partir da eletrooxidação de metanol a 0,1 mol L⁻¹. A constante de calibração do DEMS (K^*_{22}) foi estimada pela seguinte equação:

$$K^*_{22} = n Q_i / Q_f \quad (9)$$

ou

$$K^*_{22} = n I_i / I_f \quad (10)$$

onde Q_i e I_i representam, respectivamente, a carga e corrente iônica para o fragmento $[\text{CO}_2]^{2+}$ ($m/z = 22$) durante o *stripping* de CO_{ads} ou oxidação de metanol 0,1 mol L⁻¹, e Q_f e I_f representam a carga e corrente faradaica, respectivamente. O

fator n corresponde ao número de elétrons necessários para a formação de uma molécula de CO_2 a partir da oxidação de CO_{ads} , bem como na reação de oxidação de metanol a CO_2 (Obs.: nestas condições, o metanol sofre eletrooxidação completa para CO_2 e, portanto, envolve a transferência de 6 elétrons por cada molécula formada. Vale destacar que os valores das constantes de calibração utilizando metanol foram comparadas com os valores das constantes de experimentos adicionais utilizando ácido fórmico, que tem 100% de eficiência de conversão para CO_2 , e os valores foram idênticos em diferentes medidas. É importante destacar que foram utilizados valores das constantes de calibração de Ácido Fórmico na temperatura de 90 °C, uma vez que na temperatura de 120 °C este sofre decomposição química formando $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, e, portanto, haveria contribuição na formação de dióxido de carbono pela via não eletroquímica). Os resultados de *stripping* de CO e oxidação de metanol foram utilizados para o cálculo da constante de calibração do DEMS, e para o cálculo de eficiência de CO_2 na ROE. O valor de n é igual a 2 para o *stripping de CO* e igual a 6 para a oxidação de metanol.

3.3.2 Célula eletroquímica com eletrólito em fluxo

3.3.2.1 Temperatura Ambiente

Os experimentos em célula com eletrólito em fluxo em temperatura ambiente foram realizados nas mesmas condições de temperatura, concentração de etanol e massa de catalisador, com exceção da concentração de H_2SO_4 que foi de 2,0 mol L^{-1} . A célula eletroquímica utilizada, representada na **Figura 3**, chamada de DTLFC

(*Dual Thin Layer Flow Cell*) [74] foi composta por um eletrodo de trabalho, formado pelo eletrocatalisador depositado em um disco de carbono vítreo, dois contra-eletrodos de Pt interligados com um modulador de resistência elétrica, um eletrodo de referência (ERH), quatro válvulas de três vias, um reservatório para injeção de eletrólito suporte e outro para injeção de eletrólito suporte + combustível (etanol – $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), saída para o espectrômetro de massas e recipiente para descarte de solução. O fluxo de solução foi realizado com o auxílio de uma bomba de seringa (*kdScientific Model 100 Series*) em uma velocidade de $7,0 \mu\text{L s}^{-1}$.

O sistema de DEMS *on-line* em fluxo funciona em 3 configurações. Na primeira, ilustrada na **Figura 3(a)**, as válvulas são posicionadas de modo a permitir o fluxo de etanol + eletrólito até o eletrodo de trabalho (em modo *wall-jet*). Na segunda configuração, mostrada na **Figura 3(b)**, utilizada para a identificação de espécies adsorvidas, oriundas da ROE formadas sobre a superfície eletrocatalítica, as válvulas são posicionadas de modo que somente o eletrólito suporte flua na célula, permitindo, assim, realizar um *stripping* das espécies adsorvidas durante experimentos anteriores da ROE. O terceiro esquema, não mostrado aqui, é utilizado somente entre a transição dos experimentos nos esquemas 1 (etanol + eletrólito) e 2 (somente eletrólito), com o intuito de remover/substituir o eletrólito suporte dentro do *luggin* do contra eletrodo 1.

Figura 3 – Representação do sistema de DEMS *on-line* em célula de fluxo: **(a)** configuração para o estudo da reação de oxidação de etanol e **(b)** configuração em eletrólito suporte para o *stripping* das espécies intermediárias adsorvidas.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2.2 Diferentes temperaturas

Os experimentos eletroquímicos em diferentes temperaturas também foram realizados em fluxo, porém, utilizando-se uma membrana de Aquivion™ (120 µm de

espessura, peso molecular 870 g/eq) como eletrólito sólido [66] (em alguns casos, para comparação, foi utilizada também uma membrana de Nafion[®], 115 µm de espessura, peso molecular 1100 g/eq). A **Figura 4** apresenta um esquema simplificado da célula eletroquímica, que é formada por um sanduíche da membrana de Aquivion[™] (ou de Nafion[®], em alguns casos) com eletrodos de difusão de gás (EDG), nos quais o eletrocatalisador é depositado (Obs.: os eletrodos de difusão de gás são mais adequados para reagentes na fase gasosa. Para a mistura etanol + água, outro tipo de estrutura poderia ter sido utilizada. No entanto, este tipo de estrutura do EDG deve apresentar vantagens para os experimentos em temperatura superior a 100 °C).

Os eletrodos foram constituídos por um tecido de carbono no qual foram depositadas uma camada difusora (EDG) e uma camada catalítica (camada mais externa); a tinta da camada catalítica foi composta por 60% em massa de catalisador investigado e 40% em massa do ionômero Aquivion[™] (Solvey-solexis) [65], ou Nafion[®] (Aldrich, 5% em massa) [15,75,76]; a massa dos eletrocatalisadores foi estimada de forma a se obter uma carga de 1,0 mg/cm² de elemento ativo (metal) em cada eletrodo [61,62]. Em seguida um par de eletrodos, separados pela membrana (sanduíche), formando o MEA (conjunto membrana eletrodos, do inglês *Membrane Electrode Assembly*), foram preparados por prensagem a quente (125 °C, 1000 kgf cm⁻²) por um tempo de 2 minutos.

O MEA foi então colocado entre duas placas de titânio, desenhadas para a entrada e saída dos reagentes e que também serviram como coletores de corrente, estas ainda apresentam um compartimento para inserção de um termopar o que possibilitou o controle de temperatura; o sistema foi vedado com o auxílio de duas

placas de alumínio, que também têm a função de acomodar aquecedores em forma de cartucho [61,62].

O funcionamento desse sistema eletroquímico de meia-célula ocorre de forma similar à de uma célula eletroquímica convencional, com eletrodo de trabalho, contra eletrodo (Pt/C) e eletrodo de referência, que nesse caso foi o eletrodo dinâmico de hidrogênio (EDH). Para o EDH, o H₂ foi umidificado utilizando-se um compartimento contendo água na temperatura de 80 °C, antes de ser direcionado para o sistema eletroquímico de meia-célula. Este procedimento foi realizado a fim de auxiliar na reposição de eventuais perdas de água sofridas pelas membranas, e manter o equilíbrio estabelecido em cada temperatura.

Assim como nos experimentos em baixa temperatura, nos testes em diferentes temperaturas, foram utilizados uma bomba de seringa, *kdScientific Model 100 Series*, para impor um fluxo controlado de 8,3 µL s⁻¹ do reagente no ânodo (etanol + água). A **Figura 4** também apresenta o esquema utilizado para a detecção *on-line* dos produtos da reação. Nos experimentos realizados, os produtos reacionais gerados na ROE, na fase de vapor, foram condensados e, em seguida, direcionados para uma célula em fluxo, que por sua vez contém uma membrana de *Teflon*, que permite o interfaceamento com o espectrômetro de massas e a detecção das espécies geradas pela reação. Os testes para a investigação do efeito da temperatura foram realizados no intervalo de 25 a 140 °C, sem contrapressão, sendo que o fluxo de saída do eletrodo de trabalho foi exposto à pressão atmosférica (ou seja, sem pressurização adicional).

Figura 4 – Representação esquemática do sistema de meia-célula com membrana de Nafion® ou Aquivion™, empregado nos testes eletroquímicos em diferentes temperaturas, e acoplado ao sistema de DEMS *on-line* com célula de detecção de camada fina.

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores

A **Tabela 1** apresenta as composições atômicas dos eletrocatalisadores de Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3) determinadas por medidas de X-EDS. Os resultados obtidos mostram uma composição atômica próxima de 1:3 (Sn:metal ou Sn:metal+metal), indicando assim que o método de síntese foi satisfatório no controle das composições atômicas. Os eletrocatalisadores de Pt/C comercial, Ir/C e Rh/C apresentaram aproximadamente 20% em massa de metal sobre o suporte de Carbono.

