AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL EM MEIO ALCALINO
UTILIZANDO ELETROCATALISADORES PtAuIr/C E PdAuIr/C PREPARADOS VIA
REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO**

SIRLANE GOMES DA SILVA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. ALMIR OLIVEIRA NETO**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL EM MEIO ALCALINO
UTILIZANDO ELETROCATALISADORES PtAuIr/C E PdAuIr/C PREPARADOS VIA
REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO**

SIRLANE GOMES DA SILVA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. ALMIR OLIVEIRA NETO**

Versão Original

**São Paulo
2017**

*Dedico este trabalho à minha avó Adriana
que se faz presente mesmo à distância e
sempre estimula a união e devoção de minha família.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me conceder a oportunidade de viver.

Ao Dr. Almir por me orientar nesse trabalho e por sempre conduzir meus estudos desde que mudei para São Paulo.

Ao Dr. Júlio César M. Silva e Dra. Mônica H. Assumpção que foram além de grandes amigos, meus ‘co-orientadores’ em todas as etapas deste trabalho e sempre ajudaram em tudo que foi necessário para contribuição desta pesquisa.

A Vickie que foi uma grande companheira, sempre esteve ao meu lado, compreendendo e me auxiliando em todos os momentos para enfrentar os desafios de cada dia.

A minha sobrinha Júlia que foi uma grande amiga em todos os momentos, sempre dando conselhos e me acalmando durante as dificuldades.

A minha mãe guerreira que sempre lutou, me deu forças para alcançar meus objetivos e conseguir minha formação.

Aos meus irmãos que sempre me ajudam perante as dificuldades.

Aos meus cunhas Hugo e Viviane que se preocupam sempre com meu bem estar.

Aos meus sobrinhos Isac, Luísa, Sofia, Teresa, Helena e Alice que mantem minha alegria e vontade de ser cada vez melhor.

Aos meus familiares: tios e primos que sempre cada um da sua forma me impulsionaram para o que almejo.

Aos meus avós (*in memoriam*): Sebastião, Lafit e Maria que mesmo não estando mais presentes nesse plano me estimulam para os desafios do cotidiano.

Ao meu pai (*in memoriam*) que mesmo diante de todas as dificuldades que enfrentamos nessa jornada, da forma dele, me ajudou a formar meu caráter e personalidade.

A minha grande amiga e guerreira Kelly Botelho que sempre foi, é e será o meu escudo, conselheira e orgulho tanto nos aspectos profissionais quanto pessoais.

A minha família em São Paulo: Sandra, Adriano, Caio e Álvaro que me incentivam para sempre dar e buscar meu melhor.

A Rose, Bia e Rafael que constituem minha nova família.

Aos meus amigos do IPEN e principalmente a Dra. Roberta Isidoro e Dr. Bruno Ribeiro, que entre um café e outro e discussões de resultados mantiveram as brincadeiras para tornar a rotina do laboratório mais tranquila.

A Joana Ramos e Dona Verinha que são excelentes profissionais, sempre mantiveram a alegria do departamento e me motivaram nos momentos de desânimo.

A todos aos que foram, são alunos e integrantes do grupo de pesquisa do Dr. Almir que foram companheiros e sempre de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, principalmente aos: Dr. Júlio Nandenha, Dra. Cristiane Ottoni, Dr. Rodrigo F. Souza, Dr. Guilherme Buzzo, Monique Carolina e Carlos Eduardo.

Ao Ms. Eric Fontes por me auxiliar nos experimentos de FTIR.

A todos os integrantes do CCCH, principalmente ao Dr. Marcelo Linardi e aos grupos de pesquisa do Dr. Fábio Coral, Dra. Elisabete Santiago e Dr. Estevam Spinacé.

A toda equipe de profissionais do administrativo da pós-graduação do IPEN e CCCH, sobretudo a Joana Ramos, Jéssica, Magali, Ana Claudia, Bruna e Romério.

Aos companheiros nas escolas que sempre amenizaram a dura rotina de trabalho.

Ao IPEN/SP por possibilitar a execução do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“Toda a nossa ciência,
comparada com a realidade,
é primitiva e infantil-e, no entanto,
é a coisa mais preciosa que temos”.*

Albert Einstein

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ETANOL EM MEIO
ALCALINO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES PtAuIr/C E PdAuIr/C
PREPARADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO**

SIRLANE GOMES DA SILVA

RESUMO

Eletrocatalisadores Pt/C, Pd/C, PtAu/C, PtIr/C, PdAu/C, PdIr/C, PtAuIr/C e PdAuIr/C foram preparados via redução por borohidreto de sódio em diferentes proporções atômicas, com 20% em massa de metal e suportados em carbono Vulcan XC72 de alta área superficial. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A oxidação eletroquímica do etanol foi estudada por voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria, utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa e o estudo da oxidação eletroquímica de etanol “*in situ*” utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente os materiais foram testados em células à combustível alcalinas alimentadas diretamente com etanol. Os resultados demonstraram que houve formação de ligas, com tamanho médio de nanopartículas entre 4,0 - 10 nm. De acordo com os experimentos eletroquímicos os eletrocatalisadores ternários apresentaram maior atividade eletrocatalítica e os estudos em FTIR indicaram que o produto principal da oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino para todos eletrocatalisadores sintetizados foi o acetato, sugerindo que a oxidação ocorre de forma incompleta pelo mecanismo indireto. Os testes em célula mostraram os melhores resultados para PdAuIr/C (50:40:10) com o qual obteve-se potencial de circuito aberto de aproximadamente 0,78 V e densidade de potência máxima de aproximadamente 15 mW cm⁻², cerca de 333% superior a Pd/C.

**STUDY OF ETHANOL ELECTROOXIDATION IN ALKALINE MEDIA USING
PtAuIr/C and PdAuIr/C ELECTROCATALYSTS PREPARED BY
BOROHYDRIDE REDUCTION PROCESS**

SIRLANE GOMES DA SILVA

ABSTRACT

Pt/C, Pd/C, PtAu/C, PtIr/C, PdAu/C, PdIr/C, PtAuIr/C and PdAuIr/C electrocatalysts, were prepared by the sodium borohydride reduction process in different atomic proportions, with 20 wt.% of metal loading and supported on Vulcan XC72 carbon with high surface area. The materials were characterized by X-ray dispersive energy spectroscopy (EDX), X-ray diffraction analysis (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The ethanol electrochemical oxidation was studied by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry and in situ using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using the thin porous coating technique. Afterwards the materials were tested on direct ethanol alkaline fuel cells. The results suggest alloys formation, with the mean nanoparticles sizes are from 4 - 10 nm. According to the electrochemical experiments the ternary electrocatalysts presented higher electrocatalytic activity, while that the FTIR studies indicated that the main product of the electrochemical oxidation of ethanol in alkaline medium for all synthesized electrocatalysts was acetate, also suggesting that the oxidation occurs incompletely by the indirect mechanism. The fuel cell experiments showed the best results for PdAuIr/C (50:40:10), where these materials had an open circuit potential of approximately 0,78 V and maximum power density of about 15 mW cm⁻², about 333% higher than Pd/C.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	19
2- OBJETIVO.....	23
3- REVISÃO DA LITERATURA.....	24
3.1- Matriz energética brasileira.....	24
3.2- Células à Combustível.....	25
3.2.1- Célula a Combustível Alcalina.....	28
3.3- Alguns combustíveis utilizados nas CaC.....	29
3.4- Métodos para preparação de eletrocatalisadores.....	34
3.5- Eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica de álcoois.....	38
4- METODOLOGIA.....	45
4.1- Preparação dos eletrocatalisadores.....	45
4.2- Técnicas de Caracterização.....	47
4.2.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX).....	47
4.2.2 - Difração de raio X (DRX).....	47
4.2.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	49
4.2.4 – Caracterização eletroquímica.....	50
4.2.4.1 – Voltametria cíclica (VC).....	50
4.2.4.2 – Cronoamperometria.....	52
4.3– Experimentos em células à combustível alcalina.....	53
4.3.1- Tratamento das membranas para confecção dos MEA's.....	53
4.3.2- Preparação dos eletrodos.....	53
4.3.2.1- Preparação dos ânodos.....	53
4.3.2.2- Preparação dos cátodos.....	54
4.3.3- Experimentos em célula a combustível unitária.....	54
4.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1- Resultados dos eletrocatalisadores binários PtAu/C.....	57
5.1.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX).....	57
5.1.2 - Difração de raio X (DRX).....	57
5.1.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	60
5.1.4 – Caracterização eletroquímica.....	62
5.1.4.1 – Voltametria cíclica.....	62
5.1.4.2 – Cronoamperometria.....	65
5.1.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	66
5.1.6 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	69
5.2 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PtIr/C.....	70
5.2.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX).....	70
5.2.2 - Difração de raio X (DRX).....	71
5.2.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	73
5.2.4 – Caracterização eletroquímica.....	76
5.2.4.1 – Voltametria cíclica.....	76
5.2.4.2 – Cronoamperometria.....	78
5.2.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	80
5.2.6 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	81
5.3 – Resultados dos eletrocatalisadores ternários PtAuIr/C.....	83

5.3.1 - Difração de raio X (DRX).....	83
5.3.2 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	85
5.3.3 – Caracterização eletroquímica.....	87
5.3.3.1 – Voltametria cíclica.....	87
5.3.3.2 – Cronoamperometria.....	89
5.3.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	90
5.3.5 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	93
5.4 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PdAu/C.....	96
5.4.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX).....	96
5.4.2 - Difração de raio X (DRX).....	97
5.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	98
5.4.4 – Caracterização eletroquímica.....	100
5.4.4.1 – Voltametria cíclica.....	100
5.4.4.2 – Cronoamperometria.....	103
5.4.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	104
5.4.6 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	107
5.5 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PdIr/C.....	108
5.5.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX).....	108
5.5.2 - Difração de raio X (DRX).....	109
5.5.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	110
5.5.4 – Caracterização eletroquímica.....	112
5.5.4.1 – Voltametria cíclica.....	112
5.5.4.2 – Cronoamperometria.....	115
5.5.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	116
5.5.6 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	117
5.6 – Resultados dos eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C.....	119
5.6.1 - Difração de raio X (DRX).....	119
5.6.2 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	121
5.6.3 – Caracterização eletroquímica.....	123
5.6.3.1 – Voltametria cíclica.....	123
5.6.3.2 – Cronoamperometria.....	125
5.6.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	126
5.6.5 – Experimentos em células à combustível alcalina.....	130
5.7- Comparação dos melhores resultados em cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários e ternários.....	133
5.8- Comparação dos melhores resultados dos experimentos em células à combustível alcalina para os eletrocatalisadores binários e ternários.....	134
6- CONCLUSÕES.....	136
7-TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....	137
8-TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	141
9-TRABALHOS FUTUROS.....	141
REFERÊNCIAS.....	142

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Razões atômicas das amostras PtAu/C obtidas por EDX	57
TABELA 2 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtAu/C, Pt/C e Au/C.....	59
TABELA 3- Diâmetro médio das nanopartículas PtAu/C (90:10), PtAu/C (80:20), PtAu/C (70:30), PtAu/C (50:50), Au/C e Pt/C obtidas por MET.....	62
TABELA 4- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtAu/C, Pt/C e Au/C.....	70
TABELA 5- Razões atômicas das amostras PtIr/C obtidas por EDX.....	71
TABELA 6 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtIr/C, Pt/C e Ir/C.....	72
TABELA 7- Diâmetro médio das nanopartículas PtIr/C (90:10), PtIr/C (80:20), PtIr/C (70:30), PtIr/C (50:50), Ir/C e Pt/C obtidas por MET.....	75
TABELA 8- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtIr/C, Pt/C e Ir/C.....	82
TABELA 9 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtAuIr/C e Pt/C	84
TABELA 10- Diâmetro médio das nanopartículas PtAuIr/C (80:10:10), PtAuIr/C (70:20:10), PtAuIr/C (60:30:10), PtAuIr/C (50:40:10), PtAuIr/C (40:50:10) e Pt/C obtidas por MET.....	85
TABELA 11- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtAuIr/C, Pt/C, Au/C e Ir/C.....	94
TABELA 12- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtIr/C (90:10), PtAu/C (70:30), PtAuIr/C (60:30:10) e Pt/C.....	95
TABELA 13 - Razões atômicas das amostras PdAu/C obtidas por EDX.....	96
TABELA 14 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PdAu/C e Pd/C.....	98
TABELA 15- Diâmetro médio das nanopartículas PdAu/C (90:10), PdAu/C (80:20), PdAu/C (70:30) e PdAu/C (50:50) obtidas por MET.....	100

TABELA 16- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdAu/C, Pd/C e Au/C.....	108
TABELA 17- Razões atômicas das amostras PdIr/C obtidas por EDX.....	108
TABELA 18 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PdIr/C em diversas proporções.....	110
TABELA 19- Diâmetro médio das nanopartículas PdIr/C (90:10), PdIr/C (80:20), PdIr/C (70:30) e PdIr/C (50:50) obtidas por MET.....	112
TABELA 20- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdIr/C, Pd/C e Ir/C.....	118
TABELA 21 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PdAuIr/C em diversas proporções.....	120
TABELA 22- Diâmetro médio das nanopartículas PdAuIr/C (80:10:10), PdAuIr/C (70:20:10), PdAuIr/C (60:30:10), PdAuIr/C (50:40:10), PdAuIr/C (40:50:10) e Pt/C obtidas por MET.....	121
TABELA 23- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdAuIr/C, Pd/C e Ir/C.....	131
TABELA 24- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdAuIr/C (50:40:10), PdIr/C (70:30), PdAu/C (50:50), e Pd/C.....	132
TABELA 25- Melhores resultados em cronoamperometria da oxidação de etanol em -0,35V.....	133
TABELA 26- Maiores Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) obtidos pelos eletrocatalisadores binários e ternários.....	135

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Oferta interna de energia no Brasil - 2015 (%).....	25
FIGURA 2- Esquema de uma célula à combustível alcalina.....	26
FIGURA 3- Fluxograma do método de preparação dos eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio.....	46
FIGURA 4- Diagrama do eletrodo de camada fina porosa.....	51
FIGURA 5- a) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 b) Célula de três eletrodos utilizada para fazer as caracterizações eletroquímicas.....	52
FIGURA 6- Estação de testes utilizada nos experimentos em células à combustível unitárias.....	55
FIGURA 7 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtAu/C, Pt/C e Au/C.....	58
FIGURA 8- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Au/C, PtAu/C (50:50), PtAu/C (70:30) e PtAu/C (90:10).....	61
FIGURA 9- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de KOH 1mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	63
FIGURA 10- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de etanol e 1,0 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	64
FIGURA 11- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C.....	65
FIGURA 12- a) Espectros de absorção ‘ <i>in situ</i> ’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L ⁻¹ KOH + 1.0 mol L ⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtAu (50:50)/C. Os ‘ <i>backgrounds</i> ’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO ₂ em função do potencial.....	67
FIGURA 13- a) Espectros de absorção ‘ <i>in situ</i> ’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L ⁻¹ KOH + 1.0 mol L ⁻¹ etanol para o eletrocatalisador Pt/C. Os ‘ <i>backgrounds</i> ’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b)	

Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO ₂ em função do potencial.....	68
FIGURA 14 – a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm ² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C e PtAu/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm ⁻² , membrana Nafion [®] 117, etanol (2 mol L ⁻¹).....	69
FIGURA 15 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtIr/C, Pt/C e Ir/C.....	71
FIGURA 16 - Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Ir / C, PtIr/C (50:50), PtIr / C (70:30), PtIr / C (80:20) e PtIr / C (90:10).....	74
FIGURA 17 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	76
FIGURA 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de etanol e 1,0 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	77
FIGURA 19 - Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PtIr / C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C.....	79
FIGURA 20 - a) Espectros de absorção ‘ <i>in situ</i> ’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L ⁻¹ KOH + 1.0 mol L ⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtIr/C (70:30). Os ‘ <i>backgrounds</i> ’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO ₂ em função do potencial.....	80
FIGURA 21 - a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm ² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Ir/C e PtIr/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm ⁻² , membrana Nafion [®] 117, etanol (2 mol L ⁻¹).....	82
FIGURA 22 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtAuIr/C, Pt/C, Au/C e Ir/C.....	83
FIGURA 23 - Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: PtAuIr/C (80:10:10), PtAuIr/C (70:20:10), PtAuIr/C (60:30:10), PtAuIr/C (50:40:10) e PtAuIr/C (40:50:10) e Pt/C.....	86

FIGURA 24- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C, Au/C e Ir/C em solução de KOH 1mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	87
FIGURA 25- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C, Au/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de etanol e 1,0 mol L ⁻¹ de KOH.....	88
FIGURA 26- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C, Au/C e Ir/C.....	89
FIGURA 27- a) Espectros de absorção ‘ <i>in situ</i> ’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L ⁻¹ KOH + 1.0 mol L ⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtAuIr/C (40:50:10). Os ‘ <i>backgrounds</i> ’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO ₂ em função do potencial.....	91
FIGURA 28- Intensidade integrada das bandas de a) acetato, b) CO ₂ , c) carbonato e d) acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores Pt/C, PtAuIr/C (50:40:10), PtAu/C (50:50) e PtIr/C (70:30).....	92
FIGURA 29- a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm ² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Ir/C, Au/C e PtAuIr/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm ⁻² , membrana Nafion [®] 117, etanol (2 mol L ⁻¹).....	94
FIGURA 30 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PdAu/C, Pd/C e Au/C.....	97
FIGURA 31- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula dos eletrocatalisadores PdAu/C.....	99
FIGURA 32- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C em solução de KOH 1mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	101
FIGURA 33- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de etanol e 1,0 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	102
FIGURA 34- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C.....	103

- FIGURA 35-** a) Espectros de absorção '*in situ*' ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PdAu/C (50:50). Os '*backgrounds*' foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.....105
- FIGURA 36-** a) Espectros de absorção '*in situ*' ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador Pd/C. Os '*backgrounds*' foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.....106
- FIGURA 37-** a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Au/C e PdAu/C utilizando uma carga de 2 mg metal cm⁻², membrana Nafion[®] 117, etanol (2 mol L⁻¹).....107
- FIGURA 38** – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores preparados a partir de PdIr/C, Pd/C e Ir/C.....109
- FIGURA 39-** Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Pd/C, Ir/C e PdIr/C.....111
- FIGURA 40-** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.....113
- FIGURA 41** - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.....114
- FIGURA 42** Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PdIr / C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C.....115
- FIGURA 43-** a) Espectros de absorção '*in situ*' ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PdIr/C (90:10). Os '*backgrounds*' foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.....116
- FIGURA 44** - Desempenhos eletroquímicos de uma DAEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Ir/C e PdIr/C utilizando uma carga de 2 mg metal cm⁻²; membrana Nafion[®] 117, etanol (2 mol L⁻¹).....117

FIGURA 45 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores preparados a partir de PdAuIr/C, Pd/C, Au/C e Ir/C.....	119
FIGURA 46- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: PdAuIr/C (80:10:10), PdAuIr/C (70:20:10), PdAuIr/C (60:30:10), PdAuIr/C (50:40:10) e PdAuIr/C (40:50:10).....	122
FIGURA 47- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C em solução de KOH 1mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	123
FIGURA 48- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L ⁻¹ de etanol e 1,0 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	124
FIGURA 49- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C.....	125
FIGURA 50- a) Espectros de absorção ‘ <i>in situ</i> ’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L ⁻¹ KOH + 1.0 mol L ⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PdAuIr/C (40:50:10). Os ‘ <i>backgrounds</i> ’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO ₂ em função do potencial.....	127
FIGURA 51- Intensidade integrada das bandas de a) acetato, b) CO ₂ , c) carbonato e d) acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAuIr/C (40:50:10), PdAu/C (50:50) e PdIr/C (90:10).....	129
FIGURA 52- Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm ² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Ir/C, Au/C e PdAuIr/C, utilizando uma carga de 2 mg metal cm ⁻² , membrana Nafion® 117, etanol (2 mol L ⁻¹).....	131

LISTA DE ABREVIATURAS

CaC- células à combustível

PEMFC- *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

DAFC- *Direct Alcohol Fuel Cell*

AFC- *Alkaline Fuel Cell*

PAFC- *Phosphoric Acid Fuel Cell*

AEMFC- *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*

SOFC- *Solid Oxide Fuel Cell*

MCFC- *Molten Carbonate Fuel Cell*

AEM- *Anion Exchange Membrane*

DEMS- Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial

SFG- Geração de Soma de Frequências

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

THF- tetraidrofurano

RRO- Reação de redução de oxigênio

REH- Reação de evolução de hidrogênio

CNT- nanotubos de carbono

EDX- Espectroscopia de energia dispersiva de raio X

MEA- *Membrane Electrodes Assembly* ou conjunto eletrodo-membrana-eletrodo

EDG- eletrodos de difusão de gás

DRX- Difração de raio X

XPS- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

DEFCs -*Direct Ethanol Fuel Cell*

ROE- Reação de oxidação do etanol

CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

VC- Voltametria cíclica

ERH- Eletrodo reversível de hidrogênio

1- INTRODUÇÃO

As fontes de energia são recursos artificiais ou da natureza utilizados pela sociedade para a produção de algum tipo de energia. Trata-se de um assunto extremamente estratégico no contexto global, pois o desenvolvimento dos países depende de uma infraestrutura energética capaz de suprir as demandas de sua população e de suas atividades econômicas [1-3].

A produção de energia constitui-se também como uma questão ambiental, pois depende das formas de utilização dos diferentes recursos energéticos, onde graves impactos sobre a natureza podem ser ocasionados [4, 5]. Dessa forma, com o crescimento socioeconômico diversos governos, empresas privadas e instituições de pesquisa e desenvolvimento, mundialmente, vêm buscando desenvolver e viabilizar, tanto técnica como comercialmente, fontes alternativas de geração de energia, a fim de garantir sua oferta e a sustentabilidade ambiental para as próximas décadas permitindo reduzir a dependência dos derivados de petróleo e a emissão de poluentes para a atmosfera [1-5].

As células à combustível (CaC) são uma alternativa competitiva apresentando viabilidade e atratividade para fornecer energia através da conversão de energia química em eletricidade por meio de uma reação eletroquímica com alta eficiência e baixas emissões de poluentes [3, 6]. Consequentemente, o avanço dessa tecnologia está intimamente ligado ao desenvolvimento de materiais empregados na eletrocatalise como os catalisadores [2-4].

As CaC são sistemas eletroquímicos práticos, na forma mais simples, são constituídas por dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico), onde em um dos eletrodos (ânodo) ocorre a reação de oxidação do combustível, enquanto no outro (cátodo) ocorre uma reação de redução do agente oxidante (gás oxigênio). Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se geralmente materiais baseados em platina [7-10].

Nas últimas décadas, as CaC de baixa temperatura PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), tais como as células a combustível de álcool direto DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) tem recebido grande atenção na literatura em virtude do seu grande potencial energético para aplicações portáteis [5, 11, 12].

Contudo, com o recente progresso no desenvolvimento das membranas trocadoras de ânions, as células à combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* - AFC) vêm ganhando grande atenção nos últimos anos [11, 13-15]. Dentre as vantagens das AFCs, destaca-se a cinética rápida da oxidação das pequenas moléculas ricas em hidrogênio no ânodo, que por conta do alto valor de pH facilita na desprotonação das espécies tornando-as muito mais reativas [16, 17]. O mesmo acontece com a reação de redução de oxigênio na qual a cinética é significativamente mais rápida se comparada à reação em meio ácido [13, 15]. Entretanto, diversos parâmetros, tais como desenvolvimento de membranas com maior condutividade, catalisadores com maior atividade eletrocatalítica são fatores que precisam ser otimizados para que se obtenham maiores densidades de correntes nas células a combustível alcalinas [18] evidenciando a importância de estudos em meio alcalino. Portanto o desenvolvimento de novos materiais para aumento das densidades de corrente e diminuição de custos desses dispositivos são de extrema importância.

Nos últimos anos várias pesquisas estão sendo desenvolvidas buscando a utilização de diferentes combustíveis para serem utilizados no ânodo das PEMFCs [11, 13, 19] dentre eles, o hidrogênio por possuir uma alta densidade de energia [9, 13, 19-23]. Entretanto, quando o hidrogênio é produzido pela reforma de hidrocarbonetos pode apresentar traços de CO, que envenena e diminui a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores de platina presentes no ânodo das células a combustível de baixa temperatura [20-22, 24, 25].

Outra alternativa ao gás hidrogênio são as substâncias líquidas ricas em átomos de hidrogênio, para isso pesquisas buscam a aplicação de metanol [19, 26-28], etanol [29-31], ácido fórmico [32-34] e amônia [35-37], dentre outras. Assim, além dos estudos em células que são alimentadas com hidrogênio, existe um crescente interesse no desenvolvimento de células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (DAFCs).

No Brasil, país no qual o etanol é produzido em larga escala [38], sendo o estado de São Paulo o responsável pela maior parte da produção nacional, estudos quanto à utilização deste combustível em células também são de extrema importância [23, 28]. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis, possuir alta densidade de energia e também possuir baixa toxicidade [9, 13].

No entanto, nas células operadas diretamente com etanol, a quebra da ligação C-C de forma eficiente é apontada como um dos principais desafios para aumento da sua

densidade de potência, devido a sua temperatura de operação ($< 100^{\circ}\text{C}$) [13], resultando em mais intermediários adsorvidos nos sítios catalíticos e subprodutos [19]. Para reações em meio ácido, o acetaldeído e o ácido acético são os principais produtos dessa reação nos catalisadores com maiores atividades eletrocatalítica [9, 11, 13].

Os catalisadores a base platina são amplamente utilizados em PEMFCs e DAFCs, principalmente nos estudos em meio ácido, porém estes eletrocatalisadores apresentam ainda um alto custo, pois além da Pt ser um metal pouco abundante na natureza, existe o problema relacionado a oxidação incompleta do etanol [39, 40]. Portanto, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores mais eficientes, como também livres de Pt utilizando materiais mais eficientes, mais abundantes e de menor custo faz-se necessário.

Nesse sentido, uma variedade de estratégias vem sendo utilizadas para tentar diminuir a quantidade de metal nobre nos eletrocatalisadores, sendo assim, formulações binárias e ternárias para o estudo da oxidação eletroquímica de etanol foram propostas [41-43]. No entanto, estes resultados são contraditórios, pois envolvem diferentes metodologias de preparação de eletrocatalisadores, as quais dificultam a comparação direta destes resultados.

Uma alternativa aos convencionais eletrocatalisadores de Pt são os eletrocatalisadores baseados em metais de transição, principalmente para o meio alcalino, onde alguns estudos verificam que a cinética da reação de oxidação do etanol é aumentada [44-46]. O Pd tem se mostrado como um dos metais mais promissores, além de ser abundante é eletroquimicamente estável tanto em meio ácido como alcalino [46, 47]. Ademais, sabe-se que Pd tem propriedades similares à Pt. Entretanto, a atividade de Pd puro pode ser melhorada diante de algumas mudanças como a associação de outro metal a ele ou até mesmo na modificação do suporte do eletrocatalisador [45, 46, 48]. Xu *et al.* verificaram que o início da oxidação de etanol sobre Pd ocorreu em menores valores de potencial quando se comparado à Pt, além de Pd apresentar maiores densidades de corrente do que Pt [44]. Já foi verificado que o efeito da adição de outros metais promove significativamente a atividade eletrocatalítica do Pd em comparação a introdução a Pt, além de aumentar a estabilidade dos eletrocatalisadores frente a oxidação do etanol em meio alcalino [46, 49].

