SEITI INOUE VENTURINI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES Pt-CeO₂/C PARA
ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM MEIO BÁSICO

Exemplar revisado

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

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof^a. Dr^a. Joelma Perez

São Carlos

2019

Dedico essa dissertação aos meus pais, Waldemar Gastoni Venturini Filho e Célia Inoue Venturini, aos meus irmãos, Yuri Inoue Venturini e Ralf Inoue Venturini, e à Larissa Almeida, pelo grande apoio e pela sua companhia. Gostaria de dedicar também à professora Joelma, pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação, e a todos os envolvidos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo (USP), por propiciar condições para o meu crescimento intelectual e profissional. Às agências financiadoras FAPESP, CNPq pelos reagentes químicos e verbas de pesquisa.

Agradeço ao auxílio financeiro por meio da bolsa CAPES.

Ao Instituto de Química de São Carlos pelo espaço físico, auxílios e demais serviços fornecidos.

À Biblioteca Prof. Johannes Rudiger Lechat pelo suporte.

A minha família por todo o apoio.

À orientadora Joelma pela paciência, ânimo e entusiasmo e sempre disponível para orientar.

À Larissa Almeida, pela grande ajuda em todos os momentos, pela sincera amizade, e pelos grandes momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos do Laboratório: Patricia Corradini, Jéssica Nogueira, Rapher, Martin, Wilner, Otávio, Osmando, Martin Gonzalez, Otávio Beruski, Thiago Mariano, Rafael Romano, Rafael Bandeira, Khalid, Gabriel Melle, Paula Perroni, Nickson Perini, James Mário e aos demais amigos e pelo total apoio em todos os momentos, inclusive nos mais difíceis, e pela contribuição intelectual e enorme apoio durante toda a vivência no laboratório.

Ao Gabriel Christiano da Silva e Valdecir Antônio Paganin, pela grande contribuição teórica e prática que contribuíram enormemente para o presente trabalho.

Ao Mauro Fernandes pelas medidas de análise térmica (TG); ao Jonas Ferreira, Paulo Beatrice e Marcelo Calegaro, pelas medidas de difração de raios X (DRX), e pela ajuda, suporte e auxílio.

Ao Márcio de Paula pelas medidas de espectroscopia de energia de raios X (EDX) e por seus importantes conselhos.

Aos técnicos da seção de vidraria: Edson Doria e Milton Luiz, pelas ajudas com confecção e reparo de vidraria.

Aos técnicos da oficina mecânica: Alex Sandro e Antonio Donizeti, pela ajuda na confecção das células eletroquímicas.

Aos professores da banca examinadora por aceitarem o convite de ser da comissão avaliadora deste trabalho.

Ao serviço de pós-graduação pelo apoio e paciência em sanar dúvidas relativo a assuntos acadêmicos.

Aos meus amigos e colegas da USP e da minha vida, pela força e inspiração, em especial: Kossaka, Rafael Lameiro, José Augusto, Acelino Cardoso e Vinícius Bonnato pela amizade.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela estrutura na qual foi possível realizar as medidas de TEM.

A Dra. Ana Curro por realizar as medidas de TEM.

Ao (LNNano), pelas medidas de XPS, (XPS-21416) e (XPS-23210) e ao LNLS pelas medidas de XAS (XAFS2-20170068) e (XAFS2-20180358).

EPÍGRAFE

“A história da ciência, como a de todas as ideias humanas, é uma história de sonhos irresponsáveis, obstáculos e erros. No entanto, a ciência é uma das poucas atividades humanas – talvez a única – em que os erros são criticados de forma sistemática e muitas vezes, ao longo do tempo, corrigidos”.

Karl Popper

RESUMO

A produção de energia limpa e renovável é uma preocupação crescente da sociedade. Dentre as alternativas para produção de energia estão as células a combustível. Dentre os vários tipos de células, existem as DEFCs (*Direct Ethanol Fuel Cell*) que possuem vantagem de utilizar o etanol como combustível. Porém esse tipo de célula ainda apresenta um rendimento inferior aquelas que operam com hidrogênio, além disso essas células requerem platina ou outros metais nobres porque somente estes materiais são relativamente estáveis nestas condições de pH. Nos últimos anos as células combustíveis alcalinas têm ganhado destaque devido à maior estabilidade dos eletrocatalisadores, aumentando a possibilidade de utilização de metais não nobres ou óxidos metálicos. Neste trabalho, catalisadores do tipo Pt-CeO₂/C foram sintetizados sobre carbono de alta área superficial, variando-se a quantidade de CeO₂ entre 0 a 10%. Os eletro-catalisadores contendo menor quantidade de óxidos apresentaram maior atividade frente a oxidação do etanol em meio básico. Foi possível observar o efeito eletrônico por meio das medidas de absorção de raios X no qual a adição crescente de CeO₂ aumentou a intensidade da linha branca. Foi possível observar também a produção de acetaldeído e ácido acético por meio da medida de FT-IR *in situ*. Não houve formação de liga entre a Pt e o CeO₂ e as razões mássicas calculadas dos átomos de Pt, Ce e C encontram-se próxima da experimental. Os catalisadores apresentaram-se dispersos sobre a matriz de carbono e apresentaram mudança na estabilidade térmica ao se adicionar CeO₂. Foi observada também inúmeros grupos oxigenados sobre a superfície dos eletrocatalisadores e que estão relacionado com a ROE.

Palavras chaves: eletrocatalise, oxidação de etanol, terras raras, meio básico.

ABSTRACT

Production of clean and renewable energy is a growing concern in society. Fuel cells are one alternative for energy production. Among the various types of cells, DEFCs (Direct Ethanol Fuel Cells) have the advantage of using readily available ethanol as fuel. However, DEFCs cells present lower power densities than those utilizing hydrogen fuel. In addition, alcohol-based fuel cells usually require platinum or other noble metals because only these materials are acceptably stable in the acidic pH range typically employed for alcohol electrooxidation. In recent years, alcohol-based alkaline fuel cells have gained prominence. Such fuel cells may enable the use of non-noble metal or oxide electrocatalysts because these materials are relatively stable in basic media. In this work, Pt-CeO₂/C catalysts are synthesized on high surface area carbon with varying CeO₂ loadings between 0 and 10% (m/m). Transmission electron microscopy shows formation of nanoparticles with sizes narrowly distributed around 6 nm. X-ray diffraction provides no evidence for alloy formation between the Pt and CeO₂ particles. However, X-ray absorption shows that increasing addition of CeO₂ increases the intensity of the white line, suggesting some electronic interaction between adjacent Pt and CeO₂. The possibility of interaction between Pt and CeO₂ is further supported by changes in catalyst thermal stability upon addition of CeO₂. Electrocatalyst activity is correlated with composition as catalysts with lower CeO₂ content display higher activity for the oxidation of ethanol in basic medium. In situ FT-IR suggests a variety of electro-oxidative pathways as evidenced by formation of numerous O-containing surface species as well as solution phase acetaldehyde and acetic acid.

Keywords: electrocatalysis, ethanol oxidation, rare earths, basic medium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de uma célula a combustível a etanol direto (DEFC) com membrana trocadora aniônica em meio básico, abastecida com etanol.	15
Figura 2: Representação esquemática da estrutura do CeO_2 . As bolas em bege representam o Ce, as vermelhas o oxigênio.	18
Figura 3: Decomposição térmica das amostras de catalisadores Pt/C e Pt- CeO_2 /C. Números em romanos indicam as regiões.	30
Figura 4: Derivada das curvas de TG dos catalisadores Pt/C e Pt- CeO_2 /C. Picos A e B relativo aos diferentes processos de perda de massa.	33
Figura 5: Curva de Calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos catalisadores Pt/C e Pt- CeO_2 /C.	35
Figura 6: Difratomogramas dos catalisadores Pt/C e dos catalisadores Pt- CeO_2 /C com adição de 4%, 6%, 8% e 10%. As linhas tracejadas referem-se aos planos do carbono e da Pt. Para comparação, o difratograma do óxido comercial (100% CeO_2) foi apresentado.	37
Figura 7: Micrografias e histogramas dos catalisadores com diferentes proporções de CeO_2 e Pt/C. A) Pt/C (0% CeO_2), B) Pt- CeO_2 /C 4%. C) Pt- CeO_2 /C 6%, D) Pt- CeO_2 /C 8%, E) Pt- CeO_2 /C 10%.	40
Figura 8: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos catalisadores modificados com óxido de cério.	45
Figura 9: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na região da Pt 4f e Ce 3d para os catalisadores Pt/C, CeO_2 e Pt- CeO_2 /C.	46
Figura 10: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na região da O 1s para os catalisadores Pt/C, CeO_2 e Pt- CeO_2 /C.	48
Figura 11: Espectros de absorção na região de XANES dos catalisadores Pt- CeO_2 /C com potenciais aplicados de a) 400 mV, b) 600 mV e c) 800 mV vs. ERH, em atmosfera inerte de Argônio em $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	55
Figura 12: Voltametria cíclica dos catalisadores Pt/C modificados e não modificados com óxidos de CeO_2 . Medidas realizadas a 50 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH sob atmosfera inerte de argônio.	61
Figura 13: Stripping de CO dos catalisadores realizados a um velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob atmosfera inerte de argônio.	64

- Figura 14: Gráfico mostrando a relação entre a quantidade de CeO_2 , d_{TEM} e AEA. AEA (H) é a área ativa obtida por integração da região de hidrogênio e AEA (SCO) é a área obtida pela integração da região de oxidação de CO.....66
- Figura 15: Voltametria cíclica (A) a 10mV s^{-1} e linear (B) a 1 mV s^{-1} dos catalisadores em $[\text{NaOH}] = 0,1\text{ mol L}^{-1} + [\text{Etanol}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$. Atmosfera de argônio. Para a voltametria de 10 mV s^{-1} foi tomado o terceiro ciclo. Para a voltametria de 1 mV s^{-1} foi tomado o primeiro ciclo.67
- Figura 16: Mecanismo de reação para a reação de oxidação de etanol. As linhas segmentadas representam o mecanismo em pH alto e a linha inteira representa ao mecanismo em pH baixo.68
- Figura 17: Curvas cronoamperométricas em potencial aplicado de 600 mV vs. ERH durante 3600 segundos em meio $[\text{NaOH}]$ de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Etanol}]$ de $1,0\text{ mol L}^{-1}$70
- Figura 18: Gráfico mostrando a relação entre a densidade de corrente amostrada em 3000 segundos em função da intensidade da linha branca integrada na região de XANES. Ambos as medidas foram polarizadas a 600 mV vs. ERH.71
- Figura 19: Espectros de infravermelho dos catalisadores Pt/C e Pt- $\text{CeO}_2/\text{C}4\%$ em relação aos potenciais aplicados entre 0,1 V a 1,0 V vs. ERH. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 0,1\text{ mol L}^{-1} + [\text{EtOH}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$. Região analisada: $2200 - 900\text{ cm}^{-1}$73
- Figura 20: Espectros de infravermelho dos catalisadores Pt/C e Pt- $\text{CeO}_2/\text{C} 4\%$. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 0,1\text{ mol L}^{-1} + [\text{EtOH}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$. Região analisada: $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$76
- Figura 21: Ensaio de envelhecimento para os catalisadores Pt/C e Pt- $\text{CeO}_2/\text{C} 4\%$. As porcentagens referem-se as proporções mássicas de CeO_277

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Razões mássicas % (m/m) $\pm$ 1,0% determinadas por meio da análise de EDX dos catalisadores do tipo Pt-CeO ₂ /C e do Pt/C.	29
Tabela 2: Temperatura de início de combustão dos catalisadores.	31
Tabela 3: Massas nominais e determinadas por EDX e por TG dos catalisadores segundo a análise termogravimétrica (TGA), EDX e nominal.	32
Tabela 4: Diâmetros médios dos cristalitos (D) dos eletrocatalisadores, parâmetro de rede (a_{exp} / Å) e distância inter atômica da Pt (d_{cfc} / Å) obtidos por difração de raios X. As porcentagens referem-se a quantidades nominais de CeO ₂ por catalisador.	39
Tabela 5: Tamanho médio partícula determinado por microscopia eletrônica de transmissão (d_{TEM}) a partir de 100 contagens e tamanho de cristalito determinado por difração de raios X (d_{DRX}). O desvio da média está indicado após o valor de d_{TEM}	42
Tabela 6: Energia de ligação dos componentes Pt 4f _{5/2} , Ce 3d _{3/2} dos catalisadores Pt-CeO ₂ /C com proporções de CeO ₂	50
Tabela 7: Energia de ligação dos componentes Pt 4f _{5/2} , Ce 3d _{3/2} dos catalisadores Pt-CeO ₂ /C com proporções de CeO ₂	52
Tabela 8: Proporção atômica dos metais Pt/Ce obtidas por meio das técnicas de EDS e XPS.	54
Tabela 9: Área da região de XANES da borda L3 da Pt, integrada por meio de uma curva de Lorenz. Os potenciais aplicados sobre os catalisadores foram: 400 mV, 600 mV e 800 mV.	58
Tabela 10: Valores tabelados, referente aos valores calculados de AEA pelo método de adsorção de hidrogênio, carga metálica de Pt, d_{DRX}/nm e d_{TEM}/nm dos catalisadores Pt/C e modificados com CeO ₂	62
Tabela 11: Valores tabelados, referente aos valores calculados de AEA pelo método de Stripping de CO, carga metálica de Pt, d_{DRX}/nm e d_{TEM}/nm dos catalisadores Pt/C e modificados com CeO ₂	65
Tabela 12: Bandas de FT-IR relativo as espécies formadas durante a polarização do eletrodo.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_{Ce} : Área total dos orbitais (Ce 3d)

a_{Ce} : Fator de correção do cério

AEA: Área eletro-ativa

AFC: *Alkaline fuel cell* (Célula a combustível alcalina)

A_{Pt} : Área total dos orbitais (Pt 4f)

a_{Pt} : Fator de correção da platina

CeO_2 : Óxido de cério

DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell (Célula a combustível a etanol direto)

DEMA: Departamento de Engenharia de Materiais

DRX: Difração de raios X

DSC: *Differential scanning calorimetry* (Calorimetria de varredura diferencial)

DTG: Derivada da curva Termogravimétrica

ECSA: *Electrochemical active surface area* (Área Eletroquímica ativa)

EDX: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

ERH: Eletrodo reversível de hidrogênio

cfc: cúbica de face centrada

LCA: Laboratório de Caracterização Estrutural

LNNano: Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MCFC: Molten carbonate fuel cell (Célula a combustível de Carbonato fundido)

n_{Ce} : Fração atômica de cério

n_{Pt} : Fração atômica de platina

PAFC: *Phosphoric acid fuel cell* (Célula a combustível de ácido fosfórico)

PEMFC: *Proton exchange membrane fuel cell* (Célula a combustível de membrana trocadora de prótons)

ROE: Reação de oxidação de etanol

SCO: *Stripping* de CO

SOFC: *Solid oxide fuel cell* (Célula a combustível de óxido sólido)

TEM: *Transmission electron microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão)

TGA: *Thermal gravimetric analysis* (Análise Termogravimétrica)

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

VC: Voltametria cíclica

XAS: *X-ray Absorption Spectroscopy* (Espectroscopia de absorção de raios-X)

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.2 ELETROCATALISADORES PARA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL (ROE)	17
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES	22
3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	22
3.2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura	23
3.2.3 Difração de Raios X	23
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	23
3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados Por Raios X	24
3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios-X	25
3.2.7 Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier <i>in-situ</i>	25
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	29
4.1.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva	29
4.1.2 Análise Termogravimétrica	30
4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura	34
4.1.3 Difração de Raios X	36
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	40
4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X	44
4.1.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	59
4.2.1 Testes em Camada Ultrafina	59
4.2.2 Voltametria cíclica em meio básico	59
4.2.3 <i>Stripping</i> de CO	63
4.2.4 Ensaios eletroquímicos em meio básico etanólico	66
4.3 ESTUDO DOS PRODUTOS E SUB-PRODUTOS GERADOS PELA ROE	72
4.4 Ensaio de estabilidade dos catalisadores	76
5- CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 70 o crescimento populacional acarretou um aumento da demanda de energia elétrica dos setores residencial, industrial e comercial, ocasionando aumento da emissão de CO₂ para atmosfera devido ao aumento da queima de combustíveis fósseis (Cardoso, 2007). Com isso tecnologias promissoras surgiram para mudar este cenário, tais como, o aerogerador, células fotovoltaicas, micro-turbinas e as células a combustível (Kirubakaran, Jain e Nema, 2009).