Os padrões de difração de raios X para todos os eletrocatalisadores são apresentados na **Figura 5**. Os resultados indicaram 5 picos principais, característicos majoritariamente da estrutura cristalina cúbica de face centrada pertencentes a Pt, Ir ou Rh, referentes aos planos cristalográficos [111], [200], [220], [311] e [222]. Com base nos difratogramas, **Figura 5**, e com o auxílio do refinamento de Rietveld, foi possível identificar a presença de diferentes fases nas estruturas dos eletrocatalisadores sintetizados. Também, foram estimados os valores dos parâmetros de rede e dos tamanhos médios dos cristalitos de cada fase (**Tabela 1**). Para Sn/Pt/C (1:3) observaram-se picos de difração adicionais, relacionados essencialmente com a formação das fases Pt_3Sn e $PtSn$. Para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3) identificou-se a presença majoritária da fase PtRh, enquanto que para Sn/(IrRh)/C (1:3) foi evidenciado uma ligeira contribuição da fase RhSn. Ademais, para todos os materiais com estanho, observou-se também a presença de

picos de difração associados à fase SnO_2 , bem como a formação de Sn metálico para o eletrocatalisador de Sn/Ir/C (1:3), ambas com baixas intensidades.

Tabela 1 – Razões atômicas estimadas por X-EDS, parâmetros de rede e tamanho médio dos cristalitos, estimados por DRX com o auxílio do método de Rietveld, para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3).

Eletrocatalisadores	X-EDS - Composição atômica Pt / Ir / Rh (%)	X-EDS - Composição atômica Sn (%)	DRX – Parâmetro de rede (nm)	DRX – Tamanho médio do cristalito (nm)
Sn/(IrRh)/C (1:3)	67,2	32,8	0,3868/(Ir)	3,7
			0,3816/(Rh)	8,3
			0,4925/(RhSn)	1,4
			0,4782 e 0,3154 ^c /(SnO_2)	1,9
Sn/(PtRh)/C (1:3)	71,9	28,1	0,3930/(Pt)	3,3
			0,3872/(PtRh)	8,1
			0,4737 e 0,3148 ^c /(SnO_2)	2,6
Sn/Ir/C (1:3)	73,7	26,3	0,3847/(Ir)	2,7
			0,5854 e 0,3121 ^c /(Sn)	5,7
			0,4773 e 0,3140 ^c /(SnO_2)	5,9
Sn/Pt/C (1:3)	76,4	23,6	0,3922/(Pt)	10,2
			0,3995/(Pt ₃ Sn)	8,1
			0,4111 e 0,5437 ^c /(PtSn)	6,9
			0,4845 e 0,3087 ^c /(SnO_2)	3,4
Rh/C	-	-	0,3804/(Rh)	9,5
Ir/C	-	-	0,3842/(Ir)	6,4
Pt/C	-	-	0,3910/(Pt)	1,6

^c – fase hexagonal

Fonte: Autoria própria.

Figura 5 – Difratomogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores formados por (a) Pt/C, (b) Rh/C, (c) Ir/C, (d) Sn/(PtRh)/C (1:3), (e) Sn/Pt/C (1:3), (f) Sn/(IrRh)/C (1:3) e (g) Sn/Ir/C (1:3).

Fonte: Autoria própria.

Apesar da presença de diferentes ligas e fases segregadas de SnO_2 , possivelmente, há um contato próximo dos componentes, como será discutido nos experimentos de *stripping* de CO. Dessa forma, pode-se inferir que os eletrocatalisadores de Sn/Pt/C (1:3) e Sn/(PtRh)/C (1:3) são formados, essencialmente, por platina e/ou ródio metálicos com grande contribuição das fases Pt_3Sn , PtSn e PtRh , enquanto os materiais que contém Ir, Sn/Ir/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), são constituídos por Ir e/ou Rh metálicos com baixo grau de liga, decorados com óxidos de estanho. A estrutura inicial, no entanto, sofre alteração *in-situ* com a ciclagem de potencial. Por exemplo, as fases formadas por liga de Pt e Sn, após submetidas à polarização em altos potenciais, sofrem eletrooxidação e o SnO_2 formado segrega-se na superfície de forma irreversível, uma vez que a janela de potencial utilizada neste trabalho não permite a eletroredução de volta para Sn metálico e reinserção do Sn na estrutura da Pt. Assim, a composição inicial passa a ser mais importante do que a estrutura existente no material logo após a síntese, uma vez que sofre transformações em condições *in-situ*.

O tamanho médio dos cristalitos, referentes aos eletrocatalisadores bi e trimetálicos, estimados pelo refinamento de Rietveld, **Tabela 1**, mostraram diferentes valores para os materiais em estudo. Os resultados evidenciaram heterogeneidade de tamanho de cristalito na composição de cada estrutura, o que, por conseguinte, influenciou nas atividades eletrocatalíticas para ROE, mostradas nas próximas seções. O aumento no tamanho de cristalito para os eletrocatalisadores investigados pode ser atribuído, principalmente, à alta temperatura utilizada na síntese, o que induz o crescimento dos cristais. É importante salientar também uma significativa variação dos parâmetros rede da Pt para os materiais Sn/Pt/C (1:3) e Sn/(PtRh)/C (1:3) (**Tabela 1**). Maiores valores de parâmetro de rede para as fases Pt_3Sn e PtSn ,

no material Sn/Pt/C (1:3), evidenciam a inserção de átomos de Sn na rede cristalina da Pt (expansão da rede), uma vez que o estanho apresenta maior tamanho. Por outro lado, o menor valor de parâmetro de rede para a fase PtRh em Sn/(PtRh)/C (1:3), indica uma contração da rede cristalina da Pt devido a inserção de átomos de Rh, os quais por sua vez possuem menor tamanho.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os histogramas da distribuição média do diâmetro das partículas, obtidos para os eletrocatalisadores de Ir/C, Rh/C, Sn/Pt/C (1:3), Ir/Pt/C (1:3), Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), estão apresentados na **Figura 6**. As imagens obtidas mostram uma distribuição uniforme das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono, porém com uma distribuição heterogênea de tamanho. As imagens obtidas para as nanopartículas monometálicas de Ir/C e Rh/C, mostradas nas **Figuras 6(a) e (b)**, revelam um tamanho médio de partícula de 10,44 nm para o material de Ir/C, e 5,28 nm para o eletrocatalisador de Rh/C, porém com aglomerados no intervalo de 12-22 nm. Para as nanopartículas bimetálicas de Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3), **Figuras 6(c) e (d)**, os histogramas revelam um tamanho médio das partículas de 4,54 e 3,06 nm, respectivamente, com aglomerados entre o intervalo de 12-20 nm para o material Sn/Pt/C (1:3). Para os eletrocatalisadores trimetálicos Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), **Figuras 6(e) e (f)**, os histogramas mostram um tamanho médio de partículas de 4,97 e 5,42 nm, respectivamente, com aglomerados entre 12-16 nm.

A presença de aglomerados em alguns dos materiais estudados, pode ser relacionada ao crescimento induzido pelo tratamento térmico em atmosfera de H₂ a 300 °C por 3 horas. É importante destacar que há discrepâncias entre os valores de tamanho médio de cristalito e de partícula, determinados por DRX e MET. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de o tamanho de partícula por DRX ter sido

calculado considerando os cristalitos de cada fase, enquanto que por MET foi estimado a partir de um ou a soma de vários cristalitos (formando uma partícula). Portanto, o tamanho de partícula por MET mostra o tamanho das partículas, que são formadas por um ou por vários cristalitos e, por isso, os valores do tamanho de partícula por DRX e MET em alguns casos não possuem valores iguais ou próximos.

Figura 6 – Imagens de MET e histogramas da distribuição média do diâmetro das nanopartículas suportadas em carbono: **(a)** Ir/C, **(b)** Rh/C, **(c)** Sn/Pt/C (1:3), **(d)** Sn/Ir/C (1:3), **(e)** Sn/(PtRh)/C (1:3) e **(f)** Sn/(IrRh)/C (1:3).

Fonte: Autoria própria.

Dois dos materiais sintetizados, Pt/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), foram submetidos a medidas de XAS *in-situ* (na região de XANES, *X-ray Absorption Near Edge Structure*), com o objetivo de verificar se há alterações na estrutura eletrônica da Pt, devido à interação com os outros elementos que compõem o eletrocatalisador. A **Figura 7** apresenta os espectros de XANES *in-situ* obtidos na borda L₃ (11564 eV, referente à transição eletrônica $2p_{2/3} - 5d$, [77] [78]) da Pt para os dois materiais, no potencial de 0,45 V (potencial de meia-onda de eletrooxidação de etanol na varredura anódica). Nota-se que não há diferença significativa entre as magnitudes de absorção. Isso indica que as estruturas eletrônicas da Pt nos dois eletrocatalisadores são iguais e, portanto, efeitos eletrônicos modificando a força de adsorção do reagente ou de intermediários reacionais não terão efeitos significativos em eventuais modificações da atividade eletrocatalítica da platina (discutido nas próximas seções).