Dentre alguns metais que podem ser associados ao Pd e à Pt o Au é um dos mais promissores para oxidação de pequenas moléculas orgânicas. He *et al.* [50] estudaram a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino sobre nanopartículas de PdAu e PdSn preparadas pelo método de redução por borohidreto de sódio. As nanopartículas PdAu e

PdSn possibilitaram a obtenção de uma alta densidade de corrente e estabilidade quando comparadas a nanopartículas de Pt/C comercial. As ligas PdAu exibiram maior tolerância ao envenenamento da superfície quando comparadas ao Pt/C, além disso Silva *et al.* [51] sugerem que adição de ouro em eletrocatalisadores pode contribuir com a melhora da atividade eletrocatalítica através do efeito eletrônico. Segundo Antolini e Gonzalez [13] o Au adsorve oxigênio em potenciais menos positivos em meio alcalino comparado ao meio ácido e baseando-se na teoria do mecanismo bifuncional esse fenômeno pode diminuir o envenenamento catalítico por CO adsorvido. Além disso, o Au pode ajudar a estabilizar Pd e Pt [52] quando submetidos às condições de operação prolongadas [53].

Outra associação à Pt e Pd que aumenta significativamente a atividade eletrocatalítica do sistema é a adição de Ir, segundo Neto *et al.* [54, 55] este aumento está associado ao efeito eletrônico ou ao mecanismo bifuncional que diminui o envenenamento da superfície catalítica. Shen *et al.* [56] indicam que a adição de Ir pode facilitar a remoção dos intermediários etóxi adsorvidos, portanto, liberando sítios ativos para a reação de oxidação do etanol e tornando o sistema mais resistente ao envenenamento.

Baseando-se nessas informações é de extrema importância o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores de PtAuIr/C e PdAuIr/C. Estes materiais ainda não foram descritos na literatura para os estudos em célula à combustível alcalina alimentadas diretamente por etanol, tampouco foi proposto o entendimento dos mecanismos básicos que controlam os complexos processos de oxidação envolvidos para estes materiais. Esta nova abordagem também pode contribuir para os estudos desenvolvidos até o presente momento, pois leva em consideração a atividade eletrocatalítica do catalisador e a sua aplicação em uma condição real de operação, ou seja, o desenvolvimento de uma célula alcalina alimentada diretamente por etanol.

2- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a preparação de eletrocatalisadores PtAu/C, PtIr/C, PdAu/C, PdIr/C, PtAuIr/C e PdAuIr/C em diferentes composições atômicas pelo método da redução via borohidreto de sódio avaliando o desempenho dos mesmos na oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino.

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1- Matriz energética brasileira

O panorama mundial está mudando rapidamente, a humanidade está vivendo um período de transformações e depende cada vez mais de energia para manutenção de sua qualidade vida [57]. Para isso, estão sendo desenvolvidos, ao longo da história, diversos processos tecnológicos de geração, eficiência e conservação de energia. Assim, a energia é essencial para o crescimento e desenvolvimento de um país, porém toda forma de produção energética traz impactos ao meio ambiente [57-59].

Os padrões atuais de produção e consumo de energia são baseados nas fontes fósseis, o que gera emissões de poluentes, gases de efeito estufa e põem em risco o suprimento a longo prazo no planeta [60]. As oscilações de seu preço advindas das instabilidades políticas, religiosas, econômicas e sociais em que estão situados os maiores produtores também é um ponto de incerteza e insegurança que mostra que o mundo necessita desenvolver substitutos para esse tipo de fonte de energia [61] .

O Brasil, assim como outros países, começou há algum tempo a corrida para desenvolver fontes renováveis de energia que pudessem substituir o petróleo e seus derivados. Estes substitutos deveriam ter as seguintes características: serem renováveis, viáveis economicamente e ambientalmente mais sustentáveis [61, 62]. Dentre as várias fontes de energia renovável no país, destacam-se o setor hidroelétrico e o bioetanol provindo da cana-de-açúcar, como também fontes de energia oriundas de biomassa, do biodiesel e outros, tendo aumentado sua participação na matriz energética nacional [63-65].

Neste contexto, o Brasil se destaca dos demais países por um motivo bem simples: a matriz brasileira apresenta um aumento no desenvolvimento da tecnologia renovável, comparada à média mundial. O Brasil tem, portanto, uma oportunidade ímpar de se firmar como um dos líderes mundiais no setor de energia, impulsionado por seu gigantesco potencial hídrico e contando com um forte programa de combustíveis alternativos dirigido pelo etanol, que faz com que o país esteja na frente dos demais nesse quesito [66].

Recentemente, 43,5% da matriz energética nacional já é baseada nos sistemas renováveis como demonstrado na FIG. 1.

FIGURA 1- Oferta interna de energia no Brasil - 2016 (%)

Disponível em: Resenha Energética Brasileira: < <http://www.mme.gov.br/> > Acesso em 07 jul. 2017.

Diante deste contexto a produção de uma tecnologia renovável e eficaz, como a CaC é um cenário de grande viabilidade e atratividade para a nova era de energia. Elas são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica diretamente, produzindo-a com baixo impacto ambiental. Além de ser altamente eficiente, a geração de eletricidade ocorre próxima ao local de consumo diminuindo perdas associadas à transmissão e, sobretudo o alto custo de construção e manutenção das linhas de distribuição, possibilitando ainda a geração de energia bem distribuída em todas as áreas, sem ruídos e com baixa emissão de poluentes [67-69].

3.2- Células à Combustível

Nas últimas décadas um novo conceito tecnológico de geração de energia elétrica com baixa emissão de poluentes como a CaC vem ganhando espaço principalmente para uso em veículos, mas também como estações geradoras de energia em residências, hospitais, pequenas indústrias e geração de energia portátil [70-74]. Esses sistemas são dispositivos eletroquímicos capazes de converter uma grande quantidade de combustíveis em energia elétrica de uma maneira mais ecológica, eficiente e de operação contínua graças

à alimentação constante de um combustível [3, 75, 76]. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo, com o auxílio de catalisadores especialmente desenvolvidos. Nas equações 1, 2 e 3, estão representadas as reações considerando-se o H_2 como combustível no ânodo [3, 68, 76]:

Existem vários tipos de células à combustível, mas todas elas possuem o mesmo princípio de funcionamento. Abaixo tem-se o esquema de uma das células à combustíveis mais comum, denominada de AFC:

FIGURA 2- Esquema de uma célula à combustível alcalina [77]

De acordo com Wendt *et al.* [3], as células a combustível em geral são conhecidas pelo tipo de eletrólito que utilizam e sua temperatura de operação. Os tipos de células de maior interesse são:

BAIXAS TEMPERATURAS

- PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*): o tipo de eletrólito que usam é uma membrana polimérica e opera a aproximadamente a 80°C. São promissoras, pois

permitem partidas rápidas, além das vantagens de alta eficiência com baixa emissão de poluentes. Porém, uma das grandes desvantagens da PEMFC é a utilização de eletrodos constituídos por metais nobres, geralmente a platina. Além disso, esse tipo de célula só apresenta, geralmente, desempenhos satisfatórios quando utilizado como combustível o hidrogênio puro.

- PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*): o eletrólito é o ácido fosfórico concentrado e operam entre 160 e 200°C. Para temperaturas menores o ácido fosfórico torna-se péssimo condutor iônico e o envenenamento do catalisador (platina), torna-se mais severo.
- AFC (*Alkaline Fuel Cell*): o eletrólito utilizado é alcalino, geralmente KOH, operam nas faixas de temperatura de aproximadamente 60 a 90°C. Permite a utilização de combustíveis líquidos, podem ficar desligadas por tempo prolongado e possuem alta eficiência. Contudo, a utilização do eletrólito líquido passou a ser um limitador da tecnologia, uma vez que é altamente sensível a contaminação por CO₂ proveniente do ar, formando os íons carbonato, que propiciam variações na condutividade iônica de eletrólito e passivação dos eletrodos. Recentemente, o advento das membranas trocadoras de ânions possibilitou a inserção da célula à combustível de membrana de troca aniônica (AEMFC- *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*), que surge como uma tecnologia competitiva com as atuais PEMFCs.
- DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*): vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos. Operam em temperaturas de até 200°C [76]. Entretanto, pode ocorrer a permeabilização dos combustíveis pela membrana o que diminui o potencial da célula e quantidade dos mesmos, consequentemente diminuindo a eficiência global da célula.

ALTAS TEMPERATURAS

- SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*): o eletrólito é um sólido condutor de íons e operam entre 800 e 1000°C. É um tipo de célula altamente promissora, poderá ser utilizada em grandes aplicações de alta potência industrial e estações centrais de geração de eletricidade em grande escala. A desvantagem deste sistema é que os componentes

cerâmicos podem apresentar incompatibilidade mecânica entre si, o que resulta em uma série de falhas irreversíveis ao sistema.

- MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*): o eletrólito é uma mistura de carbonato de sódio, de lítio e potássio, operam entre 600 e 800°C. Têm como vantagem, tolerância a CO e CO₂. Porém o eletrólito pode degradar os componentes da célula depois de longos períodos de uso.

Entretanto, um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado [78-80]. A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores das células a combustível de baixa temperatura de operação, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, elevando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o uso tecnológico das células a combustível. Por outro lado, o alto custo da platina limita sua utilização [81-83].

Com o advento dos eletrodos de difusão, esta limitação foi significativamente reduzida, pois a platina e/ou outros metais encontram-se dispersos em carbono de alta área superficial, sendo necessária pequenas quantidades de metal (frações de mg/cm²) para formar os eletrocatalisadores necessários para catalisar as reações nos eletrodos [83-85].

3.2.1- Célula à combustível Alcalina

A AFC possui eficiência elevada, já que a redução de oxigênio é cineticamente favorecida em meio alcalino [13, 15]. Além disso, estudos mostram a possibilidade da diminuição da quantidade de platina utilizada, tanto no ânodo quanto no cátodo, ou até mesmo da substituição de Pt por outros materiais, inclusive não nobres, o que diminui consideravelmente o custo da célula à combustível [11]. Outra vantagem, é que o meio alcalino é menos corrosivo que o meio ácido, assegurando maior duração e estabilidade de tais dispositivos [16, 17].

Inicialmente a AFC operava com eletrólitos líquidos, tais como hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, que são altamente reativos com o dióxido de carbono (CO₂), formando carbonatos. Esse processo de carbonatação causa queda de desempenho da célula à combustível, derivado da diminuição da condutividade iônica e também a precipitação de carbonatos que podem bloquear os poros dos eletrodos [86, 87]. Esses problemas envolvidos

nas células à combustível alcalinas líquidas fez com que outras tecnologias fossem exploradas como o desenvolvimento das membranas poliméricas trocadoras de ânions (AEM- *Anion Exchange Membrane*), tornando o estudo da AFC mais atraente e realista. No entanto busca-se como eletrólito sólido, o uso de uma membrana trocadora de ânions barata e com boa estabilidade mecânica, fazendo com que se produza membranas com alta condutividade do íon OH^- sem deterioração química em temperaturas e valores de pH elevados [13, 86]. Portanto, os estudos em célula alcalina estão em grande desenvolvimento para que a tecnologia de fabricação de membranas aniônicas sejam aplicadas em células a combustível, já estando em fase pré inicial de comercialização para aumentar a durabilidade e desempenho das AFCs [7, 88].

Atualmente estão sendo comercializadas as Membranas ToKuyama® [39, 89, 90] e fumasep® [91]. Estas membranas têm sido consideradas promissoras para o desenvolvimento das células a combustível alimentadas diretamente por álcool, no entanto, as mesmas ainda são pouco aplicadas nos estudos em célula à combustível alcalina e problemas associados com a condutividade e durabilidade precisam ser resolvidos.

Uma estratégia que vem sendo adotada por alguns grupos de pesquisa para os estudos em célula à combustível alimentada diretamente por álcool é a utilização de membranas de Nafion® tratadas e dopadas com KOH ou NaOH, pois esta apresenta uma alta resistência em meio alcalino e pode ser empregada como eletrólito nos estudos em CaC alimentadas com diferentes combustíveis [39, 92, 93].

3.3- Alguns combustíveis utilizados nas CaC

O uso de diferente combustíveis, em células a combustível, tem sido largamente estudados nas últimas décadas [10, 13, 19, 20, 22, 29, 33, 35]. O emprego do hidrogênio em células a combustível do tipo PEMFC apresenta grande potencial para a geração de energia elétrica em fontes estacionárias de pequeno e médio porte e em aplicações veiculares [94]. Entretanto, o hidrogênio deve ser obtido a partir de fontes renováveis para que a geração de energia elétrica seja sustentável, e ainda existem algumas dificuldades quanto à infraestrutura de armazenamento e problemas operacionais na sua produção [95, 96], além dos problemas relacionados a contaminação por traços de CO, quando o hidrogênio é produzido pela reforma de hidrocarbonetos, que envenena e diminui a atividade

eletrocatalítica dos eletrocatalisadores de platina presentes no ânodo das células a combustível de baixa temperatura [20-22, 24, 25].

Outro combustível interessante que pode ser utilizado em células alcalinas é a amônia, já que possui alta densidade de energia, baixo custo de produção, infraestrutura de distribuição já estabelecida, é fácil de ser transportada no estado líquido ou como soluções aquosas concentradas, além de ser considerada praticamente não inflamável [97-100]. Outro aspecto importante na utilização dessa molécula é que o principal produto de sua oxidação é o N_2 . O ponto negativo dessa substância é a sua toxicidade, além de ser necessário hidrogênio para sua produção, fazendo com que o balanço energético seja desfavorável [100].

O metanol tem sido bastante estudado para aplicação como combustível em células alimentadas diretamente com alcoóis devido à sua baixa complexidade molecular [101, 102]. No entanto, o uso de metanol apresenta alguns inconvenientes por tratar-se de um álcool tóxico, muito inflamável e derivado do petróleo, além de permear o eletrólito polimérico causando redução de desempenho da célula (fenômeno denominado *cross-over*) [103].

Outro combustível em crescimento para os estudos em meio alcalino é o formiato (ácido fórmico em meio alcalino). Sabe-se que estudos com ácido fórmico são vastos em meio ácido [102, 104-108] devido a sua fácil cinética de reação, elevado potencial de célula (teórico) e baixo *cross-over*. Porém, o ácido fórmico é corrosivo e, portanto, deve ser manuseado com cuidado durante transporte, armazenamento e utilização. Esses problemas podem ser solucionados pelo uso do formiato, ou seja, o sal formado na reação do ácido fórmico com uma base [109, 110]. O formiato é um sal estável, fácil de ser manuseado seja na forma sólida ou líquida, apresenta baixa toxicidade e é considerado de baixo custo além de não ser volátil. No entanto, é conhecido que em meio alcalino o formiato é relativamente estável em superfícies de platina e, portanto, não é facilmente oxidado em condições moderadas de reação [110].

O glicerol também apresenta vantagens para sua aplicação, por ser um subproduto do biodiesel, é uma escolha muito atraente devido à sua baixa toxicidade, alta densidade de energia e ser um material de partida para inúmeros produtos químicos de alto valor. Ele provem de uma fonte renovável (biomassa) e apresenta baixo custo. A conversão deste composto em produtos de alto valor agregado não se baseia apenas no aspecto econômico, mas também reduz os impactos ambientais deste processo [111-113]. Contudo,

o uso deste combustível nas CaC é limitado pela complexidade da reação de oxidação deste álcool, ou seja, este poliol apresenta mecanismo de reação complexo devido à presença de ligações C-C dependendo da superfície eletródica e eletrólito suporte, podendo exibir uma variedade de rotas reacionais com distintos intermediários ativos que podem envenenar os catalisadores metálicos diminuindo sua capacidade catalítica, podendo não apresentar um bom desempenho eletroquímico e rendimento energético [113-115].

Comparando-se os combustíveis citados com o etanol [116, 117], ressalta o interesse em estudos com etanol, já que possui alta densidade de energia e é obtido principalmente da fermentação da biomassa [22, 116, 118], além de possuir baixa toxicidade [22, 116, 119]. Apresenta ainda vantagens, como a facilidade de estocagem, manuseio e transporte, além de poder produzir maiores valores de correntes em temperaturas mais brandas em relação à PEMFC [11, 39, 120].

No Brasil, país no qual o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células à combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e os principais produtos da oxidação direta, em se tratando do meio ácido, são acetaldeído e ácido acético que passam pela formação de intermediários fortemente adsorvidos que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [22, 121]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores e estudos mecanísticos para esta aplicação tornam-se relevantes [9].

Assim, ao longo desses últimos anos, muitos estudos tiveram como seu principal objetivo a explicação de detalhes referentes ao mecanismo de eletro-oxidação dos combustíveis. Para tais informações tem-se utilizado técnicas como a Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS) [22, 122, 123], Geração de Soma de Frequências (SFG) [124], Elipsometria [125], Espectroscopia Raman [126, 127] e de Infravermelho por transformada de Fourier “*in situ*” (Espectroscopia de FTIR “*in-situ*”) no intuito de desvendar os intermediários adsorvidos no eletrodo e elucidar o mecanismo de reação de oxidação, fazendo com que esta técnica se diferencie das demais por ser possível acompanhar instantaneamente o início da formação dos diferentes produtos de oxidação [128-131]. Além das técnicas espectroscópicas as cromatográficas também se mostram como ferramentas importantes para obtenção de informações sobre os produtos de reação em células à combustível [121].

Os principais produtos observados por estas técnicas quando se ocorre a reação completa de oxidação do etanol e redução de oxigênio resulta na formação de CO₂ e água como nas Equações 4, 5 e 6 [132, 133]:

Contudo, a eletro-oxidação completa leva à formação de muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação, para o etanol como discutido anteriormente. O acetaldeído (CH₃COH) e o ácido acético (CH₃COOH) são alguns dos subprodutos observados quando há a oxidação parcial do etanol [132, 133].

O mecanismo global de reação do etanol, em meio ácido, pode ser resumido pelas Equações 7 e 8: [11].

A formação de CO₂ se dá através de dois intermediários adsorvidos, C1_{ads} e C2_{ads}, os quais representam fragmentos com um e dois átomos de carbono, respectivamente. Apesar de muitos avanços para elucidar o mecanismo de oxidação do etanol ainda existem aspectos não explanados. Por exemplo, existem algumas controvérsias no que diz respeito à rota de formação do ácido acético e quais são as espécies adsorvidas. De acordo com alguns trabalhos, a ligação C–C é preservada e intermediários do tipo C2_{ads} são formados [134, 135], entretanto outros afirmam que os principais intermediários contêm somente um átomo de carbono e são do tipo C1_{ads} [136, 137]. A quebra da ligação C–C para uma total oxidação a CO₂ é o principal problema na eletrocatalise do etanol. Deste modo, catalisadores de platina levam a uma alta produção dos produtos de oxidação parcial do etanol, ou seja, acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético (CH₃COOH) [138]. Estas reações paralelas levam à perda na

capacidade do combustível gerar eletricidade, além de levarem à formação de substâncias indesejadas [11].

Sabe-se que em meio alcalino a oxidação do etanol pode ocorrer por três rotas diferentes, com formação de acetaldeído (Equação 9), ácido acético (Equação 10) ou de CO₂ (Equação 4) como produtos de reação. A reação de oxidação do etanol não é favorecida em baixas temperaturas e, portanto, em geral a oxidação é interrompida nas etapas de formação de ácido acético e acetaldeído. Na reação completa de oxidação do etanol, 12 elétrons são produzidos, enquanto que, com a formação dos intermediários, ácido acético e acetaldeído, somente 2 ou 4 elétrons são produzidos, respectivamente, fazendo com o desempenho desse tipo de célula seja inferior [13].

Sendo assim, as reações em eletrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de carga entre o combustível e o substrato. Quando considera-se a oxidação de um combustível ou a redução de oxigênio sobre um substrato metálico qualquer, não é de se esperar, em princípio, que essa situação energética seja atingida espontaneamente [23]. Isto é porque ambas reações são geralmente irreversíveis, e devem ser promovidas por outros meios. Quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, como explanado nas Equações 7 e 8, a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga, em temperaturas não muito acima da ambiente, aumenta consideravelmente. Os materiais que possuem esta propriedade são chamados de eletrocatalisadores e as características descritas fazem da platina, como informado anteriormente, um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica [139]. Infelizmente, quando se trata de oxidar combustíveis em eletrodos com base na platina, o custo é sem dúvida um fator relevante, e os objetivos em desenvolvimento são incorporar a quantidade mínima necessária e adaptar as condições para que o aproveitamento seja máximo [140]. Portanto, é imprescindível que se estude eletrodos formados por diferentes materiais além de buscar combustíveis alternativos ao hidrogênio, como o etanol, capazes de produzir maiores densidades de

corrente permitindo que seja averiguado a cinética e quais os subprodutos que estão sendo gerados para a oxidação deste combustível [139-141].

3.4- Métodos para preparação de eletrocatalisadores

É um fato largamente conhecido, que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é extremamente dependente do método de síntese utilizado [142, 143]. Além da composição dos eletrocatalisadores [144-146], propriedades como tamanho de partícula [147, 148] a qual está intimamente correlacionada com a área ativa para reação, porosidade do suporte [149, 150], morfologia das nanopartículas [151], dentre outras propriedades que afetam sensivelmente a atividade catalítica dos eletrocatalisadores. Vale ressaltar que estas propriedades são, em grande parte, resultado do método de síntese empregado.

A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho de partícula e também a composição (formação de ligas metálicas ou óxidos) que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética das reações em termos de atividade eletrocatalítica [152-154]. Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nano-estruturados de baixo custo, visando um melhor desempenho para as células a combustível são cruciais para o avanço desta tecnologia e para reduzir o custo de entrada no mercado [143, 155].

O tamanho das partículas dos metais suportados em carbono é um parâmetro importante no desempenho dos catalisadores e tem que ser avaliado adequadamente. Controvérsias são encontradas quanto ao efeito do tamanho das partículas em relação à atividade catalítica [156-158]. Geniès *et. al.* [156] investigaram o efeito do tamanho de partículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial na atividade eletrocatalítica para a RRO (Reação de redução de oxigênio) em soluções alcalinas. Utilizando as técnicas de eletrodo de disco rotatório e microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram menor atividade catalítica com o decréscimo do tamanho das partículas. Eles relacionaram a atividade catalítica à forte adsorção de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Por outro lado, Watanabe *et. al.* associaram a atividade catalítica

à distância entre os cristais, concluindo que para distâncias de até 20 nm entre os cristais a atividade específica era máxima [157].

Com o objetivo de otimizar a ação catalítica dos eletrodos através da síntese de novos materiais, diversos métodos de preparação de catalisadores são encontrados na literatura [120, 139, 143, 158]. Neste trabalho são descritos alguns métodos de preparação de eletrocatalisadores que possibilitam maior controle de alguns fatores, como controle satisfatório do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas formadas, o que é de extrema importância, pois a atividade catalítica é fortemente influenciada por eles.

MÉTODO DA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO

Dentre os vários métodos aplicados na preparação dos eletrocatalisadores para aplicação em células à combustível, destaca-se o método de redução por borohidreto de sódio por ser um método comum e simples para a preparação de nanopartículas metálicas. Esse método é particularmente adequado para produzir nanopartículas pequenas e uniformes. Além disso, o borohidreto é um agente redutor para íons metálicos formando metais de valência zero, com aumento da dispersão das partículas e uma redução em seu tamanho e, por consequência aumentando a área superficial do eletrocatalisador [159].

Lopez-Suárez *et. al.* [160] utilizaram o método de redução por borohidreto de sódio baseado no procedimento de Kaplan *et al.* [161] para preparação de eletrocatalisadores Pt-Sn/C, onde o suporte de carbono foi adicionado a 0,4 M HCl contendo os precursores metálicos e agitado durante 2 h. Uma solução de amônia foi adicionada enquanto se agitava até atingir o pH 11 e então uma solução aquosa de NaBH₄ foi adicionada para a redução e precipitação dos cátions de metal Pt e/ou Sn. A mistura foi agitada durante 2 h, após esse processo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada, para retirada de íons cloreto e foi levada a estufa a 60°C. Segundo os autores em potenciais abaixo de 0,6 V, Pt₃Sn₁ mostrou a melhor atividade frente a eletro-oxidação de etanol o que foi atribuído a uma maior formação de acetaldeído, o que poderia ser atribuído as interações sinérgicas entre Sn e Pt favorecendo a formação da liga PtSn.

MÉTODO DO ÁCIDO FÓRMICO

O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Foi demonstrado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo [143]. Posteriormente, este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na oxidação eletroquímica de metanol e de etanol. Nestes casos, o método mostrou-se também eficiente para a preparação de catalisadores para as reações estudadas [143].

A metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80°C . Uma solução contendo os sais de platina e do co-catalisador é adicionada em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado [143].

MÉTODO DE BÖNNEMANN

O método de Bönnemann, também conhecido como método coloidal, pode ser utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado [162, 163]. Nele, se obtém partículas com aproximadamente 2,5 nm de diâmetro, com bom controle da composição, entretanto por utilizar solventes anidros e atmosfera inerte, revela-se muito dispendioso [164]. Esta metodologia pode ser aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais) como os elementos de transição Sn, Ru, V, W, Mo, Cu, Fe, Co e Ni [163, 165, 166].

Léger *et. al.* [167] estudaram o mecanismo da oxidação eletroquímica de etanol usando eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados por esse método. O precursor coloidal foi primeiramente preparado sob atmosfera inerte a partir de sais metálicos anidros num solvente orgânico tetraidrofurano (THF) na presença de um surfactante (tipicamente um sal de amônio quaternário). O papel deste surfactante é essencial porque impede a aglomeração das partículas metálicas durante a redução e permite o controle do tamanho de partículas. Para a redução dos íons metálicos, esse forte redutor preparado é adicionado à solução dos sais dos metais a 40 °C sob agitação. Após a agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF e o surfactante é removido por tratamento térmico. Este passo é importante e a temperatura utilizada é crucial para evitar a sinterização das partículas metálicas. Tipicamente, 300° C é a temperatura ideal para tal processo.

MÉTODO DA DEPOSIÇÃO ESPONTÂNEA

Um grande esforço vem sendo realizado nos últimos anos para desenvolver um sistema de eletrocatalisadores que apresente alta atividade e uma quantidade reduzida de metal nobre [168-170]. Recentemente, Franceschini *et. al.* [168, 169] relataram que o método de preparação de catalisadores através da deposição espontânea é um processo simples e reprodutível. Foi demonstrado que a modificação do níquel por deposição espontânea de metais de transição, como Ag, Cu e Ru é uma alternativa econômica e simples para a ativação da reação de evolução do hidrogênio (REH) em cátodos em meio alcalino.

Neste processo a deposição pode ser concluída sem a aplicação de um potencial externo ou a adição de qualquer agente redutor. Chang *et. al.* [171] sintetizaram eletrocatalisadores PtRu em duas etapas: depositaram Ru espontaneamente sobre nanotubos de carbono (CNT), onde o produto foi usado como um substrato para deposição de Pt resultando no sistema Pt-Ru/CNT. Segundo os autores a camada de platina possui uma maior área ativa resultando em um eletrocatalisador com maior atividade ajudando o combustível a entrar em contato facilmente com a platina na aplicação em célula à combustível alimentados com hidrogênio.

MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

O método da impregnação é uma das técnicas mais utilizadas para preparação de eletrocatalisadores metálicos, além de ser um método simples e direto [172, 173]. O processo inclui uma etapa de impregnação seguido por uma etapa de redução. Durante a etapa de impregnação, os precursores metálicos são adicionados a suportes com alta área superficial em solução aquosa para formar uma mistura homogênea. Entretanto, este método não mostra um bom controle do tamanho e distribuição de partículas [174].

Götz e Wendt [163] em uma abordagem exploratória para encontrar formulações melhoradas de eletrocatalisadores, sintetizaram por impregnação e pelo método de Bönnemann catalisadores binários e ternários suportados em carbono com os elementos Pt e Ru, W, Mo ou Sn, modificando catalisadores Pt e PtRu pela adição dos co-catalisadores. Eles testaram a atividade eletrocatalítica para oxidação anódica de H₂ contendo 150 ppm de CO e também para metanol. Segundo os autores, o catalisador Pt/Ru/W exibiu melhor atividade frente a oxidação de H₂/CO e Pt/Ru, para a oxidação do metanol. Também foi verificado que o método desenvolvido por Bönnemann foi muito mais efetivo do que o método da impregnação.

MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL

O método da redução por álcool foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa [175], para preparar dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas [176].

Este método apresenta as seguintes vantagens como: facilidade na execução do procedimento e é reprodutível; as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas; o tamanho das nanopartículas pode ser controlado; as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e são bastante estáveis [176].

Ribeiro *et. al.* [177] prepararam eletrocatalisadores PtRuNi/C 50:40:10 com 20% em massa de metais pelo processo de redução por álcool. Os autores descobriram que quando

o pH inicial do meio reacional era ácido, apenas os íons Pt (IV) e Ru (III) eram reduzidos, enquanto que a redução dos íons Ni (II) não ocorria. Entretanto, quando se alterou o pH do meio pela adição de íons OH^- ocorreu a redução dos íons Pt (IV), Ru (III) e Ni (II). Ademais, foi observado que para as razões utilizadas OH/metais maiores que 6 os valores analisados por EDX (Espectroscopia de energia dispersiva de raio X) era apenas metade do valor nominal, chegando à conclusão que a razão ótima OH/metais seria igual a 6. Além desses eletrocatalisadores demonstrarem desempenho superior para a oxidação do metanol em temperatura ambiente, quando comparado ao eletrocatalisador comercial PtRu/C.

3.5- Eletrocatalisadores para oxidação eletroquímica de álcoois

Considerando reações heterogêneas, a ideia que surge é a de utilizar o eletrocatalisador em uma forma física que apresente a maior área superficial possível, o que é equivalente a dizer que as partículas deverão ser muito pequenas (nanopartículas) [23]. Ademais, sistemas eletroquímicos como as células à combustível tem como componente importante os conjuntos membrana-eletrodo (MEA- *Membrane Electrode Assembly*) onde é necessário levar em conta a necessidade de formar uma tripla fase reacional, eles são constituídos por dois eletrodos de difusão de gás (EDG) separados pela membrana trocadora de íons [8]. Entretanto, a prática tem demonstrado que o simples agregado de partículas de catalisador não é a melhor solução para obter eficiências elevadas e pesquisas realizadas em diversos grupos de pesquisas tem levado ao desenvolvimento dos chamados eletrocatalisadores dispersos ou suportados[178-180].

Em sistemas eletroquímicos o suporte, que forma parte do eletrodo, deve ser condutor, sendo comum o uso de negro de fumo, ou pode ser melhorada a estabilidade desses materiais pela utilização de novos suportes alternativos ao carbono Vulcan XC 72 [178-181]. Estudos também demonstram que a interação metal/suporte modifica a atividade e seletividade do eletrocatalisador aumentando a eficiência catalítica para a oxidação eletroquímica de álcoois [179, 182]. Métodos adequados permitem fabricar esse catalisadores suportados com partículas de platina ou outros metais de 2 a 6 nm de diâmetro ancoradas no suporte [183].

Deste modo, estudos de diferentes eletrocatalisadores para oxidação de álcoois vem sendo propostos pela literatura [7, 11, 13, 139]. Para alguns autores a utilização do

eletrocatalisador Pd tem sido uma alternativa aos eletrocatalisadores de Pt. Vale ressaltar que em alguns destes resultados, Pd apresenta uma atividade eletrocatalítica superior ao eletrocatalisador de Pt, considerando-se a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Além disso, tem sido observado que o potencial de início da oxidação de alcoóis sobre Pd é deslocado para valores menos positivos de potencial em comparação com a Pt [83, 178, 184].

No entanto, estudos ainda são necessários para aumentar a atividade catalítica do Pd para a oxidação de etanol, visto que os trabalhos já apresentados na literatura envolvem estudos eletroquímicos considerando diferentes metodologias de preparação, o que muitas vezes dificulta a comparação dos resultados em geral. Baseando-se nestas informações pode-se dizer que tanto os estudos com eletrocatalisadores de Pt ou Pd são interessantes e poderão contribuir para a discussão dos resultados atualmente apresentados na literatura [83, 178, 184, 185]. Dessa forma, eletrocatalisadores (nanopartículas suportadas em carbono) com diferentes composições atômicas, bem como, com nanopartículas apresentando diferentes morfologias e estruturas dimensionais, além de modificações na interação metal/suporte, vêm sendo investigados procurando melhorar a atividade eletrocatalítica destes materiais [186, 187].

Uma tentativa de melhorar a atividade de Pd e Pt para a oxidação de alcoóis em geral é a adição de um segundo ou terceiro metal ao eletrocatalisador, estudos pioneiros recentes têm demonstrado que esses catalisadores binários e ternários mostram propriedades catalíticas superiores, que não são atingíveis pelos seus homólogos monometálicos, proporcionando perspectivas atraentes para o efetivo desempenho catalítico [188-190]. Alguns trabalhos propostos na literatura discutem o uso de diferentes combinações com Pt, Pd, Au e Ir para melhorar a estabilidade e atividade eletrocatalítica dos catalisadores [51, 80, 83, 191-193].

Neto *et al.* [83] produziram pelo método de redução por borohidreto, eletrocatalisadores PdBi/C, nestes estudos foi verificado a atividade destes eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol em comparação com nanopartículas de Pt/C e PtBi/C. As nanopartículas PdBi/C com composição atômica (95:05) apresentaram uma melhora na atividade eletrocatalítica quando comparadas as nanopartículas de Pt/C e PtBi/C. O aumento da atividade das nanopartículas PdBi/C foi atribuída ao aumento de espécies OH adsorvidas nos sítios de Pd adjacente ao Bi, o qual facilitaria a remoção de intermediários etóxi adsorvidos. Os autores também observaram que o mecanismo de oxidação de etanol ocorre de maneira similar em nanopartículas PtBi/C e

PdBi/C, entretanto, diferentes quantidades de Bi são requeridas para alcançar um melhor desempenho.

Dermaconnay *et al.* [193] estudaram a oxidação eletroquímica do etilenoglicol, em meio alcalino, sobre eletrocatalisadores Pt/C, PtPd/C, PtBi/C e PtPdBi/C preparados pelo método da micro emulsão. Estes autores observaram que a adição de outros metais à platina resulta em uma diminuição da capacidade do catalisador em quebrar a ligação C–C, provavelmente, devido à diminuição de átomos de platina superficiais. Entretanto, os catalisadores contendo Pd e Bi aparentemente apresentam melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação do etilenoglicol quando comparados à platina pura. A possível explicação para esse fato é que o Bi favorece a adsorção de espécies OH, ou seja, favorece o mecanismo bifuncional onde o álcool se adsorve em sítios de platina. O Pd, por sua vez, limita o envenenamento dos sítios de Pt pela mudança da composição de espécies adsorvidas.

Em outro trabalho mais recente Cai *et al.* [194] sintetizaram materiais binários de PdTe/C com diferentes proporções atômicas de Pd/Te (PdTe_x/C , $x = 0,5; 1; 1,5$ e 2) pelo método do poliol utilizando microondas. As técnicas de caracterização Difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise de espectroscopia fotoelétrons de raios-X (XPS) revelaram a formação de ligas para estes catalisadores. A presença de telúrio inibiu de forma eficaz a aglomeração das nanopartículas de Pd. O catalisador contendo Te facilitou a formação de espécies oxigenadas e obviamente enfraqueceu a adsorção de espécies como CO. Os voltamogramas cíclicos demonstraram que o catalisador $\text{PdTe}_{1,5}/\text{C}$ apresentou densidade de corrente 2,8 vezes maior que o catalisador Pd/C.

Do mesmo modo, os mesmos autores [191] desenvolveram estudos de eletrocatalisadores PdSb_x/C ($x = 0; 0,5; 0,1; 0,15; 0,2$) para testar a eletro-oxidação do etanol. A estrutura e morfologia dos materiais foram caracterizadas também utilizando as técnicas de DRX, XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X) e MET. Os resultados demonstraram que a introdução de antimônio nos catalisadores de Pd estava ligada a diminuição de tamanho de partícula e também que houve formação de ligas PdSb. Os experimentos eletroquímicos comprovaram que a melhor composição foi $\text{PdSb}_{1,5}/\text{C}$ obtendo uma densidade de corrente 1,7 maior quando se comparado com o catalisador Pd/C. O aumento de Sb pode promover a formação de hidroxilas provenientes da dissociação da água em menores potenciais, entretanto altas concentrações de Sb diminuiu a condutividade eletrônica e recobre os sítios ativos de Pd.

Da Silva *et al.* [80] prepararam eletrocatalisadores PdSn/C (90:10, 80:20 70:30, 60:40 e 50:50) via redução de boridreto de sódio e testaram frente a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria provaram que PdSn/C (50:50) foi o mais promissor, indicando que a presença de SnO₂ está associada a remoção do intermediário CO adsorvido, demonstrando um efeito sinérgico das composições em decorrência do mecanismo funcional. Entretanto os experimentos feitos em células alcalinas unitárias alimentadas diretamente com etanol a 75 °C, demonstraram uma maior densidade de potência utilizando-se PdSn/C (90:10). A inversão dos resultados obtidos eletroquimicamente e em célula estava associada ao fator da resistência e capacidade de difusão de combustível através do MEA (Membrane Electrodes Assembly ou conjunto eletrodo-membrana-eletrodo) que são fatores que influenciam fortemente a eficiência da célula de combustível.

He *et al.* [192] estudaram a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino sobre nanopartículas PdAu e PdSn preparadas pelo método de redução química. As nanopartículas PdAu e PdSn possibilitaram a obtenção de uma alta densidade de corrente e estabilidade quando comparadas a nanopartículas de Pt/C comercial. As ligas PdAu exibiram maior tolerância ao envenenamento da superfície quando comparado ao Pd.

Da Silva *et al.* [51] prepararam eletrocatalisadores PtAu/C e PtAuBi/C pelo método de radiação via feixe de elétrons, os quais foram empregados nos estudos para oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio alcalino. Foi observado frente a oxidação de metanol que o eletrocatalisador PtAu/C (50:50) apresentou melhor atividade eletrocatalítica, enquanto que para a oxidação de etanol foi PtAuBi/C (50:40:10). Estes resultados mostraram que adição de ouro em ambos os eletrocatalisadores pode contribuir com a melhora da atividade eletrocatalítica através do efeito eletrônico, enquanto que a adição de bismuto facilita a dessorção oxidativa dos intermediários adsorvidos.

Em outro trabalho Ksar *et al.* [195] sintetizaram nanoestruturas bimetalicas do tipo “core-shell” de Pd-Au e testaram sua atividade eletrocatalítica frente a oxidação do etanol em meio básico. A liga formada de Pd-Au foi ativa para a oxidação eletroquímica do etanol, entretanto não apresentou grande estabilidade. As nanoestruturas de Pd_{shell}-Au_{core} também foram testadas em células à combustível de etanol direto e os resultados demonstraram que a aplicação desse material é promissor uma vez que exibiram uma alta atividade eletrocatalítica e alta estabilidade.

Han *et al.* [196] sintetizaram nanopartículas bimetálicas de ouro / platina (Au / Pt), as mesmas foram testadas como catalisadores para a eletro-oxidação de etanol. Os resultados eletroquímicos mostraram maiores densidades de correntes para o eletrocatalisador com uma razão molar (Au: Pt) de 3. Esses resultados podem ser atribuídos à morfologia e o efeito sinérgico entre Au e Pt. Os autores sugerem que diante dos resultados encontrados o desenvolvimento de catalisadores Au:Pt será de grande avanço para o desempenho DEFCs (*Direct Ethanol Fuel Cell*), pois os experimentos realizados através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria atestaram a viabilidade quanto ao desenvolvimento de uma célula alcalina alimentada diretamente por álcool.

Dentre os resultados comentados anteriormente nessa sessão, já explanados na literatura e inúmeras razões para a utilização de nanopartículas de Au frente a oxidação de álcoois, a adição do ouro a platina ou paládio terá a função de proporcionar mudanças estruturais no eletrocatalisador, onde estas mudanças poderão acarretar em processo de adsorções menos intensos, ou seja, resultará na menor desativação do eletrocatalisador frente a oxidação eletroquímica de etanol.

Em outro trabalho Shen *et al.* [56] sintetizaram eletrocatalisadores PdIr/C pelo método da redução simultânea usando NaBH_4 como agente redutor e citrato de sódio como complexante e estabilizante. A atividade catalítica e estabilidade dos eletrocatalisadores PdIr/C foram comparados com Pd/C para oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino. O eletrocatalisador PdIr/C (70:30) apresentou melhor resultado em relação ao Pd/C. Esse aumento significativo na atividade eletrocatalítica pode ser atribuído a adição de irídio ao paládio, o qual adsorve grupos hidroxilas em irídio metálico e/ou óxido de irídio em potenciais menores quando comparados ao Pd/C, o que facilita a remoção dos intermediários etóxi adsorvidos.

Silva *et al.* [197] relataram que o irídio é um metal promissor para ROE(Reação de oxidação do etanol) . Os resultados apresentados neste estudo, demonstraram que o nanocatalisador IrPtSn/C 60:20:20 apresenta melhores valores para a reação de oxidação eletroquímica do etanol. Foi possível diminuir a fração de Pt para aproximadamente 73% em comparação com ao electrocatalisador comercial PtSn/C E-TEK, proporcionando uma melhoria de 282% da densidade de corrente nos experimentos de cronoamperometria. A análise FTIR-ATR in situ da reação da oxidação eletroquímica do etanol demonstrou que acetaldeído era produzido em maiores intensidades, provavelmente devido à alta quantidade de irídio e baixa quantidade de estanho nessa proporção.

Tayal *et al.* [198] relataram que pequenas adições de irídio ao sistema PtSn resultou em maior atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica do etanol, além de aumentar a estabilidade do material. Estes resultados podem estar relacionados com a capacidade de irídio se dispersar bem em carbono, também é possível que os átomos de irídio causem um efeito eletrônico nos sítios PtSn.

Portanto, diante dos resultados já relatados na literatura a adição de Irídio ao sistema PtAu or PdAu terá a função de ajudar na formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos além de promover o efeito eletrônico, quando comparados a Pt ou Pd puro, por consequência este comportamento poderia contribuir para um melhor desempenho destes eletrocatalisadores nos estudos para a oxidação do etanol em meio alcalino.

4- METODOLOGIA

4.1 - Preparação dos eletrocatalisadores

Primeiramente para a otimização das composições dos eletrocatalisadores ternários foram preparados os catalisadores binários PtAu/C, PtIr/C, PdAu/C e PdIr/C em diferentes proporções atômicas (90:10, 80:20, 70:30 e 50:50). Diante dos resultados previamente obtidos com as composições binárias, os eletrocatalisadores ternários PtAuIr/C e PdAuIr/C foram sintetizados nas seguintes composições atômicas (80:10:10, 70:20:10, 60:30:10, 50:40:10 e 40:50:10) com carga metálica de 20% em massa a partir dos seguintes precursores metálicos:

- Ácido hexacloroplatínico platina - $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),
- Nitrato de paládio - $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),
- Cloreto de irídio - $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),
- Ácido tetracloroáurico - $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich).

Como mencionado anteriormente, a atividade eletrocatalítica do material estudado depende do método de preparação do eletrocatalisador, este também controla o tamanho, a dispersão, a morfologia e o grau de liga das nanopartículas [199]. Já foi comprovado que quando se utiliza borohidreto como redutor há um aumento da dispersão das partículas de metais sobre a superfície do suporte, reduz significativamente o tamanho das partículas e aumenta a área superficial eletroquímica ativa do catalisador, quando comparado com outros agentes redutores como hidrogênio e formaldeído [200]. Portanto, o método utilizado foi a redução via borohidreto de sódio que é de simples execução, possui sua eficácia comprovada para diminuir as nanopartículas, apresenta baixo custo, além de ser realizado à temperatura ambiente sem uso de solventes orgânicos [159].

Por este processo, resumido na FIG. 3, o suporte (Vulcan® XC72 Cabot) foi disperso em uma solução de álcool isopropílico/água (50/50, v/v) contendo os íons metálicos a serem reduzidos, homogeneizando-se a mistura sob agitação.

Em seguida, o sal de NaBH_4 (acros - organics), utilizado como agente redutor, em excesso (razão molar NaBH_4 :metais igual a 5:1), foi dissolvido em 10 mL de NaOH

0,1 mol L⁻¹ (que foi utilizado como agente estabilizante para evitar a degradação do borohidreto de sódio), sendo adicionado à mistura com os metais precursores, sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente.

Após este procedimento, a mistura final foi filtrada e o produto resultante lavado com 2 L de água destilada, para retirar impurezas como Na⁺ e Cl⁻, e seco a 70 ° C durante 2 horas.

FIGURA 3- Fluxograma do método de preparação dos eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio

4.2 - Técnicas de Caracterização

4.2.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)

A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raio X é uma técnica analítica usada para a obtenção da composição química do catalisador, ou seja, é utilizada para avaliar a razão atômica dos metais presentes na amostra. Durante o experimento a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons que faz com que elétrons de camadas internas dos átomos da amostra sejam ejetados. Com a vacância gerada, os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante para isso liberam energia na forma de raio X. A quantidade de energia liberada pelos elétrons quando vão de uma camada exterior para uma camada interior depende do nível de energia inicial e final, e como o átomo possui estados específicos, ele então pode ser identificado. O resultado da análise de EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto. A integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a porcentagem relativa do elemento presente na amostra [201, 202].

A análise elementar semi-quantitativa dos metais presentes nos catalisadores foi realizada por esta técnica. Para isso, depositou-se a amostra dos eletrocatalisadores binários, na forma de pó, sobre o porta amostras utilizando fita adesiva de dupla face de carbono para sua fixação. As análises foram efetuadas em um microscópio da JEOL modelo JSM-6010LA. Nos eletrocatalisadores ternários essa medida não foi realizada pois a diferença da razão atômica entre os elementos presentes está dentro do erro experimental desse aparelho ($\pm 10\%$).

4.2.2 - Difração de raio X (DRX)

A utilização da técnica de difração de raio X tem por finalidade a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras e cálculo do tamanho médio de cristalitos das fases presentes nos eletrocatalisadores através da equação de Scherrer (Equação 11).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação 11

Onde d é o tamanho médio aparente do cristalito, K é o fator forma (0,9 para cristalito esférico), λ é o comprimento de onda da radiação (0.15406 nm), β é a largura a meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) e θ é o ângulo da posição de seu máximo de intensidade (ângulo de Bragg do pico) [165].

Uma limitação desta técnica consiste no fato de que somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas nos padrões de DRX, outra reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Bem como no caso de formação de ligas metálicas observa-se um deslocamento dos planos cristalinos para ângulos maiores ou menores [87, 133]. O sentido deste deslocamento é suscetível ao tamanho do raio do outro metal que é inserido na estrutura cristalina, no caso desse trabalho, da platina ou paládio.

Os padrões de difração podem ser produzidos sempre que a luz atravessa, ou é refletida por uma estrutura periódica que apresenta um padrão que se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bastante evidente o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual a distância na qual ele se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino. As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda do raio X. Ao incidir o raio X sobre a estrutura cristalina, seus átomos se convertem em centros osciladores e emitem sua radiação em todas as direções. Trata-se de um processo de dispersão coerente, no qual os raios, dispersos de cada átomo, se reforçam ou se anulam mutuamente, em determinadas direções do espaço, desde que as distâncias percorridas sejam ou não múltiplos do comprimento de onda da radiação X (Lei de Bragg). Os difratômetros de raio X funcionam de forma a garantir o ângulo de Bragg para a formação dos fenômenos de difração de raio X (gerados pelo equipamento) através dos retículos cristalinos presentes nas amostras estudadas. O contador do equipamento mede a intensidade do feixe difratado em toda a faixa de ângulos 2θ e registra nos padrões de raio X [201].

No presente trabalho foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação Cu $K\alpha$ (0.15406 nm). Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi aplicada sobre em um suporte de vidro contendo graxa de silicone. A aquisição de dados foi realizada no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ do ângulo de

incidência da radiação, no modo contínuo, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

4.2.3 - Microscopia eletrônica de transmissão – (MET)

Por meio da microscopia eletrônica de transmissão é possível a verificação da dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, como também estimar o tamanho médio das nanopartículas. Essa técnica utiliza um feixe de elétrons que atravessa a amostra e gera uma imagem ampliada (em uma tela digital ou numa placa fotográfica) com áreas claras e escuras proporcionais relacionadas a densidade e espessura das diferentes regiões da amostra [203, 204].

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise em microscopia eletrônica de transmissão foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. As imagens foram feitas no CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Ipen no laboratório multiuso do departamento, tendo esse um protocolo a ser seguido e um limite para imagens de cada amostra, por esse motivo foram tomadas 10 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas cerca de 100 partículas [205, 206] em cada amostra para construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio de partícula.

4.2.4 – Caracterização eletroquímica

4.2.4.1 – Voltametria cíclica (VC)

A caracterização eletroquímica do catalisador requer o condicionamento deste na forma de um eletrodo. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de caracterizar eletroquimicamente e se obter o perfil voltamétrico dos diferentes sistemas de electrocatalisadores preparados, depositados no eletrodo de trabalho utilizando o método da camada fina porosa (FIG. 4), permitindo assim a comparação da atividade catalítica para os diferentes materiais preparados [13, 23, 207].

Esta técnica é utilizada para comparação de diferentes materiais e consiste no registro da variação da densidade de corrente com uma determinada varredura cíclica do potencial, fornecido por um potenciostato, o potencial é medido entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho, enquanto que a corrente é medida entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho [76].

A preparação do eletrodo de trabalho utilizando a camada fina porosa consiste na mistura de 20 mg do electrocatalisador, 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma dispersão 6% (v/v) de Teflon. A mistura é submetida a um sistema de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, a mistura é filtrada e o sólido ainda úmido é transferido para a cavidade do eletrodo de trabalho (com 0,3 mm de profundidade e 0.5 cm² de área), sendo então compactado de forma que a superfície fique mais homogênea possível.

FIGURA 4- Diagrama do eletrodo de camada fina porosa [23].

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando uma célula de três eletrodos (FIG. 5 b): o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo de aproximadamente 1 cm^2 de área. Foi utilizado como eletrólito suporte, uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de $-0,85 \text{ V}$ a $0,05 \text{ V}$ com velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} . Os experimentos foram executados na ausência e na presença de etanol na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução saturada com N_2 a temperatura ambiente. As medidas eletroquímicas foram executadas com auxílio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 (FIG. 5 a).

a)

b)

FIGURA 5- a) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30; b) Célula de três eletrodos utilizada para fazer as caracterizações eletroquímicas.

4.2.4.2 – Cronoamperometria

A cronoamperometria possibilita a comparação da atividade eletrocatalítica e estabilidade de diferentes eletrocatalisadores durante um determinado tempo de operação num potencial específico, por meio dessa técnica é possível observar o decaimento da corrente em função do tempo [183].

As medidas foram realizadas imediatamente após os ensaios de VC (FIG. 5) na presença de etanol na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ adicionada ao eletrólito suporte de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Nos estudos cronoamperométricos os valores de corrente foram obtidos no potencial de $-0,35 \text{ V}$ (Ag/AgCl), considerando o tempo de operação de 1800 segundos, tendo a mesma estrutura experimental das voltametrias cíclicas. Os experimentos foram realizados neste potencial porque é uma região onde o potencial é maior do que o potencial de início da oxidação do etanol, sendo situado aparentemente no meio da curva, além disso, este potencial corresponde a $0,5 \text{ V}$ vs ERH (eletrodo reversível de hidrogênio), que é um típico potencial de operação de células à combustível [208].

Os valores de corrente obtidos nestes estudos foram expressos em Ampère (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas ($\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}$) e nos experimentos contendo Pd normalizados por massa de metal ativo.

4.3 - Experimentos em células à combustível alcalina

4.3.1- Tratamento das membranas para confecção dos *MEA's*

O procedimento estabelecido pelo Centro de Células à Combustível e Hidrogênio do IPEN para o tratamento da membrana (eletrólito) tem a finalidade de efetuar uma limpeza e remover possíveis contaminantes orgânicos ou inorgânicos das membranas (eletrólitos) utilizadas nos experimentos em células à combustível [209]

Para os estudos iniciais em célula a combustível unitárias alimentadas diretamente por etanol foi utilizada a membrana Nafion[®] 117 (DuPontTM) como eletrólito. Antes de cada experimento realizado as membranas foram cortadas nas dimensões de 5 cm x 5 cm e pré-tratadas quimicamente com H₂O₂ (3%) e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ a 80 °C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais. Após a remoção dos resíduos tratou-se as membranas com KOH (6,0 mol L⁻¹) a temperatura ambiente por 24 horas. Após os tratamentos químicos na presença de H₂O₂, H₂SO₄ e KOH foram realizados os tratamentos na presença de água destilada.

4.3.2- Preparação dos eletrodos

A preparação dos eletrodos de difusão para uso nas células à combustível unitárias foi realizada por prensagem a quente, onde duas camadas difusoras de tecido de carbono pintadas com uma tinta catalítica (ânodo e cátodo) foram prensadas na membrana de Nafion[®] 117.

4.3.2.1- Preparação dos ânodos

Para a preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados 1 mg_{Pt} cm⁻² dos eletrocatalisadores compostos por platina (PtAu/C, PtIr/C e PtAuIr/C nas diversas proporções) e 30% de Nafion[®] (dispersão 5%, Aldrich). Já nos eletrocatalisadores a base de paládio (PdAu/C, PdIr/C e PdAuIr/C nas diversas proporções) foram utilizados 2 mg_{metal} cm⁻² dos eletrocatalisadores preparados e 30% de Nafion[®] (dispersão 5%, Aldrich).

4.3.2.2- Preparação dos cátodos

A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C (BASF) com $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ e 30% de Nafion[®] nos experimentos com ânodos contendo eletrocatalisadores com platina. Nos ensaios com ânodos contendo paládio foram utilizados $2 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ e 30% de Nafion[®] do catalisador comercial Pt/C (BASF).