Por meio dessas tecnologias têm como objetivo produzir energia para ser utilizada no próprio local. Dentre elas, as células a combustível apresentam a vantagem de não possuir uma dependência com as condições climáticas como sol e vento conforme o combustível utilizado, dependendo apenas do fornecimento do combustível (MEKHILEF, SAIDUR e SAFARI, 2012). Neste caso uma possibilidade proposta é o aproveitamento da energia gerada durante os picos de produção de energia das células fotovoltaicas e dos aerogeradores (Schulien, 1990) para produzir o combustível, H₂ e utilizá-lo nas células a combustível para transformar energia química em elétrica em qualquer período.

As células a combustível são classificadas segundo o eletrólito e o combustível usado (LÚCIA, 2014). Existem várias classificações de células a combustível. Os principais tipos são: PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, SOFC – *Solide Oxide Fuel Cell*, MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*, AFC – *Alkaline Fuel Cell*, PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*. Porém as células SOFC, MCFC e PAFC apresentam desvantagem da elevada temperatura de funcionamento, mas possuem menor sensibilidade a contaminantes. Por outro lado, as AFC e as PEMFC possuem alta sensibilidade a contaminantes, porém necessitam de menores temperaturas de operação (SHARAF; ORHAN, 2014).

Um dos principais combustíveis usados na PEMFC é o H₂, pois este apresenta elevada densidade energética (KW.h Kg⁻¹) em comparação aos álcoois de cadeia curta (Badwal et al., 2015). A molécula de H₂ no entanto, apresenta desvantagens quanto seu armazenamento e custo de obtenção. Além disso, o hidrogênio acarreta emissões de CO e CO₂ que contribuem para o efeito estufa quando obtido da reforma

catalítica do metano (Sharaf e Orhan, 2014), sua principal fonte de obtenção até o momento. O armazenamento de H_2 usualmente é feito em cilindros, porém essa forma de acondicionamento apresenta elevado risco, devido à elevada pressão (Schlapbach e Züttel, 2001).

Diante desse impasse quanto ao uso, acondicionamento e obtenção do hidrogênio existem outros combustíveis disponíveis como: etanol, metanol, etilenoglicol (Badwal et al., 2015), ácido fórmico (Aslam et al., 2012), glicerol (Benipal et al., 2017) e glicose (Yang et al., 2015). No Brasil o etanol se destaca por apresentar vantagens com relação ao H_2 como a disponibilidade de sua obtenção e da existência de tecnologias de armazenamento e transporte já estudadas e utilizadas (Fiuza et al., 2012).

Nos últimos anos as células combustíveis alcalinas (AFC) vêm ganhado destaque principalmente devido à maior estabilidade dos eletrocalisadores de metais não nobres ou óxidos metálicos neste meio, aumentando assim a possibilidade de utilização destes. Entretanto a Pt assim como Au apresentam relativa instabilidade no meio básico em comparação ao meio ácido sob certas condições (Cherevko et al., 2014)). Um modelo desse tipo de célula a combustível é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Modelo de uma célula a combustível a etanol direto (DEFC) com membrana trocadora aniônica em meio básico, abastecida com etanol.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 1, o etanol é oxidado no ânodo a CO_2 , liberando 12 elétrons (reação 1). Esses elétrons percorrem um circuito externo e reduzem o O_2 no cátodo a OH^- , ao passo que a molécula de H_2O é hidrolisada devido a combinação com o oxigênio e os elétrons. A água pode vir tanto da fonte de etanol quanto da reação de oxidação completa. Os elétrons do circuito externo gerados pela oxidação do etanol (reação 2) seguem em direção ao cátodo. O mecanismo por trás da redução de oxigênio, no entanto é complexa pois envolve uma série de reações e intermediários. De forma resumida o oxigênio adsorve na superfície do cátodo e adquire carga negativa. Esta espécie é reativa e reage com a molécula de água formando outras espécies como HO_2^- e OH^- (Ge et al., 2015).

A espécie OH^- gerada no cátodo migra para o ânodo completando o circuito. A reação 3 representa a equação global do processo. As reações presentes no sistema estão descritas abaixo (An, Zhao e Li, 2015):

As equações (1), (2) e (3) sugerem uma reação de oxidação completa do etanol, entretanto o etanol quase sempre não é oxidado completamente a CO_2 pois a formação de CO_2 não se dá de forma direta. Na prática a ROE passa por várias etapas, que inclui a formação de vários produtos e intermediários como acetaldeído, ácido acético, CO_2 , CO_{ads} , CH_4 , CH_x ($x = 1$ para meio ácido segundo Lai et al (2008)). Alguns intermediários no entanto, se difundem para a solução (Simões et al., 2007) e como consequência acarreta na diminuição da eficiência da ROE (Badwal et al., 2015). A dificuldade da quebra da ligação covalente C-C, que é uma ligação do tipo σ $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{C}(\text{sp}^3)$, somada ao envenenamento do catalisador por CO decorrente da quebra da molécula de etanol contribuem para diminuir a atividade em oxidar o etanol (Vigier et al., 2004).

1.2 ELETROCATALISADORES PARA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL (ROE)

No caso dos catalisadores baseados em Pt as espécies intermediárias formadas na ROE adsorvem e envenenam o catalisador de Pt inativando-o, diminuindo assim sua estabilidade e durabilidade. Para tentar resolver esses principais problemas, vários catalisadores vem sendo estudados para eletro-oxidação de etanol como Pt/C, PtSn/C e PtRu/C (Antolini, 2007). Esses materiais binários apresentam atividade de oxidação de etanol superior a Pt devido ao efeito do mecanismo bifuncional (Marković et al., 1995). Em meio ácido os catalisadores mais estudados são os que contém Pt e um segundo metal de transição suportado em carbono. Os catalisadores binários de Pt-X (X = Sn, Pd, W e Ru) e catalisadores do tipo Pt-XO₂ (X = RuO₂, IrO₂, CeO₂, SnO₂ e TiO₂) mostraram aumento de atividade de eletro-oxidação de etanol. Isto pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional.

O mecanismo bifuncional se baseia na formação de espécies oxigenadas sobre um segundo metal, no caso do cério, formando a espécie Ce-OH_{ads} com mais facilidade com relação a Pt pura. Essa espécie pode então reagir com a espécie Pt-CO_{ads} liberando o sítio ativo da Pt e facilitando a formação das espécies oxigenadas na superfície da Pt que irão reagir com o etanol (Scibioh et al., 2008).

Os catalisadores de Pt apresentam uma elevada performance, porém baixa conversão a CO₂. Entretanto o meio básico vem se destacando por possuir vantagens como maior estabilidade e performance dos catalisadores com relação ao meio ácido (Kamarudin et al., 2013).

Dentre os materiais citados, os óxidos de cério vêm sendo estudado na literatura pois apresentam propriedades catalíticas interessantes. O CeO₂ apresenta uma estrutura cúbica cristalina do tipo fluorita e possui vacâncias em sua estrutura, gerando propriedades catalíticas de interesse científico (Montini et al., 2016). A representação esquemática da estrutura do CeO₂ pode ser vista na Figura 2:

Figura 2: Representação esquemática da estrutura do CeO_2 . As bolas em bege representam o Ce, as vermelhas o oxigênio.

Fonte: Imagem gerada pelo programa *Mercury*¹. O arquivo.cif foi extraído da base de dados *Materials Project*².

Algumas aplicações tecnológicas envolvendo nanopartículas de CeO_2 são uso em célula a combustível de óxido sólido, fotocatalise, agente oxidante, membranas permeadoras de oxigênio, sensores e oxidação de CO (Sun, Li e Chen, 2012). Também pode ser usado em polimento de vidro (Armini et al., 2008) e também em filtros solares para bloqueio de raios UV (Yabe e Sato, 2003).

Especificamente estas propriedades catalíticas que o CeO_2 apresenta são relacionadas aos estados de oxidação mistos +3 e +4 presentes em sua estrutura (Alessandro e Paolo, 2013). As mudanças dos estados de oxidação do CeO_2 propiciam mudanças estruturais nos quais segundo Shannon (1976) os raios iônicos para Ce (+4) é menor que o Ce (+3) gerando então defeitos estruturais na rede

¹ O arquivo usado pode ser obtido pela organização: "The Cambridge Crystallographic Data Centre" CCDC (2016).

² O arquivo .cif pode ser obtido no banco de dados da Materials Project.

cristalina do CeO_2 . Esta alteração estrutural leva a uma mudança no valor do parâmetro de rede do CeO_2 que está relacionado com os fatores de Debye-Waller para o oxigênio $B(\text{O})$ e o $B(\text{Ce})$ (Yashima et al., 2003). Esses fatores indicam a desordem térmica e também a mobilidade dos íons. Esta mobilidade, segundo Miki et al (1990) afeta diretamente a catálise pois uma maior mobilidade das espécies oxigenadas nos retículos cristalinos do CeO_2 promovem a capacidade redox do mesmo.

Com respeito a oxidação do etanol em meio básico, alguns metais nobres já foram estudados em combinação com o CeO_2 para promover a ROE como os compósitos de Pt- CeO_2 suportados em nanotubos de carbono (Sedighi, Rostami e Alizadeh, 2017). Esse material apresentou uma melhora na atividade em oxidar o etanol em comparação ao catalisador não modificado com CeO_2 . Isso foi atribuído a presença do CeO_2 e seu mecanismo bifuncional. Em outros trabalhos envolvendo metais nobres como o Pd, foi verificado que a presença do cério diminui o potencial de início de oxidação do etanol devido a capacidade do cério em promover a formação das espécies $\text{Pd-OH}_{\text{ads}}$ em potenciais menores (Bambagioni et al., 2012).

O efeito da adição de CeO_2 foi estudado em meio ácido para avaliar a oxidação de outros álcoois como o metanol. O CeO_2 lixivia em meio ácido de acordo com os diagramas teóricos preditos nos trabalhos de Persson et al (2012)³. Porém, um estudo feito em condições ácidas mostrou que os catalisadores do tipo Pt/C modificados com CeO_2 aumentam a atividade da reação de oxidação do metanol (YANG, ZHANG e HU, 2011). Da mesma forma que na eletro-oxidação de etanol, o mecanismo bifuncional também está presente. Por outro lado, além do mecanismo bifuncional pode ocorrer o efeito eletrônico. Esse efeito ocorre devido a hibridização f-p do CeO_2 (hibridização entre os orbitais atômicos 4f do Ce^{4+} e 2p do O) fazendo com que a transição eletrônica envolvendo o orbital f-p hibridizado e o orbital d da Pt seja facilitado, devido ao decréscimo de energia do orbital hibridizado f-p do Ce (Mamontov et al., 2000).

Alguns estudos mais recentes envolvendo catalisadores ternários do tipo Pt-Ce-Sn/C foram realizados. Nestes estudos mostrou-se que a adição do elemento cério

³ O diagrama de Pourbaix pode ser obtido no banco de dados da Materials Project. A confirmação experimental pode ser vista no trabalho de Hayes et al (2002).

em uma dada proporção propicia uma diminuição do potencial de de onset da ROE em relação ao catalisador Pt/C (Jacob et al., 2015).

Quanto aos diferentes meios reacionais para a ROE (Cremersa et al., 2008), observou que a atividade dos catalisadores do tipo Pt, PtSn e PtRu frente a ROE muda conforme o pH. No meio alcalino a densidade de corrente relativa a ROE desses catalisadores aumentou, assim como sua estabilidade. Também foi observado uma diminuição no potencial *onset* de oxidação do etanol (Cremersa et al., 2008). Foi observado também que no meio ácido a oxidação do metanol é maior que a do etanol, porém essa tendência se inverte em meio básico. Como descrito anteriormente, neste trabalho a reação de oxidação de etanol será avaliada para catalisadores.

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores do tipo Pt-CeO₂/C suportados em carbono de alta área superficial com o objetivo de avaliar a ROE em meio básico.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi: sintetizar e avaliar catalisadores do tipo Pt-CeO₂/C quanto à atividade frente a reação de oxidação de etanol em meio básico.

Objetivos específicos:

- i) Preparar catalisadores de Pt com CeO₂ suportados em carbono Vulcan com elevada área superficial por meio da síntese redutiva do ácido fórmico modificado;
- ii) Caracterizar fisicamente os catalisadores por meio das técnicas: espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (TEM); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (XAS) *in situ*;
- iii) Caracterizar a atividade dos eletro-catalisadores frente a ROE em meio básico;
- iv) Correlacionar as propriedades físicas, determinadas na etapa ii), dos materiais desenvolvidos com a atividade perante a ROE no meio básico, determinada na etapa iii);
- v) Avaliar a distribuição dos produtos gerados durante a ROE mediante o uso da técnica de espectroscopia de infra-vermelho por Transformada de Fourier (FT-IT) *in situ*;
- vi) Avaliar a estabilidade dos materiais frente ao teste de envelhecimento acelerado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

A preparação dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt-C/CeO₂ foram realizadas pelo método do ácido fórmico. Nessa síntese adicionou-se 50 mL de 0,5 mol L⁻¹ de ácido fórmico (J. T. Baker®, 88%) em carbono Vulcan® XC-72R (tratado a 850°C/ 5 horas). O pH da solução foi ajustado para 12 por meio da adição de NaOH (Panreac®, 98%), com controle de pH por meio de um pHmetro (Gehaka, modelo PG 1800). A mistura contendo formato e carbono Vulcan foi aquecida a 80 °C, com agitação constante e sob atmosfera inerte de argônio.

Paralelamente a isso, foi preparada uma suspensão de CeO₂ (na forma de óxido) (Pangea Internacional, 99,999%), com a proporção desejada, com ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Alfa Aesar®; 99,9%), sonificando a mistura por 12 minutos. A suspensão do precursor metálico com a terra-rara foi adicionada lentamente por meio de gotejamento na solução quente de ácido fórmico com carbono Vulcan. Esperou-se 30 minutos a 80 °C. Aguardou-se 10 minutos para esfriar e em seguida realizou-se filtração a vácuo com uma membrana polimérica celulose regenerada (Unifil, diâmetro = 47 mm, porosidade 0,45 µm). O precipitado sólido foi enxaguado com 500 mL de água destilada e seco em estufa a 80 °C por 2 horas. Foram sintetizados catalisadores de Pt/C na proporção 20/80 e Pt-CeO₂/C nas proporções de 6%, 8% e 10% CeO₂ em massa de catalisador mantendo-se 15% em massa de Pt, variando apenas a massa de carbono.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES

3.2.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A técnica de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) foi utilizada para obtenção da proporção mássica entre o carbono e os metais; Pt e Ce.

O equipamento usado foi um espectrômetro (Zeiss-Leica® 440) com detector de SiLi. As amostras enviadas para análise eram pastilhas de 1,6 mm de diâmetro, preparadas pela maceração do catalisador, de aproximadamente 10 mg misturado com água e afixadas em um suporte com cola de prata. Foram obtidos valores para 3 pontos da amostra, sendo utilizada uma média desses valores como o resultado.

3.2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

As análises térmicas Termogravimetria e Calorimetria de Varredura Diferencial (TG e DSC) foram realizadas no aparelho Mettler Toledo. As condições usadas foram: faixa de temperatura: 30 – 1000 °C, usando ar sintético como gás a uma taxa de aquecimento de 10 °C minuto⁻¹ e com taxa de gás a 50 mL minuto⁻¹. O tratamento de dados das curvas termogravimétricas realizados foram: i) extrapolação da curva termogravimétrica na terceira região (após a combustão) até o eixo y para obter a massa residual; ii) derivada primeira do eixo y das curvas de TG para inferir sobre processos que estão na amostra.