Figura 7 – Espectros na região de XANES *in situ* na borda L₃ da Pt para os eletrocatalisadores Pt/C e Sn(PtRh)/C (1:3), no potencial de 0,45 vs. ERH / V em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e temperatura de 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Experimentos eletroquímicos e de DEMS *on-line* com eletrólito estagnante

4.2.1 Eletrocatalisadores bimetálicos: Sn/Ir/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3)

A **Figura 8(a)** mostra as correntes faradaicas de oxidação de CO adsorvido (*stripping* de CO) para os eletrocatalisadores de Sn/Ir/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3), em solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), à temperatura de 25 °C, enquanto que as **Figuras 8(b) e (c)** apresentam as correntes iônicas para os fragmentos de $m/z = 44$ (CO₂⁺) e $m/z = 22$ (CO₂⁺²), correspondentes à formação de CO₂, obtidos por DEMS *on-line*. As curvas para os materiais Pt/C e Ir/C foram incluídos para comparação. Com base nesses resultados, evidencia-se um menor potencial de início de reação (0,4 V) para a oxidação de CO a CO₂ para o eletrocatalisador de Sn/Pt/C (1:3). A oxidação de CO em menores potenciais para Sn/Pt/C (1:3), quando comparados com Pt/C, pode ser explicada pelo mecanismo bifuncional, onde os átomos de Sn promovem a formação de espécies oxigenadas, vinda da quebra da água em baixos potenciais, possibilitando o acoplamento CO-O [79]. (Obs.: Apesar do baixo *delay*, em torno de 0,1 s, entre os perfis faradaicos e iônicos, decidiu-se utilizar os sinais iônicos para os fragmentos de $m/z = 44$ e 22, medidos por DEMS, para determinar o potencial de início da formação de CO₂, tendo-se em vista que os sinais de m/z apresentaram resultados mais confiáveis que os de correntes faradaicas, uma vez que estes são livres de fenômenos de carregamento da dupla camada elétrica).

Os resultados também mostraram que a adição de estanho no Ir não diminuiu o potencial de início para a oxidação do CO adsorvido; pelo contrário, o Sn diminuiu a atividade do Ir para esta reação, uma vez que o Ir já consegue ativar (ou quebrar) as moléculas de água em potenciais baixos. Logo, é possível que a inserção de Sn

prejudique, de alguma forma, o acoplamento CO-O na superfície do Ir ou, ainda, que diminua a condutividade elétrica do óxido de irídio, diminuindo a corrente faradaica.

Figura 8 – *Stripping* de CO para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Ir/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** e **(c)** correntes iônicas para os sinais de $m/z = 44$ [CO_2^+] e $m/z = 22$ [CO_2^{2+}], respectivamente. Potencial de adsorção de CO de 0,1 V em eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}). Velocidade de varredura de 0,01 V s^{-1} , a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 9(a)** mostra as voltametrias cíclicas para a oxidação eletroquímica de etanol, eletrocatalisada por Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas obtidas para Pt/C e Ir/C foram incluídas para comparação. Os resultados mostram que o potencial de início da ROE em Sn/Pt/C (1:3) é próximo de $0,3 \text{ V}$ (varredura anódica), sendo, portanto, menor quando comparado com Pt/C ($0,5 \text{ V}$) [29,42]. Para Sn/Ir/C (1:3), o potencial de início da ROE é ainda mais baixo ($0,25 \text{ V}$), e deslocado para menores valores de potencial em relação ao eletrocatalisador de Ir/C [77]. Para ambos os materiais bimetálicos, pode ser observado um máximo de corrente em $0,67 \text{ V}$ para Sn/Pt/C (1:3) e $0,73 \text{ V}$ para Sn/Ir/C (1:3), ocorrendo, em seguida, uma diminuição da corrente, fato que é atribuído à competição entre a readsorção do etanol e a formação de espécies oxigenadas, as quais são originadas da eletrooxidação das moléculas de água na superfície eletrocatalítica [42]. Ao longo da varredura de potencial na direção negativa, a reação permanece inibida antes da eletroredução de espécies Metal-O (Metal = Pt ou Ir), em $0,85 \text{ V}$ e, em seguida, aumenta rapidamente devido a liberação dos sítios ativos do metal (Pt ou Ir), possibilitando a adsorção de etanol [42].

As **Figuras 9(b), (c) e (d)** mostram os sinais de corrente iônica de detecção dos produtos da eletrooxidação de etanol obtidos durante os experimentos de DEMS *on-line*, associados com as voltametrias cíclicas da **Figura 9(a)**. A formação de CO_2 foi monitorada pelo sinal de $m/z = 22$, **Figura 9(c)**, que representa o sinal iônico duplamente ionizado $[\text{CO}_2]^{2+}$. A formação de acetaldeído foi medida pelo sinal de $m/z = 29$, **Figura 9(d)**, que corresponde ao fragmento $[\text{CHO}]^+$ [42], enquanto que o fragmento de $m/z = 44$, **Figura 9(b)**, corresponde à formação de CO_2 e de acetaldeído (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+). Com base nos resultados,

observa-se que o potencial de início para a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+}) para o material Sn/Pt/C (1:3), ocorre em um potencial inferior (0,4 V) quando comparado com Sn/Ir/C (1:3), atingindo valores máximos de corrente em 0,65 e 0,88 V, respectivamente.

Para todos os casos, observa-se que a formação de CO_2 ($m/z = 22$, CO_2^{2+}) define um pico, com menor sobrepotencial para Sn/Pt/C (1:3) (0,4 V), e posteriormente para Pt/C, Ir/C e Sn/Ir/C (1:3), que é seguido por uma queda da corrente devido a formação de alto grau de cobertura por Metal-O. Além disso, o potencial de início da ROE e a magnitude dos sinais de m/z para o CO_2 , seguem a mesma tendência daquela observada nas medidas de *stripping* de CO, o que indica uma tendência semelhante para a cobertura de CO, quando esta é proveniente da adsorção dissociativa de etanol. Assim, os sítios de adsorção de CO (a partir de CO dissolvido) ou a formação de CO (a partir da quebra de ligação C-C do etanol) seguem a mesma ordem de atividade. Como discutido em trabalhos anteriores, esse comportamento indica que a formação de CO_2 , durante a varredura potencial na direção positiva, está relacionada à oxidação de espécies intermediárias adsorvidas, tais como CO e CH_x (*stripping* oxidativo), formados a partir da quebra da ligação C-C em baixos potenciais.

A ausência de CO_2 na varredura de potencial negativa indica que a quebra da ligação C-C não ocorre em altos potenciais (alto grau de cobertura por espécies oxigenadas oriundas da eletrooxidação da água). Além disso, com base em um trabalho da literatura [42], é sugerido que, em baixos potenciais, o fator determinante é a oxidação de CO_{ads} , enquanto que em altos potenciais é a quebra da ligação C-C (formação de CO_{ads}). Esse fato, explica a formação de CO_2 na varredura de

potencial positiva, e sua ausência na varredura de potencial negativa para ambos os materiais.

Figura 9 – Curvas de voltametria cíclica obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, em eletrólito estagnante, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores de Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

Ao observar a **Figura 9(d)**, nota-se que o início da formação de acetaldeído ($m/z = 29$) para ambos os materiais bimetálicos, coincide com o início da corrente

faradaica para a oxidação de etanol, **Figura 9(a)**, indicando assim que a formação de acetaldeído ($m/z = 29$), é a principal espécie que contribui para o perfil de corrente faradaica em baixos potenciais. Para altas concentrações de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) nota-se ainda uma similaridade entre os fragmentos de $m/z = 44$ e 29 . Esse fato sugere uma maior formação de acetaldeído (CH_3CHO^+) em relação a CO_2 (CO_2^+). Portanto, o acetaldeído é a contribuição majoritária do perfil referente a $m/z = 44$, **Figura 9(b)**.

Experimentos potenciostáticos para a oxidação eletroquímica de etanol, na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram realizados sobre os eletrocatalisadores de Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3) nos potenciais 0,3; 0,5; 0,6 e 0,8 V, ao longo de 2400 s e a 25°C . As curvas para os materiais Pt/C e Ir/C foram incluídas como comparação. As correntes faradaicas, apresentadas na **Figura 10(a)**, mostram uma tendência similar àquelas obtidas nos experimentos potenciodinâmicos, **Figura 9(a)**, onde Sn/Pt/C (1:3) apresenta valores de densidades de correntes maiores que Sn/Ir/C (1:3), em todos os potenciais acima de 0,3 V. As **Figuras 10(b), (c) e (d)** apresentam os sinais iônicos dos fragmentos de $m/z = 22$, 29 e 44. A partir desses resultados, é possível notar que a formação de acetaldeído é maior que a de CO_2 em ambos os materiais. Para a formação de CO_2 , **Figura 10(c)**, nota-se somente um pico de formação nos instantes iniciais em que o potencial permanece polarizado em 0,5 (em maior intensidade); 0,6 e 0,8 V para Sn/Pt/C (1:3), enquanto que para Sn/Ir/C (1:3) este pico ocorre somente em 0,8 V. Após o pico de $m/z = 22$, as correntes iônicas decaem para zero em função do tempo, mostrando forte desativação para a formação de CO_2 .

Os sinais de $m/z = 29$ e 44 das **Figuras 10(b) e (d)** mostram que as correntes faradaicas da ROE, **Figura 10(a)**, também estão relacionadas, na maior parte, à

formação de acetaldeído. Um fato interessante é que as correntes faradaicas, bem como as correntes iônicas de detecção dos produtos da ROE, sofrem diminuição em função do tempo (mesmo para a formação de acetaldeído). Este ponto será discutido nas próximas seções.