As tintas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura os eletrodos foram colocados na estufa a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do *MEA* os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion, previamente tratada, a $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 min a uma pressão de 100 kgf cm^{-2} .

4.3.3- Experimentos em célula a combustível unitária

A temperatura da célula foi ajustada em 75°C , sendo que o ânodo da célula foi alimentado com uma solução de etanol na concentração de 2 mol L^{-1} em KOH 2 mol L^{-1} com fluxo de alimentação de combustível de 1 mL min^{-1} e o cátodo abastecido com O_2 gasoso previamente umidificado a $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em um fluxo de 150 mL min^{-1} . Todos esses parâmetros foram mantidos após uma série de ensaios para a escolha dos melhores padrões para realização dos experimentos.

Os testes para avaliar a eficiência dos catalisadores foram feitos em célula unitária com placas de grafite, onde a distribuição do combustível é feita em canais do tipo serpentina (5 cm^2 de área geométrica). Os experimentos foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado pela empresa Eletrocell e o potencial da célula em função da densidade de corrente foi obtido com auxílio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N (FIG. 6).

FIGURA 6- Estação de testes utilizada nos experimentos em células à combustível unitárias.

4.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR)

Por meio da espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* é possível obter informações com respeito aos produtos formados durante a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino, ou seja, é possível acompanhar o início da formação dos diferentes produtos de oxidação em função de um determinado potencial aplicado, estes resultados permitem comprovar se a oxidação se processa de forma total ou parcial.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho modelo Nicolet 6700 FT-IR com detector MCT e acessório de reflectância atenuada (MIRacle com Cristal/ZnSe Crystal Plate Pike®), a temperatura ambiente em meio de KOH 1 mol L⁻¹ na presença de etanol 1,0 mol L⁻¹. Para os estudos relatados neste trabalho foi desenvolvida uma célula eletroquímica de PTFE a qual foi adaptada sobre o acessório de ATR. Os potenciais foram aplicados por um potenciostato Autolab PGSTAT 302N.

Os espectros de infravermelho foram detectados com a razão R:R₀, onde R representa o espectro a um dado potencial e R₀ é o espectro detectado a -0,85 V. Os espectros foram coletados a cada 100 mV nos potenciais de -0,85 a 0,05 V a partir de 128 interferogramas com uma média de 850 a 3000 cm⁻¹ com a resolução espectral fixada em 8 cm⁻¹.

O eletrodo de trabalho para esses experimentos foi preparado com 8 mg de catalisador em 1 mL de água e agitado em banho ultrassônico por 5 minutos. Após essa primeira homogeneização foi acrescentado 20 µl de uma solução de Nafion® (5%) e novamente homogeneizada por mais 15 minutos em banho de ultrassom, dessa tinta uma alíquota de 10 µl foi pipetada sobre o suporte de carbono vítreo.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Resultados dos eletrocatalisadores binários PtAu/C

5.1.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)

Os eletrocatalisadores PtAu/C foram preparados em diferentes composições atômicas pelo método da redução via borohidreto de sódio. Os resultados de razão atômica obtidos por EDX estão na TAB. 1.

TABELA 1 - Razões atômicas das amostras PtAu/C obtidas por EDX

<i>Amostra</i>	<i>Composição nominal (%)</i>	<i>Razão atômica EDX (%)</i>
PtAu/C	90:10	95:05
PtAu/C	80:20	88:12
PtAu/C	70:30	75:25
PtAu/C	50:50	55:45

Os valores obtidos na maioria das amostras são próximos aos nominais, constatando que o método de preparação proposto foi eficiente para produção dos eletrocatalisadores. Entretanto, em alguns casos como as principais bandas de absorção de energia dos metais são muito próximas, acabam comprometendo a precisão do método de análise disponível no microscópio de varredura.

5.1.2 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores PtAu/C são apresentados na FIG. 7.

FIGURA 7 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtAu/C, Pt/C e Au/C

Os catalisadores de PtAu em diferentes composições atômicas preparados pelo método da redução via borohidreto de sódio demonstraram em todos os padrões de DRX um amplo pico em $2\theta = 25^\circ$ associado da estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC 72. A estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pt também pode ser observada pelos picos em aproximadamente $2\theta = 39^\circ$, 46° , 67° e 81° [210]. Nos catalisadores contendo PtAu/C pode-se observar um deslocamento para valores menores de 2θ quando comparado com Pt/C, o que sugere a formação de liga PtAu.

Outras informações importantes que poderiam ser obtidas através da análise dos padrões de difração de Raio X são os valores dos parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito que são apresentados na TAB. 2 para os eletrocatalisadores binários PtAu/C.

TABELA 2 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtAu/C, Pt/C e Au/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho do cristalito(nm)</i>
PtAu/C (90:10)	0,392	4,6
PtAu/C (80:20)	0,392	4,9
PtAu/C (70:30)	0,393	5,2
PtAu/C (50:50)	0,402	5,7
Pt/C	0,392	4,2
Au/C	0,408	15,0

De acordo com a TAB. 2 o parâmetro de rede para PtAu/C (70:30) e PtAu/C (50:50) foram maiores que Pt/C sugerindo novamente a formação de fases de liga metálica entre platina e ouro com a inserção de átomos de ouro na estrutura cfc da platina [211] .

Zhou *et al.* [211] estudaram a atividade de eletrocatalisadores de PtAu e também observaram deslocamentos para valores de 2θ nos padrões de DRX, estes autores concluíram que este efeito estaria associado a uma presença de fases de liga PtAu. Além disso, eles atribuíram esse deslocamento a expansão dos parâmetros de rede da Pt com uma maior interação entre Pt e Au contribuindo para a maior atividade frente a oxidação de etanol. O que também acontece no presente trabalho onde o ouro pode estender o parâmetro de rede da platina com a formação da liga.

O tamanho médio de cristalitos obtidos por meio da equação de Scherrer [165] foram entre 4,2 e 5,7 nm para eletrocatalisadores PtAu/C e um complemento aos estudos dessa determinação foi obtido por meio da técnica microscopia eletrônica de transmissão. Não foi verificada grandes diferenças nos tamanhos de cristalito mesmo com o aumento da concentração de Au, o que também foi relatado por Lerthahan *et al.* [212], onde os autores prepararam eletrocatalisadores PtAu/C nas proporções 5:95, 10:90 e 15:85 pelo método de redução por borohidreto de sódio, os parâmetros de rede dos catalisadores PtAu/C calculados usando a equação de Bragg foram menores que o de Au e diminuíram com o aumento da concentração de Pt. Ainda segundo os autores, estes resultados sugeriram a formação de liga PtAu em todos os materiais, mesmo com a pequena adição de Pt a Au não foi afetada a diferença de tamanho médio de cristalito encontrado estando entre 2,34 nm para Pt/C e 4,01 nm para PtAu/C 15:85.

5.1.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na FIG. 8 são ilustradas as Micrografias obtidas por MET e histogramas da distribuição de tamanho de nanopartícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PtAu/C.

FIGURA 8- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Au/C, PtAu/C (50:50), PtAu/C (70:30) e PtAu/C (90:10).

Todos os materiais preparados mostraram partículas bem dispersas sobre o suporte de carbono, entretanto também foram observadas algumas regiões de aglomerações. O tamanho médio das nanopartículas foram determinados pelo diâmetro médio de cerca de 100 partículas [36, 205, 206] escolhidas aleatoriamente a partir das imagens relevantes de MET e são apresentados na TAB. 3.

TABELA 3- Diâmetro médio das nanopartículas PtAu/C (90:10), PtAu/C (80:20), PtAu/C (70:30), PtAu/C (50:50), Au/C e Pt/C obtidas por MET.

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PtAu/C (90:10)	4,0
PtAu/C (80:20)	4,5
PtAu/C (70:30)	5,8
PtAu/C (50:50)	6,4
Au/C	18,5
Pt/C	3,9

O eletrocatalisador Au/C apresentou 18,5 nm o que diferiu dos outros eletrocatalisadores que apresentaram diâmetro médio de nanopartículas entre 3,9 e 6,4 nm, de acordo com a literatura [213, 214] como ouro é um metal nobre ele pode se reduzir formando sementes de ouro o que justifica esse crescimento no diâmetro das nanopartículas.

5.1.4 – Caracterização eletroquímica

5.1.4.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ são apresentados na FIG. 9.

FIGURA 9- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

Os voltamogramas de PtAu/C apresentam uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio bem definida em comparação a platina pura. Além disso, também foi observado um aumento de valores de correntes na região de formação de dupla camada com o aumento da quantidade de Au no eletrocatalisador, onde PtAu/C (50:50) apresentou maiores correntes. Este comportamento é característico de eletrocatalisadores binários que contêm metais de transição e pode ser explicado pela maior dispersão do material no suporte [215].

A FIG. 10 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diferentes proporções atômicas, Pt/C e Au/C na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH.

FIGURA 10- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

É possível observar que os catalisadores binários apresentaram melhores atividades para eletro-oxidação do etanol quando comparado com Pt/C e Au/C. PtAu/C (50:50) apresentou a melhor atividade eletrocatalítica, além disso, a oxidação do etanol começa em um potencial de cerca de $-0,50 \text{ V}$ para Pt/C, enquanto que PtAu/C (50:50) inicia-se em potenciais menos positivos de aproximadamente $-0,70 \text{ V}$. É importante salientar que apenas Au/C mostrou uma densidade de corrente final similar ao de Pt/C. Esta observação sugere a atividade de Au/C em meio alcalino como já mencionado por outros autores [216, 217].

Segundo Du *et al.* [218] durante o processo de oxidação de etanol alguns intermediários como CO e $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$, podem ser adsorvidos na superfície do catalisador bloqueando seus sítios ativos [219], onde maiores densidades de correntes em menores potenciais, normalmente sugerem uma habilidade anti-envenenamento mais forte sobre a superfície eletrocatalítica. Os autores sugerem que eletrocatalisadores PtAu quando se

comparado a Pt/C comercial têm uma capacidade anti-envenenamento muito maior, o que também pode ser observado na FIG.10

5.1.4.2 – Cronoamperometria

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores. A FIG. 11 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em um potencial de $-0,35 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 11- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em $-0,35 \text{ V}$ sobre eletrocatalisadores de PtAu/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Au/C

Por meio das curvas cronoamperométricas da oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de PtAu pode-se observar que PtAu/C (50:50) também apresentou a melhor atividade eletrocatalítica. A densidade da corrente medida para PtAu/C (50:50) é cerca de treze vezes maior do que o obtido por Pt/C. Estes resultados podem ser atribuídos a uma composição ideal entre Pt e Au, onde o Au funciona indiretamente por diminuir a adsorção de intermediários de forte interação com a platina, que de certa forma envenenam

os sítios catalíticos de Pt. O ouro pode também auxiliar no aumento de sítios livres de Pt, além de fornecer espécies OH^-_{ads} que podem favorecer a oxidação deste intermediários. Além disso, com a formação da liga o ouro pode estender o parâmetro de rede da platina. Estas propriedades são úteis para os efeitos de alterar a estrutura do catalisador e aumentar a clivagem das ligações em etanol. Ademais, já foi retratado na literatura, que a adição de Au à Pt pode aumentar a desidrogenação e, também, facilitar a quebra de ligações [220, 221].

Os melhores resultados obtidos utilizando os eletrocatalisadores binários PtAu/C em comparação com Pt/C, podem estar associados com a formação de liga de PtAu, as quais estendem os parâmetros de rede de platina uma vez que estas propriedades podem contribuir para a ruptura da ligação C-C, por fim o mecanismo bifuncional não pode ser descartado.

De acordo com Du *et al.* [218] catalisadores PtAu e Pt/C apresentam perfis cronoamperométricos semelhantes aos da FIG.11, onde o início das curvas diminuem rapidamente, o que pode estar ligado ao envenenamento superficial de espécies CO adsorvidas geradas durante a oxidação eletroquímica de etanol. Ainda assim segundo os autores, as atividades eletrocatalíticas de PtAu são muito superiores a de Pt/C, possuindo também melhor estabilidade, durabilidade e uma maior capacidade anti-envenenamento para a eletro-oxidação de etanol, sendo atribuídas essas características ao Au aumentar a parâmetro de rede da platina desempenhando um papel essencial para a melhoria da atividade de oxidação, onde a interação eletrônica entre Pt e Au é de grande importância. Além disso, Au possui alta atividade eletrocatalítica para oxidação de CO que também pode melhorar o anti-envenenamento removendo as espécies adsorvidas, melhorando a estabilidade e aumentando o potencial de oxidação da Pt [222].

5.1.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 12 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldéido, carbonato, acetato e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador PtAu/C (50:50), que foi o eletrocatalisador que sugeriu melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 12- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtAu (50:50)/C. Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.

Para avaliar o efeito da atividade dos eletrocatalisadores sobre a distribuição dos produtos e associar a variação das bandas durante a reação de eletrooxidação do etanol em diferentes potenciais, todas as bandas foram deconvoluídas por funções Lorentzianas [223-225].

As principais bandas nos espectros de FTIR foram observadas em aproximadamente 928, 1376, 1407 e 2343 cm⁻¹ as quais são características da presença de acetaldeído, carbonato, acetato e CO₂, respectivamente [224, 225].

De acordo com a FIG.12 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos tem início entre -0,7 e -0,6 V. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetato e traços de acetaldeído, CO₂ e carbonato são formados. A formação de acetato é superior a de CO₂ e acetaldeído em todo o intervalo de potenciais estudados. Só a partir de -0,55 V é que se observa o início da formação de CO₂ que permanece próxima a formação de acetaldeído e é inferior a formação de acetato. Entretanto, a partir de -0,05 ocorre diminuição na produção de acetato que pode estar associada à sua estabilidade em meio

alcalino, onde sua produção em potenciais menos negativos pode ser atribuído ao consumo de acetaldeído e a produção de CO_2 .

Ainda na FIG. 12 a) é possível observar, pelo comportamento das bandas próximas a 1630 cm^{-1} , um aumento na quantidade de água na interface do eletrodo, provavelmente pela sua adsorção ao ouro para formar espécies OH que ajudam na remoção de intermediários fortemente adsorvidos, de maneira análoga trabalhos envolvendo outros sistemas com outros metais de transição como PtRu, PtSn e PtRh também verificaram esse aumento [223, 224, 226, 227].

A FIG. 13 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de $-0,85$ a $0,05\text{ V vs. Ag/AgCl}$, para oxidação eletroquímica do etanol e o gráfico de intensidade integrada das bandas da formação de produtos para o eletrocatalisador Pt/C.

FIGURA 13- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de $-0,85$ a $0,05\text{ V vs. Ag/AgCl}$ em $1\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH} + 1,0\text{ mol L}^{-1}$ etanol para o eletrocatalisador Pt/C. Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em $-0,85\text{ V (Ag/AgCl)}$. b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO_2 em função do potencial.

De acordo com a FIG.13 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos tem início entre $-0,8$ e $-0,6\text{ V}$. Entretanto, apenas traços dos produtos acetato,

acetaldeído, CO_2 e carbonato são formados. A formação de acetato é superior a de CO_2 e acetaldeído em todo o intervalo de potenciais estudados. Quando se comparado a PtAu/C (50:50) é possível observar que há maior formação de acetato e acetaldeído sobre o sistema binário, entretanto Pt/C apresentou uma maior formação de carbonato, onde geralmente essa formação está associada a produção de CO_2 .

Em termos de intensidade de bandas, estes resultados sugerem que o produto principal da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores Pt/C e PtAu/C em meio alcalino é o acetato indicando que a oxidação ocorre de forma incompleta pelo mecanismo indireto, ou seja, o acetato é formado como produto principal quando comparado a CO_2 .

5.1.6 – Experimentos em células à combustível alcalina

A seguir, é possível comparar o desempenho dos eletrocatalisadores binários de PtAu/C como ânodo nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75 °C. No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 14 – a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Au/C e PtAu/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm⁻², membrana Nafion® 117, etanol (2 mol L⁻¹).

Os experimentos em célula a 75°C demonstrados na FIG.14 e TAB. 4 mostraram que a densidade de potência para o eletrocatalisador PtAu/C (70:30) foi três vezes maior do que o obtido utilizando Pt/C. Entretanto, não condiz com os resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos que indicaram o eletrocatalisador PtAu/C (50:50) como melhor material. Isto pode estar relacionado com a construção do ânodo, uma vez que a carga de Pt é constante (1 mgPt cm^{-1}) o ânodo composto por PtAu/C (50:50) é mais espesso do que o PtAu/C (70:30). Consequentemente, PtAu/C (50:50) é mais resistivo do que o eletrodo PtAu/C (70:30) o que também dificulta a difusão de combustível através da camada catalítica.

TABELA 4- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtAu/C, Pt/C e Au/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW.cm^{-2})</i>
PtAu/C (90:10)	0,53	3,0
PtAu/C (80:20)	0,55	3,1
PtAu/C (70:30)	0,69	9,0
PtAu/C (50:50)	0,58	4,5
Pt/C	0,53	3,0
Au/C	0,38	1,6

5.2 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PtIr/C

5.2.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)

Os eletrocatalisadores PtIr/C foram preparados em diferentes composições atômicas pelo método da redução via borohidreto de sódio. Os resultados de razão atômica obtidos por EDX são demonstrados na TAB 5.

TABELA 5- Razões atômicas das amostras PtIr/C obtidas por EDX

<i>Amostra</i>	<i>Composição nominal (%)</i>	<i>Razão atômica EDX (%)</i>
PtIr/C	90:10	89 : 11
PtIr/C	80:20	79 : 21
PtIr/C	70:30	68 : 32
PtIr/C	50:50	53 : 47

Como nos eletrocatalisadores PtAu/C, os valores obtidos na maioria das amostras são próximos aos nominais constatando novamente que o método de preparação proposto foi eficiente para produção dos eletrocatalisadores.

5.2.2 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores preparados com PtIr/C são apresentados na FIG. 15.

FIGURA 15 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtIr/C, Pt/C e Ir/C

Pode-se observar que todos os catalisadores apresentam um pico aproximadamente em $2\theta = 25^\circ$, que é atribuído ao plano (002) da estrutura hexagonal de carbono Vulcan XC72. A estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pt pode ser observada pelos picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° [198]. Em todos os difratogramas não foram observados os picos característicos de IrO_2 em $2\theta = 34,5^\circ$ e 54° [228] sugerindo a presença de IrO_2 na fase amorfa. Outra evidência, é que foi verificado um deslocamento para valores maiores de 2θ ($67,7^\circ$) para os eletrocatalisadores binários [229] em comparação com Pt/C ($2\theta = 67^\circ$) sugerindo a formação de liga dos materiais preparados [198].

O tamanho médio de cristalitos e parâmetros de rede são apresentados na TAB.6 e foram estimados usando o pico de aproximadamente $2\theta = 67^\circ$ [228, 229] estavam entre 4,2 e 5,4 nm e um complemento aos estudos dessa determinação foi obtido através da técnica microscopia eletrônica de transmissão.

TABELA 6 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtIr/C, Pt/C e Ir/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parametro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho médio de cristalito(nm)</i>
PtIr/C (90:10)	0,392	5,1
PtIr/C (80:20)	0,392	5,0
PtIr/C (70:30)	0,390	5,4
PtIr/C (50:50)	0,387	4,8
Pt/C	0,392	4,2
Ir/C	0,383	5,4

De acordo com a TAB. 6 o parâmetro de rede para PtIr/C (70:30) e PtIr/C (50:50) foram menores que Pt/C sugerindo novamente a formação de fases de liga metálica entre platina e irídio com a inserção de átomos de irídio na estrutura cfc da platina[198, 230-232].

Roca-Ayats *et al.* [232] estudaram o papel de Sn, Ru e Ir em eletrocatalisadores $\text{Pt}_3\text{M}/\text{TiCN}$ e também observaram pequenos deslocamentos para valores de 2θ nos padrões de DRX devido à incorporação do segundo metal com diferente raio atômico a rede cristalina da Pt. Além disso, eles atribuíram esse deslocamento a expansão dos parâmetros de rede da

Pt com uma maior interação entre Pt e os metais contribuindo para a maior atividade eletrocalítica.

Qu *et al.* [230] também verificaram que o tamanho de cristalito para eletrocatalisadores PtIr, obtidos com base na equação de Scherrer no pico de difração (200), estavam entre 2,23 e 2,62 nm para Pt₁Ir₃/C, Ir/C e Pt₃Ir₁/C, onde os menores tamanhos foram encontrados para as maiores proporções de irídio, entretanto esses valores não diferem tanto quanto para Pt/C. Os autores também sugeriram que há formação de liga pelo deslocamento dos picos nos padrões de difração de Raio X apresentados por Pt₃Ir₁/C e Pt₁Ir₃/C quando se comparado a Pt/C e Ir/C, onde a base desses picos aparentemente eram largas, sugerindo a existência de pequenas nanopartículas ou algum composto amorfo.

5.2.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PtIr/C estão representados na FIG. 16.

FIGURA 16- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Ir/C, PtIr/C (50:50), PtIr/C (70:30), PtIr/C (80: 20) e PtIr/C (90: 10).

É possível notar que todos os catalisadores preparados mostraram partículas bem dispersas sobre o suporte de carbono, embora também sendo observadas algumas regiões de aglomerados de partículas nos eletrocatalisadores PtIr/C (70:30) e em PtIr/C (80:20). O tamanho médio das nanopartículas estão apresentados na TAB. 7.

TABELA 7- Diâmetro médio das nanopartículas PtIr/C (90:10), PtIr/C (80:20), PtIr/C (70:30), PtIr/C (50:50), Ir/C e Pt/C obtidas por MET

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PtIr/C (90:10)	4,5
PtIr/C (80:20)	4,8
PtIr/C (70:30)	5,7
PtIr/C (50:50)	5,3
Ir/C	6,0
Pt/C	3,9

Zanata *et. al.* [233] sintetizaram eletrocatalisadores PtIrOx em diferentes composições atômicas suportados em Carbon Vulcan XC-72 (PtIrOx/C) usando o método poliol assistido por microondas, onde posteriormente, foram depositadas nanopartículas de Rh formando o sistema (Rh/PtIrOx/C). Segundo os autores todos os catalisadores apresentaram tamanho e morfologia semelhantes na primeira etapa da síntese, mesmo alterando as composições de Ir no sistema, os tamanhos médios foram de 2,4 nm para Pt/C; 2,3 nm, para Pt₉₅(IrOx)₅/C; 2,2 nm para Pt₈₃(IrOx)₁₇/C e 2,2 nm para Pt₇₀(IrOx)₃₀/C. Esse comportamento também foi verificado pelo método de redução por borohidreto de sódio onde mesmo variando as proporções de Ir não foram observadas grandes diferenças no diâmetro médio das nanopartículas onde PtIr/C (90:10) apresentou 4,5 nm e PtIr/C (50:50) 5,3 nm.

5.2.4 – Caracterização eletroquímica

5.2.4.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C estão apresentados na FIG. 17.

FIGURA 17- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

Os voltamogramas de PtIr/C apresentam uma região de oxidação de hidrogênio bem definida em comparação com a platina pura (-0,85 a -0,60V vs Ag / AgCl). As densidades de corrente na região de formação da dupla camada de PtIr/C (entre -0,55 e -0,2V) são maiores que em Pt/C, onde o eletrocatalisador PtIr/C (80:20) possui maiores valores. Este comportamento é característico de eletrocatalisadores binários e ternários contendo metais de transição, e pode ser explicado por uma maior dispersão de material no suporte de

carbono [215]. A adsorção de hidrogênio não ocorreu na superfície catódica de Ir/C, uma vez que a região de adsorção-dessorção do hidrogênio não é visualizada.

Segundo Qu *et. al.* [230] eletrocatalisadores Pt/C apresentaram valores superiores a Pt₁Ir₃/C, Ir/C e Pt₃Ir₁/C nos voltamogramas cíclicos obtidos a 10 mV s⁻¹ em HClO₄ 0,1 M quando se comparada a região de oxidação de hidrogênio devido a melhor capacidade de adsorção-dessorção do átomo de hidrogênio em Pt. Com o aumento na proporção de Ir os autores observaram o aumento de corrente na região da dupla camada e associaram a maior formação de óxidos atribuída à presença do irídio oxofílico [234]. De acordo com a FIG. 17 todos eletrocatalisadores binários apresentaram maiores valores de corrente que em Pt/C mesmo na região do hidrogênio, o que pode estar relacionado com a modificação da estrutura cristalina da Pt com a inserção de Ir, evidenciando a eficiência dos materiais sintetizados expostos ao meio reacional.

A FIG. 18 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diferentes proporções atômicas, Pt/C e Ir/C na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH.

FIGURA 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹

De acordo com o gráfico, PtIr/C (70:30) apresentou o melhor desempenho na eletro-oxidação do etanol, em comparação com os outros eletrocatalisadores PtIr/C, Pt/C e Ir/C, visto que a oxidação do etanol começa com um potencial em cerca de -0,65 V para os eletrodos binários PtIr/C enquanto que para Pt/C inicia-se aproximadamente em -0,55 V e o eletrocatalisador Ir/C é praticamente inativo.

Shen *et al.* [235] mostraram que a introdução de Ir leva a um aumento da eletroatividade dos eletrocatalisadores binários (PdIr) em comparação com Pd puro. A adição de Ir a Pt pode ter um efeito semelhante ao de Pd, pois sabe-se que para a oxidação do etanol em meio ácido há melhoras significativas quando há a introdução de Ir a Pt [198, 215, 236].

Ademais, Roca-Ayats *et al.* [232] mostraram que a oxidação de etanol em Pt₃Ir/TiCN quando se comparado a Pt/TiCN se inicia em menores potenciais em meio ácido, entretanto quando se avaliou a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores, curiosamente Pt₃Ir/TiCN apresentou maior atividade do que Pt/TiCN em menores períodos e menor em tempos mais longos, onde essa rápida desativação do catalisador contendo maior concentração de Ir, segundo aos autores, foi associada ao envenenamento do catalisador por resíduos etanólicos adsorvidos. Um efeito semelhante pode estar acontecendo em meio alcalino, onde altas concentrações de Ir diminui os valores obtidos pelos eletrocatalisadores binários.

5.2.4.2 – Cronoamperometria

A FIG. 19 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores de PtIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH em um potencial de -0,35 V versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 19- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PtIr / C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C.

É possível observar uma queda mais brusca de corrente durante os primeiros segundos para todos os eletrocatalisadores. Os valores obtidos em -0,35 V mostram que o eletrocatalisador PtIr/C (70:30) foi o que apresentou maior densidade da corrente com valor três vezes maior do que o obtido por Pt/C. Estes resultados indicam uma composição ideal entre Pt e Ir.

Shen *et al.* [235] mostraram que o catalisador Pd₇Ir/C tinha um potencial de polarização menor do que o de Pd/C e com o aumento no tempo, a diferença de potencial torna-se maior, o que indica que a adição de Ir a Pd pode facilitar a remoção dos intermediários etóxi adsorvidos, portanto, liberando sítios de Pd mais ativos para a reação de oxidação do etanol e torná-lo mais resistente ao envenenamento, no entanto, este autor concluiu que, para melhorar o desempenho catalítico de eletrocatalisadores com PdIr ainda é necessário mais estudos para separar a contribuição de Ir metálico e IrO₂. Os melhores resultados obtidos na cronoamperometria utilizando PtIr/C em comparação com Pt/C, pode estar associado a distúrbios nas simetrias dos orbitais de Pt causados por átomos de irídio, afetando, assim, a adsorção de etanol e, conseqüentemente, a taxa de eletro-oxidação, promovendo também menor envenenamento de espécies adsorvidas, tal como foi

recentemente proposto para PtIr/C e IrPtSn/C, para oxidação do etanol, em meio ácido [198, 215, 228] .