3.2.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar as características estruturais do Pt/C e dos catalisadores de Pt/C modificados com CeO₂, como a presença de óxidos cristalinos e estimar os tamanhos médios dos cristalitos. A radiação utilizada foi de CuK α (λ = 0,15406 nm), gerado a 40 kV e 30 mA, em um difratômetro (Rigaku® – ULTIMA IV). As varreduras foram obtidas a 1° min⁻¹ pra 2 θ entre 10° a 100°.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de

Materiais (LCA/DEMA/UFScar) e na Central de análises químicas e instrumentais (CAQI/IQSC/USP). O aparelho usado no LCA foi o FEI TECNAI G² F20 HRTEM, enquanto no aparelho utilizado pelo CAQI foi o microscópio Jeol 2100. Ambos os microscópios utilizaram potência de feixe de 200 keV e cátodo de LaB₆. A preparação das amostras foi feita por meio da dispersão do catalisador por meio do ultrassom até a coloração se tornar escura (máximo de 5 minutos). O meio usado foi álcool isopropílico e depositado com a evaporação do solvente em uma grade de cobre. Para o tratamento de dados, foram escolhidas imagens de campo claro contendo pelo menos 100 nanopartículas. As contagens foram feitas determinando o diâmetro das partículas por meio do programa ImageJ (National Institutes of Health, 2018). O ajuste da curva do histograma foi feito usando a função logNormal.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados Por Raios X

As amostras foram submetidas à espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) (LNNano) via proposta: XPS-23210. Utilizou-se o aparelho Thermo K-Alpha XPS (Thermo Scientific Inc.). A fonte de raios X usada foi uma fonte monocromática com ânodo de Al com energia de $K\alpha = 1486$ eV. O *spot-size* do canhão de raios X foi de 300 μm . O passo de energia foi de 200 eV para espectros de varredura de ampla energia (*long scan*) e 50 eV para espectros de alta resolução (*short scan*). A resolução usada foi de 1 eV para o *long scan* e 0,1 eV para *short scan*. O intervalo de energia usada foi de 0 a 1300 eV. O programa casaXPS 2.3.15 foi usado para tratar os espectros de XPS. As contribuições inelásticas foram subtraídas do espectro por meio da utilização da linha de base linear e Shirley. O espectro subtraído foi ajustado por meio da soma de funções Pseudo-Voigt (Gougis et al., 2014) e otimizadas através do algoritmo matemático Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

3.2.6 Espectroscopia de absorção de raios-X

Os experimentos de XAS *in situ* foram realizados nas linhas XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por meio das propostas XAFS2-20180358 e XAFS2-20170068, para avaliar absorção de energia relativa à borda L_3 da Pt em 11564 eV acoplado a um potenciostato / galvanostato Autolab 302N.

Os experimentos foram realizados em uma célula especial contendo três eletrodos, com uma janela de kapton na posição do eletrodo de trabalho para passagem dos raios-X. Os eletrodos de trabalho confeccionados tiveram suas composições fixas em: 4,0 mg Pt cm^{-2} e 35,5% em m/m de Nafion em tecido de carbono. O eletrodo de referência foi o Hg / HgO [NaOH] = 0,1 mol L^{-1} , contra-eletrodo usado foi uma tela de Pt. Os eletrodos foram polarizados em 400 mV vs. ERH, 600 mV vs. ERH e 800 mV vs. ERH.

Os dados de XAS foram tratados no programa *Athena XAS Data Processing* versão 0.9.26. O espectro da borda L_3 da Pt foi calibrado em $E_0 = 11564$ eV sobre o ponto de inflexão da linha branca, determinado por meio da derivada segunda. A normalização do espectro de absorção foi feita sobre as regiões da pré-borda por meio de uma regressão linear de pontos no intervalo de -100 a -150 eV em relação ao ponto E_0 . Na região de pós-borda o espectro foi normalizado por meio de uma curva quadrática de ordem 3, tomando-se dois pontos de inflexão da região de EXAFS. Os espectros normalizados foram submetidos ao procedimento de Shukla et al (2004) para determinação da área da linha branca.

3.2.7 Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier *in-situ*

Os ensaios de espectroscopia de reflectância *in situ* foram realizados no espectrômetro Bruker Vertex 70V, utilizando janela planar de ZnSe. O detector utilizado foi o MCT (mercúrio, cádmio e telúrio). As medidas foram feitas sobre um eletrodo de trabalho de ouro poli com diâmetro de 10 mm e espessura de 2 mm. O contra eletrodo utilizado foi uma tela de Pt e o referência utilizado foi Hg/HgO com eletrólito [NaOH] = 0,1 mol L^{-1} . A polarização foi feita por meio do potenciostato Autolab

302N. As medidas foram realizadas sobre o meio básico etanólico $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} + [\text{EtOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em atmosfera inerte de argônio. Os catalisadores foram depositados sobre o eletrodo de trabalho formando uma camada fina, mantendo-se a carga metálica em $22 \mu\text{g cm}^{-2}$. Essa camada fina ficou em contato com a janela planar de ZnSe. Os potenciais foram aplicados de forma crescente com passo de $0,1 \text{ V}$ vs ERH dentro de um intervalo compreendido entre $0,1 \text{ V}$ vs ERH até $1,0 \text{ V}$ vs ERH. Os espectros foram coletados nesse intervalo. Foram coletados 512 interferogramas em cada potencial, sendo a média desses interferogramas o espectro final obtido. A resolução usada foi de 4 cm^{-1} a uma velocidade de 40 Hz . O background foi coletado em $0,05 \text{ V}$ vs ERH. Os espectros de reflectância foram calculados pela razão $\Delta R/R_0$, sendo R_0 o espectro do *background* e R os espectros obtidos pela polarização dos eletrodos.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato Solartron (modelo Potentiostat 1285 A), PAR 263A e e PINE (Bipotentiostat Model AFCBP1) em configuração de camada ultrafina com espessura de aproximadamente $0,02 \mu\text{m}$. O preparo da amostra para a análise foi feito preparando uma suspensão contendo: $1,8 \text{ mg}$ de catalisador, $15 \mu\text{L}$ de Nafion® 6% (m/m) e $1000 \mu\text{L}$ de isopropílico (Honeywell, 100%). A mistura foi suspensa por 24 minutos no ultrassom. Em seguida foi feita a adição (por meio de uma microseringa) da suspensão em carbono fixo ($0,196 \text{ cm}^2$) em um suporte polimérico e seca ao ar. A carga metálica de catalisador foi de $22 \mu\text{g cm}^{-2}$. O contra-eletrodo utilizado foi uma tela de Pt, o eletrodo de referência usado foi o Hg/HgO em $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os testes em meio básico foram feitos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Os testes em meio básico etanólico foram feitos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (99,99%, Sigma-Aldrich) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol (99,99% Panreac).

As medidas se dividem em: 1) Ensaio em meio alcalino; 2) *Stripping de CO* (Redissolução anódica de CO) em meio alcalino; 3) Avaliação da oxidação de etanol e 4) Teste de envelhecimento acelerado.

1) Ensaio em meio alcalino:

- a) 10 VC de 50 mV s⁻¹ a uma faixa de 0,05 a 0,8 V vs. ERH;
- b) 3 VC de 50 mV s⁻¹ na faixa de 0,05 a 1,0 V vs. ERH;

O tratamento de dados realizado sobre os voltamogramas obtidos foi: subtração da contribuição da dupla camada por meio da determinação da corrente capacitiva e posterior integração da região de hidrogênio na faixa de 0,05 a 0,5 V vs. ERH. O valor integrado foi dividido pela velocidade de varredura, obtendo-se o valor de carga Q_H . Essa carga foi dividida por 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (Trasatti e Petrii, 1991), determinando assim o valor da área eletroquimicamente ativa. O cálculo da carga pode ser melhor visualizado por meio da equação (4) (Nart e Vielstich, 2003).

$$Q_H = \frac{1}{v} \int_{0,05}^{0,5} (i - i_{dc}) dE \quad (4)$$

No qual o termo v representa a velocidade de varredura (50 mV s⁻¹), i representa a corrente faradáica e i_{dc} representa a corrente capacitiva.

2) *Stripping* de CO em meio alcalino:

- a) 10 VC de 50 mV s⁻¹ a uma faixa de -0,3 a 0,8 V vs. ERH;
- b) Espera de 300 segundos;
- c) 3 VC de 50 mV s⁻¹ na faixa de 0,05 a 0,8 V vs. ERH;
- d) Aplicação de potencial um potencial fixo de 0,1 V vs. ERH (durante 1800 segundos) com borbulhamento de monóxido de carbono durante os primeiros 300 segundos, seguido de borbulhamento de argônio durante 1200 segundos. Finalizando com uma injeção de argônio na superfície por 300 segundos;
- e) 1 VC a 5 mV s⁻¹ na faixa de 0,10 a 1,0 V vs. ERH;
- f) 3 ciclos de VC a 5 mV/s na faixa de 0,1 a 1,0 V vs. ERH.

3) Avaliação da oxidação de etanol em meio alcalino:

- a) 20 VC de 50 mol L⁻¹ na faixa de 0,05 - 0,80V vs. ERH;
- b) 2 VC de 10 mol L⁻¹ na faixa de 0,05 - 1,00 V vs. ERH;
- c) 3 VC de 50 mol L⁻¹ na faixa de 0,05 - 1,00V vs. ERH;
- d) 1 VL a 1 mol L⁻¹ na faixa de 0,1 - 1,00 V vs. ERH;
- e) Cronoamperometria com potencial aplicado de 0,60 V vs. ERH durante 3600 segundos.

Todas as curvas de oxidação de etanol tiveram suas correntes normalizadas pela área eletroquimicamente ativa determinada pelo método de adsorção de hidrogênio.

4) Teste de envelhecimento acelerado

Neste ensaio foi utilizado uma meia célula de vidro contendo três eletrodos. A aplicação de potencial foi feita por meio do bi-potenciostato PINE AFCBP1. Este bi-potenciostato em especial permite a aplicação simultânea do potencial em dois eletrodos de trabalho. Os eletrodos de trabalho usados foram eletrodos fixos (que não desacoplam do suporte polimérico).

A carga metálica utilizada foi $44 \mu\text{g cm}^{-2}$. Foi feito o mesmo procedimento em um eletrodo removível da PINE instruments com objetivo de analisar a proporção metálica antes e após o envelhecimento. Este eletrodo possui a vantagem de poder desacoplar o carbono vítreo do tarugo de teflon possibilitando assim analisar externamente sua proporção metálica por meio da técnica de EDX. O procedimento realizado foi feito em meio básico contendo eletrólito $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O procedimento pode ser dividido em 4 partes:

- a. 10 VC de 50 mV s^{-1} na faixa de $-0,3 \text{ V}$ a $0,80 \text{ V}$ vs. ERH;
- b. Espera de 300 segundos;
- c. 3 VC de 50 mV s^{-1} na faixa de $0,05$ a $1,00 \text{ V}$ vs. ERH;
- d. 3000 VC a mol L^{-1} na faixa de $0,05 \text{ V}$ a $1,00 \text{ V}$ vs. ERH.

A área ativa antes do envelhecimento foi determinada no 3º ciclo da voltametria da etapa b. O último ciclo da etapa d foi usada para obter a área ativa após o teste de envelhecimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

4.1.1 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva

A composição química das espécies Pt, CeO₂ e C dos catalisadores sintetizados foi determinada pela técnica de EDX. Por meio desta técnica, foi possível mostrar que a síntese dos catalisadores foi assertiva. Os resultados obtidos seguem na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1: Razões mássicas % (m/m) $\pm$ 1,0% determinadas por meio da análise de EDX dos catalisadores do tipo Pt-CeO₂/C e do Pt/C.

Catalisador	%C	%Pt	%CeO ₂
Pt/C	77	23	--
4% CeO ₂	79	17	4
6% CeO ₂	79	15	6
8% CeO ₂	77	15	8
10% CeO ₂	73	16	11

Fonte: Autoria própria

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A técnica de termogravimetria possibilita obter resultados acerca da razão mássica dos metais presentes nos materiais sintetizados. A técnica é complementar ao EDX pois a mesma permite comparar a soma das massas nominais das espécies que permanecem após a combustão com a soma das massas do EDX.

A estabilidade térmica dos materiais também pode ser estudada com relação a presença de Pt e de CeO_2 . Assim como a variação de massa dos catalisadores em função da temperatura no intervalo de temperatura controlado conforme observado na Figura 3.

Figura 3: Decomposição térmica das amostras de catalisadores Pt/C e Pt- CeO_2 /C. Números em romanos indicam as regiões.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 3 apresenta a variação da massa dos catalisadores Pt/C e Pt- CeO_2 /C em função do aumento da temperatura. Segundo (Brown, 2001) o perfil das curvas apresentadas na Figura 3 representam uma decomposição em uma única etapa. De forma mais precisa, essa curva pode ser separada em três regiões (Avcioglu et al., 2015). A primeira região está relacionada a volatilização de água e ácido fórmico

proveniente da síntese, enquanto na segunda está relacionado com a combustão do suporte de carbono. A terceira apresenta o material residual da combustão do catalisador que corresponde as espécies Pt e CeO₂. Nessa mesma figura ainda é possível determinar a temperatura de início de combustão (T_{onset}) que é um parâmetro que está relacionado a estabilidade oxidativa do material segundo o procedimento proposto na literatura (Dollimore et al., 1992) e (Heal, 2002). A estabilidade oxidativa dos catalisadores pode ser comparada segundo esse parâmetro. Os valores desse parâmetro estão na Tabela 2:

Tabela 2: Temperatura de início de combustão dos catalisadores.

Catalisador	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$
Pt/C	390
Pt-CeO ₂ /C (4%)	387
Pt-CeO ₂ /C (6%)	412
Pt-CeO ₂ /C (8%)	411
Pt-CeO ₂ /C (10%)	422

Fonte: Autoria Própria.

Segundo os valores da T_{onset} da Tabela 2, pode-se inferir que a adição crescente de CeO₂ eleva a temperatura de combustão do catalisador. Promovendo então um aumento da estabilidade oxidativa do suporte. O valor menor da T_{onset} para o catalisador Pt/C é explicado pela proporção maior de Pt. Alguns trabalhos relacionam a quantidade e tamanho das partículas de Pt com a alteração da T_{onset} . Essa diminuição da estabilidade oxidativa está relacionada com a diminuição da energia de ativação da reação de combustão do carbono, devido a presença das nanopartículas de platina diminuindo assim a T_{onset} .

A análise de TG dos catalisadores portanto mostrou que a soma da porcentagem das espécies Pt e CeO₂ presentes no catalisador encontram-se próximas dos valores nominais e daquelas determinadas por EDX. Essa soma se encontra na Tabela 3, mostrando a massa nominal e aquela obtida pelo EDX.

Tabela 3: Massas nominais e determinadas por EDX e por TG dos catalisadores segundo a análise termogravimétrica (TGA), EDX e nominal.

Catalisador	% m/m (Nominal)	% m/m (EDX)	% m/m (TG)
Pt/C	23	23	22
4% CeO ₂	19	21	21
6% CeO ₂	21	21	18
8% CeO ₂	23	23	27
10% CeO ₂	25	27	30

Fonte: Autoria Própria

Na literatura a interpretação das curvas de DTG (*Derivative thermo-gravimetric*) são importantes para o estudo das propriedades termo-oxidativas de materiais. As curvas de DTG nos permite evidenciar possíveis etapas reacionais no decorrer do aquecimento da amostra. Na Figura 4, abaixo é possível analisar as curvas de DTG dos diferentes materiais modificados com CeO₂:

Figura 4: Derivada das curvas de TG dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C. Picos A e B relativo aos diferentes processos de perda de massa.

Fonte: Autoria própria

As curvas de DTG apresentadas na Figura 4 nos permitem observar a dependência da derivada dm/dT em função do aumento de temperatura, nos quais permite observar dois processos de perda de massa que não são visíveis nas curvas de TGA. Estes processos são evidenciados pela presença dos picos (A) e (B). Ambos os processos estão relacionados com a oxidação do suporte do carbono.

Especificamente a formação dos dois picos se deve a combustão em temperaturas diferentes dos diferentes grupos funcionais presentes no suporte de carbono (Zielke, Hüttinger e Hoffman, 1996). Por outro lado, a adição de CeO₂ nos catalisadores de Pt/C propiciam um aumento do pico (B) em relação ao catalisador Pt/C. Os picos podem estar relacionados com as taxas de reação. Com base nisso, é possível afirmar que as reações de oxidação que ocorrem na região B são mais lentas que as reações de combustão da região A.

Com base na área das curvas DTG, é possível observar ainda que na região A ocorre uma perda maior de massa. De forma mais detalhada, alguns trabalhos

mostram que a combustão do carbono no intervalo de temperatura em 600 a 900 °C há a formação de CO proveniente da oxidação dos grupos funcionais fenol, carbonil, éter e quinona (Zielke, Hüttinger e Hoffman, 1996), (Zhuang, Q.-L., Kyotani e Tomita, 1994) e (Marchon et al., 1988). Entretanto outros trabalhos mostram que no intervalo entre 100-650 °C ocorre a produção de CO e CO₂ devido a combustão de alguns grupos funcionais presentes no carbono Vulcan como lactonas, ácidos carboxílicos e anidridos (Zielke, Hüttinger e Hoffman, 1996), (Marchon et al., 1988), (Zhuang, Q.-L., Kyotani e Tomita, 1994), (Otake e Jenkins, 1993) e (Zhuang, Q. L., Kyotani e Tomita, 1994).