Figura 10 – Curvas de cronoamperometria obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 ml L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3) e Sn/Ir/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺), a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Eletrocatalisadores trimetálicos: Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3)

Medidas de DEMS *on-line* também foram realizadas com o objetivo de investigar o efeito da modificação com Rh nos eletrocatalisadores bimetálicos, sobre a distribuição dos produtos reacionais gerados na ROE. A **Figura 11(a)** mostra as correntes faradaicas da oxidação de CO_{ads} (*stripping* de CO) sobre os materiais Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), e as **Figuras 11(b) e (c)** apresentam os valores das correntes iônicas para os sinais de $m/z = 44$ e 22, correspondentes à formação de CO₂. As curvas para o material Rh/C foram inseridas como comparação. Diante desses resultados, observa-se um menor potencial de início (0,4 V) para a reação de oxidação de CO sobre o material Sn/(PtRh)/C (1:3), devido à atuação do Sn na formação de espécies oxigenadas adsorvidas, necessárias para o acoplamento CO-O [52]. Assim como visto nos resultados de *stripping* de CO nos materiais bimetálicos, o eletrocatalisador Sn/(IrRh)/C (1:3) apresenta a menor atividade eletrocatalítica, o que pode ser associado com a diminuição da condutividade elétrica ou da atividade do Ir devido a presença dos óxidos de Sn na superfície (o Ir já possui óxidos superficiais em baixos potenciais).

Figura 11 – *Stripping* de CO para os eletrocatalisadores Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** e **(c)** correntes iônicas para os sinais de $m/z = 44$ [CO_2^+] e $m/z = 22$ [CO_2^{2+}], respectivamente. Potencial de adsorção de CO de 0,1 V em eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}). Velocidade de varredura de 0,01 V s^{-1} , a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 12(a)** apresenta as correntes faradaicas obtidas durante os experimentos de DEMS *on-line* para a oxidação eletroquímica de etanol a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em Sn/(PtRh)/C (1:3), Sn/(IrRh)/C (1:3) e Rh/C. Diante dos resultados, nota-se que no domínio entre 0,1 e 0,4 V a ROE parece ser inibida ou tem baixa taxa global para os três materiais. O potencial de início da ROE para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3) é menor quando comparado com Sn/(IrRh)/C (1:3) e Rh/C, apresentando um máximo de corrente em 0,85 V, além de uma diminuição de corrente em maiores potenciais (competição com a água) [42].

As correntes iônicas de detecção dos produtos mostram que, principalmente para Rh/C e Sn/(IrRh)/C (1:3), os sinais de $m/z = 44$ têm perfil semelhante ao sinal de $m/z = 22$ e diferente do perfil das curvas para $m/z = 29$. Isso evidencia maior relação entre as razões de formação de CO_2 e de acetaldeído em relação aos materiais previamente apresentados (os resultados quantitativos serão mostrados abaixo). Na **Figura 12(c)** observa-se que o *onset* para a formação de CO_2 para o material trimetálico Sn/(PtRh)/C (1:3) é em torno de 0,5 V, enquanto que nos outros catalisadores ocorre próximo a 0,6 V, com valores máximos de corrente em 0,73; 0,75 e 0,82 V para Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), respectivamente. Em seguida, da mesma forma observada anteriormente, ocorre uma queda devido à formação de altas coberturas por óxidos metálicos [42].

Figura 12 – Curvas de voltametria cíclica obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, em eletrólito estagnante, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹, sobre os eletrocatalisadores de Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C.

Fonte: Autoria própria

As curvas dos experimentos potencioestáticos obtidas em 0,3; 0,5; 0,6 e 0,8 V, estão mostradas na **Figura 13**. Nota-se que o perfil das correntes faradaicas, **Figura 13(a)**, seguem a mesma tendência dos experimentos em modo potenciodinâmico, sendo que, em todos os potenciais acima de 0,3 V, o material Sn/(PtRh)/C (1:3) apresenta valores de densidades de correntes superiores. Os sinais iônicos para os

fragmentos de $m/z = 22$, 29 e 44, mostrados nas **Figuras 13(b), (c) e (d)**, evidenciam uma maior formação de acetaldeído em relação a CO_2 .

Figura 13 – Curvas de cronoamperometria obtidas nos experimentos de DEMS *on-line*, para a oxidação eletroquímica de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sobre os eletrocatalisadores Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3): **(a)** correntes faradaicas, **(b)**, **(c)** e **(d)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+), $m/z = 22$ (CO_2 , CO_2^{2+}) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO^+), a 25°C .

Fonte: Autoria própria.

Ademais, para todos os eletrocatalisadores, os sinais de CO_2 ($m/z = 22$), **Figura 13(c)**, apresentam picos nos primeiros instantes dos saltos potencioestáticos,

mas decrescem para aproximadamente zero em poucos segundos. Portanto, mesmo com a modificação com Rh, as curvas cronoamperométricas evidenciam alta ineficiência faradaica para eletrooxidação de etanol para CO₂, em temperatura ambiente.

Aparentemente, valores mensuráveis de eficiência faradaica são obtidos somente em condição potenciodinâmica, como visto nos resultados de DEMS *on-line* das **Figuras 9 e 12**. Com o objetivo de comparar a eficiência média para a formação de CO₂ dos materiais estudados, foram realizados cálculos da eficiência de CO₂ em um ciclo voltamétrico completo, utilizando a calibração do DEMS com CO (descrito na seção 3.3.1). A **Tabela 2** apresenta os resultados da eficiência média para formação de CO₂ para todos os eletrocatalisadores. Os resultados obtidos evidenciam baixos valores de eficiência para os materiais bimetálicos Sn/Pt/C (1:3) (4,8%) e Sn/Ir/C (1:3) (7,2%). Por outro lado, Rh/C e os materiais modificados com Rh mostraram um aumento significativo na eficiência com valores de 25,4% para Rh/C, 13,6% para Sn/(PtRh)/C (1:3) e 22,8% para Sn/(IrRh)/C (1:3). Um ponto interessante foi a maior eficiência faradaica obtida para Ir/C (16,1%) em relação à Pt/C (3,8%). Isso indica maior atividade do Ir/C para a dessorção oxidativa de intermediários da ROE, formados a partir da adsorção dissociativa do etanol, quando o potencial é excursionado para valores abaixo de 0,35 V. Esse fato deve estar associado à habilidade do Ir em ativar a molécula da água, em potenciais menores do que a Pt, facilitando assim o acoplamento CO-O.

Vale ressaltar que os resultados de eficiência para formação de CO₂ obtidos neste trabalho, apresentaram valores superiores aos valores da literatura para materiais à base de Pt [42,46]. Este fato é atribuído à configuração do eletrólito em célula estagnante e, também, à alta carga de eletrocatalisador utilizada no eletrodo

de trabalho. Para os dois casos, a eficiência de formação de CO₂ é influenciada pelo tempo de permanência dos produtos nas proximidades do eletrodo ou no interior da camada catalítica, que permite fenômenos de readsorção e oxidação adicional, aumentando a conversão para CO₂ [57]. Essa conversão é mais pronunciada para baixas concentrações de etanol, visto que o transporte de massa leva à falta de etanol na interface, facilitando assim que esses produtos se readsorvam e continuem sendo oxidados. Quando a concentração é aumentada, como observado nesse estudo, esse fenômeno vai sendo minimizado, uma vez que a interface é gradualmente alimentada por etanol, o que leva a produzir grandes quantidades de produtos solúveis, ou seja, ao invés desses produtos se readsorverem e oxidarem formando CO₂, eles irão competir com o etanol, provocando uma perda na formação de CO₂.

A eficiência faradaica para a reação de eletrooxidação de etanol a CO₂ também foi calculada por experimentos em modo potenciostático. Porém, como as correntes iônicas da relação $m/z = 22$ rapidamente diminuía para valores muito próximos de zero, os resultados apresentaram valores abaixo de 1%, para todos os eletrocatalisadores.

Portanto, diante desses resultados, conclui-se que mesmo com a modificação dos eletrocatalisadores bimetálicos com Rh, a reação tem baixa eficiência (ou eficiência nula) devido à incapacidade da eletrooxidação de etanol *bulk* (o CO₂ é somente formado a partir do *stripping* oxidativo de intermediários formados quando o potencial é excursionado abaixo de 0,35 V, onde se tem a quebra da ligação carbono-carbono; esta ligação não é quebrada em alto potenciais, onde se tem alto recobrimento por óxidos metálicos). Em adição a este problema, os resultados

potenciostáticos mostram forte desativação, mesmo para a formação de acetaldeído, principalmente para os eletrocatalisadores que contém Sn.

Tabela 2 – Eficiência média para a formação de CO₂ durante um ciclo voltamétrico completo para os eletrocatalisadores Pt/C, Ir/C, Sn/Pt/C (1:3), Sn/Ir/C (1:3), Rh/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/(IrRh)/C (1:3), na concentração de etanol de 0,5 mol L⁻¹ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C (os valores das constantes K₂₂ foram incluídos para comparação).