5.2.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 20 apresenta os espectros de absorção coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato e CO₂ em função do potencial para o eletrocatalisador PtIr/C (70:30), que foi o eletrocatalisador que demonstrou melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 20- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtIr/C (70:30). Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.

De acordo com Fontes *et al.* [224] e Zhou *et al.* [225], pode-se correlacionar a formação de produtos oriundos da oxidação eletroquímica de etanol com o surgimento de

bandas características associadas às vibrações moleculares. A banda relacionada ao produto CO_2 está associada à vibração de estiramento assimétrico de frequência em aproximadamente 2343 cm^{-1} , sugerindo que, em certa extensão, o etanol é oxidado totalmente. Isso demonstra que o mecanismo de oxidação do etanol por vias paralelas ocorre simultaneamente através da formação de acetato, acetaldeído e carbonato. A banda relacionada a formação de íons acetato está associada ao estiramento de C-O de frequência em aproximadamente 1407 cm^{-1} . A banda relacionada ao acetaldeído está associada ao estiramento simétrico e assimétrico do C-C-O de frequência aproximada de 928 cm^{-1} [237]. A banda relacionada aos íons carbonatos CO_3^{2-} está associada a frequência em aproximadamente 1376 cm^{-1} que pode estar relacionada com a neutralização de CO_2 de acordo com a equação 11 [225].

De acordo com a FIG.20 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos tem início entre -0,7 e -0,6 V. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetato e traços de acetaldeído, CO_2 e carbonato são formados. A formação de acetato é superior a de CO_2 e carbonato em todo o intervalo de potenciais estudados. Só a partir de -0,55 V é que se observa o início da formação de CO_2 que permanece próxima a formação de carbonato. Praticamente é observado a formação de traços de acetaldeído durante todos os potenciais estudados. Entretanto, a partir de -0,55 e posteriormente em -0,2V ocorre diminuição na produção de acetato que pode estar associada à sua estabilidade em meio alcalino, porém, sua produção em potenciais menos negativos pode ser atribuído a produção de CO_2 .

5.2.6 – Experimentos em células à combustível alcalina

A FIG. 21 apresenta o desempenho dos eletrocatalisadores binários de PtIr/C como ânodo nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75°C . No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 21 – a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C, Ir/C e PtIr/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm⁻², membrana Nafion[®] 117, etanol (2 mol L⁻¹)

As experiências a 75°C em DEFC unitária mostram que a densidade de potência para o PtIr/C (90:10) foi 2,5 vezes maior do que os obtidos utilizando Pt/C como demonstrado na TAB. 8.

TABELA 8- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm⁻²) para os eletrocatalisadores PtIr/C, Pt/C e Ir/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW.cm⁻²)</i>
PtIr/C (90:10)	0,72	10
PtIr/C (80:20)	0,65	6,5
PtIr/C (70:30)	0,69	8,0
PtIr/C (50:50)	0,70	5,5
Pt/C	0,59	4,5
Ir/C	0,56	2,5

Os resultados sugeriram o eletrocatalisador PtIr/C (90:10) como a melhor composição binária, enquanto PtIr/C (50:50) como a pior desempenho. Estes resultados são exatamente o oposto daqueles obtidos em experimentos de cronoamperometria. Isto pode

estar relacionado com a construção do ânodo, uma vez que a carga de Pt é constante (1 mgPt cm^{-1}) e consequentemente, o ânodo composto por PtIr/C (70:30) é mais espesso do que a PtIr/C (90:10), produzindo também um eletrodo mais resistivo dificultando a difusão do combustível através da camada catalítica. Além disso, sabe-se que a resistência elétrica e a capacidade de difusão do combustível através da MEA são fatores que influenciam fortemente a eficiência da célula a combustível.

5.3- Resultados dos eletrocatalisadores ternários PtAuIr/C

5.3.1 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores preparados em diversas proporções com PtAuIr/C são apresentados na FIG. 22.

FIGURA 22 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PtAuIr/C, Pt/C, Au/C e Ir/C

Na FIG. 22 é possível observar, para todas as amostras, um amplo pico em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ que é atribuído ao plano (002) da estrutura hexagonal de carbono Vulcan XC72 [52, 54]. O eletrocatalisador Au/C mostra os picos de difração em cerca de 2θ

= 38, 45, 65, 78 e 82°, atribuídos aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, indicando a estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Au [184, 238]. Os picos em aproximadamente $2\theta = 39, 46, 67, 81^\circ$ observados nos padrões de difração do eletrocatalisador Pt/C são atribuídos à estrutura cúbica de face centrada (cfc) que corresponde aos planos da Pt (111), (200), (220) e (311), respectivamente [239, 240]. Os picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40, 47, 68$ e 82° em Ir/C são atribuídos aos planos cristalinos de Ir (111), (200), (220) e (311), respectivamente, representando a estrutura cristalina cfc característica de Ir [120, 241]. Para todos os padrões de difração PtAuIr/C é possível observar um deslocamento nos picos para menores valores de 2θ quando comparados a Pt/C, sugerindo a formação de liga [52, 211].

Os valores dos parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito são apresentados na TAB. 9 para os eletrocatalisadores ternários PtAuIr/C.

TABELA 9 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PtAuIr/C e Pt/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho do cristalito(nm)</i>
PtAuIr/C (80:10:10)	0,392	5,2
PtAuIr/C (70:20:10)	0,392	5,1
PtAuIr/C (60:30:10)	0,393	6,5
PtAuIr/C (50:40:10)	0,402	5,8
PtAuIr/C (40:50:10)	0,404	5,1
Pt/C	0,392	4,2

De acordo com a TAB. 9 o parâmetro de rede para PtAuIr/C (60:30:10) e PtAuIr/C (50:40:10) e PtAuIr/C (40:50:10) foram maiores que Pt/C sugerindo novamente a formação de fases de liga metálica entre platina, ouro e irídio com a inserção de átomos de ouro e/ou irídio na estrutura cfc da platina [130, 211, 232, 242].

Ribeiro *et. al.* [130] investigaram eletrocatalisadores ternários PtSnIr suportados em carbono para uso em células à combustível alimentadas diretamente com etanol e também observaram pequenos deslocamentos para valores de 2θ nos padrões de DRX. Foi verificado que a introdução de Ir no catalisador binário PtIr leva a uma diminuição no parâmetro de rede, o que está de acordo com a lei de Vegard para uma verdadeira liga PtIr [243] como verificado no presente trabalho. Por outro lado, o aumento da quantidade de Sn para eletrocatalisadores binários e ternários levou um aumento no parâmetro de rede de até

25%, que também está de acordo lei de Vegard [244], sugerindo que existe uma dependência direta do parâmetro de rede devido à incorporação de Sn ao sistema PtIr. De maneira similar pode ocorrer o aumento no parâmetro de rede ao sistema PtIr quando se acrescenta Au como foi verificado nos eletrocatalisadores PtAuIr/C (60:30:10) com 0,393 nm, PtAuIr/C (50:40:10) com 0,402 nm, PtAuIr/C (40:50:10) com 0,404 quando se comparado a Pt/C com 0,392 nm.

5.3.2 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PtAuIr/C estão representados na FIG. 23. Em todos os casos as partículas estavam bem dispersas sobre o suporte de carbono e o tamanho médio das nanopartículas estão apresentados na TAB. 10.

TABELA 10- Diâmetro médio das nanopartículas PtAuIr/C (80:10:10), PtAuIr/C (70:20:10), PtIr/C (60:30:10), PtAuIr/C (50:40:10), PtAuIr/C (40:50:10) e Pt/C obtidas por MET

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PtAuIr/C (80:10:10)	5,8
PtAuIr/C (70:20:10)	5,7
PtAuIr/C (60:30:10)	5,9
PtAuIr/C (50:40:10)	5,3
PtAuIr/C (40:50:10)	4,6
Pt/C	3,9

De acordo com a TAB. 10 e FIG. 23 o diâmetro médio de nanopartícula são 4,6 nm para PtAuIr/C (40:50:10), 5,3 nm para PtAuIr/C (50:40:10), 5,9 nm para PtAuIr/C (60:30:10), 5,7 nm para PtAuIr/C (70:20:10), 5,8 nm para PtAuIr/C (80:10:10) e 3,9 nm para Pt/C. Os tamanhos de partículas obtidos neste trabalho estão de acordo com os sintetizados pelo método de borohidreto de sódio [245, 246].

FIGURA 23- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: PtAuIr/C (80:10:10), PtAuIr/C (70:20:10), PtAuIr/C (60:30:10), PtAuIr/C (50:40:10) e PtAuIr/C (40:50:10) e Pt/C

5.3.3 – Caracterização eletroquímica

5.3.3.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/C e Ir/C e para os sistemas ternários PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, estão apresentados na FIG. 24.

FIGURA 24- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹

De acordo com FIG. 24 o voltamograma de Pt/C exibe uma região de oxidação de hidrogênio bem definida de - 0,85 a - 0,6V, como apresentado nos eletrocatalisadores binários. A região de - 0,20 a 0,05 V está associada à formação de uma camada de óxido na superfície da platina [247]. Ir/C e Au/C mostraram um perfil semelhante ao relatado anteriormente na literatura [52, 54, 184, 241]. É possível observar nos VC que à medida que a quantidade de Au aumenta nos eletrocatalisadores PtAuIr/C, as densidades de corrente

aumentam. Este fato pode estar relacionado com a grande quantidade de óxidos de ouro nos materiais com maiores concentrações de ouro [52, 184]. Ainda nos eletrocatalisadores PtAuIr/C os dois picos relacionados ao processo de adsorção / dessorção de hidrogênio foram suprimidos devido à presença de ouro e irídio, este comportamento também foi observado nos eletrocatalisadores binários PtAu/C e PtIr/C, por fim o eletrocatalisador PtAuIr/C (40:50:10) foi o material que apresentou maiores densidades de corrente.

A FIG. 25 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diferentes proporções atômicas, Pt/C e Ir/C na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

FIGURA 25 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s^{-1}

É possível observar na FIG. 25 que PtAuIr/C (40:50:10) mostrou a maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol, além disso, a oxidação do etanol começa com um potencial de cerca de $-0,50 \text{ V}$ para Pt/C, enquanto que PtAuIr/C (40:50:10) inicia-se em potenciais menos positivos de aproximadamente $-0,66 \text{ V}$. É importante salientar

que à medida que a quantidade de ouro nos materiais aumenta a atividade catalítica aumenta, e todos eletrocatalisadores ternários apresentaram maiores atividades catalíticas que Pt/C. Como demonstrado anteriormente nos eletrocatalisadores binários Au /C e Ir/C apresentam atividade catalítica, isto evidencia o efeito benéfico do ouro e irídio nos eletrocatalisadores ternários com a finalidade de melhorar a atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol. De acordo com a literatura Au e Ir diminui a adsorção de intermediários fortemente adsorvidos, assim contribuindo para uma menor envenenamento em sítios de Pt [52, 211]

5.3.3.2 – Cronoamperometria

A FIG. 26 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C, Au/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em um potencial de $-0,35 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 26- Resultados de cronamperometria da oxidação do etanol em $-0,35 \text{ V}$ sobre eletrocatalisadores de PtAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pt/C, Au/C e Ir/C

Como pode ser visto na FIG. 26 por meio das curvas cronamperométricas da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores de PtAuIr/C, também foi observado que o catalisador PtAuIr/C (40:50:10) apresentou a melhor atividade eletrocatalítica para a reação

estudada em relação aos demais eletrocatalisadores preparados em acordo com os resultados de voltametria cíclica. A densidade de corrente para esse material é dezoito vezes superior à obtida para o catalisador Pt/C. É importante ressaltar que a densidade de corrente obtida usando PtAuIr/C (40:50:10) no final do experimento é cerca de 30% maior do que a relatada anteriormente usando o eletrocatalisador binário PtAu/C (50:50). Assim, irídio também contribui fortemente para a melhoria da atividade eletrocatalítica de PtAu/C. Os eletrocatalisadores binários PtIr/C também demonstraram que o irídio promove uma melhora na atividade eletrocatalítica da platina frente a oxidação eletroquímica do etanol, que pode estar relacionada às espécies de OH_{ads} formadas em baixo sobrepotencial em Ir e também pelo seu efeito eletrônico que pode diminuir o envenenamento na superfície do catalisador de platina [54, 56, 130, 248]. Adicionalmente, o ouro pode estender o parâmetro de rede de platina pela formação da liga, o que é benéfico para a clivagem das ligações C-C do etanol [52, 211].

5.3.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 27 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldéido, carbonato, acetato e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador PtAuIr/C (40:50:10), que foi o eletrocatalisador que demonstrou melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 27- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PtAuIr/C (40:50:10). Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.

De acordo com a FIG.27 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos tem início entre -0,8 e -0,7 V. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetato e traços de acetaldeído, CO₂ e carbonato são formados. A formação de acetato é superior a de CO₂ e acetaldeído em todo o intervalo de potenciais estudados. Só a partir de -0,55 V é que se observa o início da formação de CO₂ que é superior a formação de acetaldeído e acetato que permanecem próximas. Entretanto, a partir de -0,05 ocorre diminuição na produção de acetato que pode estar associada à sua estabilidade em meio alcalino, porém, sua produção em potenciais mais negativos pode ser atribuído ao consumo de acetaldeído e a produção de CO₂.

A FIG.28 explica a intensidade integrada das bandas de a) acetato, b) CO₂, c) carbonato e d) acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores Pt/C, PtAuIr/C (40:50:10), PtAu/C (50:50) e PtIr/C (70:30) para uma melhor comparação entre os catalisadores contendo platina que apresentaram maior atividade eletroquímica.

FIGURA 28- Intensidade integrada das bandas de **a)** acetato, **b)** CO₂, **c)** carbonato, **d)** acetaldeído **e)** razão entre CO₂/Acetato em função do potencial para os eletrocatalisadores Pt/C, PtAuIr/C (40:50:10), PtAu/C (50:50) e PtIr/C (70:30).

De acordo com a FIG.28 **b)** e **c)** pode-se observar que a intensidade de CO_2 e de carbonato formada é maior usando PtAuIr/C (40:50:10) do que usando Pt/C e os materiais binários como eletrocatalisador. É importante ressaltar que a intensidade de carbonato diminui em potenciais superiores a -0,35 V, o que pode estar relacionado com a concentração de espécies OH^- próxima a superfície do eletrodo [249]. Também é possível observar que a intensidade de acetato FIG.28 **a)** e o acetaldeído FIG.28 **d)** são maiores para o eletrocatalisador ternário sugerindo que a cinética da reação em PtAuIr/C (40:50:10) é mais rápida que em Pt/C e nos binários. Entretanto no eletrocatalisador PtAu/C (50:50) em potenciais próximos a -0,2V a formação de acetato supera o eletrocatalisador ternário mas o seu consumo é imediato.

Na FIG. 28 **e)** é possível avaliar a relação comparativa das intensidades integradas das bandas de CO_2 /acetato. É possível notar que PtAuIr/C (40:50:10) apresenta menores valores em potencial de -0,75 a aproximadamente -0,25 V, indicando uma oxidação preferencial de etanol para CO_2 (a reação ocorre via 12 elétrons) [22, 250]. Por outro lado, a intensidade de CO_2 /acetato em PtIr/C (70:30) é maior indicando baixa seletividade a CO_2 . É importante ressaltar que em potenciais elevados (superiores a aproximadamente -0,25 V) PtAuIr/C (40:50:10) apresenta maiores valores de intensidade de CO_2 /acetato que Pt/C, devido a Pt/C não ser capaz de oxidar CO em baixos potenciais. Além disso, sabe-se que a adição de Au e Ir a Pt promove a oxidação eletroquímica de CO em potencial menores que Pt [251, 252]. Com base nos resultados de ATR-FTIR, é possível observar que a clivagem C-C é favorecida em PtAuIr/C (40:50:10).

5.3.5 – Experimentos em células à combustível alcalina

A FIG. 29 e TAB. 8 apresentam o desempenho dos eletrocatalisadores ternários de PtAuIr/C como ânodo nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75 °C. No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 29- a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando electrocatalisadores anódicos Pt/C, Ir/C, Au/C e PtAuIr/C, utilizando uma carga de 1mg Pt cm⁻², membrana Nafion[®] 117, etanol (2 mol L⁻¹)

TABELA 11- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm⁻²) para os electrocatalisadores PtAuIr/C, Pt/C, Au/C e Ir/C

<i>Electrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW cm⁻²)</i>
PtAuIr/C (40:50:10)	0,64	7,1
PtAuIr/C (50:40:10)	0,65	6,7
PtAuIr/C (60:30:10)	0,71	7,6
PtAuIr/C (70:20:10)	0,61	5,9
PtAuIr/C (80:10:10)	0,68	5,6
Pt/C	0,53	3,0
Au/C	0,38	1,7
Ir/C	0,54	2,8

Os experimentos em célula a 75°C demonstrados na FIG. 28 e TAB. 11 mostraram que o melhor desempenho da DEFC foi obtido utilizando PtAuIr/C (60:30:10). Estes resultados não estão de acordo com os experimentos de VC e CA, em que PtAuIr/C (40:50:10) foi o melhor electrocatalisador. O desacordo de experimentos eletroquímicos com resultados de DEFC também foi observado nos electrocatalisadores binários. É importante salientar que as condições de experimentos com células à combustível são bastante

diferentes das experiências eletroquímicas VC e CA convencionais como, por exemplo, a difusão do combustível através da camada catalítica a fluxo contínuo constante e a temperatura. A ativação da energia do etanol altera-se com a temperatura, esta mudança pode resultar em uma interação diferente da molécula de etanol com os materiais do eletrocatalisador [55, 93]. Contudo, com os resultados apresentados é possível comprovar o efeito sinérgico entre Pt, Au e Ir para a oxidação eletroquímica do etanol pois, todos os resultados apresentados obtiveram maiores atividades catalíticas utilizando composições ternárias de PtAuIr/C do que em Pt/C, Ir/C e Au/C monometálicos.

A TAB. 12 faz uma comparação entre os desempenhos eletroquímicos em DAEFC dos eletrocatalisadores binários e ternários contendo platina que apresentaram maiores densidades de potência máxima.

TABELA 12- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PtIr/C (90:10), PtAu/C (70:30), PtAuIr/C (60:30:10) e Pt/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW.cm^{-2})</i>
PtIr/C (90:10)	0,72	10
PtAu/C (70:30)	0,69	9,0
PtAuIr/C (60:30:10)	0,71	7,6
Pt/C	0,53	3,0

É possível verificar na TAB.12 que o melhor desempenho foi para o eletrocatalisador PtIr/C (90:10), novamente constatando que os ânodos menos espessos produzem um eletrodo menos resistivo e também facilitam a difusão de combustível através da camada catalítica. Em todos os experimentos eletroquímicos e em célula alcalina com os eletrocatalisadores binários e ternários contendo Pt a carga de Pt é constante (1 mgPt cm^{-1}) e consequentemente, o ânodo composto por PtAuIr/C (60:30:10) é mais espesso do que a PtIr/C (90:10). Portanto para os eletrocatalisadores binários e ternários contendo paládio a carga de eletrocatalisador depositada no ânodo foi constante.

5.4 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PdAu/C

5.4.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)

Os eletrocatalisadores PdAu/C foram preparados em diferentes composições atômicas pelo método da redução via borohidreto de sódio. Os resultados de razão atômica obtidos por EDX estão na TAB. 13.

TABELA 13 - Razões atômicas das amostras PdAu/C obtidas por EDX

<i>Amostra</i>	<i>Composição nominal (%)</i>	<i>Razão atômica EDX (%)</i>
PdAu/C	90:10	90 : 10
PdAu/C	80:20	81 : 19
PdAu/C	70:30	72 : 28
PdAu/C	50:50	54 : 46

Os valores obtidos na maioria das amostras são próximos aos nominais constatando que o método de preparação proposto foi eficiente para produção dos eletrocatalisadores. Entretanto, em alguns casos como as bandas de absorção de energia dos metais são muito próximas, estas acabam comprometendo a precisão do método aplicado pelo aparelho.

5.4.2 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores PdAu/C, Pd/C e Au/C são apresentados na FIG. 30.

FIGURA 30 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores PdAu/C, Pd/C e Au/C.

Os catalisadores de PdAu também demonstraram em todos os padrões de DRX um amplo pico em $2\theta = 25^\circ$ associado a estrutura hexagonal do carbono Vulcan XC 72. A estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pd pode ser observada pelos picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ e 82° [253]. A estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Au também pode ser observada pelos picos em aproximadamente $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 65^\circ, 78^\circ$ e 82° atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Nos catalisadores contendo PdAu/C não pode-se observar um deslocamento para valores de 2θ quando comparado com Pd/C, Lee *et. al.* observaram que ligas de PdAu são formadas com o aumento de temperatura (aproximadamente 573K) [254], como as síntese foram realizadas a temperatura ambiente só por deslocamentos dos planos cristalinos não é possível dizer se houve formação de uma liga PdAu, ou seja, a determinação dos parâmetros de rede é essencial para que seja obtidos maiores conclusões.

Os valores dos parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito estão na TAB. 14 para os eletrocatalisadores PdAu/C.

TABELA 14 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras

PdAu/C e Pd/C		
<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho do cristalito(nm)</i>
PdAu/C (90:10)	0,392	4,6
PdAu/C (80:20)	0,393	5,6
PdAu/C (70:30)	0,395	6,7
PdAu/C (50:50)	0,402	9,6
Pd/C	0,389	5,1

De acordo com a TAB. 14 o parâmetro de rede para PdAu/C (70:30) e PdAu/C (50:50) foram maiores que Pd/C sugerindo a incorporação de átomos de ouro na estrutura cfc do paládio ou em uma fase amorfa, como dectado por Geraldles *et. al.* [184].

O tamanho médio de cristalito das amostras estão entre 5,1 e 9,6 nm, de acordo como comparavado por outros autores [184, 255, 256] e um complemento aos estudos dessa determinação foi obtido através da técnica microscopia eletrônica de transmissão.

Geraldles *et. al.* [184] utilizaram a equação de Scherrer [257], para calcular os tamanhos médios de cristalitos, que variaram entre 3,0 - 5,2 nm para PdAu/C (90:10), PdAu/C (50:50) e PdAu/C (30:70), onde foram utilizadas as reflexões (2 2 0) da estrutura Pd (cfc) ou Au (cfc), o aumento do tamanho de cristalito também foi sugerido pelos autores com o aumento da composição de Au.

5.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A FIG. 31 demonstra as Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PdAu/C.

FIGURA 31- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula dos eletrocatalisadores PdAu/C.

Todos os materiais preparados mostraram partículas bem dispersas sobre o suporte de carbono, entretanto também foi observado algumas regiões com aglomerações. O tamanho das nanopartículas estão apresentados na TAB. 15. O diâmetro médio das nanopartículas estão entre 4,2 e 10,7 nm, onde o mesmo tipo de comportamento tem sido relatado por outros trabalhos publicados na literatura [205, 206].

TABELA 15- Diâmetro médio das nanopartículas PdAu/C (90:10), PdAu/C (80:20), PdAu/C (70:30) e PdAu/C (50:50) obtidas por MET

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PdAu/C (90:10)	4,2
PdAu/C (80:20)	5,7
PdAu/C (70:30)	7,4
PdAu/C (50:50)	10,7
Pd/C	5,6

Segundo Geraldes *et. al.* [184] as micrografias obtidas por MET para eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C (nas proporções atômicas de 90:10 e 50:50) mostraram uma ampla distribuição de nanopartículas sobre o suporte de carbono com tamanho médio de partícula de aproximadamente 3,0 nm que aumentaram com o aumento de Au, entretanto o eletrocatalisador PdAu/C (70:30) apresentou pequenas aglomerações de nanopartículas no suporte de carbono com tamanho médio de nanopartículas de aproximadamente 5,0 nm. O que também pode ser observado na FIG. 31 onde existe uma relação direta entre tamanho de nanopartículas e proporção de Au, onde um aumento na concentração de Au sugere pequenas formações de aglomerados de nanopartículas no suporte de carbono.

5.4.4 – Caracterização eletroquímica

5.4.4.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C estão apresentados na FIG. 32.

FIGURA 32- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

Também foi possível observar a forma do voltamograma cíclico típico de Pd/C em meio alcalino, onde todos os catalisadores binários apresentaram menores valores de corrente quando se comparado a Pd/C, portanto este comportamento pode ser devido ao ouro não apresentar uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio bem definida, uma segunda hipótese poderia estar relacionada ao fato do ouro poder recobrir sítios de paládio e assim impedir a adsorção de hidrogênio nesses sítios. Além disso, também foi observado uma diminuição no valor de corrente para a região de dupla camada com o aumento da quantidade de Au no eletrocatalisador, o que já foi verificado por outros autores [258, 259], este comportamento tem sido atribuído a uma menor formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador.

A FIG. 33 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diferentes proporções atômicas, Pd/C e Au/C na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH.

FIGURA 33- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

Também foi possível observar que os materiais binários PdAu/C apresentaram maiores correntes em menores potenciais frente a oxidação eletroquímica do etanol quando se comparado com os eletrocatalisadores Pd /C e Au /C. Os resultados demonstram que a adição de ouro a Pd aumentam a atividade eletrocatalítica do sistema, o que pode ser atribuído a melhor dispersão e diminuição no tamanho de nanopartículas no suporte e assim favorecendo o mecanismo bi-funcional, aumentando a concentração de espécies OH_{ads} sobre a superfície do catalisador, consequentemente melhorando a cinética da oxidação eletroquímica de etanol. Entretanto quando comparado os materiais binários não foi possível notar grande diferença dos valores de correntes, demonstrando a necessidade de outras técnicas de caracterização como a cronoamperometria para comprovar a atividade dos eletrocatalisadores em função de maior tempo de operação.

Ainda segundo Hammed [257], a reação de oxidação do etanol sobre Pd resulta da adsorção de etanol na superfície eletrocatalítica, onde as espécies carbonosas não são completamente oxidadas em meio alcalino, o autor sugere que a oxidação eletroquímica pode ser representada pelas seguintes equações:

5.4.4.2 – Cronoamperometria

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores. A FIG. 34 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C em solução de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH em um potencial de -0,35 V versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 34- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de PdAu/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Au/C.

É possível observar que o eletrocatalisador que proporcionou maiores correntes frente a oxidação eletroquímica do etanol foi o PdAu/C (50:50) com aproximadamente o dobro de valores de corrente quando comparado com Pd/C, sendo mais eficiente e demonstrando um menor envenenamento da superfície eletrocatalítica. Estes resultados

podem ser atribuídos a uma composição ideal entre Pd e Au, onde o Au funciona indiretamente por diminuir a adsorção de intermediários de envenenamento em sítios catalíticos de Pd e de aumentar a capacidade de sítios livres de Pd para fornecer espécies OH_{ads} . Além disso, no caso de formação da liga o ouro pode estender o parâmetro de rede de paládio. Estas propriedades são úteis para os efeitos de alterar a estrutura do catalisador e aumentar a clivagem da ligação C-C em etanol. Ademais, já foi retratado na literatura, que a adição de Au a Pd pode aumentar a desidrogenação e também facilitar a quebra de ligação C-C[217], por fim o mecanismo bifuncional não pode ser descartado, como relatado anteriormente por Hammed [257].