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura

O DSC é uma técnica de caracterização de materiais que se baseia na diferença de calor trocado entre a amostra e a referência quando esses materiais são submetidos uma dada programação de temperatura. É usada para verificar transições de fase por meio da investigação do perfil do gráfico. A aplicação do DSC na área de catálise, se torna importante para caracterização do material. Na Figura 5 é possível fazer algumas observações sobre as curvas de DSC dos diferentes catalisadores estudados, como a presença dos picos exotérmicos advindo das reações de combustão do carbono (Avcioglu et al., 2015). A orientação da amplitude dos picos segue as normas da ASTM E793 e ASTM E794, no qual a amplitude dos picos devido aos processos exotérmicos é voltada para cima.

Figura 5: Curva de Calorimetria de varredura diferencial (DSC) dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 5 apresenta semelhança com a Figura 4, e é possível observar o mesmo perfil de picos que pode ser separado em região A e B. Especificamente na região A, os picos apresentam uma área maior que a área que dos picos contidos na região B, com exceção do pico do catalisador contendo 8% de CeO₂ indicando que as reações que se processam nessa faixa de temperatura liberam uma quantidade maior de calor. As reações que ocorrem nessa faixa de temperatura são exotérmicas e consistem na combustão do suporte e da oxidação dos seus grupos funcionais presentes. Observa-se que do início da curva até 350°C, a curva possui um valor negativo de fluxo de calor, nessa mesma região ocorre a volatilização da água e do ácido fórmico. Tanto a água quanto o ácido fórmico poderiam estar ligados com os grupos funcionais do suporte tais como: anidrido, ácidos carboxílicos, éteres, lactonas, fenóis, grupos carbonílicos e quinonas.

Esses grupos funcionais possuem caráter ácido e básico e possuem interação com as nanopartículas de Pt (Pérez-Rodríguez, Pastor e Lázaro, 2018). Segundo Stevens e Dahn (2005), os grupos oxigenados presentes no suporte inibem a combustão do carbono a baixas temperaturas. Porém em temperaturas mais

elevadas, os grupos funcionais perdem sua estabilidade e se decompõe em CO e CO₂, tornando o carbono susceptível a combustão. Ainda segundo Pérez-Rodríguez, Pastor e Lázaro (2018), o ácido carboxílico presente no carbono é oxidado em quase na sua totalidade quando atinge 400°C. A partir desta temperatura é possível observar que taxa de combustão do carbono é elevada.

A decomposição desse grupo funcional ácido carboxílico poderia estar relacionada com a perda da estabilidade térmica do material e o aumento da mobilidade das nanopartículas de platina, esse aumento da mobilidade da platina propicia a um contato maior com outras partes do carbono. Pois a platina interage com o ácido carboxílico e outros grupos funcionais presentes no suporte de carbono (Prado-Burguete et al., 1989). Na região B observa-se um segundo pico, que pode estar relacionado com a decomposição dos grupos funcionais anidrido, lactona, fenol e éter. Após essa região, os grupos funcionais que se decompõe são os grupos carbonílicos, quinonas e pironas (Pérez-Rodríguez, Pastor e Lázaro, 2018).

4.1.3 Difração de Raios X

O DRX é uma técnica que permite a caracterização da estrutura interna do material (bulk) (Perego, 1998). Com esta técnica a determinação das fases cristalinas relativo as espécies Pt, CeO₂ e C pode ser obtida. Sendo assim, as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados podem ser confirmadas: fcc da Pt contendo os planos cristalinos: (111), (200), (311) e (220); cúbica fluorita¹ do CeO₂ contendo os planos cristalinos: (110), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511) e turbostrática⁴ do carbono Vulcan XC-72R contendo o plano grafítico (002) (Sanders, 2011). Na Figura 6 é possível observar o pico relativo ao carbono grafítico (002) em torno de $2\theta = 24,85^\circ$ (Sanders, 2011).

¹Nome baseado na estrutura cúbica do CaF₂ segundo Zinkevich, Djurovic e Aldinger (2006).

²É o nome dado pela estrutura intermediária do carbono que se encontra entre a fase grafítica e a fase amorfa segundo Ruz et al (2016).

Figura 6: Difratogramas dos catalisadores Pt/C e dos catalisadores PtCeO₂/C com adição de 4%, 6%, 8% e 10%. As linhas tracejadas referem-se aos planos do carbono e da Pt. Para comparação, o difratograma do óxido comercial (100% CeO₂) foi apresentado.

Fonte: Autoria Própria

Na Figura 6 observa-se um ganho na intensidade dos picos do CeO₂ à medida que a quantidade de CeO₂ torna-se maior. Isso pode ser explicado com base na relação da fração mássica com a intensidade dos picos dessa espécie (Klug e Alexander, 1974).

O tamanho médio de cristalito (d) foi determinado pela equação de Sherrer (Chatterjee, 2001). As distâncias inter-atômicas: $d_{\text{Pt-Pt}}$, $d_{\text{Ce-Ce}}$ e $d_{\text{Ce-O}}$ foram calculadas por meio do parâmetro de rede (a_{exp}) e da análise da estrutura cristalina dos materiais.

O parâmetro de rede foi determinado usando o plano cristalino (111) do CeO_2 e (220) para a Pt. Para o CeO_2 o pico relativo ao plano (111) do cério foi escolhido por apresentar uma maior intensidade e, portanto, maior razão sinal/ruído. No caso da Pt, o pico relativo ao plano (220) foi escolhido por estar distante dos picos relativos ao carbono (Oliveira Neto et al., 2006). A curva usada para determinar o tamanho médio do cristalito foi a pseudo-voigt. O ajuste da curva com os dados experimentais possui o objetivo de eliminar a presença de ruídos experimentais (Salgado e Gonzalez, 2003) determinando matematicamente a posição e a largura da meia altura.

Os parâmetros de rede dos materiais (a_{exp}) foram determinados pela equação (5) (Pt) e (6) (CeO_2), obtidos por meio da equação (7). As distâncias inter-atômicas foram determinadas pelas equações (8) e (9) e foram comparados com os dados da literatura (Marchbank et al., 2016). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da equação 10 (Equação de Scherrer).

$$a_{\text{exp}} = \frac{\lambda \cdot \sqrt{2}}{\sin \theta} \quad (5)$$

$$a_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{3} \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{2 \sin \theta \cdot a_{\text{exp}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

$$d(\text{Pt-Pt ou Ce-Ce}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_{\text{exp}} \quad (8)$$

$$d_{\text{Ce-O}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a_{\text{exp}} \quad (9)$$

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (10)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente de raio X sobre o catalisador, θ é o ângulo relativo à reflexão de Bragg, os termos hkl são os índices de Miller, β é a largura da meia altura e k é fator de forma cujo valor adotado é de 0,9.

Os valores de tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e distância inter-atômica estão na Tabela 4. Segundo Marchbank et al., (2016), os valores de a_{exp} / Å (Ce), $d_{\text{Ce-Ce}}$ e $d_{\text{Ce-O}}$ são respectivamente: 5,41 Å, 3,83 Å e 2,34 Å que são próximos aos do resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 4: Diâmetros médios dos cristalitos (D) dos eletrocatalisadores, parâmetro de rede (a_{exp} / Å) e distância inter atômica da Pt (d_{cfc} / Å) obtidos por difração de raios X. As porcentagens referem-se a quantidades nominais de CeO_2 por catalisador.

Parâmetros	Pt/C	4%	6%	8%	10%	CeO_2
D/nm (Pt)	3,1	5,0	6,9	5,9	5,6	-----
a_{exp} / Å (Pt)	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91	-----
$d_{\text{Pt-Pt}}$ / Å	2,77	2,77	2,76	2,76	2,77	-----
D / nm (CeO_2)	-----	6,0	9,8	8,7	8,8	8,6
a_{exp} / Å (Ce)	-----	5,43	5,43	5,44	5,43	5,32
$d_{\text{Ce-Ce}}$ / Å	-----	3,83	3,84	3,84	3,84	3,76
$d_{\text{Ce-O}}$ / Å	-----	2,35	2,35	2,35	2,35	2,30

Fonte: Autoria Própria

A reação de oxidação de compostos orgânicos como metanol (Frelink, Visscher e Veen, van, 1995) e etanol (Perez, Paganin e Antolini, 2011) é afetada pelo tamanho de partículas dos eletro-catalisadores. A faixa ideal de tamanho de cristalito, para este propósito varia de 3 a 10 nm (Şen, Şen e Gökağaç, 2011). Os catalisadores sintetizados no presente trabalho encontram-se nessa faixa. Fora dessa faixa, os catalisadores perdem atividade em eletro-oxidar o etanol (Şen, Şen e Gökağaç, 2011).

Analisando os dados de DRX da Pt, observou-se que a adição de CeO_2 não provocou contração ou expansão da rede cristalina da Pt, pois não foi constatado o deslocamento dos picos relativo aos planos cristalinos em comparação a amostra Pt/C. Isto se reflete no parâmetro de rede que não sofreu alteração em seu valor ainda que o tamanho médio de cristalito dos diferentes catalisadores estejam diferentes. Nenhum átomo de Ce portanto foi adicionado dentro da estrutura cfc da Pt.

Por outro lado, analisando o parâmetro de rede calculado para o Ce observa-se um deslocamento na ordem de 0,1 Å. Isso pode estar relacionado com a

proximidade do pico de carbono (002) em $24,85^\circ$ ocasionando uma imprecisão na determinação destes parâmetros.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de TEM como técnica de caracterização microscópica é amplamente utilizada nos atuais trabalhos envolvendo catalisadores nano-estruturados. Possibilitando assim realizar uma inspeção visual a respeito da distribuição das nanopartículas sobre o suporte de carbono, permitindo também avaliar sua homogeneidade. Por outro lado, a homogeneidade da amostra também é observada em histogramas, criados a partir da contagem dos diâmetros das nanopartículas. A média desta contagem é então usada para obter o valor médio do diâmetro das partículas (d_{TEM}) distribuídas sobre o suporte de carbono. As micrografias dos materiais sintetizados, contendo essas informações, podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7: Micrografias e histogramas dos catalisadores com diferentes proporções de CeO_2 e Pt/C. A) Pt/C (0% CeO_2), B) Pt- CeO_2/C 4%. C) Pt- CeO_2/C 6%, D) Pt- CeO_2/C 8%, E) Pt- CeO_2/C 10%.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 7 a dispersão dos catalisadores pode ser confirmada visualmente nas imagens de microscopia de transmissão. Foi observado também a formação de alguns aglomerados de nanopartículas para catalisadores modificados com CeO_2 . Pela contagem das partículas, foram realizados histogramas contendo a distribuição das mesmas com relação ao tamanho, determinando assim o tamanho médio de partícula por meio do ajuste da curva lognormal. O tamanho médio de partícula dos diferentes materiais sintetizados obtido pelo ajuste da curva se encontra na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho médio partícula determinado por microscopia eletrônica de transmissão (d_{TEM}) a partir de 100 contagens e tamanho de cristalito determinado por difração de raios X (d_{DRX}). O desvio da média está indicado após o valor de d_{TEM} .

Catalisador	d_{DRX} / nm	d_{TEM} / nm
Pt/C	3,1	$4,4 \pm 0,8$
Pt- CeO_2 /C 4% CeO_2	5,0	$5,2 \pm 1,9$
Pt- CeO_2 /C 6% CeO_2	6,9	$6,1 \pm 1,7$
Pt- CeO_2 /C 8% CeO_2	5,9	$6,1 \pm 2,1$
Pt- CeO_2 /C 10% CeO_2	5,6	$5,9 \pm 1,5$

Fonte: Autoria Própria.

Os dados da Tabela 5, obtidos experimentalmente de d_{TEM} mostram comparativamente que os valores de diâmetro médio de cristalito (d_{DRX}) e o diâmetro médio de partícula (d_{TEM}) encontram-se próximos. Nessa mesma tabela pode ser observado que a média de tamanho de partícula para catalisadores modificados com CeO_2 apresentam tamanho maior que o catalisador não modificado. Segundo Borodziński e Bonarowska, (1997) o tamanho médio de partícula é inversamente proporcional a sua dispersão sobre o suporte, considerando que as partículas possuem uma mesma forma. Baseando-se nesta interpretação o catalisador Pt/C apresentou maior dispersão. Por outro lado, os catalisadores contendo CeO_2 apresentam uma dispersão das partículas menor sobre o suporte de carbono Vulcan XC 72R.

O tamanho de partícula do catalisador pode influenciar o desempenho eletro-catalítico do material. Isso ocorre, em decorrência do aumento da presença dos cantos e bordas na estrutura das partículas presente no catalisador (Che e Bennett, 1989). Átomos com baixo número de coordenação, como os átomos dos cantos e bordas podem favorecer a catálise (Bond, Wells e Tompkins, 1977). O número de cantos e bordas na estrutura geométrica do catalisador é maior no intervalo entre 1 e 5 nm, tornando esse efeito importante para a eletro-catálise (Perez, Paganin e Antolini, 2011).

Pesquisas envolvendo a influência do tamanho de partícula com a atividade em eletro-oxidar etanol foram realizadas, entretanto sabe-se que catalisadores contendo tamanho de partícula em torno de 3 nm possuem uma boa atividade para a reação de eletro-oxidação de etanol (Tang et al., 2008).

Especificamente, isso se deve a sensibilidade da reação frente a estrutura do catalisador e adsorção de espécies oxigenadas. A diminuição da partícula acarreta na alteração da quantidade de defeitos e esses defeitos influenciam na adsorção de moléculas (Kinoshita, 1990). Portanto, partículas na ordem de 3 nm apresentam uma proporção adequada de defeitos. A quantidade de espécies oxigenadas pode também interferir na adsorção de etanol pois bloqueia os sítios ativos para adsorção de etanol. A quantidade de espécies oxigenadas aumenta conforme o tamanho da partícula do catalisador diminui (Mayrhofer *et al.*, 2005).

Por outro lado, Perez, Paganin e Antolini (2011) mostraram que a distância inter partícula afeta a ROE. Os mesmos autores observaram também que a diminuição do tamanho médio de partículas afetou a absorção de raios X, observando que a intensidade da linha branca é maior para partículas menores devido a maior adsorção de espécies oxigenadas.

Outro aspecto relacionado ao tamanho das partículas é a área superficial disponível para reações eletroquímicas que cresce conforme aumenta a razão superfície/volume. Pois a fração exposta do catalisador é maior e, portanto a taxa reacional por átomo aumenta (Che e Bennett, 1989). Os defeitos por outro lado estão relacionados com a quebra da ligação covalente entre os carbonos do etanol e formação de CO_{ads} (Colmati et al., 2009). Isso explicaria um aumento de corrente provocado pela quebra da ligação C-C e favorecimento da rota C_1 . Esse defeito é um defeito do tipo interfacial relacionado a superfície externa do cristal no qual os átomos da superfície não estão coordenados completamente em relação ao bulk e portanto apresentam energia de superfície (Callister, 2013). Essa energia de superfície pode ser reduzida pela formação de uma nova ligação. Por isso os defeitos são reativos especialmente para reações de oxidação de CO_{ads} e para ROE. Especificamente, degraus do tipo (110) e (100) promovem uma melhora na ROE e portanto atua tanto na rota C_1 quanto na rota C_2 dependendo das condições utilizadas (Colmati et al., 2009). Esse efeito é potencializado quando as partículas possuem seu tamanho reduzido pois a área superficial aumenta e consequentemente há uma melhora na catálise.

4.1.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

Em catálise, a técnica de XPS é importante para avaliar o estado eletrônico da superfície do material (Venezia, 2003). A superfície do material pode apresentar mais de um estado de oxidação e, portanto, um estado eletrônico diferente. A técnica se baseia na detecção dos elétrons ejetados, sendo que a ejeção dos elétrons ocorre apenas superficialmente, fazendo com que, a técnica seja útil na caracterização de superfície (Czanderna e Hercule, 1991). A importância do estudo do estado eletrônico

da superfície do catalisador tem como objetivo caracterizar o ambiente químico, pois esse afeta a atividade catalítica (Alderucci et al., 1995).

Na Figura 8, os espectros de XPS dos materiais sintetizados foram coletados no modo de varredura *full scan*. É possível observar ainda que os picos que correspondem às espécies Ce_{3d} , O_{1s} , C_{1s} e Pt_{4f} estão presentes. Esses picos correspondem aos materiais presentes no catalisador: CeO_2 , Carbono Vulcan XC-72R e Pt.

Figura 8: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) dos catalisadores modificados com óxido de cério.

Fonte: Autoria Própria.