Eletrocatalisadores	A_q(CO₂)	K₂₂
Sn/(IrRh)/C (1:3)	22,8%	3,95 × 10 ⁻¹⁰
Sn/(PtRh)/C (1:3)	13,6%	5,81 × 10 ⁻¹⁰
Rh/C	25,4%	4,13 × 10 ⁻⁹
Sn/Ir/C (1:3)	7,2%	3,80 × 10 ⁻⁹
Sn/Pt/C (1:3)	4,8%	4,35 × 10 ⁻⁹
Ir/C	16,1%	4,36 × 10 ⁻⁹
Pt/C	3,8%	2,73 × 10 ⁻⁹

Fonte: Autoria própria.

4.3 Identificação de espécies adsorvidas por DEMS *on-line* com eletrólito em fluxo e testes de reativação

Como mostrado anteriormente, nos estudos potenciostáticos em eletrólito estagnante, há uma forte desativação da superfície catalítica durante os diferentes intervalos de polarização. Considerando-se as condições em que os experimentos foram realizados, destaca-se duas possíveis explicações para essa desativação: (i) relacionada com a falta de etanol na interface catalítica devido ao fato de não haver controle do transporte de massa e; (ii) associada ao envenenamento da superfície catalítica por espécies intermediárias de reação adsorvidas no eletrocatalisador. Assim, diante desse cenário, no intuito de entender a desativação da superfície catalítica durante a ROE, experimentos foram realizados utilizando-se uma célula

com configuração de eletrólito em fluxo com controle do transporte de massa, a qual foi acoplada ao sistema de DEMS *on-line*. Nas **Figuras 14(a)** e **(b)** são apresentados os resultados de DEMS *on-line* em fluxo das correntes faradaicas em função do potencial, e as correntes iônicas (em função do tempo) para os sinais de $m/z = 15, 22, 29$ e 44 obtidas para o 1º e para o 10º ciclo voltamétrico, para a eletrooxidação de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) no eletrocatalisador de Sn/(PtRh)/C (1:3). Os resultados mostram forte desativação do eletrocatalisador em função do tempo, fato que é evidente ao observar o decréscimo da corrente faradaica e da corrente iônica, para todos os fragmentos entre o 1º ciclo (linha preta) e o 10º ciclo (linha azul).

Figura 14 – Curvas de voltametria cíclica obtidas para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3), durante o experimento de DEMS *on-line* em célula de fluxo, aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de 0,1-0,8 V em etanol 0,5 mol L⁻¹: **(a)** correntes faradaicas, **(b)** correntes iônicas referente aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺), $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺) e $m/z = 15$ (acetaldeído e metano). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

A desativação observada não está relacionada com a falta de etanol na interface, uma vez que o fluxo de alimentação, com magnitude suficiente para não se ter limitação por transporte de massa ($7,0 \mu\text{L s}^{-1}$; determinado previamente), foi mantido constante. Portanto, a fim de investigar a hipótese relacionada com o envenenamento da superfície por espécies intermediárias adsorvidas, o etanol foi purgado com um fluxo formado somente pelo eletrólito suporte (H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$), seguido por experimentos de voltametria cíclica até potenciais elevados (0,1 a 1,4 V), ou seja, fez-se o *stripping* de adsorbatos da ROE.

A **Figura 15(a)** mostra as correntes faradaicas das voltametrias cíclicas obtidas durante os experimentos eletroquímicos de DEMS para o *stripping* dos fragmentos adsorvidos para o eletrocatalisador de $\text{Sn}/(\text{PtRh})/\text{C}$ (1:3), enquanto que a **Figura 15(b)** apresenta as correntes iônicas (em função do tempo), para os fragmentos de $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+), $m/z = 22$ (CO_2 , CO_2^{2+}) e $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO^+) e $m/z = 15$ (acetaldeído e metano).

Os resultados obtidos mostram uma pequena diferença de corrente faradaica, **Figura 15(a)**, entre o perfil do ciclo 1 (linha preta) e do ciclo 2 (linha laranja), fato que evidencia a existência de resíduos adsorvidos na superfície catalítica oriundos da ROE. Na **Figura 15(b)**, nota-se a ausência do sinal de $m/z = 29$, referente ao acetaldeído, mostrando que não há etanol adsorvido que não reagiu. No entanto, já no primeiro ciclo voltamétrico, observa-se a formação de metano em baixos potenciais, fato que indica a existência de espécies do tipo CH_x (o metano é originado da eletroredução, ou hidrogenação, dos CH_x adsorvidos). Ademais, nota-se o sinal de $m/z = 44$, evidenciando a formação de CO_2 em altos potenciais. Isso mostra a presença de fragmentos do tipo CO_{ads} (e de CH_x , também evidenciado na varredura para potenciais baixos), confirmando que, nestas condições, a ineficiência

da eletrooxidação dos intermediários reacionais oriundo do mecanismo-C₁, é a causa da desativação dos eletrocatalisadores [32,34].

Figura 15 – Curvas de voltametria cíclica obtidas para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3), durante experimento de DEMS *on-line* em célula de fluxo, aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de 0,1-1,4 V em eletrólito suporte (H₂SO₄ 2,0 mol L⁻¹): **(a)** correntes faradaicas, **(b)** correntes iônicas referentes aos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO₂, CO₂⁺ + acetaldeído, CH₃CHO⁺), $m/z = 22$ (CO₂, CO₂²⁺), $m/z = 29$ (acetaldeído, CHO⁺) e $m/z = 15$ (acetaldeído e metano). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

Considerando estes fatos, foram realizados experimentos intercalados de voltametria, em célula de fluxo, com etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, afim de avaliar a atividade catalítica do eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3) antes e após o envenenamento da superfície por espécies CO e CH_x adsorvidas; ou seja, avaliar se há a possibilidade de reativação. A **Figura 16(a)** mostra as voltametrias cíclicas obtidas durante os experimentos eletroquímicos para a ROE, antes do envenenamento e após a reativação da superfície catalítica, enquanto a **Figura 16(b)** apresenta os sinais iônicos de $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+) em ambas as condições experimentais, obtidos por DEMS *on-line*.

De acordo com os resultados apresentados, é possível observar uma similaridade tanto nos perfis de corrente faradaica, **Figura 16(a)**, quanto nos sinais iônicos para $m/z = 44$, **Figura 16(b)**, evidenciando assim que a atividade do eletrocatalisador pode ser totalmente reestabelecida após o procedimento de *stripping* dos adsorbatos. Portanto, esse fato sugere que a desativação da superfície catalítica não tem processos paralelos de perda/dissolução da camada catalítica, ao longo das ciclagens de potencial e dos intervalos de polarização. Estes resultados mostram que, nestas condições, estes eletrocatalisadores podem ser aplicados em reformadores eletroquímicos de etanol, em que se tem a variação contínua dos potenciais eletroquímicos dos terminais do ânodo e do cátodo, o que evita, assim, a perda da atividade do dispositivo.

Figura 16 – (a) Correntes faradaicas e **(b)** correntes iônicas dos fragmentos de massa/carga: $m/z = 44$ (CO_2 , CO_2^+ + acetaldeído, CH_3CHO^+) obtidos por DEMS *on-line* em célula de fluxo, para o eletrocatalisador $\text{Sn}/(\text{PtRh})/\text{C}$ (1:3), durante a eletrooxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V, antes do envenenamento e após a reativação da superfície catalítica. Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, a 25°C .

Fonte: Autoria própria.

4.5 Estudo por DEMS *on-line* do efeito da temperatura utilizando Aquivion™ como eletrólito

Experimentos eletroquímicos em meia-células eletroquímicas, utilizando a membrana de Aquivion™ como eletrólito sólido, em diferentes temperaturas, foram realizados no intuito de investigar o efeito da temperatura na eficiência faradaica da reação de eletrooxidação de etanol para CO_2 , e na estabilidade dos eletrocatalisadores sintetizados durante a ROE. Os eletrocatalisadores utilizados

foram os formados por Pt, Sn e Rh, uma vez que a combinação entre Pt e Sn resultou nas maiores densidades de corrente, e a adição de Rh resultou nos maiores valores de eficiência faradaica para a formação de CO₂. Testes preliminares foram realizados utilizando o eletrólito polimérico de Nafion[®], o qual apresenta uma maior base de dados de experimentos e compreensão do seu comportamento, para uma avaliação prévia do sistema da célula com eletrólito sólido.

As curvas potenciodinâmicas e potenciostáticas obtidas para Pt/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), em diferentes concentrações de etanol (0,01; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹), e a 100 °C estão apresentadas na **Figura 17**. É possível observar um efeito promotor da temperatura no potencial de início da ROE para Pt/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), quando comparado com os resultados em baixa temperatura, **Figuras 9(a)** e **12(a)**. Além disso, nota-se um efeito positivo da adição dos outros metais com a Pt (possivelmente devido ao Sn), como mostrado por Delpeuch *et al.* [55], uma vez que os potenciais de início da reação para o eletrocatalisador Sn/(PtRh)/C (1:3) foram deslocados para menores valores de potencial, como observado nas **Figuras 17(a)**, **(d)**, **(g)** e **(j)**. As correntes cronoamperométricas realizadas no potencial de 0,5 V ao longo de 600 s a 100 °C, representadas nas **Figuras 17(b)**, **(e)**, **(h)** e **(l)**, foram maiores para Sn/(PtRh)/C (1:3), quando comparado com Pt/C em todas as concentrações de etanol, exceto 0,01 mol L⁻¹ onde esses valores são praticamente iguais.