5.4.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 35 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldéido, carbonato, acetato e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador PdAu/C (50:50), que foi o eletrocatalisador que demonstrou melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 35- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PdAu/C (50:50). Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial.

De acordo com a FIG.35 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos já acontece desde o início da varredura. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetato e traços de acetaldeído, CO₂ e carbonato são formados. A formação de acetato é inferior a de carbonato apenas até potenciais de aproximadamente -0,5 V, entretanto é superior a acetaldeído e CO₂ em todo intervalo de potenciais estudado. Só a partir de -0,55 V é que se observa o início da formação de CO₂ que permanece próxima a formação de carbonato. Praticamente é observado a formação de traços de acetaldeído durante todos os potenciais estudados. A formação de carbonato permanece constante praticamente durante todo o experimento evidenciando sua estabilidade em meio alcalino. Entretanto, a partir de -0,55 e posteriormente em -0,2V ocorre diminuição na produção de acetato que pode estar associada à sua estabilidade em meio alcalino, porém, sua produção em potenciais menos negativos pode ser atribuído a produção de CO₂.

A FIG. 36 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de

intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador Pd/C.

FIGURA 36- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L^{-1} KOH + 1.0 mol L^{-1} etanol para o eletrocatalisador Pd/C. Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO_2 em função do potencial.

De acordo com a FIG.36 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos tem início entre -0,8 e -0,6 V. Entretanto, apenas traços dos produtos, acetaldeído e CO_2 são formados durante todo o intervalo de potencial estudado. A formação de acetato também foi superior a todos produtos em todo o intervalo de potenciais e em -0,35 V é possível notar que há um aumento na sua formação. O eletrocatalisador Pd/C apresentou maior formação de acetato e menor formação de acetaldeído, quando comparado ao sistema binário PdAu/C (50:50). Entretanto o sistema binário apresentou uma maior formação de carbonato, onde geralmente essa formação está associada a produção de CO_2 .

Em termos de intensidade de bandas, estes resultados sugerem que o produto principal da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C em meio alcalino é o acetato indicando que a oxidação ocorre de forma incompleta pelo mecanismo indireto, ou seja, o acetato é formado como produto principal quando comparado a CO_2 .

5.4.6 – Experimentos em células à combustível alcalina

A seguir, é possível comparar o desempenho dos eletrocatalisadores binários de PdAu/C como ânodo nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75 °C. No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 37- a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Au/C e PdAu/C utilizando uma carga de 2 mg metal cm⁻², membrana Nafion® 117, etanol (2 mol L⁻¹).

Como foi verificado o problema difusional nos eletrodos construídos com Pt, os experimentos de PdAu/C foram otimizados e os eletrodos foram construídos com 2 mg metal por cm⁻² fazendo com que todos tivessem a mesma espessura, entretanto foi verificado uma diminuição na densidade de potência quando se comparado a PtAu/C como demonstrado na FIG. 37 e TAB. 16.

TABELA 16- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdAu/C, Pd/C e Au/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW cm^{-2})</i>
PdAu/C (90:10)	0,53	4,0
PdAu/C (80:20)	0,50	3,5
PdAu/C (70:30)	0,50	3,4
PdAu/C (50:50)	0,53	4,1
Pd/C	0,52	3,9
Au/C	0,42	2,2

Além disso, o eletrocatalisador PdAu/C (50:50) apresentou o maior valor de densidade de potência máxima. Os experimentos em célula a 75°C mostraram que a densidade de potência para o eletrocatalisador, PdAu/C (50:50) não apresenta resultados tão diferentes em relação aos outros eletrocatalisadores binários.

5.5 – Resultados dos eletrocatalisadores binários PdIr/C

5.5.1 - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX)

Os eletrocatalisadores PdIr/C foram preparados em diferentes composições atômicas pelo método da redução via borohidreto de sódio. Os resultados de razão atômica obtidos por EDX são demonstrados na TAB. 17.

TABELA 17- Razões atômicas das amostras PdIr/C obtidas por EDX

<i>Amostra</i>	<i>Composição nominal (%)</i>	<i>Razão atômica EDX (%)</i>
PdIr/C	90:10	91 : 09
PdIr/C	80:20	82 : 18
PdIr/C	70:30	67 : 33
PdIr/C	50:50	52 : 48

Como nos eletrocatalisadores PtAu/C, PtIr/C e PdAu/C, os valores obtidos na maioria das amostras são próximos aos nominais constatando novamente que o método de preparação proposto foi eficiente para produção dos eletrocatalisadores.

5.5.2 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores preparados com PdIr/C são apresentados na FIG. 38.

FIGURA 38 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores preparados a partir de PdIr/C, Pd/C e Ir/C

Os picos de difração dos materiais binários PdIr/C são ligeiramente deslocados para maiores valores de 2θ com respeito àqueles de Pd/C, o que indica que alguns átomos Ir são incorporados a estrutura cristalina de Pd, o que sugere a formação da liga PdIr [41]. A estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Pd pode ser observada pelos picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ$ e 82° atribuída aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) respectivamente. Os picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ$ e 82° apresentados no padrão de difração de Ir/C são atribuídos aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), respectivamente, confirmando a estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Ir [48].

Os valores dos parâmetros de rede e tamanho médio do cristalito são apresentados na TAB. 18 para os eletrocatalisadores PdIr/C.

TABELA 18 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PdIr/C em diversas proporções.

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho do cristalito(nm)</i>
PdIr/C (90:10)	0,387	4,8
PdIr/C (80:20)	0,387	5,0
PdIr/C (70:30)	0,385	4,6
PdIr/C (50:50)	0,383	4,5
Pd/C	0,389	5,1

De acordo com a TAB. 18 o parâmetro de rede para PdIr/C (70:30) e PdIr/C (50:50) foram menores que Pd/C sugerindo novamente a formação de fases de liga metálica entre paládio e irídio com a inserção de átomos de irídio na estrutura cfc de paládio [235].

Shen *et. al.* [235] também observaram um decréscimo no tamanho de cristalito quando se inseria Ir nos eletrocatalisadores. Esse comportamento também foi observado por outros autores e está de acordo com os tamanhos de nanopartículas determinados a partir da técnica microscopia eletrônica de transmissão [260-262].

Hao *et. al.* [260] também encontraram uma correlação entre o tamanho médio de cristalito, determinados pela equação de Scherrer, e a inserção de átomos de irídio a estrutura cristalina, onde os valores encontrados foram de 18,1 nm para Pd/MWCNT, 1,8 nm para Ir/MWCNT e 3,0 nm Pd₁Ir₁/MWCNT.

5.5.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PdIr/C estão representados na FIG. 39.

FIGURA 39- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: Pd/C, Ir/C e PdIr/C

As Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados de PdIr/C, Pd/C e Ir/C mostraram partículas bem dispersas sobre o suporte. Apenas os eletrocatalisadores Ir/C e PdIr/C (70:30) mostraram uma pequena percentagem de partículas superiores a 10 nm, com tamanho de partículas de 20 nm e 16 nm, respectivamente. O tamanho das nanopartículas determinados foi analisado por contagem de cerca de 100 partículas escolhidas aleatoriamente a partir das imagens relevantes de TEM e estão apresentados na TAB. 19.

TABELA 19- Diâmetro médio das nanopartículas PdIr/C (90:10), PdIr/C (80:20), PdIr/C (70:30) e PdIr/C (50:50) obtidas por MET

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PdIr/C (90:10)	5,3
PdIr/C (80:20)	5,5
PdIr/C (70:30)	5,1
PdIr/C (50:50)	5,1
Pd/C	5,6

Ainda Hao *et. al.* [260] sugeriram que a adição de irídio a sistemas eletrocatalíticos foi benéfica para a dispersão de Pd, onde Ir também poderia ser depositado uniformemente sobre o suporte e diminuir a agregação das nanopartículas.

5.5.4 – Caracterização eletroquímica

5.5.4.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C estão apresentados na FIG 40.

FIGURA 40- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

É possível observar a forma do VC típico de Pd/C em meio alcalino [42, 43]. A região de potencial de -0,85 e -0,50 está relacionada com a adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a superfície de Pd [42], nesta região é possível observar um pequeno pico a cerca de -0,53V que está relacionado com a adsorção de OH⁻ na região de liberação de hidrogênio [43]. A região de potencial de -0,40 para 0,05V está relacionada com a formação da camada de óxido de paládio II, sobre a superfície de paládio [42]. A introdução de Ir no material Pd/C evidencia um aumento de corrente.

A FIG. 41 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diferentes proporções atômicas, Pd/C e Ir/C na presença de 1,0 mol L⁻¹ de etanol e 1,0 mol L⁻¹ de KOH.

FIGURA 41 - Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s^{-1}

Xu *et al.* [44] mostraram que a introdução de Ir leva a um aumento da eletroatividade dos eletrocatalisadores binários (PdIr) em comparação com Pd puro. A adição de Ir a Pt pode ter um efeito semelhante ao de Pd, pois sabe-se que para a oxidação do etanol em meio ácido há melhoras significativas quando há a introdução de Ir a Pt [32, 37, 45] .

Os valores foram normalizados pela quantidade de metal nos eletrocatalisadores. PdIr/C (50:50) e PdIr /C (70:30) demonstraram maiores valores de correntes em menores potenciais de $-0,76 \text{ V}$ que PdIr/C (90:10) e Pd/C ($-0,69 \text{ V}$ e $-0,61 \text{ V}$ respectivamente), enquanto Ir/C eletrocatalisador era praticamente inativa frente à oxidação do etanol.

4.2.4.2 – Cronoamperometria

A FIG. 42 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores PdIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em um potencial de $-0,35 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 42- Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol em $-0,35 \text{ V}$ sobre eletrocatalisadores de PdIr / C em diversas proporções atômicas, Pd/C e Ir/C

Shen *et al.* [235] mostraram que o catalisador Pd₇Ir/C tinha um potencial de polarização menor do que o de Pd/C e com o aumento no tempo, a diferença de potencial torna-se maior, o que indica que a adição de Ir a Pd pode facilitar a remoção dos intermediários etóxi adsorvidos, portanto, liberando sítios ativos de Pd para a reação de oxidação do etanol e torná-lo mais resistente ao envenenamento, no entanto, este autor concluiu que, para melhorar o desempenho catalítico de eletrocatalisadores com PdIr ainda é necessário mais estudos para separar a contribuição de Ir metálico e IrO₂.

A maior densidade da corrente medida para reação de oxidação eletroquímica do etanol foi obtido usando PdIr /C (90:10). A densidade de corrente final obtida usando PdIr/C (90:10) foi de cerca de 18%, 36% e 41% mais elevada do que aqueles obtidos utilizando PdIr /C (70:30), PdIr /C (50:50) e Pd /C, respectivamente. Ir/C mostra-se quase inativo frente à oxidação do etanol. Em todas as curvas de cronoamperometria, a corrente diminui continuamente dentro dos primeiros segundos, e depois de algum tempo, a queda é

menos pronunciada. Os valores de correntes podem diminuir devido ao envenenamento dos sítios ativos e instabilidade de partículas de catalisador. Os resultados indicam uma composição ideal entre Pd e Ir comumente com o efeito eletrônico contribuem para o aumento da atividade no eletrocatalisador binário. Além disso, a composição ótima depende do método de preparação eletrocatalisadores utilizado[38].

5.5.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 43 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato e CO₂ em função do potencial para o eletrocatalisador PdIr/C (90:10), que foi o eletrocatalisador que demonstrou melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 43- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o eletrocatalisador PdIr/C (90:10). Os ‘*backgrounds*’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial

De acordo com a FIG.43 b) a oxidação de etanol e a consequente formação de produtos já se inicia com aplicação de potencial. Entretanto, apenas traços dos produtos acetaldeído e CO_2 são formados durante todo potencial estudado. A formação de acetato é superior a de todos os produtos em todo o intervalo de potencial. Quando se comparado a Pd/C é possível observar que há maior formação de carbonato sobre o sistema binário, onde geralmente essa formação está associada a produção de CO_2 .

Em termos de intensidade de bandas, estes resultados sugerem que o produto principal da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores Pd/C e PdIr/C em meio alcalino é o acetato indicando que a oxidação ocorre de forma incompleta pelo mecanismo indireto, ou seja, o acetato é formado como produto principal quando comparado a CO_2 .

5.5.6 – Experimentos em células à combustível alcalina

FIG. 44 apresenta o desempenho dos eletrocatalisadores binários de PdIr/C como ânodo nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75°C . No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 44 – a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm^2 em 75°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Ir/C e PdIr/C utilizando uma carga de $2\text{ mg metal cm}^{-2}$; membrana Nafion[®] 117, etanol (2 mol L^{-1}).

Os experimentos de PdIr/C foram otimizados e os eletrodos foram construídos com 2 mg metal por cm^{-2} fazendo com que todos tivessem a mesma espessura. Não houve diminuição na densidade de potência do melhor material quando se comparado ao melhor material de PtIr/C, o que não foi verificado nos eletrocatalisadores contendo Au. Além disso, a densidade de potência obtida usando o eletrocatalisador PdIr/C (70:30) foi cerca de 2 vezes maior do que o obtido utilizando-se Pd/C, os resultados estão apresentados na TAB. 20.

TABELA 20- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdIr/C, Pd/C e Ir/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW.cm^{-2})</i>
PdIr/C (90:10)	0,63	5,1
PdIr/C (80:20)	0,61	5,5
PdIr/C (70:30)	0,78	10
PdIr/C (50:50)	0,64	6,4
Pd/C	0,61	4,6
Ir/C	0,57	4,2

Os resultados com DEFC unitária a 75°C sobre os materiais sintetizados a partir de PdIr/C demonstraram que PdIr /C (70:30) é o melhor material para a reação de oxidação do etanol. O que não está de acordo com os resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos em temperatura ambiente que indicaram o eletrocatalisador PdIr/C (90:10) como o melhor material. Essa decorrência pode estar relacionada com a diferença de temperatura dos experimentos, uma vez que a energia de ativação do etanol varia com a temperatura. Além disso, os experimentos com células à combustível são diferentes dos eletroquímicos quando consideramos o processo de difusão através da camada catalítica.

5.6 – Resultados dos eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C

5.6.1 - Difração de raio X (DRX)

Os padrões de difração de raio X dos eletrocatalisadores PdAuIr/C em diversas proporções são apresentados na FIG. 45.

FIGURA 45 – Padrões de difração de Raio X dos eletrocatalisadores preparados a partir de PdAuIr/C, Pd/C, Au/C e Ir/C

Na FIG. 45 é possível observar, para todas as amostras, um amplo pico em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ que é atribuído ao plano (002) da estrutura hexagonal de carbono Vulcan XC72 [52, 54]. O eletrocatalisador Au/C mostra os picos de difração em cerca de $2\theta = 38, 45, 65, 78$ e 82° , atribuídos aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, indicando a estrutura cúbica de face centrada (cfc) de Au [184, 238]. Os picos em aproximadamente $2\theta = 40, 46, 68, 82^\circ$ observados nos padrões de difração do eletrocatalisador Pd/C são atribuídos à estrutura cúbica de face centrada (cfc) que corresponde aos planos de Pd (111), (200), (220) e (311), respectivamente [263, 264]. Os

picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40, 47, 68$ e 82° em Ir/C são atribuídos aos planos cristalinos de Ir (111), (200), (220) e (311), respectivamente, representando a estrutura cristalina cfc característica de Ir [120, 241]. Para todos os padrões de difração PdAuIr/C é possível observar um deslocamento nos picos para menores valores de 2θ quando comparados a Pd/C, sugerindo a formação de liga [263].

TABELA 21 – Valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para amostras PdAuIr/C em diversas proporções

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Parâmetro de rede (nm)</i>	<i>Tamanho do cristalito(nm)</i>
PdAuIr/C (80:10:10)	0,392	4,4
PdAuIr/C (70:20:10)	0,392	3,5
PdAuIr/C (60:30:10)	0,393	4,2
PdAuIr/C (50:40:10)	0,402	5,3
PdAuIr/C (40:50:10)	0,404	5,1
Pd/C	0,389	5,1

De acordo com a TAB. 21 o parâmetro de rede para PdAuIr/C (80:10:10), PdAuIr/C (70:20:10), PdAuIr/C (60:30:10) e PdAuIr/C (50:40:10) e PdAuIr/C (40:50:10) foram maiores que Pd/C sugerindo novamente a formação de fases de liga metálica entre platina, ouro e irídio com a inserção de átomos de ouro e/ou irídio na estrutura cfc da platina.

Nandenha *et.al.* [265] concluíram que a adição de Ir a estrutura de Pd em PdIr/C-ATO (50:50) deslocou o pico associado ao plano (2 2 0) a maiores valores de 2θ para inferir a inserção de Ir a rede cristalina de Pd. Já em outro estudo [263] os autores verificaram que todos eletrocatalisadores PdAuIr/C-ATO sintetizados mostraram um deslocamento para menores valores de 2θ associado ao plano (220) em comparação ao eletrocatalisador Pd/C-ATO principalmente quando se aumentava a quantidade de Au. Segundo os autores, este resultado é um indicativo da inserção de Au na estrutura Pd, o que também foi verificado no presente trabalho.

5.6.2 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os eletrocatalisadores sintetizados a partir de PdAuIr/C estão representados na FIG. 46. Em todos os casos as partículas estavam bem dispersas sobre o suporte de carbono e o tamanho médio das nanopartículas estão apresentados na TAB. 22.

TABELA 22- Diâmetro médio das nanopartículas PdAuIr/C (80:10:10), PdAuIr/C (70:20:10), PdAuIr/C (60:30:10), PdAuIr/C (50:40:10), PdAuIr/C (40:50:10) obtidas por MET

<i>Eletrocatalisadores</i>	<i>Diâmetro médio de nanopartículas (nm)</i>
PdAuIr/C (80:10:10)	4,9
PdAuIr/C (70:20:10)	3,9
PdAuIr/C (60:30:10)	3,8
PdAuIr/C (50:40:10)	4,8
PdAuIr/C (40:50:10)	4,6

De acordo com a TAB. 22, é possível notar que mesmo com o aumento da quantidade de Au os eletrocatalisadores PdAuIr/C não alteram significativamente o diâmetro médio das nanopartículas o que difere um pouco da literatura, segundo Brandalise *et al.*[266] e Nandenha *et al.* [263] há aumento da média de tamanho de partícula com o aumento da quantidade de Au em eletrocatalisadores PdAu/C. Segundo os autores, este efeito é evidenciado pelo motivo do Au ser mais nobre que Pd, onde este é reduzido inicialmente, formando sementes de Au e Pd pode crescer epitaxialmente em sua superfície. Entretanto, também é verificado que adição de Ir pode resultar em uma diminuição do tamanho médio de nanopartículas o que pode impedir a agregação das partículas [267].

FIGURA 46- Micrografias obtidas por microscopias eletrônicas de transmissão e histogramas da distribuição de tamanho de partícula: PdAuIr/C (80:10:10), PdAuIr/C (70:20:10), PdAuIr/C (60:30:10) e PdAuIr/C (50:40:10)

5.6.3 – Caracterização eletroquímica

5.6.3.1 – Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C estão apresentados na FIG 47.

FIGURA 47- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C em solução de KOH 1 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura 10 mV s⁻¹

De acordo com FIG. 47 o voltamograma de Pd/C exibe uma região de oxidação de hidrogênio bem definida de - 0,85 a - 0,6V, como apresentado nos eletrocatalisadores binários. A região de - 0,20 a 0,05 V está associada à formação de uma camada de óxido na superfície de paládio [267]. Ir/C e Au/C mostraram um perfil semelhante ao relatado anteriormente na literatura [52, 54, 184, 241]. É evidente que nos eletrocatalisadores PdAuIr/C, as densidades de corrente aumentam, o que pode estar relacionado com a grande quantidade de óxidos de ouro nos materiais com maiores concentrações de ouro [52, 184]. Ainda nos eletrocatalisadores PdAuIr/C os dois picos relacionados ao processo de

adsorção/dessorção de hidrogênio foram suprimidos devido à presença de ouro e irídio, este comportamento também foi observado nos eletrocatalisadores binários PdAu/C e PdIr/C. PdAuIr/C (80:10:10) foi o material que apresentou maiores densidades de corrente.

A FIG. 48 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diferentes proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

FIGURA 48- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma velocidade de varredura 10 mV s^{-1}

É possível observar na FIG. 48 que PdAuIr/C (40:50:10) mostrou a maior atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol, além disso, a oxidação do etanol começa com um potencial de cerca de -0,55 V para Pd/C, enquanto que PdAuIr/C (40:50:10) inicia-se em potenciais menos positivos de aproximadamente -0,7 V. É importante salientar que à medida que a quantidade de ouro nos materiais aumenta a atividade catalítica aumenta, e todos eletrocatalisadores ternários apresentaram maiores atividades catalíticas que Pd/C.

Como demonstrado anteriormente nos eletrocatalisadores binários Au /C e Ir/C apresentam atividade catalítica, isto evidencia o efeito benéfico do ouro e irídio nos eletrocatalisadores ternários para melhorar a atividade catalítica para a oxidação eletroquímica do etanol. De acordo com a literatura Au e Ir diminui a adsorção de intermediários e envenenamento em sítios de Pd [263-267].

5.6.3.2 – Cronoamperometria

A FIG. 49 apresenta os resultados dos eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em um potencial de $-0,35 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 49- Resultados de cronamperometria da oxidação do etanol em $-0,35 \text{ V}$ sobre eletrocatalisadores de PdAuIr/C em diversas proporções atômicas, Pd/C, Au/C e Ir/C

Como pode ser visto na FIG. 49 por meio das curvas cronamperométricas da oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de PdAuIr/C pode-se observar que catalisador PdAuIr/C (40:50:10) apresentou melhor atividade eletrocatalítica em relação aos demais eletrocatalisadores. A densidade de corrente para esse material é dez vezes superior

à obtida para o catalisador Pd/C. É importante ressaltar que a densidade de corrente obtida usando PdAuIr/C (40:50:10) no final do experimento é cerca de 50% maior do que a relatada anteriormente usando o eletrocatalisador binário PdAu/C (50:50). Assim, irídio também contribui fortemente para a melhoria da atividade eletrocatalítica de PdAu/C. Os eletrocatalisadores binários PdIr/C também demonstraram que o irídio promove uma melhora na atividade eletrocatalítica do paládio frente a oxidação eletroquímica do etanol, que pode estar relacionada às espécies de OH_{ads} formadas em baixo sobrepotencial em Ir e também pelo seu efeito eletrônico que pode diminuir o envenenamento na superfície do catalisador [54, 56, 130, 248]. Adicionalmente, o ouro pode estender o parâmetro de rede de paládio pela formação da liga, o que é benéfico para a clivagem das ligações C-C do etanol [52, 211].

5.6.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FIG. 50 apresenta os espectros coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl, para oxidação eletroquímica do etanol e o respectivo gráfico de intensidade integrada das bandas de acetaldéido, carbonato, acetato e CO_2 em função do potencial para o eletrocatalisador PdAuIr/C (40:50:10), que foi o eletrocatalisador que demonstrou melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 50- a) Espectros de absorção ‘*in situ*’ ATR-FTIR coletados no intervalo de potenciais de -0,85 a 0,05V vs. Ag/AgCl em 1 mol L⁻¹ KOH + 1.0 mol L⁻¹ etanol para o electrocatalisador PdAuIr/C (40:50:10). Os ‘backgrounds’ foram coletados em -0.85 V (Ag/AgCl). b) Intensidade integrada das bandas de acetaldeído, carbonato, acetato, CO₂ em função do potencial

De acordo com a FIG.50 b) a oxidação de etanol e a formação de produtos acontece com a aplicação de potencial. Inicialmente, apenas uma pequena quantidade de acetato e traços de acetaldeído, CO₂ e carbonato são formados. A formação de acetato é superior a todos os produtos analisados em todo o intervalo de potenciais estudados. Já a partir de -0,75 V se observa o início da formação de CO₂ que é superior a formação de acetaldeído e carbonato. Durante todo intervalo de potencial é possível notar que apenas traços de carbonato são formados. Entretanto, a partir de -0,2 V ocorre diminuição na produção de acetato que pode estar associada à sua estabilidade em meio alcalino, porém, sua produção em potenciais mais negativos pode ser atribuído ao consumo de acetaldeído e a produção de CO₂.

Embora o mecanismo exato da oxidação eletroquímica de etanol não fique tão claro com os estudos em FTIR, o mecanismo amplamente aceito da ROE pode ser proposto com as seguintes equações [268]:

Com base nas equações acima, a presença de grandes quantidades de OH^- favorece a equação 17, que poderiam produzir uma maior quantidade de OH_{ads} . Os grupos OH_{ads} produzidos acelerariam as equações 19 e 20. Conforme os resultados apresentados a equação 20 foi favorecida em todos os eletrocatalisadores binários e ternários analisados. Também foi possível verificar uma maior seletividade a CO_2 nos eletrocatalisadores ternários. Esses conjunto de resultados são amplamente inéditos e contribuem com a literatura para o conhecimento dos sistemas analisados.

A FIG.51 explana a intensidade integrada das bandas de **a)** acetato, **b)** CO_2 , **c)** carbonato e **d)** acetaldeído em função do potencial para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAuIr/C (40:50:10), PdAu/C (50:50) e PdIr/C (90:10) para uma melhor comparação entre os catalisadores contendo paládio que apresentaram melhor atividade eletroquímica.

FIGURA 51- Intensidade integrada das bandas de **a)** acetato, **b)** CO₂, **c)** carbonato e **d)** acetaldeído **e)** razão entre CO₂/Acetato em função do potencial para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAuIr/C (40:50:10), PdAu/C (50:50) e PdIr/C (90:10)

De acordo com a FIG.51 **b)** e **d)** pode-se observar que a intensidade de CO₂ e acetaldeído formada é maior usando PdAuIr/C (40:50:10) do que usando Pd/C e os materiais binários como eletrocatalisador, sugerindo que a cinética da reação em PdAuIr/C (40:50:10) é mais rápida que em Pd/C e nos binários. É importante ressaltar que a intensidade de carbonato diminui em potenciais próximos a -0,55 V para Pd/C e PdIr/C (90:10), o que pode estar relacionado com a concentração de espécies OH⁻ próxima a superfície do eletrodo [249]. Também é possível observar que a intensidade de acetato FIG.51 **a)** e carbonato FIG.51 **d)** são maiores para o eletrocatalisador PdIr/C (90:10).

Na FIG. 51 **e)** é possível avaliar a relação comparativa das intensidades integradas das bandas de CO₂/acetato. É possível notar que PdAuIr/C (40:50:10) apresenta maiores valores de intensidade de CO₂/acetato que Pd/C e os eletrocatalisadores binários, em todo intervalos de potencial estudado. Além disso, sabe-se que a adição de Au e Ir promove a oxidação eletroquímica de etanol [251, 252]. Com base nos resultados de ATR-FTIR, é possível observar que a clivagem C-C é favorecida em PdAuIr/C (40:50:10).