Os espectros de XPS foram deconvoluídos para extrair informações a respeito dos estados eletrônicos da superfície do catalisador. Na Figura 9 é possível observar comparativamente os diferentes espectros medidos no modo *short scan* e suas componentes. Observa-se que as componentes estão relacionadas com os estados

oxidados presentes na superfície dos catalisadores. A posição dos picos da Pt foi tomada com base nos dados da literatura. Segundo Alderucci et al (1995) os picos da Pt^0 se encontram no intervalo de 71 a 74 eV, esse pico é afetado pela interação com o suporte de carbono. O segundo par de dubletos está localizado em 72,6 e 76,8 eV acima dos picos da Pt^0 , e correspondem as espécies PtO ou $Pt(OH)_2$ (Kim, Winograd e Davis, 1971). O deslocamento deste pico está relacionado com a dispersão da Pt sobre o suporte. O sinal do dubleto observado em 74,4 e 79,3 eV com relação a Pt^0 estão relacionados as espécies $PtO_2 \cdot xH_2O$ ou $Pt(OH)_4$ (Dijkgraaf et al., 1988).

Baseando-se nas componentes da região 4f da Pt é possível dizer que há espécies do tipo Pt_xO_y . Isso implica que as nanopartículas estão parcialmente com sua superfície oxidada.

Figura 9: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na região da Pt 4f e Ce 3d para os catalisadores Pt/C, CeO_2 e Pt- CeO_2/C .

Fonte: Autoria Própria

O ajuste das curvas obtidas dos espectros subtraídos da linha de base possibilita a determinação dos pares de dubleto da Pt e CeO₂ e dos picos satélites do CeO₂ (Bêche et al., 2008). A análise do espectro de XPS da região contendo o orbital 3d do CeO₂ permite determinar os estados oxidados do CeO₂: Ce³⁺ e Ce⁴⁺. Estes

estados estão relacionados com a hibridização do orbital 4f do cério com os orbitais 2p do oxigênio (Allahgholi et al., 2015). A linha de base usada para a Pt foi a Shirley (Wang et al., 2017) e o do CeO_2 foi a linear (Younis, Chu e Li, 2012). A linha de base é necessária para subtrair os efeitos das colisões inelásticas proveniente da interação dos elétrons com a amostra. Os dados relativos aos estados oxidados dos materiais se encontram nas tabelas Tabela 6 e Tabela 7.

A região do oxigênio O 1s é importante para obter informações a respeito das espécies oxigenadas presente na superfície das nanopartículas. Segundo a Figura 10 é possível ver as contribuições das diferentes espécies oxigenadas sobre a superfície dos catalisadores.

Figura 10: Espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) na região da O 1s para os catalisadores Pt/C, CeO_2 e Pt- CeO_2/C .

Fonte: Autoria Própria.

Segundo Mullins (2015) na região de 534,4 eV corresponde a região da água adsorvida quimicamente e/ou fisicamente adsorvida em várias camadas no CeO₂. O pico em 532,0 eV é atribuído a adsorção de espécies OH e de água quimicamente adsorvida sobre o CeO₂ (Kundakovic, Mullins e Overbury, 2000). Por outro lado o pico na região em torno de 530,0 eV correspondem às espécies O₂²⁻ / O⁻ de acordo com Liang et al (2015) e são formadas nos sítios defeituosos do CeO₂ advindo da mistura entre os estados oxidados Ce (+3) e Ce (+4) a partir do O₂(g), segundo as reações abaixo de acordo com Mullins (2015).

É possível observar que os produtos gerados na reação (11) podem se transformar em O₂(g) novamente segundo as reações (12) e (13). A espécie O₂⁻ pode ser observada em 529,0 eV segundo Liang et al (2015). Esta espécie (O₂⁻) está relacionada com o oxigênio da rede cristalina do CeO₂.

Em contrapartida Palmqvist et al (1999) afirmou, baseando-se em estudos feitos com CeO₂, que na região em torno de 531,0 eV é atribuído aos íons de oxigênio da rede cristalina do Ce₂O₃ e o pico em torno de 529,0 eV é atribuído aos íons de oxigênio da espécie CeO₂. Meng et al (2017) por outro lado afirmou que a espécie Ce³⁺ está relacionada com a presença de vacâncias e presente na forma Ce₂O₃. Entretanto segundo Patsalas et al (2003) não é observado a fase cristalina do Ce₂O₃

pelo DRX devido a sua natureza amorfa e localizada entre as superfícies e nos limites dos grãos.

Porém sua existência é comprovada por XPS e conforme aumenta sua presença aumenta também as vacâncias contendo espécies oxigenadas segundo Wang e Meng (2013). Ainda na região em torno de 530,0 eV alguns autores como Yu et al (2008) atribuem a presença de oxigênio adsorvido, o que faz sentido segundo as equações 11, 12 e 13 que estão relacionadas com a adsorção do oxigênio molecular e a geração das espécies O_2^{2-} / O^- .

Tabela 6: Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{5/2}, Ce 3d_{3/2} dos catalisadores Pt-CeO₂/C com proporções de CeO₂.

Região	Espécie	Pt/C		4% CeO ₂		CeO ₂	
		BE (eV)	% (Espécies)	BE (eV)	% (Espécies)	BE (eV)	% (Espécies)
Pt (4f)	Pt (0)	74,60	43	74,38	49	-----	-----
	Pt (II) – Pt(OH) ₂	75,10	47	75,05	43	-----	-----
	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ .nH ₂ O	76,80	10	76,8	8	-----	-----
Ce (3d)	Ce (III)	-----	-----	902,72	39	902,10	32
	Ce (IV)	-----	-----	900,82	61	900,51	68
				916,86 906,49		916,45 907,00	
O (1s)	PtO	530,83	14	529,88	7	-----	-----
	Pt-OH	531,31	3	531,69	5	-----	-----
	(H ₂ O) _{ads} -Pt	531,83	24	-----	-----	-----	-----
	-COH	533,05	54	533,44	41	-----	-----
	(H ₂ O) _{ads} -C	535,54	5	535,73	5	-----	-----
	O ²⁻	-----	-----	529,33	2	529,28	75
	O ₂ ²⁻ / O ⁻	-----	-----	530,89	4	530,86	10
	(OH) _{ads} / (O ₂) _{ads}	-----	-----	531,96	31	531,72	12
	(H ₂ O) _{ads} / (CO ₃ ²⁻) _{ads}	-----	-----	532,84	5	533,6	3

Fonte: Autoria Própria.

Considerando as espécies oxigenadas ligadas a Pt, observa-se que há um aumento nas espécies PtOH e PtO ao se adicionar CeO₂ em comparação ao catalisador Pt/C. Porém os picos que aparecem em torno de 533,5 eV são atribuídos

tanto ao oxigênio presente no carbono na forma de éter (Anderson, Meyer e Weaver, 1988) quanto na forma de aldeído (Akhter, Zhou e White, 1989). Nesta mesma faixa em torno de 533,0 eV também é observado a formação de carbonatos (CO_3^{2-}) no cério (+3) segundo Lykhach et al (2010) devido a adsorção do CO_2 . Ainda em 533,0 eV existe também a possibilidade de se observar a água adsorvida sobre o CeO_2 (Liang et al., 2015). Em 535,5 eV há a presença de “ilhas de carbono” solvatadas por água (Paál, Schlögl e Ertl, 1992) evidenciado pelo ombro no espectro de XPS.

No ajuste da curva, a componente $(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads-Pt}}$ que está presente somente no espectro do Pt/C desaparece ou fica com um valor negligenciável ao ajustar a curva dos catalisadores modificados com CeO_2 pois a componente $(\text{OH})_{\text{ads}} / (\text{O}_2)_{\text{ads}}$ do CeO_2 possui uma contribuição maior sobre o espectro de XPS nesta região.

Com respeito às espécies oxigenadas da Pt é possível observar que existe uma banda na região de 529,8 eV e 530,8 eV encontrada nos diferentes catalisadores. Sendo esta faixa próxima a encontrada para os catalisadores de Pt/C estudados por Alderucci et al (1995) que também atribui para a espécie Pt-O ou $\text{Pt}(\text{OH})_2$. No presente trabalho se observa também a atribuição do pico entre 531,1 eV a 531,7 eV que corresponde a espécie $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ segundo Peuckert (1984). A proporção entre $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$ e PtO obtido pelo espectro de XPS na região de O1s e daquele obtido na região 4f da Pt não pode ser comparado pois segundo Alderucci et al (1995) a região O1s é mais suscetível a contaminação de oxigênio atmosférico, o que pode contribuir para a imprecisão deste tratamento semi-quantitativo.

Tabela 7: Energia de ligação dos componentes Pt 4f_{5/2}, Ce 3d_{3/2} dos catalisadores Pt-CeO₂/C com proporções de CeO₂.

Região	Espécie	6% CeO ₂		8% CeO ₂		10% CeO ₂	
		BE (eV)	% (Espécies)	BE (eV)	% (Espécies)	BE (eV)	% (Espécies)
Pt (4f)	Pt (0)	74,65	43	74,55	43	74,67	42
	Pt (II) – Pt(OH) ₂	75,10	43	75,1	45	75,10	47
	Pt (IV) – PtO ₂ , PtO ₂ .nH ₂ O	76,8	15	76,8	12	76,80	11
Ce (3d)	Ce (III)	902,02	34	902,28	33	902,24	35
	Ce (IV)	901,08; 916,98; 907,48	66	901,03 916,99 907,51	67	901,14; 917,08; 907,57	65
O (1s)	PtO	529,85	20	529,80	27	529,82	23
	Pt-OH	531,11	12	531,11	9	531,17	9
	(H ₂ O) _{ads}	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	-COH _i	533,22	39	533,24	31	533,24	31
	(H ₂ O) _{ads}	535,70	3	535,40	3	535,61	5
	O ²⁻	529,37	1	529,38	3	529,40	4
	O ₂ ²⁻ / O ⁻	530,85	2	530,56	1	530,70	6
	(OH) _{ads} / (O ₂) _{ads}	531,98	21	532,00	24	531,93	19
	(H ₂ O) _{ads} / (CO ₃ ²⁻) _{ads}	533,07	2	532,86	2	532,90	3

Fonte: Autoria Própria.

Com base nos resultados das tabelas Tabela 6 e Tabela 7, pode-se confirmar que não houve formação de liga pois os estados de oxidação da Pt não foram alterados com a adição de CeO₂ (Corcoran et al., 2010). Tampouco houve um deslocamento dos picos referente às componentes da Pt, que é outra evidência da formação de liga (Siri et al., 2005). Outro fato importante a ser observado é a ausência do deslocamento positivo do pico em 529,0 eV mostrando que não houve aumento significativo da espécie Ce⁺³ e portanto de vacâncias com oxigênio associados a este material conforme aumenta a proporção de CeO₂ (Pfau e Schierbaum, 1994). O que confirma que não houve uma formação de liga entre a Pt e CeO₂ que poderia ocasionar por exemplo um aumento das espécies Ce (+3) ao se combinar com a Pt.

Entretanto o catalisador Pt-CeO₂/C apresentou uma proporção Ce (+3) / Ce (+4) de 40/60, contrariando a tendência dos demais catalisadores incluindo do óxido puro em se manter na proporção de 30/70. Este material em particular poderia então segundo a literatura apresentar maior atividade em oxidar compostos orgânicos pois uma proporção maior de Ce (+3) levaria a um aumento no número de vacâncias de oxigênio na estrutura do CeO₂ que levaria a uma maior formação de espécies oxigenadas sobre a superfície do CeO₂ e que poderia então levar a um aumento na atividade na ROE por exemplo.

Outra importante informação que se pode obter a partir dos espectros de XPS é a determinação da fração mássica dos elementos presentes na superfície do catalisador. A quantificação é feita por meio da determinação da área total dos orbitais 3d do CeO₂ e 4f da Pt por meio da integração das curvas das suas respectivas componentes. Essa área está relacionada com a razão mássica através da relação dada pelas equações (14) e (15) baseadas nas equações de Smith (1994).

$$\frac{\eta_{Pt}}{\eta_{Ce}} = \frac{A_{Pt}a_{Ce}}{A_{Ce}a_{Pt}} \quad (14)$$

$$\eta_{Pt} + \eta_{Ce} = 1 \quad (15)$$

Nas equações (14) e (15), “ η ” corresponde à razão atômica do elemento, “A” é a área integrada do sinal correspondente ao orbital do elemento e “a” é o fator de sensibilidade⁵ do elemento.

Os resultados obtidos de massa encontram-se na Tabela 8. Nessa tabela é possível estabelecer comparações entre as diferentes formas de determinar as proporções mássicas dos catalisadores.

⁵ Os valores de “a” foram obtidos por meio do banco de dados do programa CasaXPS.

Tabela 8: Proporção atômica dos metais Pt/Ce obtidas por meio das técnicas de EDS e XPS.

Pt/Ce	Nominal	EDS	XPS
4% CeO ₂	83/18	82/18	89/11
6% CeO ₂	77/23	67/33	48/52
8% CeO ₂	72/28	73/27	60/40
10% CeO ₂	67/33	77/23	70/30

Fonte: Autoria Própria

Os valores obtidos no XPS mostraram que há uma maior proporção de CeO₂ na superfície pois a medida de XPS é superficial. Por outro lado, o EDX é uma medida que quantifica as proporções das espécies no bulk. Os resultados esperados seriam de que conforme aumenta a concentração de Ce, aumentaria a concentração desse na superfície.

A utilização da técnica de XPS é realizada sob um sistema de ultra vácuo (UHV) e como consequência as condições de análise no vácuo não correspondem as condições reais de funcionamento do catalisador. Uma outra técnica que permite fazer uma avaliação do estado eletrônico dos catalisadores sob condições mais reais é o XAS.

4.1.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X

As características eletrônicas dos átomos de Pt nos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C foram determinadas por meio da técnica de XAS em condições eletroquímicas *in situ*. Os espectros de absorção normalizados dos diferentes catalisadores estudados estão na Figura 11. A região estudada: borda L₃ da Pt, está relacionada com a transição eletrônica envolvendo os orbitais 3p → 5d ou 6s.

Figura 11: Espectros de absorção na região de XANES dos catalisadores Pt-CeO₂/C com potenciais aplicados de a) 400 mV, b) 600 mV e c) 800 mV vs. ERH, em atmosfera inerte de Argônio em [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria Própria.

Estudos mostraram que a atividade catalítica da Pt é dependente do seu caráter d metálico (Beeck, 1950). Esse caráter d está relacionado com a energia de adsorção do adsorbato e como consequência a taxa de reação. Isso ocorre pois os elétrons com caráter d de metais de transição como a Pt possuem maior facilidade para reações químicas (Králík, 2014). A alteração do caráter d pode facilitar ou dificultar a formação de uma ligação química. Um caráter d com valor baixo implicaria então em uma energia menor de dessorção dos possíveis intermediários formados. Por outro lado, um menor caráter d também pode diminuir a energia de adsorção dos adsorventes.

Esses intermediários formados prejudicam o desempenho do catalisador, pois impedem que novas espécies se aproximem do sítio catalítico. Um outro ponto de vista mais aceito, é a relação do aumento de vacâncias no orbital d da Pt (Lytle, 1976) com a atividade catalítica. Esse aumento de vacância está relacionado com o aumento da amplitude da linha branca⁶. E essa amplitude por sua vez, também está relacionada com o aumento da área integrada de Lorenz, obtida pelo método de Shukla et al (2004). Experimentalmente, se observa que os catalisadores modificados com CeO₂ possuam um aumento de área à medida que aumenta a %CeO₂. Portanto, isso se traduz com um maior esvaziamento do orbital d da Pt. Um esvaziamento excessivo do orbital d da Pt pode apresentar efeito negativo para a catálise, devido ao aumento excessivo de espécies oxigenadas (Mukerjee et al., 1995). As espécies oxigenadas podem competir com o etanol e subprodutos da ROE pelo sítio de Pt, podendo então comprometer a atividade de eletro-oxidação do etanol.

Pelo método de Shukla e colaboradores (2004) a linha branca foi interpretada, usando-se uma função arco tangente para ajustar o espectro de absorção, obtido de dados experimentais. Obtendo-se um resultado que é ajustado com uma função de Lorenz. Com isso as áreas foram usadas para comparação. Os resultados podem ser observados na Tabela 9. O cálculo de área foi realizado determinando-se a área (A) da fórmula:

$$y = C'' \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{v_{E0A} - x}{\Gamma_E/2} \right) \right\} + \left\{ y_0 + 2 \frac{A}{\pi} \frac{w}{[4(x-x_c)^2 + w^2]} \right\}, \quad (16)$$

⁶ A linha branca representa o maior pico de absorção de raios X em uma determinada borda de um dado elemento (Brown, E. Peierls e A. Stern, 1977). No presente trabalho a borda em questão é a borda L₃ da Pt. No qual corresponde a excitação dos elétrons do orbital 2p até o orbital 5d (parcialmente desocupado ou não).