Com base nos sinais iônicos de $m/z = 22$, referentes ao CO₂, em todas as concentrações de etanol, apresentados nas **Figuras 17(c)**, **(f)**, **(i)** e **(m)**, é possível observar elevada estabilidade para formação de CO₂ em baixa concentração de etanol (0,01 mol L⁻¹) em ambas as superfícies estudadas. Porém, a medida que a concentração de etanol é aumentada, nota-se um aumento na desativação para a

formação de CO₂, como mostrado por Rao *et al.* [56], fato que deve estar relacionado com o aumento do número de espécies intermediárias adsorvidas. Este efeito é mais pronunciado para o material trimetálico, uma vez que este possui sítios de Rh, os quais também atuam como sítios de adsorção dissociativa do etanol, sendo, portanto, mais facilmente envenenado principalmente em altas concentrações de etanol (0,5 e 1,0 mol L⁻¹), **Figuras 17(i) e (m)**. A tendência observada nas correntes faradaicas e correntes iônicas da **Figura 17**, são similares às obtidas em meia-células eletroquímicas utilizadas em trabalhos prévios [55,56] e, portanto, o sistema de meia-célula eletroquímica com eletrólito sólido, acoplada com o sistema de DEMS *on-line*, utilizada neste trabalho, fornece resultados experimentalmente confiáveis.

Figura 17 – Correntes faradaicas obtidas por voltametria cíclica (a), (d), (g) e (j) e cronoamperometria durante 600 segundos de polarização em 0,5 V (b), (e), (h) e (l), e correntes iônicas em modo potenciostático (0,5 V) para os fragmentos de massa/carga: $m/z = 22$ (CO_2 , CO_2^{2+}) (c), (f), (i) e (m), obtidas para os eletrocatalisadores Pt/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), durante os experimentos de DEMS *on-line*, em meia-célula com membrana de Nafion[®], em etanol 0,01; 0,1; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹, a 100 °C.

Fonte: Autoria própria.

Um estudo comparativo, utilizando as membranas de Nafion[®] e Aquivion[™], foi conduzido com o intuito de investigar a estabilidade e a atividade eletrocatalítica durante a ROE, por um período maior e em regime potencioestático. As curvas de cronoamperometrias obtidas na temperatura de 120 °C ao longo de 5 h são mostradas na **Figura 18** (ambos os testes foram realizados nas mesmas condições experimentais de fluxo de etanol e massa de Pt/C). As curvas mostram ligeira queda de corrente tanto para Nafion[®] quanto para Aquivion[™]. Porém, apesar do decréscimo e de ambas as membranas apresentarem inclinações similares, o Aquivion[™] apresentou melhor desempenho frente a ROE em comparação a membrana de Nafion[®], tendo em vista os maiores valores de corrente faradaica obtidos em todo o domínio de tempo investigado.

O melhor desempenho da membrana de Aquivion[™] em relação ao Nafion[®] é explicado pelo trabalho de Siracusano *et al.* [66], no qual os autores compararam a performance da membrana Aquivion[™] E87-12S em relação a membrana de Nafion[®] N115, frente ao processo de eletrólise da água, utilizando nanopartículas de Pt e IrO₂. Os autores observaram menores valores de queda ôhmica, *crossover* e uma maior atividade eletrocatalítica em condições de eletrólise para a membrana de Aquivion[™] E87-12S, em relação à membrana de Nafion[®] N115. Os autores associaram este fenômeno às diferentes características químicas e estruturais como, por exemplo, a alta cristalinidade, elevada temperatura de transição vítrea e baixo peso molecular para a membrana Aquivion[™] E87-12S, onde as duas primeiras propriedades produzem melhores propriedades mecânicas, enquanto que a terceira promove maior condutividade e sorção de água, o que favorece uma melhor relação de aproveitamento catalisador/eletrólito e maior disponibilidade de água como fonte

de oxigênio na interface com o eletrocatalisador, gerando, conseqüentemente, melhor atividade eletrocatalítica.

Figura 18 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V - 5 h) durante a ROE, utilizando Pt/C como eletrocatalisador e membranas de Nafion® e Aquivion™ como eletrólito, em etanol 0,5 mol L⁻¹ a 120 °C.

Fonte: Autoria própria.

Com base nessas observações, experimentos eletroquímicos adicionais foram realizados no intuito de avaliar se a desativação da Pt/C foi a causa da queda de corrente faradaica ao longo das medidas potenciostáticas. A **Figura 19** apresenta duas polarizações para ROE na temperatura de 120 °C usando a membrana de Aquivion™. No primeiro caso (linha preta) o eletrodo foi polarizado em 0,5 V durante 2 h sob fluxo de etanol 0,5 mol L⁻¹, e, em seguida, foram realizados 10 ciclos consecutivos de 0,1 a 1,2 V em H₂O a fim de remover eventuais espécies adsorvidas

na superfície de Pt. Após as ciclagens de potencial em água pura, realizou-se a segunda polarização, nas mesmas condições (linha vermelha). De acordo com as curvas obtidas, nota-se que o segundo intervalo de polarização retoma as mesmas correntes faradaicas obtidas na primeira polarização. Estes resultados indicam dois pontos importantes: (i) o aumento da temperatura até 120 °C, mesmo com certa perda de água (devido à não pressurização do sistema), a quantidade de água remanescente devido ao equilíbrio estabelecido é suficiente para conduzir um aumento da taxa global da reação e; (ii) o fato da corrente faradaica retomar ao valor inicial após o procedimento de ciclagem em água, depois do experimento de polarização a 0,5 V por 5 h, mostra que a queda de corrente não é associada com a perda contínua de água ao longo das 5h.

Figura 19 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V) durante a ROE, usando a membrana Aquivion™ e Pt/C, em dois consecutivos intervalos de polarização, em etanol 0,5 mol L⁻¹ a 120 °C.

Os resultados dos experimentos para a ROE no intervalo de temperatura entre 25 e 140 °C utilizando Pt/C, etanol a 0,5 mol L⁻¹ e Aquivion™ como eletrólito estão apresentados na **Figura 20**. É possível observar uma maior desativação em 25 °C (sinal multiplicado por 20), assim como visto nos estudos apresentados em eletrólito líquido e em temperatura ambiente, **Figuras 10(a) e 13(a)**. Nota-se que, até 100 °C, há uma queda mais acentuada da corrente faradaica e com uma leve diminuição da inclinação de 90 para 100 °C. Quando a temperatura é elevada para 120 °C as curvas cronoamperométricas passam a ter um decréscimo ainda menos acentuado (mais estável); quando a temperatura é aumentada para 140 °C a curva adota uma inclinação ligeiramente menor do que a de 120 °C, mas com corrente faradaica menor em todo o domínio de tempo investigado. A diminuição da queda de corrente pode ter relação com a soma de dois fatores: (i) aumento da eficiência de alimentação e/ou aumento da difusão do reagente, na superfície do eletrocatalisador recoberto pelo filme fino de Aquivion™ da camada catalítica, devido à total transformação da mistura etanol + água da fase líquida para a fase gasosa acima de 100 °C e; (ii) diminuição do envenenamento por intermediários da ROE, devido à maior taxa de eletrooxidação de espécies intermediárias adsorvidas.

Figura 20 – Correntes faradaicas obtidas em modo potenciostático (0,5 V - 600 s) durante a ROE, utilizando a membrana Aquivion™ e Pt/C, em etanol 0,5 mol L⁻¹ e diferentes temperaturas (25, 90, 100, 120 e 140 °C).

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 21** apresenta os perfis voltamétricos obtidos para a reação de oxidação de etanol nas temperaturas de 90 e 120 °C no domínio de potencial de 0,1 a 0,8 V, utilizando os eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), membrana de Aquivion™ e com etanol a 0,5 mol L⁻¹. Observa-se um deslocamento do potencial de início da ROE para menores valores de potencial, quando comparado com os testes em temperatura ambiente, **Figuras 9(a)** e **12(a)**. Além disso, nota-se que o potencial de início para a oxidação de etanol é ligeiramente menor para a temperatura de 120 °C em comparação com 90 °C. Essa variação no potencial de início é ainda mais evidente para o material de Rh/C, uma vez que a elevação da temperatura promoveu uma significativa diminuição do potencial de início da reação, de 0,45 V em 90 °C para 0,34 V em 120 °C. Portanto,

o aumento de temperatura caracteriza-se como um parâmetro significativo para acelerar a cinética da ROE.

Figura 21 – (a), (b), (c) e (d) Correntes faradaicas obtidas em modo potenciodinâmico durante a ROE, utilizando a membrana Aquivion™ e eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), em etanol 0.5 mol L⁻¹ a 120 °C.

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 22(a)** apresenta as correntes faradaicas e iônicas obtidas durante os experimentos de DEMS *on-line* para a reação de eletrooxidação de etanol em modo potenciostático (0,5 V), utilizando Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3) e a

membrana de Aquivion™ nas temperaturas de 90 e 120 °C. De acordo com esses resultados, observa-se que, para todos os eletrocatalisadores, as correntes são muito mais estáveis em 120 °C do que em 90 °C, assim como observado para os testes com Pt/C.