5.6.5 – Experimentos em células à combustível alcalina

A FIG. 52 e TAB. 23 apresentam o desempenho dos eletrocatalisadores ternários PdAuIr/C como ânodo nos estudos em célula à combustível alcalina unitária alimentada diretamente com etanol a 75 °C. No cátodo foi utilizado Pt/C BASF em todos os experimentos.

FIGURA 52- a) e b) Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm² em 75 °C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, Ir/C, Au/C e PdAuIr/C, utilizando uma carga de 2 mg metal cm⁻², membrana Nafion® 117, etanol (2 mol L⁻¹)

Como foi verificado o problema difusional nos eletrodos construídos com Pt, os experimentos de PdAuIr/C também foram otimizados e os eletrodos foram construídos com 2 mg metal por cm⁻² fazendo com que todos tivessem a mesma espessura, ademais foi verificado um aumento na densidade de potência quando se comparado aos eletrocatalisadores de PtAuIr/C como demonstrado na FIG. 52 e TAB. 23.

TABELA 23- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm⁻²) para os eletrocatalisadores PdAuIr/C, Pd/C e Ir/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW cm⁻²)</i>
PdAuIr/C (40:50:10)	0,66	13,5
PdAuIr/C (50:40:10)	0,98	15,0
PdAuIr/C (60:30:10)	0,82	13,0
PdAuIr/C (70:20:10)	0,98	14,0
PdAuIr/C (80:10:10)	0,66	10,0
Pd/C	0,61	4,5
Au/C	0,38	2,0
Ir/C	0,54	4,0

Além disso, o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:40:10) apresentou o maior valor de densidade de potência máxima. Estes resultados não estão de acordo com os experimentos de VC e CA, em que PdAuIr/C (40:50:10) foi o melhor eletrocatalisador. O desacordo de experimentos eletroquímicos com resultados de DEFC também foi observado nos eletrocatalisadores binários. É importante salientar que as condições de experimentos com células à combustível são bastante diferentes das experiências eletroquímicas VC e CA convencionais como, por exemplo, a difusão do combustível através da camada catalítica a fluxo contínuo constante e a temperatura. A ativação da energia do etanol altera-se com a temperatura, esta mudança pode resultar em uma interação diferente da molécula de etanol com os materiais do eletrocatalisador [55, 93]. Contudo, com os resultados apresentados é possível comprovar o efeito sinérgico entre Pd, Au e Ir para a oxidação eletroquímica do etanol pois, todos os resultados apresentados obtiveram maiores atividades catalíticas utilizando composições terciárias de PdAuIr/C do que em Pd/C, Ir/C e Au/C monometálicos.

A TAB. 24 faz uma comparação entre os desempenhos eletroquímicos em DEFC dos eletrocatalisadores binários e ternários contendo paládio que apresentaram maiores densidades de potência máxima.

TABELA 24- Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) para os eletrocatalisadores PdAuIr/C (50:40:10), PdIr/C (70:30), PdAu/C (50:50), e Pd/C

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW.cm^{-2})</i>
PdAuIr/C (50:40:10)	0,98	15,0
PdIr/C (70:30)	0,78	10,0
PdAu/C (50:50)	0,53	4,1
Pd/C	0,52	3,9

É possível verificar na TAB.24 que o melhor desempenho foi para o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:40:10), constatando que o eletrocatalisador ternário é o mais efetivo para oxidação do etanol nos ânodos das células à combustível alcalinas produzindo um eletrodo menos resistivo, demonstrando que o aumento na quantidade de ouro também acarreta mudanças estruturais no eletrocatalisador aumentando sua atividade eletrocatalítica e consequentemente aumentando a densidade de potência da célula.

5.7- Comparação dos melhores resultados em cronoamperometria para os eletrocatalisadores binários e ternários

A TAB. 25 faz uma comparação entre a atividade eletroquímica em cronoamperometria dos eletrocatalisadores binários e ternários contendo paládio e platina, que apresentaram maiores densidades de corrente após 1800 segundos, nas proporções preparadas.

TABELA 25- Melhores resultados em cronoamperometria da oxidação de etanol em -0,35 V

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Densidade de corrente final (A)</i>
PtAuIr/C (40:50:10)	16,84
PdAuIr/C (40:50:10)	13,92
PtAu/C (50:50)	12,97
PdAu/C (50:50)	6,92
PdIr/C (90:10)	6,75
PtIr/C (70:30)	3,25
Pd/C	3,96
Pt/C	0,99

É possível verificar na TAB.25 que os maiores valores de densidade de corrente final foram para os eletrocatalisadores ternários, constatando que esses materiais apresentaram a melhor atividade eletrocatalítica. A densidade de corrente para PtAuIr/C (40:50:10) é cerca de dezessete vezes superior à obtida para o eletrocatalisador Pt/C. Também é importante observar que a densidade de corrente obtida usando PdAuIr/C (40:50:10) no final do experimento é cerca de 10 vezes maior do que a relatada anteriormente usando o eletrocatalisador Pd/C. Assim, irídio e ouro contribuíram fortemente para a melhoria da atividade eletrocatalítica de Pt/C e Pd/C. Os eletrocatalisadores binários também demonstraram que o ouro e irídio promovem uma melhora na atividade eletrocatalítica de platina e paládio frente a oxidação eletroquímica do etanol, que pode estar relacionada às espécies de OH_{ads} formadas em baixo sobrepotencial em Ir e também pelo seu efeito eletrônico que pode diminuir o envenenamento na superfície do catalisador [54, 56, 130, 248]. Adicionalmente, o ouro pode estender o parâmetro de rede de paládio e de platina pela

formação da liga, o que é benéfico para a clivagem das ligações C-C do etanol [52, 211], demonstrando que o aumento na quantidade de ouro também acarreta mudanças estruturais no eletrocatalisador aumentando sua atividade eletrocatalítica. Na superfície Pd-Au ou Pt-Au o mecanismo bifuncional pode ser favorecido segundo alguns autores ocorrendo formação de CO, onde essas espécies intermediárias podem ser promovidas em átomos de Au, liberando mais sítios ativos de Pd para oxidação por adsorção de moléculas de etanol [269, 270].

Outro aspecto importante que pode ser observado ainda na TAB. 25 é que o eletrocatalisador Pd/C apresentou densidade de corrente três vezes maior que Pt/C, evidenciando que paládio apresenta maior atividade eletrocatalítica em meio alcalino que platina como é relatado por alguns autores [192, 271, 272]. Segundo Chen *et al.* [271] paládio é indicado como sendo mais ativo que platina em ROE (reação de oxidação do etanol) em soluções alcalinas. Ainda segundo os autores são feitos esforços notáveis da comunidade científica para sintetizar eletrocatalisadores ainda mais ativos, baseados em Pd, tais como estruturas modificadas por nanofios, nanotubos ou ainda ligas metálicas [273-276]. Onde dentre esses sistemas a combinação Pd, Au e Ir pode apresentar maior atividade em ROE do que Pd puro em soluções alcalinas [184, 264, 277].

5.8- Comparação dos melhores resultados dos experimentos em células à combustível alcalina para os eletrocatalisadores binários e ternários

A TAB. 26 faz uma comparação entre os desempenhos eletroquímicos em DEFC dos eletrocatalisadores binários e ternários contendo platina e paládio que apresentaram maiores densidades de potência máxima.

TABELA 26- Maiores Valores de Potencial de circuito aberto (V) e Densidade de potência máxima (mW cm^{-2}) obtidos pelos eletrocatalisadores binários e ternários.

<i>Eletrocatalisador</i>	<i>Potencial de circuito aberto(V)</i>	<i>Densidade de potência máxima (mW cm^{-2})</i>
PdAuIr/C (50:40:10)	0,98	15,0
PdIr/C (70:30)	0,78	10,0
PtIr/C (90:10)	0,72	10,0
PtAu/C (70:30)	0,69	9,0
PtAuIr/C (60:30:10)	0,71	7,6
Pd/C	0,61	4,5
Pt/C	0,53	3,0

É possível verificar na TAB.26 que o melhor desempenho foi para o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:40:10), constatando que o eletrocatalisador ternário contendo paládio é o mais efetivo para oxidação do etanol nos ânodos das células à combustível alcalinas produzindo um eletrodo menos resistivo, demonstrando que o aumento na quantidade de ouro também acarreta mudanças estruturais no eletrocatalisador aumentando sua atividade eletrocatalítica e consequentemente aumentando a densidade de potência da célula. Outro aspecto importante na comparação desses resultados é que o eletrocatalisador Pd/C apresenta valores maiores que 50% em relação a densidade de potência máxima de Pt/C, novamente demonstrando a maior atividade de paládio em meio alcalino quando se comparado a platina.

6- CONCLUSÕES

O método da redução via borohidreto de sódio foi efetivo para a produção dos eletrocatalisadores. As análises de MET mostraram partículas bem distribuídas no suporte, enquanto que as análises de EDX mostraram proporções bem próximas as nominais para os eletrocatalisadores binários. Os padrões de difração de Raio X das misturas mostraram a formação de ligas para a maioria dos materiais sintetizados.

Com os experimentos da oxidação eletroquímica de etanol foi possível observar que os eletrocatalisadores ternários foram mais promissores, apresentando atividades eletrocatalíticas superiores para oxidação eletroquímica de etanol em relação aos materiais binários, outro aspecto importante encontrado com os materiais preparados foi a maior atividade de paládio em meio alcalino quando se comparado a platina.

Os estudos em FTIR sugeriram que o produto principal da oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino para todos eletrocatalisadores sintetizados é o acetato, sugerindo que a oxidação ocorre de forma incompleta pelo mecanismo indireto, ou seja, o acetato é formado como produto principal quando comparado a CO_2 . Os eletrocatalisadores ternários também demonstraram uma maior seletividade a CO_2 demonstrando uma melhora da cinética da reação para esses materiais.

Os resultados em célula alcalina unitária alimentadas com etanol mostraram que as maiores densidades de corrente foram obtidas para o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:40:10), cerca de 333% superior a Pd/C, onde a alta atividade eletrocatalítica dos materiais ternários pode ser atribuída a sinergia entre os constituintes do eletrocatalisador, devendo também ser considerado o efeito eletrônico devido a formação da liga metálica e o mecanismo bifuncional. Com os resultados também foi possível concluir que materiais contendo Pd/C demonstram maior atividade eletrocatalítica em meio alcalino quando se comparado a platina.

7- TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 39 (2014) 10121–10127

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media

Sirlane G. da Silva, Júlio César M. Silva, Guilherme S. Buzzo,
Rodrigo F.B. De Souza, Estevam V. Spinacé, Almir O. Neto,
Mônica H.M.T. Assumpção*

Electrocatalysis (2014) 5:438–444
DOI 10.1007/s12678-014-0213-2

Electrochemical and Fuel Cell Evaluation of PtIr/C Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium

Sirlane G. da Silva • Mônica H. M. T. Assumpção •
Rodrigo F. B. de Souza • Guilherme S. Buzzo •
Estevam V. Spinacé • Almir O. Neto •
Júlio César M. Silva

Ionics
DOI 10.1007/s11581-017-2088-8

ORIGINAL PAPER

Fuel cell and electrochemical studies of the ethanol electro-oxidation in alkaline media using PtAuIr/C as anodes

Sirlane G. da Silva¹ • Eric H. Fontes¹ • Mônica H.M.T. Assumpção² • Marcelo Linardi¹ •
Estevam Spinacé¹ • Júlio César M. Silva¹ • Almir O. Neto¹

Ionics (2015) 21:487–495
DOI 10.1007/s11581-014-1201-5

ORIGINAL PAPER

Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies

A. O. Neto · S. G. da Silva · G. S. Buzzo ·
R. F. B. de Souza · M. H. M. T. Assumpção ·
E. V. Spinacé · J. C. M. Silva

Mater Renew Sustain Energy (2016) 5:15
DOI 10.1007/s40243-016-0079-8

ORIGINAL PAPER

Use of PtAu/C electrocatalysts toward formate oxidation: electrochemical and fuel cell considerations

Sirlane G. da Silva¹ · Júlio César M. Silva¹ · Guilherme S. Buzzo² ·
Almir O. Neto¹ · Mônica H. M. T. Assumpção³

Applied Catalysis A: General 490 (2015) 133–138

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell

Júlio César M. Silva, Sirlane G. da Silva, Rodrigo F.B. De Souza, Guilherme S. Buzzo,
Estevam V. Spinacé, Almir O. Neto, Mônica H.M.T. Assumpção *

Electrocatalysis (2016) 7:22–32
DOI 10.1007/s12678-015-0277-7

ORIGINAL RESEARCH

PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study

Cristiane Angélica Otttoni¹ · Sirlane G. da Silva¹ · Rodrigo F. B. De Souza¹ ·
Almir Oliveira Neto¹

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Short Communication

Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts

Mônica H.M.T. Assumpção, Sirlane G. da Silva, Rodrigo F.B. de Souza,
Guilherme S. Buzzo, Estevam V. Spinacé, Almir O. Neto,
Júlio César M. Silva*

Electrocatalysis (2015) 6:442–446
DOI 10.1007/s12678-015-0262-1

ORIGINAL RESEARCH

PdAu/C Electrocatalysts as Anodes for Direct Formate Fuel Cell

Sirlane G. da Silva¹ • Júlio César M. Silva¹ • Guilherme S. Buzzo¹ • Estevam V. Spinacé¹ •
Almir O. Neto¹ • Mônica H. M. T. Assumpção¹

Ionics
DOI 10.1007/s11581-015-1631-8

ORIGINAL PAPER

Glycerol oxidation reaction using PdAu/C electrocatalysts

Cristiane Angélica Ottoni¹ • Sirlane G. da Silva² • Rodrigo F. B. De Souza² •
Almir Oliveira Neto²

Journal of Power Sources 268 (2014) 129–136

ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Investigation of PdIr/C electrocatalysts as anode on the performance of direct ammonia fuel cell

M.H.M.T. Assumpção^a, S.G. da Silva^a, R.F.B. De Souza^a, G.S. Buzzo^a, E.V. Spinacé^a,
M.C. Santos^b, A.O. Neto^a, J.C.M. Silva^{a,*}

Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 5416 - 5424

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

PdSn/C Electrocatalysts with Different Atomic Ratios for Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Media

*Sirlane G. da Silva, Mônica H. M. T. Assumpção, Júlio César M. Silva, Rodrigo F. B. De Souza, Estevam V. Spinacé, Almir O. Neto and Guilherme S. Buzzo**

Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 4801 - 4811

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

PtBi/C Electrocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation in Acid and Alkaline Electrolyte

M. Yovanovich, R.M. Piasentin, J.M.S. Ayoub, J. Nandenha, E. H. Fontes, R.F.B. de Souza, G.S. Buzzo, J.C.M Silva, E.V. Spinacé, M.H.M.T Assumpção, A.O. Neto and S.G. da Silva*

Electrocatalysis (2016) 7:297–304
DOI 10.1007/s12678-016-0308-z

ORIGINAL RESEARCH

In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process

E. H. Fontes¹ • Sirlane G. da Silva¹ • E. V. Spinacé¹ • A. O. Neto¹ • R. F. B. de Souza^{1,2}

Electrocatalysis (2016) 7:445–450
DOI 10.1007/s12678-016-0324-z

ORIGINAL RESEARCH

Methanol Oxidation in Alkaline Medium Using PtIn/C Electrocatalysts

M. C. L. Santos¹ • C. A. Ottoni² • R. F. B. de Souza³ • S. G. da Silva¹ • M. H. M. T. Assumpção⁴ • E. V. Spinacé¹ • A. O. Neto¹

Performance of Pd Electrocatalyst Supported on a Physical Mixture Indium Tin Oxide–carbon for Glycerol Electro-oxidation in Alkaline Media

Cristiane Angélica Ottoni,^[a] Rodiney Randello de Souza,^[b] Sirlane Gomes da Silva,^[b] Estevan Vitorio Spinacé,^[b] Rodrigo Fernando Brambilla de Souza,^[c] and Almir Oliveira Neto^{*[b]}

8- TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- XX SIBEE-2015- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. “*Oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino utilizando eletrocatalisadores PtAu/C preparados via redução por borohidreto de sódio*”.
- 20TH TOPICAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY- 2017. “*Electrochemical and Fuel Cell Evaluation of PtIr/C Electrocatalysts*”. **Best Poster Award presented**

9- TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de eletrocatalisadores anódicos para células à combustível que permitam a alta taxa de oxidação de etanol e o estudo eletroquímico sob materiais contendo Pt, Pd, Au, Sn, Ir e Rh bem como a modificação do suporte do Carbono Vulcan XC72 com a adição de substratos como ITO (índio dopado com estanho) que contribui para uma maior estabilidade do suporte. Esses eletrocatalisadores também serão testados com novos eletrólitos híbridos orgânicos/inorgânicos à base de Nafion e novas membranas compósito à base de PBI desenvolvidas pelo CCCH-IPEN.

Além disso, fazer a caracterização físico-química utilizando as técnicas de Difração de raio X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X(EDX), voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X(XPS) e ainda o estudo da oxidação eletroquímica de etanol “*in situ*” utilizando Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e/ou cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS

1. CALISKAN, H., DINCER, I., and HEPBASLI, A. Exergoeconomic and environmental impact analyses of a renewable energy based hydrogen production system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6104-6111, 2013
2. DREIDY, M., MOKHLIS, H., and MEKHILEF, S. Inertia response and frequency control techniques for renewable energy sources: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n., p. 144-155, 2017
3. WENDT, H., GÖTZ, M., and LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n., p. 538-546, 2000
4. GODOI, D.R.M., VILLULLAS, H.M., ZHU, F.-C., JIANG, Y.-X., SUN, S.-G., GUO, J., SUN, L., and 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, n., p. 81-90, 2016
5. WANG, X., ZHU, F., HE, Y., WANG, M., ZHANG, Z., MA, Z., and LI, R. Highly active carbon supported ternary PdSnPtx ($x = 0.1-0.7$) catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline and acid media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, n., p. 200-210, 2016
6. RADENAHMAD, N., AFIF, A., PETRA, P.I., RAHMAN, S.M.H., ERIKSSON, S.-G., and AZAD, A.K. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, n., p. 1347-1358, 2016
7. AN, L. and ZHAO, T.S. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. **Journal of Power Sources**, v. 341, n., p. 199-211, 2017
8. APPLEBY, A.J., *Fuel cell handbook*. 1988: New York, NY; Van Nostrand Reinhold Co. Inc.; None. Medium: X; Size: Pages: (375 p).
9. OLIVEIRA NETO, A., DIAS, R.R., RIBEIRO, V.A., SPINACÉ, E.V., and 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, n., p. 81-88, 2006
10. WANG, J.T., SAVINELL, R.F., WAINRIGHT, J., LITT, M., and YU, H. A H₂O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 193-197, 1996
11. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007
12. LAMY, C., BELGSIR, E.M., and LÉGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001
13. ANTOLINI, E. and GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010
14. FIGUEIREDO, M.C., ARÁN-AIS, R.M., FELIU, J.M., KONTTURI, K., and KALLIO, T. Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media. **Journal of Catalysis**, v. 312, n., p. 78-86, 2014
15. JIN, C., SUN, X., CHEN, Z., and DONG, R. Electrocatalytic activity of PdNi/C catalysts for allyl alcohol oxidation in alkaline solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2-3, p. 433-437, 2012

16. GANGWAL, V.R., VAN DER SCHAAF, J., KUSTER, B.F.M., and SCHOUTEN, J.C. Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: reaction kinetics and modelling. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 2, p. 389-403, 2005
17. KETCHIE, W.C., FANG, Y.-L., WONG, M.S., MURAYAMA, M., and DAVIS, R.J. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 1, p. 94-101, 2007
18. SANTASALO-AARNIO, A., TUOMI, S., JALKANEN, K., KONTTURI, K., and KALLIO, T. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 87, n., p. 730-738, 2013
19. VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A., BRILLAS, E., ARIAS, C., CENTELLAS, F., GARRIDO, J.A., RODRÍGUEZ, R.M., and CABOT, P.-L. Carbon monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition. **Journal of Power Sources**, v. 225, n., p. 163-171, 2013
20. SCIRÈ, S., FIORENZA, R., GULINO, A., CRISTALDI, A., and RICCOBENE, P.M. Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over ZSM5 zeolites supported Ru catalysts: An investigation on the role of the support and the Ru particle size. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, n., p. 82-91, 2016
21. KIM, Y.H., PARK, E.D., LEE, H.C., LEE, D., and LEE, K.H. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1-2, p. 253-259, 2009
22. SILVA, J.C.M., PARREIRA, L.S., DE SOUZA, R.F.B., CALEGARO, M.L., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and SANTOS, M.C. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, n., p. 141-147, 2011
23. GONZALEZ, E.R. Eletrocatálise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n., p. 262-266, 2000
24. YANG, L., ZHOU, S., DING, T., and MENG, M. Superior catalytic performance of non-stoichiometric solid solution Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} supported copper catalysts used for CO preferential oxidation. **Fuel Processing Technology**, v. 124, n., p. 155-164, 2014
25. HU, X., GAO, Y., WANG, W., and CHEN, C. Structural features and catalytic performance in CO preferential oxidation of MWCNT-supported Pt-Fe catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 32, p. 14079-14087, 2016
26. THIAM, H.S., DAUD, W.R.W., KAMARUDIN, S.K., MOHAMAD, A.B., KADHUM, A.A.H., LOH, K.S., and MAJLAN, E.H. Performance of direct methanol fuel cell with a palladium-silica nanofibre/Nafion composite membrane. **Energy Conversion and Management**, v. 75, n., p. 718-726, 2013
27. SAJJAD, S.D., LIU, D., WEI, Z., SAKRI, S., SHEN, Y., HONG, Y., and LIU, F. Guanidinium based blend anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells (DMAFCs). **Journal of Power Sources**, v. 300, n., p. 95-103, 2015
28. ZHANG, C.-W., XU, L.-B., and CHEN, J.-F. High loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon sphere arrays for highly active methanol electro-oxidation. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 6, p. 832-836, 2016
29. CAMARA, G.A. and IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005

30. CARRIÓN-SATORRE, S., MONTIEL, M., ESCUDERO-CID, R., FIERRO, J.L.G., FATÁS, E., and OCÓN, P. Performance of carbon-supported palladium and palladiumruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 21, p. 8954-8962, 2016
31. CUÑA, A., REYES PLASCENCIA, C., DA SILVA, E.L., MARCUZZO, J., KHAN, S., TANCREDI, N., BALDAN, M.R., and DE FRAGA MALFATTI, C. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, n., p. 95-103, 2017
32. SHEN, Y., ZHOU, Y., GONG, B., XIAO, K., WANG, L., and XI, J. One-pot synthesis of ultrafine decahedral platinum crystal decorated graphite nanosheets for the electro-oxidation of formic acid. **Journal of Catalysis**, v. 345, n., p. 70-77, 2017
33. SUN, J., WANG, Y., ZHANG, C., KOU, T., and ZHANG, Z. Anodization driven enhancement of catalytic activity of Pd towards electro-oxidation of methanol, ethanol and formic acid. **Electrochemistry Communications**, v. 21, n., p. 42-45, 2012
34. XU, C., LIU, Y., WANG, J., GENG, H., and QIU, H. Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 199, n., p. 124-131, 2012
35. ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., DA SILVA, S.G., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and SILVA, J.C.M. Direct ammonia fuel cell performance using PtIr/C as anode electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 5148-5152, 2014
36. SILVA, J.C.M., DA SILVA, S.G., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, n., p. 133-138, 2015
37. AFIF, A., RADENAHMAD, N., CHEOK, Q., SHAMS, S., KIM, J.H., and AZAD, A.K. Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, n., p. 822-835, 2016
38. LOPES, M.L., PAULILLO, S.C.D.L., GODOY, A., CHERUBIN, R.A., LORENZI, M.S., GIOMETTI, F.H.C., BERNARDINO, C.D., AMORIM NETO, H.B.D., and AMORIM, H.V.D. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, Supplement 1, n., p. 64-76, 2016
39. BROUZGOU, A., PODIAS, A., and TSIKAKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 119-136, 2013
40. TUSI, M.M., POLANCO, N.S.O., DA SILVA, S.G., SPINACÉ, E.V., and NETO, A.O. The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 2, p. 143-146, 2011
41. ZHU, F., WANG, M., HE, Y., MA, G., ZHANG, Z., and WANG, X. A comparative study of elemental additives (Ni, Co and Ag) on electrocatalytic activity improvement of PdSn-based catalysts for ethanol and formic acid electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 148, n., p. 291-301, 2014

42. MODIBEDI, R.M., MASOMBUKA, T., and MATHE, M.K. Carbon supported Pd–Sn and Pd–Ru–Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 4664-4672, 2011
43. CORRADINI, P.G., ANTOLINI, E., and PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary non-alloyed Pt–Sn–Pr/C catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 275, n., p. 377-383, 2015
44. XU, C., KANG SHEN, P., and LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 527-531, 2007
45. MORAES, L.P.R., MATOS, B.R., RADTKE, C., SANTIAGO, E.I., FONSECA, F.C., AMICO, S.C., and MALFATTI, C.F. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 15, p. 6457-6468, 2016
46. ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 915-931, 2009
47. MA, L., CHU, D., and 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, 2012
48. MAO, H., HUANG, T., and YU, A. Surface noble metal modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, n., p. 390-396, 2016
49. XU, C., TIAN, Z., SHEN, P., and JIANG, S.P. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2610-2618, 2008
50. HE, Q., CHEN, W., MUKERJEE, S., CHEN, S., and LAUFEK, F. Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 298-304, 2009
51. DA SILVA, D.F., GERALDES, A.N., CARDOSO, E.Z., TUSI, M.M., LINARDI, M., SPINACE, E.V., and NETO, A.O. Preparation of PtAu/C and PtAuBi/C Electrocatalysts Using Electron Beam Irradiation for Methanol and Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 8, p. 3594-3606, 2011
52. DA SILVA, S.G., SILVA, J.C.M., BUZZO, G.S., DE SOUZA, R.F.B., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 19, p. 10121-10127, 2014
53. XU, J.B., ZHAO, T.S., SHEN, S.Y., and LI, Y.S. Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6490-6500, 2010
54. DA SILVA, S.G., ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and SILVA, J.C.M. Electrochemical and Fuel Cell Evaluation of PtIr/C Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation in Alkaline Medium. **Electrocatalysis**, v. 5, n. 4, p. 438-444, 2014
55. NETO, A.O., DA SILVA, S.G., BUZZO, G.S., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., SPINACÉ, E.V., and SILVA, J.C.M. Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies. **Ionics**, v. 21, n. 2, p. 487-495, 2015