No qual C'' , $\nu_{E_{0A}}$ e Γ_E são constantes. W é a largura da meia altura, e x_c é a posição central do pico da curva de Lorenz. A equação 16 foi aplicada no intervalo de -20 eV até 10 eV. Y é o coeficiente de absorção normalizado e x é a energia. O ajuste matemático usado foi o método da regressão não linear Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

Tabela 9: Área da região de XANES da borda L3 da Pt, integrada por meio de uma curva de Lorenz. Os potenciais aplicados sobre os catalisadores foram: 400 mV, 600 mV e 800 mV.

Catalisador	Área (eV) $\pm 0,001$ eV		
	400 mV	600 mV	800 mV
Pt-C	5,68	5,69	5,68
4%_CeO ₂	5,46	5,56	5,69
6%_CeO ₂	5,62	5,62	5,73
8%_CeO ₂	5,77	5,79	5,80
10%_CeO ₂	5,71	5,73	5,81

Fonte: Autoria Própria

Entretanto o catalisador Pt/C possui uma área de Lorenz maior que alguns catalisadores modificados com CeO₂. Isso ocorre, pois, o tamanho de partícula do catalisador Pt/C é aproximadamente metade dos catalisadores Pt-CeO₂/C. Isso acarreta uma perturbação na estrutura eletrônica (Gallezot et al., 1979). Essa perturbação na estrutura eletrônica está relacionada com a absorção de raios X e o tamanho de partícula.

A absorção de raios X diminui conforme aumenta o tamanho de partícula (Burek, 1976). Um aumento na absorção de raios-X em especial na linha branca da borda L₃ da Pt mostra que há um aumento de vacância no orbital 5d. Esse aumento de vacância por sua vez está relacionado com uma quantidade maior de espécies oxigenadas que se adsorvem na Pt (Mukerjee et al., 1995). Em adição a isso, Mukerjee e McBreen (1998) propõe que a adsorção das espécies oxigenadas sobre a Pt aumentam conforme diminui o tamanho de partícula. A diminuição do tamanho de

partícula leva ao aumento do número de sítios menos coordenados da Pt e, portanto, a Pt se torna mais reativa para adsorção de espécies oxigenadas. Porém o excesso de espécies oxigenadas pode levar também a uma diminuição da atividade eletrocatalítica devido a competição com o etanol e subprodutos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.2.1 Testes em Camada Ultrafina

Os testes em camada ultrafina foram utilizados para observar a atividade do eletrocatalisador por meio das técnicas de voltametria. As densidades de corrente de oxidação do etanol foram determinadas por meio de cronoamperometria em meio básico etanólico servindo como critério de eficiência para ROE.

4.2.2 Voltametria cíclica em meio básico

Um importante ensaio eletroquímico inicial é a voltametria cíclica. A VC pode ser usada para determinar a área eletroquimicamente ativa (AEA) dos materiais via adsorção de hidrogênio. A AEA (cm²) obtida por meio desta técnica considera a carga atribuída a oxidação de hidrogênio adsorvido por meio da equação(17) (Łukaszewski, Soszko e Czerwiński, 2016).

$$AEA = \frac{Q_{ox}^H}{\theta_H Q_{ox,MC,UA}^H} \quad (17)$$

Na equação (17) o termo Q_{ox}^H indica a carga em Coulumb (C), obtido por meio da integração dos picos de dessorção de hidrogênio e divididos pela velocidade de varredura (mV s⁻¹). O termo θ_H por sua vez, indica o grau de recobrimento⁷ da Pt pelo H. O termo $Q_{ox,MC,UA}^H$ corresponde a carga em C de uma monocamada de Pt para

⁷ No presente trabalho, esse valor foi considerado como sendo igual a 1 (100% de recobrimento) da mesma forma que Green e Kucernak (2002).

cada cm^2 e foi considerado como sendo igual a $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ segundo Trasatti e Petrii (1991).

AAEA ou ECSA (*Electrochemically active surface area*) é um parâmetro utilizado para caracterizar a superfície de eletrodos sólidos (Trasatti e Petrii, 1991), estabelecer comparações entre diferentes materiais e monitorar a estabilidade de catalisadores (Reid, Saleh e Easton, 2013). AAEA é determinada por meio da integração da região de adsorção ou dessorção de hidrogênio. Essa área ativa contém os sítios ativos que segundo Stott e Frankland, (1925) são átomos com baixo número de coordenação e são responsáveis pela atividade catalítica.

Na Figura 12 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletro-catalisadores submetidos a uma faixa de potencial de 0,05 - 1,0 V vs. ERH.

Figura 12: Voltametria cíclica⁸ dos catalisadores Pt/C modificados e não modificados com óxidos de CeO₂. Medidas realizadas a 50 mV s⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de NaOH sob atmosfera inerte de argônio.

Fonte: Autoria Própria

No voltamograma dos catalisadores da Figura 12, podemos observar três regiões distintas que são bem conhecidas:

A primeira região (0,05 a 0,45 V vs. ERH) é designada como região de hidrogênio e pode ser dividida em duas partes: i) região de adsorção de hidrogênio (potencial catódico) e ii) região de dessorção de hidrogênio (potencial anódico). A segunda região corresponde a região da dupla camada, onde predominam correntes de troca, está localizada no intervalo de 0,45 a 0,70 V vs. ERH. A corrente de troca ou capacitiva é a corrente relacionada a de carga e descarga do material. Essa corrente está relacionada a capacidade do material em armazenar carga. O carbono Vulcan

⁸ Os voltamogramas dos catalisadores da figura 12 são relativos ao último ciclo.

XC-72R utilizado no catalisador apresenta capacidade de armazenar carga e, portanto, corrente capacitiva e sua contribuição pode ser observada na Figura 12.

A capacitância observada nessa região é elevada em comparação a platina pura, devido a sua elevada área superficial que leva ao acúmulo de carga (Zhao et al., 2007) assim como a presença de grupos funcionais oxigenados (QIN et al., 2009).

A terceira região (0,7 V a 1,6 V vs. ERH) corresponde a região de formação e redução dos óxidos de Pt. Na região de formação dos óxidos (varredura anódica), há a formação de espécies oxigenadas como Pt-OH, Pt-O e PtO₂ (Conway, 1995), (Nagy e You, 2002). Na região de redução de óxido (varredura catódica) as espécies oxigenadas de Pt são reduzidas irreversivelmente (Angerstein-Kozłowska, Conway e Sharp, 1973). Sendo que a partir de 1,6 V é o potencial de início de evolução de oxigênio.

Os resultados de AEA, tamanho de cristalito, tamanho de partícula, carga metálica encontram-se na Tabela 10 para comparação.

Tabela 10: Valores tabelados, referente aos valores calculados de AEA pelo método de adsorção de hidrogênio, carga metálica de Pt, d_{DRX}/nm e d_{TEM}/nm dos catalisadores Pt/C e modificados com CeO₂.

Catalisador	Carga-Pt ($\mu g\ cm^{-2}$)	AEA / cm^2 (VC)	d_{DRX} / nm	d_{TEM} / nm
Pt-C	22	1,95	3,1	4,4
Pt-CeO ₂ /C 4%		0,89	5,0	5,2
Pt-CeO ₂ /C 6%		0,37	6,9	6,1
Pt-CeO ₂ /C 8%		0,55	5,9	6,1
Pt-CeO ₂ /C 10%		0,37	5,6	5,9

Fonte: Autoria Própria

O cálculo da determinação da área ativa pela região de hidrogênio considera que há a formação de uma monocamada completa de hidrogênio sobre a superfície da platina (Tremblay et al., 2010). Por outro lado, materiais nano-estruturados como as nanopartículas de Pt possuem o grau de recobrimento de hidrogênio comprometido

devido ao efeito de tamanho de partícula (Maillard, Pronkin e Savinova, 2010) acarretando em uma imprecisão da determinação da área.

Com relação a área de hidrogênio observa-se a adição de CeO_2 leva ao seu decréscimo, indicando um possível bloqueio de sítios ativos da Pt. Porém o CeO_2 apresenta outras contribuições como o aumento da capacitância (Saravanan et al., 2015) devido sua capacidade de armazenar carga. Isso se reflete na contribuição da corrente capacitiva.

4.2.3 *Stripping* de CO

A técnica de *Stripping* de CO é utilizada para determinar a AEA dos materiais para poder comparar suas atividades. Além disso, o CeO_2 pode atuar como co-catalisador e auxiliar a Pt na eletro-oxidação do CO (Ma, Chu e Chen, 2012), que é um dos intermediários da ROE e que compromete a durabilidade do catalisador.

Na Figura 13A é possível observar a região de oxidação do CO dos diferentes catalisadores. Nesta mesma figura é possível observar que a adição de CeO_2 promoveu o decréscimo da AEA, assim como observado para a AEA calculada utilizando a adsorção de hidrogênio. O catalisador contendo 4% de CeO_2 possui um valor de área ativa intermediária entre os catalisadores 6% e Pt/C, possivelmente devido ao efeito de tamanho de partícula (Guerin et al., 2004). Portanto os efeitos de adição de CeO_2 e de tamanho de partícula influenciam na área ativa relativa à eletro-oxidação de CO.

Figura 13: *Stripping* de CO dos catalisadores realizados a um velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob atmosfera inerte de argônio.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 13B é possível observar com maior clareza os picos relativos à eletro-oxidação de CO que foram usados para determinação da área ativa. A existência destes múltiplos picos é explicada segundo García e Koper (2008), sendo que o primeiro pico (B1) corresponde a eletro-oxidação de CO em degraus e o segundo pico (B2) corresponde a eletro-oxidação de CO em terraços. Ainda é possível observar a um pico na região de 0,35 V vs. ERH que pode estar relacionado com a oxidação de CO nas quinas da platina.

Pode se observar que a reatividade do CO frente a eletro-oxidação aumenta conforme diminui o número de coordenação da Pt. Alguns autores no entanto referem-se a formação destes picos a adsorção do CO em diferentes planos cristalinos expostas da Pt (Urchaga, Baranton e Coutanceau, 2013). Na Tabela 11 é possível observar os resultados obtidos da AEA pela integração da região de óxido.

Tabela 11: Valores tabelados, referente aos valores calculados de AEA pelo método de Stripping de CO, carga metálica de Pt, d_{DRX}/nm e d_{TEM}/nm dos catalisadores Pt/C e modificados com CeO₂.

Catalisador	Carga-Pt ($\mu g\ cm^{-2}$)	AEA / cm^2 (SCO)	d_{DRX} / nm	d_{TEM} / nm
Pt-C	22	1,19	3,1	4,4
Pt-CeO ₂ /C 4%		0,57	5,0	5,2
Pt-CeO ₂ /C 6%		0,41	6,9	6,1
Pt-CeO ₂ /C 8%		0,21	5,9	6,1
Pt-CeO ₂ /C 10%		0,42	5,6	5,9

Fonte: Autoria Própria

Baseando no exposto acima, pode-se fazer algumas observações a respeito dos ensaios de oxidação de CO. A presença do pico em 0,35 V vs. ERH (Figura 13) dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C 8% pode estar relacionado a oxidação de monóxido de carbono em sítios de Pt menos coordenadas e, portanto, mais susceptível a reações. Paralelamente, observa-se um aumento na intensidade dos picos relativo aos ladrilhos (B1) e (B2) terraços de Pt para o catalisador Pt/C. Isso demonstra que a reação de oxidação de CO está sendo dificultada pela presença de CeO₂ ou que o CeO₂ está bloqueando os sítios da Pt.

Uma outra relação importante que pode ser observado na tabelas Tabela 10 e Tabela 11, é a relação entre a área ativa e o tamanho de partícula dos catalisadores. O tamanho de partícula do catalisador Pt/C é menor comparado ao tamanho de partícula dos catalisadores modificados com CeO₂. Como consequência observa-se que a área ativa do catalisador Pt/C é maior comparado aos catalisadores modificados com CeO₂. Isso pode ser observado na Figura 14.

Figura 14: Gráfico mostrando a relação entre a quantidade de CeO_2 , d_{TEM} e AEA. AEA (H) é a área ativa obtida por integração da região de hidrogênio e AEA (SCO) é a área obtida pela integração da região de oxidação de CO.

Fonte: Autoria Própria.

4.2.4 Ensaios eletroquímicos em meio básico etanólico

A ROE pode ser estudada com base nas voltametrias lineares e cíclicas. O mecanismo para eletro oxidação de álcoois é complexo e envolve várias etapas e intermediários. Uma das primeiras análises para estudar essa reação é a voltametria cíclica. O meio escolhido para estudar essas reações no eletrodo de trabalho foi o alcalino pois este meio apresenta uma atividade maior que o meio ácido (Jiang et al.,

2010). Entre outras vantagens como atenuação de *cross-over*⁹ do etanol, melhora na reação de redução de oxigênio em células a combustível (Huang et al., 2016).

As voltametrias de 1 e 10 mV s⁻¹ foram feitas em meio básico e é possível comparar as atividades dos eletro-catalisadores para ROE, conforme a Figura 15.

Figura 15: Voltametria cíclica (A) a 10mV s⁻¹ e linear (B) a 1 mV s⁻¹ dos catalisadores em [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹ + [Etanol] = 1,0 mol L⁻¹. Atmosfera de argônio. Para a voltametria de 10 mV s⁻¹ foi tomado o terceiro ciclo. Para a voltametria de 1 mV s⁻¹ foi tomado o primeiro ciclo.

Fonte: Autoria Própria

Segundo as voltametrias apresentadas acima é possível observar que à medida que aumenta a quantidade de CeO₂ a atividade em oxidação de etanol reduz. Na Figura 15 A-B, observa-se que a proporção ótima de CeO₂ é de 4% (m/m). Na mesma figura observa-se que a corrente faradáica é visível a partir de 0,4 V vs. ERH para o catalisador Pt-CeO₂/C 4%, enquanto para os demais catalisadores a corrente faradáica começa a ficar evidente a partir de 0,5 V vs. ERH. Ainda segundo Figura 15, observa-se que o valor da densidade de corrente aumenta até 0,9 V vs. ERH para os catalisadores Pt-CeO₂/C 4% e Pt-CeO₂/C 8%. Por outro lado, observa-se um aumento de corrente até 0,95 V vs. ERH para o catalisador Pt-CeO₂/C 6% e Pt-CeO₂/C 10%, enquanto no catalisador Pt/C a corrente cresce até 0,85 V vs. ERH.

⁹ *Cross-over* é a migração do combustível presente no ânodo para o cátodo e a migração do oxigênio para o ânodo. Isso leva a perda de eficiência e a geração de potencial misto no cátodo. Acarretando a degradação da membrana e diminuindo o tempo de vida útil da célula a combustível (Schoemaker et al., 2014).

Entretanto, segundo Lai et al (2010), ainda é possível ocorrer a formação de $\text{CH}_{x(\text{ads})}$ a partir do etanol e também ocorrer a oxidação completa a CO_2 via rota C_1 . Esses produtos formados podem ser observados por meio da técnica FT-IR.

A adição de CeO_2 no entanto, promove a eletro-oxidação de etanol conforme mostrado nas equações (19 - 22) (Sedighi, Rostami e Alizadeh, 2017):

Nas reações acima é possível observar que as espécies oxigenadas se adsorvem no Ce e reagem com o monóxido de carbono adsorvido na platina, que é um contaminante advindo da eletro-oxidação via rota C_1 . Por outro lado, o acetaldeído adsorvido na Pt pode reagir com as espécies oxigenadas adsorvida no cério e contribuir para a rota C_2 . Ambas as contribuições acarretam o aumento da corrente de oxidação, o que é observado na Figura 15 quando se adiciona o óxido de cério.

Observa-se uma tendência de aumento da densidade de corrente na voltametria cíclica de 10 mV s^{-1} e na voltametria linear de 1 mV s^{-1} dos catalisadores ao diminuir a concentração de CeO_2 . Porém para o catalisador Pt/C apresenta densidade de corrente mais baixa que os demais eletro-catalisadores de CeO_2 . Isso pode estar ligado ao efeito bifuncional do CeO_2 demonstrado nas equações (18-22). Por outro lado, alguns autores propõem que a Pt pode oxidar o etanol a baixos sobrepotenciais e isso leva a formação de espécies CH_x e CO_{ads} que levam ao envenenamento do catalisador e, portanto, a diminuição da atividade frente a ROE. Na Figura 15B é possível observar que os catalisadores contendo CeO_2 apresentam deslocamento de onset positivo em relação à Pt. O CeO_2 poderia então estar inibindo a formação das espécies CH_x e CO_{ads} , que são responsáveis pela diminuição da atividade catalítica.