As curvas potencioestáticas também mostram que os eletrocatalisadores de Sn/Pt/C (1:3) e Sn/(PtRh)/C (1:3) apresentam maiores atividades eletrocatalíticas frente a ROE em comparação com Pt/C e Rh/C, uma vez que estes materiais mostraram os maiores valores de correntes faradaicas. No entanto, apesar das maiores correntes faradaicas, os eletrocatalisadores com Sn apresentam a maior taxa de desativação, sendo Rh/C e Pt/C muito mais estáveis. Ainda, os resultados mostram que os sinais iônicos de CO₂ para Rh/C e Pt/C, **Figura 22(b)**, permaneceram mais estáveis durante toda a polarização em 120 °C, diferentemente dos valores à temperatura ambiente. Ademais, é possível observar que o incremento da temperatura de 25 para 120 °C foi muito mais significativo para Rh/C. Isso porque suas correntes faradaicas para a ROE, que eram muito menores do que as de Pt/C, passam a ter valores comparáveis a 120 °C.

Os experimentos de DEMS *on-line* foram utilizados para obter dados quantitativos das atividades eletrocatalíticas. As eficiências faradaicas para a formação de CO₂ foram calculados utilizando as constantes de calibração do DEMS, determinadas de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.3.2.2. Os valores obtidos, apresentados na **Tabela 3**, mostram a seguinte ordem de eficiência faradaica para eletroconversão de etanol a CO₂: Rh/C (54,0%) > Pt/C (44,1%) > Sn/(PtRh)/C (1:3) (22,7%) > Sn/Pt/C (1:3) (13,1%). Estes resultados evidenciam um expressivo efeito da temperatura na eficiência faradaica para a formação de CO₂. Aqui, destaca-se que estes valores foram obtidos em condições potencioestáticas, o

que os torna ainda mais expressivos (eletrooxidação de etanol *bulk* e não somente *stripping* oxidativo, como visto nas medidas potenciodinâmicas. Vale ressaltar que os resultados de eficiência para CO₂ em temperatura ambiente foram abaixo de 1%, ou mesmo indeterminadas devido à baixa corrente iônica de formação de CO₂ medida no espectrômetro de massas). Assim, o maior incremento de corrente faradaica observado para o Rh/C se deve à sua alta eficiência faradaica para a formação de CO₂, ou seja, devido à sua eletrocatalise da ROE por um caminho envolvendo maior média de número de elétrons por molécula de etanol.

Figura 22 – (a) Correntes faradaicas e (b) sinais iônicos de CO₂ obtidos em modo potenciostático durante a ROE, utilizando a membrana de Aquivion™ e eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3), em etanol 0,5 mol L⁻¹ a 120 °C.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Eficiência média para a formação de CO₂ em modo potenciostático (0,5 V - 600 s), durante a eletrooxidação de etanol 0,5 mol L⁻¹ sobre os eletrocatalisadores de Pt/C, Sn/Pt/C (1:3), Rh/C e Sn/(PtRh)/C (1:3) na temperatura de 120 °C (valor da constante $K_{22} = 2,9 \times 10^{-10}$).

Eletrocatalisadores	A _q (CO ₂)
Sn/(PtRh)/C (1:3)	22,7%
Rh/C	54,0%
Sn/Pt/C (1:3)	13,1%
Pt/C	44,1%

Fonte: Autoria própria.

O aumento da eficiência de eletroconversão de etanol em CO₂ quando a temperatura é aumentada de 25 para 120 °C está, possivelmente, relacionada com dois principais fatos: (i) maior facilidade da ativação da quebra da ligação carbono-carbono e; (ii) maior *turnover* global de reação devido à mais rápida cinética de eletrooxidação de intermediários adsorvidos, associado à maior facilidade de dessorção (induzida pela temperatura), e maior facilidade para a ativação da água permitindo um rápido acoplamento com intermediários reacionais: CO-OH ou CH_x-OH.

A mais alta eficiência faradaica obtida para Rh/C está, provavelmente, associada com suas características intrínsecas de estrutura eletrônica e geométrica (ou reatividade), que conduz a adsorção do etanol com simultânea desidrogenação do grupo OH e do grupo metila, de acordo com previsões teórico-experimentais eletroquímicos [51] e resultados em ultra-alto vácuo [82,83]. Essa desidrogenação leva à adsorção do intermediário através dos átomos de oxigênio e do átomo de carbono do grupo metila desidrogenado, formando uma espécie oxametacíclica (–CH₂CH₂O–, *oxametallacycle*; ou seja, adsorção por dois átomos), para a qual a ligação carbono-carbono pode ser quebrada mais facilmente, quando comparado

com os casos em que as espécies intermediárias com dois carbonos são adsorvidas por somente um átomo. Em 120 °C, os passos de desidrogenação, quebra da ligação carbono-carbono e ativação da água, com consequente adição de oxigênio nos intermediários adsorvidos, são acelerados em relação à temperatura ambiente e explicam o aumento significativo de eficiência faradaica para a eletrooxidação de etanol para CO₂.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em temperatura ambiente evidenciaram melhores atividades eletrocatalíticas para a ROE nos materiais contendo estanho. Porém, em modo potenciodinâmico, o material Rh/C apresentou a maior eficiência faradaica para a eletroconversão de etanol a CO₂ (25,4%). No entanto, estudos adicionais em modo potencioestático mostraram valores de eficiências para a eletrooxidação de etanol a CO₂ de aproximadamente zero, para todos os eletrocatalisadores em estudo, o que foi atribuído ao envenenamento das superfícies catalíticas por espécies CO e CH_x adsorvidas. Estudos do efeito da temperatura evidenciaram um aumento significativo da atividade eletrocatalítica, bem como uma diminuição considerável da desativação dos eletrocatalisadores nos experimentos da ROE acima de 100 °C, com um máximo de corrente faradaica em 120 °C. Um estudo comparativo, conduzido nessa temperatura evidenciou melhor desempenho da membrana de Aquivion™ em relação à membrana de Nafion®, fato que foi associado à maior retenção de água neste eletrólito, devido a presença de cadeias laterais curtas, as quais permitem maior densidade de grupos sulfônicos. Medidas de DEMS *on-line* para a reação de eletrooxidação de etanol em modo potencioestático, mostraram um aumento significativo dos valores de eficiências para a formação de CO₂ de 25 para 120 °C. Os valores aumentaram de aproximadamente zero em 25 °C para 54,0; 44,1; 22,7 e 13,1% para Rh/C, Pt/C, Sn/(PtRh)/C (1:3) e Sn/Pt/C (1:3), respectivamente, em 120 °C. O aumento da eficiência faradaica para reação de eletrooxidação de etanol a CO₂ com a elevação da temperatura (120 °C) foi, portanto, mais significativo para o eletrocatalisador de Rh/C. Esse fato foi atribuído a capacidade desse metal de realizar a desidrogenação do grupo metila, fato que

induz a formação de uma espécie adsorvida do tipo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (*oxametallacycle*, ou seja, adsorção por dois átomos; pelo átomo de oxigênio e pelo átomo de carbono do grupo metila). Em 120 °C esta etapa reacional parece ser muito mais rápida do que em temperatura ambiente, e isto faz com que a taxa reacional global e a eficiência faradaica para formação de CO_2 seja significativamente maior.

7 REFERÊNCIAS

- 1 MASSARDO, A. F.; SANTARELLI, M.; BORCHIELLINI, R. Carbon exergy tax (CET): its impact on conventional energy system design and its contribution to advanced systems utilisation. **Energy**, v. 28, n. 7, p. 607–625, 2008.
- 2 HAMMOND, G. P. Engineering sustainability: thermodynamics, energy systems, and the environment. **International Journal of Energy Research**, v. 28, p. 613–639, 2004.
- 3 SCIUBBA, E. Exergo-economics: thermodynamic foundation for a more rational resource use. **International Journal of Energy Research**, v. 29, p. 613–636, 2005.
- 4 CHEN, F.; LU, S.-M.; CHANG, Y.-L. Renewable energy in Taiwan: its developing status and strategy. **Energy**, v. 32, n. 9, p. 1634–1646, 2007.
- 5 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **Chemphyschem**, v. 1, n. 4, p. 162–193, 2000.
- 6 CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells - fundamentals and applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5–39, 2001.
- 7 CALISE, F. Design of a hybrid polygeneration system with solar collectors and a solid oxide fuel cell: dynamic simulation and economic assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6128–6150, 2011.
- 8 GENCOGLU, M. T.; URAL, Z. Design of a PEM fuel cell system for residential application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 12, p. 5242–5248, 2009.
- 9 HAMADA, Y.; TAKEDA, K.; GOTO, R.; KUBOTA, H. Hybrid utilization of renewable energy and fuel cells for residential energy systems. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 12, p. 3680–3684, 2011.
- 10 SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014.
- 11 E4TECH. **The fuel cell industry review 2015**. 2015, p. 1–52. Disponível em: <<http://www.fuelcellindustryreview.com/archive/TheFuelCellIndustryReview2015.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

- 12 WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.
- 13 DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148–1156, 2014.
- 14 DURBIN, D. J.; MALARDIER-JUGROOT, C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14595–14617, 2013.
- 15 AMIN, R. S.; EL-KHATIB, K. M.; SIRACUSANO, S.; BAGLIO, V.; STASSI, A.; ARICO, A. S. Metal oxide promoters for methanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 18, p. 9782–9790, 2014.
- 16 NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 23, p. 8294–8298, 2012.
- 17 LÉGER, J.-M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25–26, p. 5118–5125, 2005.
- 18 CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56–65, 2012.
- 19 CASTRO LUNA, A. M.; BONESI, A. R.; MORENO, M. S.; ZAMPIERI, G.; BENGIÓ, S.; TRIACA, W. E. Influence of metallic oxides on ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8690–8696, 2014.
- 20 MAGEE, J. W.; ZHOU, W.-P.; WHITE, M. G. Promotion of Pt surfaces for ethanol electro-oxidation by the addition of small SnO₂ nanoparticles: activity and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 397–402, 2014.
- 21 SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3–4, p. 354–362, 2010.