A atividade dos catalisadores para a eletro-oxidação do etanol foi medida por meio de ensaios cronoamperométricos. Na Figura 17A é possível observar que pelas curvas amperométricas, que o catalisador contendo 4% m/m CeO_2 possui a maior atividade em relação aos outros. Os catalisadores 8 e 10% m/m apresentaram

atividade menor em comparação a Pt/C. Na Figura 17B é possível observar graficamente as densidades de corrente em função do catalisador amostradas em 3000s.

Figura 17: Curvas cronoamperométricas em potencial aplicado de 600 mV vs. ERH durante 3600 segundos em meio [NaOH] de 0,1 mol L⁻¹ e [Etanol] de 1,0 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria Própria.

A atividade em eletro-oxidar o etanol pode estar relacionada com esvaziamento o orbital d da Pt. A diminuição da densidade eletrônica implica no aumento do caráter eletrofílico da Pt e, portanto, uma maior reatividade frente a eletro-oxidação de etanol. Na Figura 18 apresenta a relação entre a densidade de corrente e a intensidade da linha branca integrada na região de XANES.

Observa-se que a intensidade da linha branca aumenta em função do aumento da quantidade de CeO₂ de forma linear. O aumento da atividade em oxidar o etanol pode estar relacionado a adsorção de espécies oxigenadas devido a presença do CeO₂ segundo Sedighi, Rostami e Alizadeh (2017).

Figura 18: Gráfico mostrando a relação entre a densidade de corrente amostrada em 3000 segundos¹⁰ em função da intensidade da linha branca integrada na região de XANES. Ambos as medidas foram polarizadas a 600 mV vs. ERH.

Fonte: Autoria Própria.

Essas espécies oxigenadas adsorvidas no CeO_2 reagem com o etanol levando a formação de acetaldeído e/ou ácido acético. O catalisador $\text{Pt-CeO}_2/\text{C}$ 4% possui a maior atividade eletro-catalítica frente a oxidação de etanol e com o orbital d da Pt menos vacante, mostrando um efeito eletrônico sobre a ROE. Experimentalmente, se observa que os catalisadores modificados com CeO_2 possuem um aumento de área à medida que aumenta a % CeO_2 . De acordo com a literatura isso se traduz com um maior esvaziamento do orbital d da Pt. Mas não é o que se observa nos experimentos eletroquímicos onde o material com menor % de CeO_2 possui maior atividade. Isso pode ser explicado pelo esvaziamento excessivo do orbital d que como consequência pode atrapalhar a adsorção de etanol, pois o mesmo altera a energia de adsorção das moléculas sobre a platina. Se o etanol possui a adsorção dificultado então seria

¹⁰ Corrente amostra via cronoamperometria. Polarizado em potencial 600 mV vs. ERH.

observado uma queda na atividade catalítica frente a ROE. Por outro lado, o excesso de CeO_2 também pode diminuir a quantidade de sítios ativos da Pt disponíveis para catálise.

4.3 ESTUDO DOS PRODUTOS E SUB-PRODUTOS GERADOS PELA ROE

A reação de oxidação de etanol como já discutida, ocorre de forma incompleta tendo então como principais sub-produtos gerados o ácido acético e acetaldeído diminuindo assim a eficiência faradáica da reação. Outras espécies bem conhecidas como $\text{CH}_{x,(\text{ads})}$ e $\text{CO}_{(\text{ads})}$ também são formados e que comprometem a atividade do catalisador frente a ROE. Em menor parte, o CO_2 é formado e depende do pH do meio, em um meio alcalino o mesmo existiria na forma de CO_3^{2-} que pode prejudicar o funcionamento da membrana de troca iônica de uma célula a combustível. Para se obter um melhor entendimento acerca do funcionamento dos catalisadores estudados, pode-se analisar a distribuição dos produtos gerados durante a ROE por meio da técnica de FT-IR *in situ*. A Figura 19 apresenta os espectros de FT-IR *in situ* dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C 4%.

Figura 19: Espectros de infravermelho dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C4% em relação aos potenciais aplicados entre 0,1 V a 1,0 V vs. ERH. Medidas realizadas em [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹ + [EtOH] = 1,0 mol L⁻¹. Região analisada: 2200 – 900 cm⁻¹.

Fonte: Autoria Própria.

Os demais catalisadores sintetizados também foram analisados, porém os mesmos não apresentaram uma resposta apreciável, sendo que as bandas observadas destes catalisadores se encontravam próxima do ruído experimental. De forma resumida, as bandas observadas na Figura 19 referentes as diferentes espécies formadas ou consumidas estão descritas na Tabela 12.

Observa-se a presença das bandas de consumo de acetaldeído em 1109 cm⁻¹ que está relacionado com o modo de vibração do tipo *wag* (García et al., 2014) assim como uma possível formação da espécie crotonaldeído em 976 cm⁻¹ que segundo Lindenmaier et al (2017), corresponde ao modo de vibração do tipo *bending* em fase relativo a ligação característica do crotonaldeído: H-C=C-H. Porém em torno de 1036 e 1090 cm⁻¹ é possível observar as duas respectivas bandas de consumo de etanol relativo ao estiramento C-O do etanol de acordo com Godoi et al (2016). O consumo

de etanol é devido a eletro-oxidação do mesmo e é responsável por formar as espécies de acetaldeído/crotonaldeído, ácido acético e CO_2 entre outras espécies.

Em 1271 cm^{-1} é possível observar a banda relativo à espécie $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OPt}$ segundo Christensen, Jones e Hamnett (2012). Esta espécie é uma espécie intermediária da reação de oxidação do etanol a ácido acético e ocorre quando o etanol se adsorve na platina por intermédio do átomo de oxigênio. Em 1400 cm^{-1} é possível observar a banda relativo ao estiramento simétrico da ligação C-O que pode ser relativo a espécie $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ (Bach Delpeuch et al., (2016)). Uma possível banda em 1390 cm^{-1} referente a espécie CO_3^{2-} (Godoi *et al.*, 2016) poderia ser observada. Entretanto, devido à baixa concentração de NaOH, não há formação suficiente de carbonato para observar a banda de formação. Por último a banda em 1709 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O da carbonila e pode ser devido ao grupo funcional COO^- (acetato) ou CHO (acetaldeído) (Xia, Liess e Iwasita, 1997).

Tabela 12: Bandas de FT-IR relativo as espécies formadas durante a polarização do eletrodo.

Bandas / cm^{-1}	Interpretação	Reação	Literatura
976 (Deformação fora do plano em fase H-C-C-H)	Crotonaldeído	Produção	Lindenmaier et al., (2017)
1036 (Estiramento C-O do etanol adsorvido)	Etanol	Consumo	Godoi et al., (2016)
1090 (Estiramento C-O do etanol adsorvido)	Etanol	Consumo	
1109 (Deformação fora do plano em fase C-H do acetaldeído)	Acetaldeído	Consumo	(García et al., 2014)
1271 (Possível deformação OH)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OPt}$	Produção	Christensen, Jones e Hamnett, (2012)
1400 (Estiramento simétrico C-O da espécie $\text{H}_3\text{COO}_{\text{ads}}^-$)	Acetato	Produção	(Bach Delpéuch et al., (2016)
1709 (Estiramento C-O do grupo carbonil)	Acetato/Acetaldeído	Produção	(Xia, Liess e Iwasita, 1997

Fonte: Autoria Própria.

Em suma, ocorre a formação e consumo de acetaldeído formando o ácido acético, também ocorre à formação direta de ácido acético, banda em 1271 cm^{-1} , mesma banda observada por Christensen, Jones e Hamnett, (2012).

Na Figura 20, observa-se que ambos os catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂ 4% não apresentam formação de banda de CO₂ pois não é possível distinguir do ruído. Isso ocorre pode ser explicado devido a concentração elevada de etanol, comprometendo a rota C₁ da ROE (Camara e Iwasita, 2005). Outro fator envolvido é a presença de OH⁻ que pode consumir o CO₂ e levar a carbonato.

Figura 20: Espectros de infravermelho dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C 4%. Medidas realizadas em $[\text{NaOH}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$ + $[\text{EtOH}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$. Região analisada: $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$.

Fonte: Autoria Própria.

4.4 Ensaio de estabilidade dos catalisadores

A estabilidade é um importante parâmetro para avaliar o comportamento de um eletrocatalisador frente um ambiente eletroquímico. Assim como diminuir os custos relativos à sua utilização. As nanopartículas de platina em especial representam a metade do custo de uma célula a combustível (Holewinski, Idrobo e Linic, 2014). Os

catalisadores de Pt no entanto são muito utilizados, entretanto, sofre dissolução no meio (Jovanović et al., 2018) embora a dissolução ocorre em uma quantidade muito pequena, necessitando de técnicas extremamente sensíveis para se detectar. No meio básico especificamente, a dissolução da Pt é maior que no meio ácido (Cherevko et al., 2014) sob certas condições, porém outros processos como crescimento de partícula também levam a uma diminuição da ESCA mais acentuada em meio alcalino (Zadick et al., 2015).

A Figura 21 apresenta os resultados do ensaio de envelhecimento dos catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C. É possível verificar uma perda de área ativa antes e depois do TEA, evidenciado pela redução da área de hidrogênio. O decréscimo da área foi calculado a partir da integração da área de hidrogênio. Para ambos os catalisadores a perda de AEA está na ordem de 50-60% provavelmente devido a um aumento de tamanho de partícula, uma vez que não se observou quaisquer alterações na proporção entre Pt/CeO₂ (via EDX antes e depois do TEA) demonstrando que o meio alcalino propicia a uma maior estabilidade ao CeO₂.

Figura 21: Ensaio de envelhecimento para os catalisadores Pt/C e Pt-CeO₂/C 4%. As porcentagens referem-se as proporções mássicas de CeO₂.

Fonte: Autoria própria.

5- CONCLUSÃO

Os catalisadores apresentaram uma massa próxima a nominal. As medidas de DRX mostraram que houve formação de fase cristalina relativa à platina policristalina e também mostrou que houve incorporação do CeO_2 sem modificar a estrutura cúbica de face centrada da platina. Os ensaios térmicos mostraram que os catalisadores contendo CeO_2 são mais estáveis termicamente devido a temperatura de onset da reação de combustão estar deslocado a valores maiores de temperaturas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os catalisadores Pt/C estavam mais homogêneamente dispersos com relação aos catalisadores modificados com CeO_2 . A caracterização eletrônica mostrou que na platina há existência de grupos oxigenados que podem contribuir para a oxidação de etanol enquanto que a interpretação da região dos picos contendo o orbital 3d do Ce mostrou a existência das espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} . Por outra lado as medidas de XAS *in situ* mostraram que o tamanho da partícula interfere na absorção de raios-X, indicando um efeito de tamanho. Entretanto observa-se que à medida que aumenta a quantidade de CeO_2 sobre os catalisadores, observa-se também um aumento da amplitude da linha branca.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTER, S.; ZHOU, X.-L.; WHITE, J. M. XPS study of polymer/organometallic interaction: Trimethyl aluminum on polyvinyl alcohol polymer. **Applied Surface Science**, v. 37, n. 2, p. 201–216, 1989.

ALDERUCCI, V.; PINO, L.; ANTONUCCI, P. L.; ROH, W.; CHO, J.; KIM, H.; COCKE, D. L.; ANTONUCCI, V. XPS study of surface oxidation of carbon-supported Pt catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 41, n. 1, p. 9–14, 1 jun. 1995.

ALESSANDRO, T.; PAOLO, F. **Catalysis By Ceria And Related Materials**. 2. ed. [s.l.] World Scientific Publishing Company, 2013.

ALLAHGHOLI, A.; FLEGE, J. I.; THIESS, S.; DRUBE, W.; FALTA, J. Oxidation-State Analysis of Ceria by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **ChemPhysChem**, v. 16, n. 5, p. 1083–1091, 2015.

AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1462–1468, 1 out. 2015.

ANDERSON, S. G.; MEYER, H. M.; WEAVER, J. H. Temperature-dependent x-ray photoemission studies of metastable Co/polyimide interface formation. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 6, n. 4, p. 2205–2212, 1 jul. 1988.

ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 9–36, 1973.

ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1–12, 30 jun. 2007.

ARMINI, S.; MESSEMAEKER, J. DE; WHELAN, C. M.; MOINPOUR, M.; MAEX, K. Composite Polymer Core–Ceria Shell Abrasive Particles during Oxide CMP: A Defectivity Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 9, p. H653–H660, 1 set. 2008.

ASLAM, N. M.; MASDAR, M. S.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 33–39, 2012.

AVCIOGLU, G. S.; FICICILAR, B.; BAYRAKCEKEN, A.; EROGLU, I. High performance PEM fuel cell catalyst layers with hydrophobic channels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7720–7731, 29 jun. 2015.

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.

BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80–103, 1 maio 2015.

BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; CHEN, Y.; FILIPPI, J.; FORNASIERO, P.; INNOCENTI, M.; LAVACCHI, A.; MARCHIONNI, A.; OBERHAUSER, W.; VIZZA, F. Energy Efficiency Enhancement of Ethanol Electrooxidation on Pd–CeO₂/C in Passive and Active Polymer Electrolyte-Membrane Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1266–1273, 19 abr. 2012.

BÊCHE, E.; CHARVIN, P.; PERARNAU, D.; ABANADES, S.; FLAMANT, G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z). **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3-4, p. 264–267, 21 jan. 2008.

BEECK, O. Hydrogenation catalysts. **Discussions of the Faraday Society**, v. 8, n. 0, p. 118–128, 1950.

BENIPAL, N.; QI, J.; GENTILE, J. C.; LI, W. Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. **Renewable Energy**, v. 105, p. 647–655, 2017.

BOND, G. C.; WELLS, P. B.; TOMPKINS, F. C. **Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis**: Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, Imperial College, London, 12-16 July, 1976. Londres:

Chemical Society, 1977Disponível em:

<<https://books.google.com.br/books?id=cpozAAAAIAAJ>>

BORODZIŃSKI, A.; BONAROWSKA, M. Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts. **Langmuir**, v. 13, n. 21, p. 5613–5620, 1 out. 1997.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 2. ed. Nova York: KluwerAcademic Publishers, 2001.

BROWN, M.; E. PEIERLS, R.; A. STERN, E. **White lines in x-ray absorption**. [s.l: s.n.]. v. 15

BUREK, R. Particle size effects in X-ray absorption analysis: Formulae for size distributions. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 263–272, 1976.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. [s.l.] LTC, 2013.

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.

CARDOSO, R. **Perspectivas da Matriz Energética Mundial e do Brasil**. [s.l: s.n.]. v. 32

CCDC. **Mercury**CambridgeCCDC, , 2016.

CHATTERJEE, A. K. X-Ray Diffraction. **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology**, p. 275–332, 1 jan. 2001.

CHE, M.; BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 55–172, 1 jan. 1989.

CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A. R.; KEELEY, G. P.; MAYRHOFER, K. J. J. A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media. **Journal of The Electrochemical Society** , v. 161, n. 12, p. H822–H830, 1 jan. 2014.

CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In Situ FTIR Studies of Ethanol Oxidation at Polycrystalline Pt in Alkaline Solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681–24689, 26 nov. 2012.

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. 9114–9123, 2009.

CONWAY, B. E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. **Progress in Surface Science**, v. 49, n. 4, p. 331–452, 1995.

CORCORAN, C. J.; TAVASSOL, H.; RIGSBY, M. A.; BAGUS, P. S.; WIECKOWSKI, A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 7856–7879, 15 dez. 2010.

CREMERSA, C.; BAYERA, D.; KINTZELA, B.; JOOSA, M.; JUNGA, F.; KRAUSAA, M.; TÜBKEA, J. Oxidation of Alcohols in Acidic and Alkaline Environments. **ECS Transactions**, v. 16, n. 2, p. 1263–1273, 2008.

CZANDERNA, A.; HERCULE, D. **Ion Spectroscopies for surface analysis**. Nova York: Springer, 1991.

DIJKGRAAF, P. J. M.; DUISTERS, H. A. M.; KUSTER, B. F. M.; WIELE, K. VAN DER. Deactivation of platinum catalysts by oxygen: 2. Nature of the catalyst deactivation. **Journal of Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 337–344, 1 ago. 1988.

DOLLIMORE, D.; EVANS, T. A.; LEE, Y. F.; PEE, G. P.; WILBURN, F. W. The significance of the onset and final temperatures in the kinetic analysis of TG curves. **Thermochimica Acta**, v. 196, n. 2, p. 255–265, 24 fev. 1992.