- 22 ISHIYAMA, K.; KOSAKA, F.; SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 225, p. 141–149, 2013.
- 23 RODRIGUES, I. A.; DE SOUZA, J. P. I.; PASTOR, E.; NART, F. C. Cleavage of the C-C bond during the electrooxidation of 1-propanol and 2-propanol : effect of the Pt morphology and of codeposited Ru. **Langmuir**, v. 13, p. 6829–6835, 1997.
- 24 XU, Y.; HAN, L. Comprehensive understanding of electro-oxidation of ethylene glycol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7278–7290, 2014.
- 25 SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Oxidation of the partly oxidized ethylene glycol oxidation products glycolaldehyde, glyoxal, glycolic acid, glyoxylic acid, and oxalic acid on Pt electrodes: a combined ATR-FTIRS and DEMS spectroelectrochemical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 24, p. 12689–12701, 2013.
- 26 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007.
- 27 KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, 2013.
- 28 LAMY, C.; JAUBERT, T.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): effect of the nature and structure of the catalytic anode. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 927–936, 2014.
- 29 QUEIROZ, A. C.; SILVA, W. O.; RODRIGUES, I. A.; LIMA, F. H. B. Identification of bimetallic electrocatalysts for ethanol and acetaldehyde oxidation: probing C2-pathway and activity for hydrogen oxidation for indirect hydrogen fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, p. 423–435, 2014.
- 30 SINGH, S.; DATTA, J. Kinetic investigations and product analysis for optimizing platinum loading in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) electrodes. **Ionics**, v. 17, n. 9, p. 785–798, 2011.
- 31 SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; WU, Q. X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 575–582, 2012.

- 32 IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531–537, 1994.
- 33 LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; REES VELLINGA, V. C. VAN; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1–2, p. 92–104, 2010.
- 34 DEL COLLE, V.; SOUZA-GARCIA, J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 26, p. 12163–72, 2011.
- 35 LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080–19087, 2008.
- 36 LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M.; RUSSELL, A. E. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399–416, 2008.
- 37 COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 40, p. 9114–23, 2009.
- 38 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; LÉGER, J.-M. Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 18–24, 2006.
- 39 BACH DELPEUCH, A.; MAILLARD, F.; CHATENET, M.; SOUDANT, P.; CREMERS, C. Ethanol Oxidation Reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: a DEMS and in situ FTIR study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 672–680, 2016.
- 40 LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon–carbon bond break: a composition study. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1337–1343, 2011.

- 41 GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: a FTIRS study. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 8, p. 1586–1589, 2009.
- 42 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: a quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 351–359, 2006.
- 43 CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: a study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128–131, 2005.
- 44 LINARES, J. J.; ZIGNANI, S. C.; ROCHA, T. A.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a high temperature PBI-based DEFC using Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C as catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 147–158, 2012.
- 45 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1–4, p. 111–121, 2006.
- 46 JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnOx/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377–389, 2007.
- 47 TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884–14897, 2011.
- 48 HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow : an in situ ATR-FTIRS flow cell study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 9850–9864, 2010.
- 49 SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415–2422, 2005.
- 50 LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331–4338, 2010.

- 51 KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325–330, 2009.
- 52 HIGUCHI, E.; TAKASE, T.; CHIKU, M.; INOUE, H. Preparation of ternary Pt/Rh/SnO₂ anode catalysts for use in direct ethanol fuel cells and their electrocatalytic activity for ethanol oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 280–287, 2014.
- 53 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, 2005.
- 54 GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 117–122, 2009.
- 55 BACH DELPEUCH, A.; ASSET, T.; CHATENET, M.; CREMERS, C. Influence of the temperature for the Ethanol Oxidation Reaction (EOR) on Pt/C, Pt-Rh/C and Pt-Rh-SnO₂/C. **Fuel Cells**, v. 15, n. 2, p. 352–360, 2015.
- 56 RAO, V.; CREMERS, C.; STIMMING, U.; CAO, L.; SUN, S.; YAN, S.; SUN, G.; XIN, Q. Electro-oxidation of ethanol at gas diffusion electrodes a DEMS study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 11, p. 1138-1147, 2007.
- 57 SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: a high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2–13, 2009.
- 58 OTOMO, J.; NISHIDA, S.; TAKAHASHI, H.; NAGAMOTO, H. Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 615, n. 1, p. 84–90, 2008.
- 59 SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Acceleration of ethanol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 4, p. 369-375, 2011.
- 60 UDA, T.; BOYSEN, D. A.; CHISHOLM, C. R. I.; HAILE, S. M. Alcohol fuel cells at optimal temperatures. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 6, p. 261-264, 2006.

- 61 PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E.R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297–304, 1996.
- 62 HASSAN, A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E.A. Investigation of carbon supported PtW catalysts as CO tolerant anodes at high temperature in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 375–382, 2016.
- 63 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22–23, p. 3901–3908, 2004.
- 64 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273–285, 2003.
- 65 STASSI, A.; GATTO, I.; PASSALACQUA, E.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; MERLO, L.; OLDANI, C.; PAGANO, E. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 8925–8930, 2011.
- 66 SIRACUSANO, S.; BAGLIO, V.; STASSI, A.; MERLO, L.; MOUKHEIBER, E.; ARICO, A. S. Performance analysis of short-side-chain Aquivion® perfluorosulfonic acid polymer for proton exchange membrane water electrolysis. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 1–7, 2014.
- 67 SAO-JOAO, S.; GIORGIO, S.; PENISSON, J. M.; CHAPON, C.; BOURGEOIS, S.; HENRY, C. Structure and deformations of Pd-Ni core-shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 109, n. 1, p. 342–347, 2005.
- 68 CORRADINI, P. G.; SANTOS, N. A.; SILVA, G. C.; PEREZ, J. Pt–rare earth catalysts for ethanol electrooxidation: modification of polyol synthesis. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2581–2587, 2016.
- 69 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.
- 70 SOUSA JR., R.; COLMATI, F.; CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1549–1557, 2007.

- 71 DE SOUZA, J. P. I.; IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 43–48, 2000.
- 72 SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
- 73 CREMERS, C.; KINTZEL, B.; BAYER, D.; TÜBKE, J. Influence of the pH value and the carbonate ion concentration of the electrolyte solution on the ethanol oxidation at polycrystalline platinum. **ECS Transactions**, v. 33, n. 1, p. 1681-1692, 2010.
- 74 BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, p. 1693-1706, 2004.
- 75 GATTO, I.; STASSI, A.; BAGLIO, V.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E.; ARICÒ, A. S.; SCHUSTER, M.; BAUER, B. Optimization of perfluorosulphonic ionomer amount in gas diffusion electrodes for PEMFC operation under automotive conditions. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 450–455, 2015.
- 76 ROCA-AYATS, M.; ROCA-MORENO, M. D.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Optimization of alkaline catalytic inks for three-electrode electrochemical half-cell measurements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 43, p. 19656–19663, 2016.
- 77 KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 143–155, 2000.
- 78 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409–1422, 1995.
- 79 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry**, v. 60, p. 267–273, 1975.
- 80 DU, W.; WANG, Q.; SAXNER, D. DESKINS, N. A.; SU, D.; KRZANOWSKI, J. E.; FRENKEL, A. I.; TENG, X. Highly active iridium/iridium–tin/tin oxide heterogeneous nanoparticles as alternative electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 38, p. 15172–

15183, 2011.

81 JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Methanol electrooxidation over Pt/C fuel cell catalysts: dependence of product yields on catalyst loading. **Langmuir**, v. 19, p. 6759–6769, 2003.

82 HOUTMAN, C. J.; BARTEAU, M. A. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh (111) surface. **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 2, p. 528–546, 1991.

83 JONES, G. S.; MAVRIKAKIS, M.; BARTEAU, M. A.; VOHS, J. M. First synthesis, experimental and theoretical vibrational spectra of an oxametallacycle on a metal surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 13, p. 3196–3204, 1998.