FIUZA, R. DA P.; SILVA, M. A. DA; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; BOAVENTURA, J. S. **A utilização de etanol em célula a combustível de óxido sólido** *Química Nova* scielo , , 2012.

FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VEEN, J. A. R. VAN. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. **Journal of**

Electroanalytical Chemistry, v. 382, n. 1–2, p. 65–72, 7 fev. 1995.

GALLEZOT, P.; WEBER, R.; DALLA BETTA, R.; BOUDART, M. Investigation by X-Ray Absorption Spectroscopy of Platinum Clusters Supported on Zeolites. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 34a, p. 40–43, 1979.

GARCÍA, G.; KOPER, M. T. M. Stripping voltammetry of carbon monoxide oxidation on stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 25, p. 3802–3811, 2008.

GARCÍA, G.; SILVA-CHONG, J.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. Spectroscopic elucidation of reaction pathways of acetaldehyde on platinum and palladium in acidic media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1205–1213, 2014.

GE, X.; SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. W. T.; HOR, T. S. A.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4643–4667, 7 ago. 2015.

GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M.; ZHU, F.-C.; JIANG, Y.-X.; SUN, S.-G.; GUO, J.; SUN, L.; CHEN, R. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81–90, 2016.

GOUGIS, M.; PEREIRA, A.; MA, D.; MOHAMEDI, M. Simultaneous deposition of cerium oxide and gold nanostructures-characterization and analytical properties toward glucose electro-oxidation and sensing. **RSC Advances**, v. 4, n. 75, p. 39955–39961, 2014.

GREEN, C. L.; KUCERNAK, A. Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum–Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 5, p. 1036–1047, 1 fev. 2002.

GUERIN, S.; HAYDEN, B. E.; LEE, C. E.; MORMICHE, C.; OWEN, J. R.; RUSSELL, A. E.; THEOBALD, B.; THOMPSETT, D. Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 149–158, 1 jan. 2004.

HEAL, G. R. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. *In: Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2002. p. 10–54.

HOLEWINSKI, A.; IDROBO, J.-C.; LINIC, S. High-performance Ag–Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction. **Nature Chemistry**, v. 6, p. 828, 11 ago. 2014.

HUANG, C. Y.; LIN, J. S.; PAN, W.-H.; SHIH, C. M.; LIU, Y. L.; LUE, S. J. Alkaline direct ethanol fuel cell performance using alkali-impregnated polyvinyl alcohol/functionalized carbon nano-tube solid electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 267–277, 30 jan. 2016.

JACOB, J. M.; CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; SANTOS, N. A.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt–Sn–Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 176–184, 1 abr. 2015.

JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 365–372, 1 jan. 2010.

JOVANOVIČ, P.; ŠELIH, V. S.; ŠALA, M.; HODNIK, N. In situ electrochemical dissolution of platinum and gold in organic-based solvent. **npj Materials Degradation**, v. 2, n. 1, p. 9, 2018.

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, 26 jul. 2013.

KIM, K. S.; WINOGRAD, N.; DAVIS, R. E. Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 23, p. 6296–6297, 1 nov. 1971.

KINOSHITA, K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 3, p. 845–848, mar. 1990.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and

power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 1 dez. 2009.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. Nova York: Wiley-Blackwell, 1974.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014.

KUNDAKOVIC, L.; MULLINS, D. R.; OVERBURY, S. H. Adsorption and reaction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO_x(111) surfaces. **Surface Science**, v. 457, n. 1, p. 51–62, 2000.

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, 1 set. 2010.

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, 4 dez. 2008.

LIANG, F.; YU, Y.; ZHOU, W.; XU, X.; ZHU, Z. Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 634–640, 2015.

LINDENMAIER, R.; WILLIAMS, S. D.; SAMS, R. L.; JOHNSON, T. J. Quantitative Infrared Absorption Spectra and Vibrational Assignments of Crotonaldehyde and Methyl Vinyl Ketone Using Gas-Phase Mid-Infrared, Far-Infrared, and Liquid Raman Spectra: s-cis vs s-trans Composition Confirmed via Temperature Studies and ab Init. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 6, p. 1195–1212, 16 fev. 2017.

LÚCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164–169, 1 fev. 2014.

ŁUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. **Electrochemical Methods of**

Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview. [s.l.: s.n.]. v. 11

LYKHACH, Y.; STAUDT, T.; STREBER, R.; LORENZ, M. P. A.; BAYER, A.; STEINRÜCK, H.-P.; LIBUDA, J. CO₂ activation on single crystal based ceria and magnesia/ceria model catalysts. **The European Physical Journal B**, v. 75, n. 1, p. 89–100, 2010.

LYTLE, F. W. Determination of d-band occupancy in pure metals and supported catalysts by measurement of the LIII X-ray absorption threshold. **Journal of Catalysis**, v. 43, n. 1–3, p. 376–379, 30 jun. 1976.

MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185–11194, 1 ago. 2012.

MAILLARD, F.; PRONKIN, S.; SAVINOVA, E. R. Influence of size on the electrocatalytic activities of supported metal nanoparticles in fuel cell-related reactions. *In*: **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. Hoboken: Wiley, 2010. p. 3345.

MAMONTOV, E.; DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; KAO, C. C. Electronic excitation in a catalytic support oxide, CeO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 3, p. 431–433, 1 mar. 2000.

MARCHBANK, H. R.; CLARK, A. H.; HYDE, T. I.; PLAYFORD, H. Y.; TUCKER, M. G.; THOMPSETT, D.; FISHER, J. M.; CHAPMAN, K. W.; BEYER, K. A.; MONTE, M.; LONGO, A.; SANKAR, G. Structure of Nano-sized CeO₂ Materials: Combined Scattering and Spectroscopic Investigations. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 21, p. 3494–3503, 4 nov. 2016.

MARCHON, B.; CARRAZZA, J.; HEINEMANN, H.; SOMORJAI, G. A. TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite. **Carbon**, v. 26, n. 4, p. 507–514, 1 jan. 1988.

MARKOVIĆ, N. M.; GASTEIGER, H. A.; LUCAS, C. A.; TIDSWELL, I. M.; ROSS, P. N. The effect of chloride on the underpotential deposition of copper on Pt(111): AES,

LEED, RRDE, and X-ray scattering studies. **Surface Science**, v. 335, p. 91–100, 20 jul. 1995.

MARQUARDT, D. W. **An Algorithm for Least Square Estimation of Non-Linear Parameters**. [s.l: s.n.]. v. 11

MAYRHOFER, K. J. J.; BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V. R.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 30, p. 14433–14440, ago. 2005.

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 1 jan. 2012.

MENG, F.; FAN, Z.; ZHANG, C.; HU, Y.; GUAN, T.; LI, A. Morphology-Controlled Synthesis of CeO₂ Microstructures and Their Room Temperature Ferromagnetism. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 5, p. 444–451, 2017.

MIKI, T.; OGAWA, T.; HANEDA, M.; KAKUTA, N.; UENO, A.; TATEISHI, S.; MATSUURA, S.; SATO, M. Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 16, p. 6464–6467, 1 ago. 1990.

MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 25 maio 2016.

MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation¹Dedicated to Aleksandar R. Despic on the occasion of his seventieth birthday.¹ **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163–171, 1998.

MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577–4589, 1 mar.

1995.

MULLINS, D. R. The surface chemistry of cerium oxide. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 1, p. 42–85, 2015.

NAGY, Z.; YOU, H. Applications of surface X-ray scattering to electrochemistry problems. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 19, p. 3037–3055, 27 jul. 2002.

NART, F.; VIELSTICH, W. Normalization of porous active surfaces. *In*: **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**. Hoboken: Wiley & Sons, 2003. p. 3345.

NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. **ImageJ**Bethesda, 2018. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>

OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, p. 81–88, 2006.

OTAKE, Y.; JENKINS, R. G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. **Carbon**, v. 31, n. 1, p. 109–121, 1 jan. 1993.

PAÁL, Z.; SCHLÖGL, R.; ERTL, G. The surface state and catalytic properties of Pt black after O₂-H₂ cycles. **Catalysis Letters**, v. 12, n. 4, p. 331–344, 1992.

PALMQVIST, A. E. C.; WIRDE, M.; GELIUS, U.; MUHAMMED, M. Surfaces of doped nanophase cerium oxide catalysts. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 995–1007, 1999.

PATSALAS, P.; LOGOTHETIDIS, S.; SYGELLOU, L.; KENNOU, S. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. **Physical Review B**, v. 68, n. 3, p. 35104, 7 jul. 2003.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 251–259, 28 maio 1998.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, S.; PASTOR, E.; LÁZARO, M. J. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7911–7922, 19 abr. 2018.

PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; ANTOLINI, E. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 654, n. 1–2, p. 108–115, 1 maio 2011.

PERSSON, K. A.; WALDWICK, B.; LAZIC, P.; CEDER, G. Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states. **Physical Review B**, v. 85, n. 23, p. 235438, 20 jun. 2012.

PEUCKERT, M. XPS investigation of surface oxidation layers on a platinum electrode in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 10, p. 1315–1320, 1984.

PFAU, A.; SCHIERBAUM, K. D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. **Surface Science**, v. 321, n. 1, p. 71–80, 1994.

PRADO-BURGUETE, C.; LINARES-SOLANO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; LECEA, C. S. M. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 115, n. 1, p. 98–106, 1 jan. 1989.

QIN, C.; LU, X.; YIN, G.; BAI, X.; JIN, Z. Activated nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel nanocomposites for supercapacitor applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. s738–s742, 1 dez. 2009.

REID, O.; SALEH, F. S.; EASTON, E. B. Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 278–284, 30 dez. 2013.

RUZ, P.; BANERJEE, S.; PANDEY, M.; SUDARSAN, V.; SASTRY, P. U.; KSHIRSAGAR, R. J. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H₂ storage. **Solid State Sciences**, v. 62, p. 105–111, 2016.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. **Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos Eclética Química** scielo , , 2003.

SANDERS, I. J. **Carbon Black: Production, Properties, and Uses**. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2011.

SARAVANAN, T.; SHANMUGAM, M.; ANANDAN, P.; AZHAGURAJAN, M.; PAZHANIVEL, K.; ARIVANANDHAN, M.; HAYAKAWA, Y.; JAYAVEL, R. Facile synthesis of graphene-CeO₂ nanocomposites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 21, p. 9901–9908, 2015.

SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, p. 353, 15 nov. 2001.

SCHOEMAKER, M.; MISZ, U.; BECKHAUS, P.; HEINZEL, A. Evaluation of Hydrogen Crossover through Fuel Cell Membranes. **Fuel Cells**, v. 14, n. 3, p. 412–415, 1 jun. 2014.

SCHULIEN, S. **Optimierung eines 20-kw-Energieversorgungssystems auf der Basis von Windenergie und Wasserstoff**. Wiesbaden: [s.n.]. Disponível em: <<https://scholar.google.com/scholar?q=%22Schulien. Optimierung eines 20-kw-Energieversorgungssystems auf der Basis von Windenergie und Wasserstoff. Fachhochschule Wiesbaden, 1990%22>>.

SCIBIOH, M. A.; KIM, S. K.; CHO, E. A.; LIM, T. H.; HONG, S. A.; HA, H. Y. Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3–4, p. 773–782, 1 dez. 2008.

SEDIGHI, M.; ROSTAMI, A. A.; ALIZADEH, E. Enhanced electro-oxidation of ethanol using Pt–CeO₂ electrocatalyst prepared by electrodeposition technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 4998–5005, 2017a.

_____. Enhanced electro-oxidation of ethanol using Pt–CeO₂ electrocatalyst prepared by electrodeposition technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 4998–5005, 23 fev. 2017b.

ŞEN, F.; ŞEN, S.; GÖKAĞAÇ, G. Efficiency enhancement of methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared using a new surfactant, 1,1-dimethyl heptanethiol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 4, p. 1676–1684, 2011.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, n. Supplement C, p. 810–853, 2014.

SHUKLA, A. .; RAMAN, R. .; CHOUDHURY, N. .; PRIOLKAR, K. .; SARODE, P. .; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt–Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181–190, 1 mar. 2004.

SIMÕES, F. C.; ANJOS, D. M. DOS; VIGIER, F.; LÉGER, J.-M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANDRADE, A. R. DE; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 1–10, 1 maio 2007.

SIRI, G. J.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; CASELLA, M. L.; FIERRO, J. L. G.; REQUEJO, F. G.; FERRETTI, O. A. XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals: Application to the isobutane dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 278, n. 2, p. 239–249, 10 jan. 2005.

SMITH, G. C. Quantification of Data from Homogeneous Materials BT - Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation. *In*: Boston: Springer US, 1994. p. 53–73.

STEVENS, D. A.; DAHN, J. R. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 179–

188, 1 jan. 2005.

STOTT, T. H.; FRANKLAND, A. E. A theory of the catalytic surface. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 108, n. 745, p. 105–111, 1 maio 1925.

SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 9, p. 8475–8505, 2012.

TANG, Y. W.; MA, G. X.; ZHOU, Y. M.; BAO, J. D.; LU, L. D.; LU, T. H. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt/C catalysts with different Pt particle sizes. **Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica**, v. 24, n. 9, p. 1615–1619, 2008.

TRASATTI, S.; PETRII, O. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711–734, 1991.

TREMBLAY, M. L.; MARTIN, M. H.; LEBOUIN, C.; LASIA, A.; GUAY, D. Determination of the real surface area of powdered materials in cavity microelectrodes by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6283–6291, 30 ago. 2010.

URCHAGA, P.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Changes in COchem oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (111) and (100) surface nanodomains. **Electrochimica Acta**, v. 92, p. 438–445, 2013.

VENEZIA, A. M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 359–370, 15 jan. 2003.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1, p. 81–89, 15 fev. 2004.

WANG, G.; PARRONDO, J.; HE, C.; LI, Y.; RAMANI, V. **Pt/C/Ni(OH) 2 Bi-Functional Electrocatalyst for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity under Alkaline Conditions**. [s.l: s.n.]. v. 164

WANG, L.; MENG, F. Oxygen vacancy and Ce³⁺ ion dependent magnetism of monocystal CeO₂ nanopoles synthesized by a facile hydrothermal method.

Materials Research Bulletin, v. 48, n. 9, p. 3492–3498, 2013.

XIA, X. H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, n. 1, p. 233–240, 1997.

YABE, S.; SATO, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1, p. 7–11, 2003.

YANG, Y.-L.; LIU, X.-H.; HAO, M.-Q.; ZHANG, P.-P. Performance of a low-cost direct glucose fuel cell with an anion-exchange membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 10979–10984, 2015.

YANG, Y.; ZHANG, Z.; HU, Z. Activity improvement of Pt/C catalysts by adding CeO₂ nanoparticles. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 58–63, 1 jan. 2011.

YASHIMA, M.; ISHIMURA, D.; YAMAGUCHI, Y.; OHYAMA, K.; KAWACHI, K. High-temperature neutron powder diffraction study of cerium dioxide CeO₂ up to 1770 K. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 5, p. 784–787, 2003.

YOUNIS, A.; CHU, D.; LI, S. Oxygen level: the dominant of resistive switching characteristics in cerium oxide thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 35, p. 355101, 2012.

YU, R.; YAN, L.; ZHENG, P.; CHEN, J.; XING, X. Controlled Synthesis of CeO₂ Flower-Like and Well-Aligned Nanorod Hierarchical Architectures by a Phosphate-Assisted Hydrothermal Route. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 50, p. 19896–19900, 18 dez. 2008.

ZADICK, A.; DUBAU, L.; SERGENT, N.; BERTHOMÉ, G.; CHATENET, M. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4819–4824, 7 ago. 2015.

ZHAO, J.; LAI, C.; DAI, Y.; XIE, J. Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material. **Materials Letters**, v. 61, n. 23–24, p. 4639–4642, 1 set.

2007.

ZHUANG, Q.-L.; KYOTANI, T.; TOMITA, A. DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes Formed during Carbon Gasification. **Energy & Fuels**, v. 8, n. 3, p. 714–718, 1 maio 1994.

ZHUANG, Q. L.; KYOTANI, T.; TOMITA, A. The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure. **Carbon**, v. 32, n. 3, p. 539–540, 1 jan. 1994.

ZIELKE, U.; HÜTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P. Surface-oxidized carbon fibers: IV. Interaction with high-temperature thermoplastics. **Carbon**, v. 34, n. 8, p. 1015–1026, 1 jan. 1996.

ZINKEVICH, M.; DJUROVIC, D.; ALDINGER, F. Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 11, p. 989–1001, 2006.