56. SHEN, S.Y., ZHAO, T.S., and XU, J.B. Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 9179-9184, 2010
57. AL-SHARAFI, A., YILBAS, B.S., SAHIN, A.Z., and AYAR, T. Performance assessment of hybrid power generation systems: Economic and environmental impacts. **Energy Conversion and Management**, v. 132, n., p. 418-431, 2017
58. OLSEN BERENGUER, F.A. and MOLINA, M.G. Design of improved fuel cell controller for distributed generation systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5974-5980, 2010
59. STAMBOULI, A.B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4507-4520, 2011
60. MENDES, T.D.A. and RODRIGUES FILHO, S. Antes do pré-sal: emissões de gases de efeito estufa do setor de petróleo e gás no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 26, n., p. 201-218, 2012
61. PEREIRA JR, A.O., PEREIRA, A.S., LA ROVERE, E.L., BARATA, M.M.D.L., VILLAR, S.D.C., and PIRES, S.H. Strategies to promote renewable energy in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 681-688, 2011
62. GOLDEMBERG, J. and LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n., p. 7-20, 2007
63. LAMPREIA, J., DE ARAÚJO, M.S.M., DE CAMPOS, C.P., FREITAS, M.A.V., ROSA, L.P., SOLARI, R., GESTEIRA, C., RIBAS, R., and SILVA, N.F. Analyses and perspectives for Brazilian low carbon technological development in the energy sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 7, p. 3432-3444, 2011
64. PEREIRA JR, A.O., CUNHA DA COSTA, R., COSTA, C.D.V., MARRECO, J.D.M., and LA ROVERE, E.L. Perspectives for the expansion of new renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, n., p. 49-59, 2013
65. CAMIOTO, F.D.C., MARIANO, E.B., and REBELATTO, D.A.D.N. Efficiency in Brazil's industrial sectors in terms of energy and sustainable development. **Environmental Science & Policy**, v. 37, n., p. 50-60, 2014
66. VICHI, F.M. and MANSOR, M.T.C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n., p. 757-767, 2009
67. VILLULLAS, H.M., TICIANELLI, E.A., and GONZÁLEZ, E.R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, n., p. 28-34, 2002
68. WENDT, H., LINARDI, M., and ARICÓ, E.M. Low power fuel cells for stationary applications. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002
69. WENDT, H., GÖTZ, M., and LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000
70. YOU, P.Y. and KAMARUDIN, S.K. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, n., p. 489-502, 2017
71. TICIANELLI, E.A. and GONZALEZ, E.R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989

72. WANG, J.-T., SAVINELL, R., WAINRIGHT, J., LITT, M., and YU, H. A H₂O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 193-197, 1996
73. DAMBERGER, T.A. Fuel cells for hospitals. **Journal of Power Sources**, v. 71, n. 1-2, p. 45-50, 1998
74. WEINER, S.A. Fuel cell stationary power business development. **Journal of Power Sources**, v. 71, n. 1-2, p. 61-64, 1998
75. DEIVARAJ, T. and LEE, J.Y. Preparation of carbon-supported PtNi nanoparticles via the single source molecular precursor approach. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 11, p. A1832-A1835, 2004
76. LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. v. n., 2014
77. IOJOIU, C., CHABERT, F., MARÉCHAL, M., KISSI, N.E., GUINET, J., and SANCHEZ, J.Y. From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 153, n. 2, p. 198-209, 2006
78. JOON, K. Fuel cells – a 21st century power system. **Journal of Power Sources**, v. 71, n. 1-2, p. 12-18, 1998
79. KHERADMANDINIA, S., KHANDAN, N., and EIKANI, M.H. Synthesis and evaluation of CO electro-oxidation activity of carbon supported SnO₂, CoO and Ni nano catalysts for a PEM fuel cell anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 42, p. 19070-19080, 2016
80. DA SILVA, S.G., ASSUMPCAO, M., SILVA, J.C.M., DE SOUZA, R.F., SPINACE, E.V., NETO, A.O., and BUZZO, G.S. PdSn/C electrocatalysts with different atomic ratios for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 9, n., p. 5416-5424, 2014
81. MORAES, L., MATOS, B., RADTKE, C., SANTIAGO, E., FONSECA, F., AMICO, S., and MALFATTI, C. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 15, p. 6457-6468, 2016
82. JONGSOMJIT, S., PRAPAINAINAR, P., and SOMBATMANKHONG, K. Synthesis and characterisation of Pd–Ni–Sn electrocatalyst for use in direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 288, n., p. 147-153, 2016
83. NETO, A.O., TUSI, M.M., DE OLIVEIRA POLANCO, N.S., DA SILVA, S.G., DOS SANTOS, M.C., and SPINACE, E.V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **international journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 17, p. 10522-10526, 2011
84. SHEIKH, A., SILVA, E., MOARES, L., ANTONINI, L., ABELLAH, M.Y., and MALFATTI, C. Pd-based catalysts for ethanol oxidation in alkaline electrolyte. **American Journal of Mining and Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 64-69, 2014
85. GARCIA, A.C., PAGANIN, V.A., and TICIANELLI, E.A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4309-4315, 2008
86. DE ÁLCOOL, P., *DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE*, 2015, Universidade de São Paulo.
87. PIASENTIN, R.M., *Estudo da eletro-oxidação do etanol utilizando eletrocatalisadores PtPd/C+ ATO e PtPdSn/C+ ATO preparados via redução por borohidreto de sódio*, 2014, Universidade de São Paulo.

88. YU, X., PASCUAL, E.J., WAUSON, J.C., and MANTHIRAM, A. A membraneless alkaline direct liquid fuel cell (DLFC) platform developed with a catalyst-selective strategy. **Journal of Power Sources**, v. 331, n., p. 340-347, 2016
89. BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., MARCHIONNI, A., FILIPPI, J., VIZZA, F., TEDDY, J., SERP, P., and ZHIANI, M. Pd and Pt–Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol = methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 241-251, 2009
90. PRAKASH, G.K.S., KRAUSE, F.C., VIVA, F.A., NARAYANAN, S.R., and OLAH, G.A. Study of operating conditions and cell design on the performance of alkaline anion exchange membrane based direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 19, p. 7967-7972, 2011
91. SANTASALO-AARNIO, A., HIETALA, S., RAUHALA, T., and KALLIO, T. In and ex situ characterization of an anion-exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cell (ADMFC). **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6153-6159, 2011
92. AN, L. and ZHAO, T.S. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9994-9999, 2011
93. HOU, H., WANG, S., JIN, W., JIANG, Q., SUN, L., JIANG, L., and SUN, G. KOH modified Nafion112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 5104-5109, 2011
94. LIGURAS, D.K., KONDARIDES, D.I., and VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003
95. WENDT, H., LINARDI, M., and ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n., p. 470-476, 2002
96. LANGMI, H.W., REN, J., NORTH, B., MATHE, M., and BESSARABOV, D. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. **Electrochimica Acta**, v. 128, n., p. 368-392, 2014
97. VIDAL-IGLESIAS, F.J., SOLLA-GULLÓN, J., MONTIEL, V., FELIU, J.M., and ALDAZ, A. Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(111) nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 448-456, 2007
98. SUZUKI, S., MUROYAMA, H., MATSUI, T., and EGUCHI, K. Fundamental studies on direct ammonia fuel cell employing anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 208, n. 0, p. 257-262, 2012
99. LE VOT, S., ROUÉ, L., and BÉLANGER, D. Study of the electrochemical oxidation of ammonia on platinum in alkaline solution: effect of electrodeposition potential on the activity of platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. n. 0,
100. ZAMFIRESCU, C. and DINCER, I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 729-737, 2009
101. TAN, Q., DU, C., YIN, G., ZUO, P., CHENG, X., and CHEN, M. Highly efficient and stable nonplatinum anode catalyst with Au@Pd core–shell nanostructures for methanol electrooxidation. **Journal of Catalysis**, v. 295, n. 0, p. 217-222, 2012
102. HU, G., NITZE, F., BARZEGAR, H.R., SHARIFI, T., MIKOŁAJCZUK, A., TAI, C.-W., BORODZINSKI, A., and WÄGBERG, T. Palladium nanocrystals supported

- on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 209, n. 0, p. 236-242, 2012
103. HEINZEL, A. and BARRAGÁN, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999
 104. LIU, Z., ZHAO, B., GUO, C., SUN, Y., SHI, Y., YANG, H., and LI, Z. Carbon nanotube/raspberry hollow Pd nanosphere hybrids for methanol, ethanol, and formic acid electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, n. 1, p. 233-238, 2010
 105. MOGHADDAM, R.B. and PICKUP, P.G. Mechanistic studies of formic acid oxidation at polycarbazole supported Pt nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 111, n. 0, p. 823-829, 2013
 106. RUTKOWSKA, I.A., MARKS, D., PERRUCHOT, C., JOUINI, M., and KULESZA, P.J. Admixing palladium nanoparticles with tungsten oxide nanorods toward more efficient electrocatalytic oxidation of formic acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, n. 0, p. 200-206, 2013
 107. CHEN, J., LI, Y., LIU, S., WANG, G., TIAN, J., JIANG, C., ZHU, S., and WANG, R. Remarkable activity of PdIr nanoparticles supported on the surface of carbon nanotubes pretreated via a sonochemical process for formic acid electro-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 287, n. 0, p. 457-460, 2013
 108. LIAO, M., HU, Q., ZHENG, J., LI, Y., ZHOU, H., ZHONG, C.-J., and CHEN, B.H. Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 111, n. 0, p. 504-509, 2013
 109. JIANG, J. and WIECKOWSKI, A. Prospective direct formate fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 18, n. 0, p. 41-43, 2012
 110. JIANG, J., SCOTT, J., and WIECKOWSKI, A. Direct evidence of a triple-path mechanism of formate electrooxidation on Pt black in alkaline media at varying temperature. Part I: The electrochemical studies. **Electrochimica Acta**, v. 104, n. 0, p. 124-133, 2013
 111. KATRYNIOK, B., KIMURA, H., SKRZYŃSKA, E., GIRARDON, J.-S., FONGARLAND, P., CAPRON, M., DUCOULOMBIER, R., MIMURA, N., PAUL, S., and DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960-1979, 2011
 112. XIE, A., ZHOU, X., ZHOU, W., CAI, K., LI, W., LUO, S., and YAO, C. Fabrication of Pt/porous PANI using attapulgite as template for electro-oxidation of glycerol. **Electrochimica Acta**, v. 189, n., p. 215-223, 2016
 113. OTTONI, C.A., DA SILVA, S.G., DE SOUZA, R.F.B., and NETO, A.O. PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study. **Electrocatalysis**, v. 7, n. 1, p. 22-32, 2016
 114. NING, X., LI, Y., YU, H., PENG, F., WANG, H., and YANG, Y. Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Journal of Catalysis**, v. 335, n., p. 95-104, 2016
 115. OTTONI, C.A., DE SOUZA, R.R., SILVA, S.G.D., SPINACÉ, E.V., DE SOUZA, R.F.B., and NETO, A.O. Performance of Pd Electrocatalyst Supported on a Physical Mixture Indium Tin Oxide-carbon for Glycerol Electro-oxidation in Alkaline Media. **Electroanalysis**, v. n., 2016

116. MODESTOV, A.D., TARASEVICH, M.R., LEYKIN, A.Y., and FILIMONOV, V.Y. MEA for alkaline direct ethanol fuel cell with alkali doped PBI membrane and non-platinum electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 2, p. 502-506, 2009
117. LI, G., JIANG, L., JIANG, Q., WANG, S., and SUN, G. Preparation and characterization of PdAg/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 22, p. 7703-7711, 2011
118. HE, Q., CHEN, W., MUKERJEE, S., CHEN, S., and LAUFEK, F. Carbon-supported PdM (M=Ag and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 298-304, 2009
119. SILVA, J.C.M., DE SOUZA, R.F.B., PARREIRA, L.S., NETO, E.T., CALEGARO, M.L., and SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 265-271, 2010
120. KAMARUDIN, M.Z.F., KAMARUDIN, S.K., MASDAR, M.S., and DAUD, W.R.W. Review: Direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438-9453, 2013
121. ZIGNANI, S.C., BAGLIO, V., LINARES, J.J., MONFORTE, G., GONZALEZ, E.R., and ARICÒ, A.S. Performance and selectivity of PtSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. **Electrochimica Acta**, v. 70, n. 0, p. 255-265, 2012
122. JIANG, L., COLMENARES, L., JUSYS, Z., SUN, G.Q., and BEHM, R.J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007
123. CANTANE, D.A., AMBROSIO, W.F., CHATENET, M., and LIMA, F.H.B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, n. 0, p. 56-65, 2012
124. GOMES, J.F., BUSSON, B., TADJEDDINE, A., and TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electro-oxidation over Pt(h k l): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 23, p. 6899-6905, 2008
125. ZHOU, L., GÜNTHER, S., MOSZYNSKI, D., and IMBIHL, R. Reactivity of oxidized copper surfaces in methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 359-367, 2005
126. REN, B., LI, X.Q., SHE, C.X., WU, D.Y., and TIAN, Z.Q. Surface Raman spectroscopy as a versatile technique to study methanol oxidation on rough Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 193-205, 2000
127. DE SOUZA, R.F.B., NETO, É., CALEGARO, M., SANTOS, E., MARTINHO, H., and DOS SANTOS, M. Ethanol Electro-oxidation on Pt/C Electrocatalysts: An "In Situ" Raman Spectroelectrochemical Study. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 1, p. 28-34, 2011
128. PACHECO SANTOS, V., DEL COLLE, V., DE LIMA, R.B., and TREMILIOSI-FILHO, G. In situ FTIR studies of the catalytic oxidation of ethanol on Pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 7, p. 2376-2385, 2007

129. CAMARA, G.A., DE LIMA, R.B., and IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005
130. RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D.M., KOKOH, K.B., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.M., OLIVI, P., DE ANDRADE, A.R., and TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007
131. LI, M., KOWAL, A., SASAKI, K., MARINKOVIC, N., SU, D., KORACH, E., LIU, P., and ADZIC, R.R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331-4338, 2010
132. LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., and LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002
133. LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, E., COUTANCEAU, C., and LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22, p. 3901-3908, 2004
134. WILLSAU, J. and HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985
135. IWASITA, T. and PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994
136. LAI, S.C., KLEYN, S.E., ROSCA, V., and KOPER, M.T. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008
137. GOOTZEN, J., VISSCHER, W., and VAN VEEN, J. Characterization of ethanol and 1, 2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996
138. DE SOUZA, J., QUEIROZ, S., BERGAMASKI, K., GONZALEZ, E., and NART, F. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002
139. AKHAIRI, M.A.F. and KAMARUDIN, S.K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016
140. FIGUEIREDO, M.C., SORSA, O., ARÁN-AIS, R.M., DOAN, N., FELIU, J.M., and KALLIO, T. Trimetallic catalyst based on PtRu modified by irreversible adsorption of Sb for direct ethanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 329, n., p. 69-77, 2015
141. HOGARTH, M., CHRISTENSEN, P., HAMNETT, A., and SHUKLA, A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems. **Journal of power sources**, v. 69, n. 1, p. 113-124, 1997
142. LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H., and WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95-110, 2006

143. SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., FRANCO, E.G., LINARDI, M., and GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004
144. CAMARA, G., DE LIMA, R., and IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004
145. CAMARA, G., DE LIMA, R., and IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: a study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005
146. LI, M., KOWAL, A., SASAKI, K., MARINKOVIC, N., SU, D., KORACH, E., LIU, P., and ADZIC, R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt: Rh: Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331-4338, 2010
147. MUKERJEE, S. and MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998
148. LEONTYEV, I., CHERNYSHOV, D.Y., GUTERMAN, V., PAKHOMOVA, E., and GUTERMAN, A. Particle size effect in carbon supported Pt–Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 1, p. 1-4, 2009
149. ZHOU, J., HE, J., JI, Y., ZHAO, G., ZHANG, C., CHEN, X., and WANG, T. Influence of hierarchical porosity in carbon material on electrocatalytic property of supported Pt nanoparticles. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 5, p. 839-843, 2008
150. HAN, S.-B., SONG, Y.-J., LEE, J.-M., KIM, J.-Y., and PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 7, p. 1044-1047, 2008
151. WENDT, H., SPINACÉ, E.V., OLIVEIRA NETO, A., and LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005
152. 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, 1990
153. ROJAS, S., GARCÍA-GARCÍA, F.J., JÄRAS, S., MARTÍNEZ-HUERTA, M.V., FIERRO, J.L.G., and BOUTONNET, M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 285, n. 1, p. 24-35, 2005
154. LESIAK, B., MAZURKIEWICZ, M., MALOLEPSZY, A., STOBINSKI, L., MIERZWA, B., MIKOLAJCZUK-ZYCHORA, A., JUCHNIEWICZ, K., BORODZINSKI, A., ZEMEK, J., and JIRICEK, P. Effect of the Pd/MWCNTs anode catalysts preparation methods on their morphology and activity in a direct formic acid fuel cell. **Applied Surface Science**, v. 387, n., p. 929-937, 2016
155. SALGADO, J. and GONZALEZ, E. Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 77-86, 2003

156. GENIES, L., FAURE, R., and DURAND, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 8, p. 1317-1327, 1998
157. WATANABE, M., SEI, H., and STONEHART, P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 261, n. 2, p. 375-387, 1989
158. PARREIRA, L.S., SILVA, J.C.M., SIMÕES, F.R., CORDEIRO, M.A.L., SATO, R.H., LEITE, E.R., and DOS SANTOS, M.C. PtSn Electrocatalyst Supported on MWCNT-COOH: Investigating the Ethanol Oxidation Reaction. **ChemElectroChem**, v. n.,
159. DEIVARAJ, T. and LEE, J.Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications—a comparative study. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1, p. 43-49, 2005
160. LÓPEZ-SUÁREZ, F.E., BUENO-LÓPEZ, A., EGUILUZ, K.I.B., and SALAZAR-BANDA, G.R. Pt–Sn/C catalysts prepared by sodium borohydride reduction for alcohol oxidation in fuel cells: Effect of the precursor addition order. **Journal of Power Sources**, v. 268, n., p. 225-232, 2014
161. KAPLAN, D., ALON, M., BURSTEIN, L., ROSENBERG, Y., and PELED, E. Study of core–shell platinum-based catalyst for methanol and ethylene glycol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 3, p. 1078-1083, 2011
162. BÖNNEMANN, H., BRIJOUX, W., BRINKMANN, R., JOUBEN, T., KORALL, B., and DINJUS, E. Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 30, n. 10, p. 1312-1314, 1991
163. GÖTZ, M. and WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998
164. LIMA, D.W. Síntese e Caracterização de Eletrocatalisadores Pt/C e Ni/C. **Salão de Iniciação Científica (22.: 2010 out. 18-22: Porto Alegre, RS). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2010.**, v. n., 2010
165. RADMILOVIC, V., GASTEIGER, H., and ROSS, P. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995
166. FAUBERT, G., GUAY, D., and DODELET, J. Pt Inclusion Compounds as Oxygen Reduction Catalysts in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 9, p. 2985-2992, 1998
167. LÉGER, J.M., ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C., HAHN, F., and LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25, p. 5118-5125, 2005
168. FRANCESCHINI, E.A., LACCONI, G.I., and CORTI, H.R. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3326-3338, 2016
169. FRANCESCHINI, E.A., LACCONI, G.I., and CORTI, H.R. Hydrogen evolution kinetics on Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ag or Cu. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 466-475, 2017
170. BRANKOVIC, S., WANG, J., and ADZIC, R. New methods of controlled monolayer-to-multilayer deposition of Pt for designing electrocatalysts at an atomic

- level. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, n. 11-12, p. 887-898, 2001
171. CHANG, W.-C. and NGUYEN, M.T. Investigations of a platinum–ruthenium/carbon nanotube catalyst formed by a two-step spontaneous deposition method. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 14, p. 5811-5816, 2011
 172. XUE, X., LU, T., LIU, C., and XING, W. Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt–Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process. **Chemical communications**, v. n. 12, p. 1601-1603, 2005
 173. WANG, D., ZHUANG, L., and LU, J. An alloying-degree-controlling step in the impregnation synthesis of PtRu/C catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 44, p. 16416-16422, 2007
 174. CUI, Z., LIU, C., LIAO, J., and XING, W. Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 27, p. 7807-7811, 2008
 175. TOSHIMA, N. and YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998
 176. SPINACÉ, E.V., OLIVEIRA NETO, A., FRANCO, E.G., LINARDI, M., and GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n., p. 648-654, 2004
 177. RIBEIRO, V.A., CORREA, O.V., NETO, A.O., LINARDI, M., and SPINACÉ, E.V. Preparation of PtRuNi/C electrocatalysts by an alcohol-reduction process for electro-oxidation of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 162-166, 2010
 178. PIASENTIN, R.M., SPINACÉ, E.V., TUSI, M.M., and NETO, A.O. Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅. SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Int J Electrochem Sci**, v. 6, n., p. 2255-2263, 2011
 179. KABIR, S., SEROV, A., ARTYUSHKOVA, K., and ATANASSOV, P. Design of Novel Graphene Materials as a Support for Palladium Nanoparticles: Highly Active Catalysts towards Ethanol Electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 203, n., p. 144-153, 2016
 180. LEE, K.-S., PARK, I.-S., CHO, Y.-H., JUNG, D.-S., JUNG, N., PARK, H.-Y., and SUNG, Y.-E. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 143-152, 2008
 181. SILVA, J.C.M., PIASENTIN, R.M., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and BARANOVA, E.A. The effect of antimony-tin and indium-tin oxide supports on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ammonia electro-oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, n., p. 97-103, 2016
 182. ALVAREZ, A.E., GRAVINA, A.N., SIEBEN, J.M., MESSINA, P.V., and DUARTE, M.M.E. Synthesis of PtSn nanostructured catalysts supported over TiO₂ and Ce-doped TiO₂ particles for the electro-oxidation of ethanol. **Materials Science and Engineering: B**, v. 211, n., p. 26-32, 2016
 183. TICIANELLI, E.A. and GONZALEZ, E.R., *Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17*. 1998: Edusp.

184. GERALDES, A.N., DA SILVA, D.F., PINO, E.S., DA SILVA, J.C.M., DE SOUZA, R.F.B., HAMMER, P., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., LINARDI, M., and DOS SANTOS, M.C. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 111, n., p. 455-465, 2013
185. LI, Y. and SOMORJAI, G.A. Nanoscale advances in catalysis and energy applications. **Nano letters**, v. 10, n. 7, p. 2289-2295, 2010
186. KOENIGSMANN, C. and WONG, S.S. One-dimensional noble metal electrocatalysts: a promising structural paradigm for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1161-1176, 2011
187. BARANOVA, E.A., PADILLA, M.A., HALEVI, B., AMIR, T., ARTYUSHKOVA, K., and ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 80, n., p. 377-382, 2012
188. ANTONIASSI, R.M., OLIVEIRA NETO, A., LINARDI, M., and SPINACÉ, E.V. The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 12069-12077, 2013
189. PENG, Z. and YANG, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, v. 4, n. 2, p. 143-164, 2009
190. LIU, C., CAI, X., WANG, J., LIU, J., RIESE, A., CHEN, Z., SUN, X., and WANG, S.-D. One-step synthesis of AuPd alloy nanoparticles on graphene as a stable catalyst for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 31, p. 13476-13484, 2016
191. CAI, J., HUANG, Y., and GUO, Y. Facile synthesis of PdSb x/C nanocatalyst with high performance for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18256-18263, 2014
192. HE, Q., CHEN, W., MUKERJEE, S., CHEN, S., and LAUFEK, F. Carbon-supported PdM (M= Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. **Journal of power sources**, v. 187, n. 2, p. 298-304, 2009
193. DEMARCONNAY, L., BRIMAUD, S., COUTANCEAU, C., and LÉGER, J.-M. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1, p. 169-180, 2007
194. CAI, J., HUANG, Y., and GUO, Y. PdTex/C nanocatalysts with high catalytic activity for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, n., p. 230-237, 2014
195. KSAR, F., RAMOS, L., KEITA, B., NADJO, L., BEAUNIER, P., and REMITA, H. Bimetallic palladium– gold nanostructures: application in ethanol oxidation. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3677-3683, 2009
196. HAN, X., WANG, D., LIU, D., HUANG, J., and YOU, T. Synthesis and electrocatalytic activity of Au/Pt bimetallic nanodendrites for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 342-347, 2012
197. SILVA, J.C.M., ANEA, B., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., CALEGARO, M.L., O. NETO, A., and SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reaction on IrPtSn/C electrocatalysts with low Pt content. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n., p. 1553-1560, 2013

198. TAYAL, J., RAWAT, B., and BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884-14897, 2011
199. HYUN, M.-S., KIM, S.-K., LEE, B., PECK, D., SHUL, Y., and JUNG, D. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, n. 1, p. 138-145, 2008
200. MA, H.-C., XUE, X.-Z., LIAO, J.-H., LIU, C.-P., and XING, W. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8593-8597, 2006
201. AYOUB, J.M.S., *Preparação de eletrocatalisadores PtSb₂O₅. SnO₂ suportados em carbono e ATO pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol*, 2013, Universidade de São Paulo.
202. CORBARI, L., CAMBON-BONAVITA, M.-A., LONG, G.J., GRANDJEAN, F., ZBINDEN, M., GAILL, F., and COMPÈRE, P. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences Discussions**, v. 5, n. 2, p. 1825-1865, 2008
203. KESTENBACH, H.-J., BOTTA, W., and BOTTA, W. Microscopia eletrônica: transmissão e varredura. **Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Carlos**, v. n., 1994
204. GOMES, J., *Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências. 2007. 109 f*, 2007, Tese (Doutorado em Ciências)–Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
205. HERRANZ, T., GARCÍA, S., MARTÍNEZ-HUERTA, M., PEÑA, M., FIERRO, J., SOMODI, F., BORBÁTH, I., MAJRIK, K., TOMPOS, A., and ROJAS, S. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt x Sn electrodes. Effect of crystal structure. **international journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 8, p. 7109-7118, 2012
206. OKO, D.N., ZHANG, J., GARBARINO, S., CHAKER, M., MA, D., TAVARES, A.C., and GUAY, D. Formic acid electro-oxidation at PtAu alloyed nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids. **Journal of Power Sources**, v. 248, n., p. 273-282, 2014
207. CALEGARO, M.L., PEREZ, J., TANAKA, A.A., TICIANELLI, E.A., and GONZALEZ, E.R. Study of oxygen reduction reaction in sulfuric acid on thin porous electrodes composed of carbon and platinum. **Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku**, v. 64, n. 6, p. 436-442, 1996
208. RIZO, R., SEBASTIÁN, D., LÁZARO, M.J., and PASTOR, E. On the design of Pt–Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, n., p. 246-254, 2017
209. BRANDALISE, M., *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores a base de paládio para oxidação eletroquímica de álcoois em meio alcalino*, 2012, Universidade de São Paulo.
210. SILVA, J.C.M., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. Effect of the TiO₂ content as support with carbon toward methanol electro-oxidation in alkaline media using platinum nanoparticles as electrocatalysts. **Ionics**, v. 20, n. 8, p. 1137-1144, 2014

211. ZHOU, W., LI, M., ZHANG, L., and CHAN, S.H. Supported PtAu catalysts with different nano-structures for ethanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 123, n., p. 233-239, 2014
212. LERTTHAHAN, P., YONGPRAPAT, S., THERDTHIANWONG, A., and THERDTHIANWONG, S. Pt-modified Au/C catalysts for direct glycerol electro-oxidation in an alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 14, p. 9202-9209, 2017
213. GÓMEZ-GIMÉNEZ, C., BALLESTERO, D., FERRER, N., RUBIO, B., and IZQUIERDO, M.T. Influence of crystal/particle size and gold content of a structured Au/C based sorbent on mercury capture. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 110, n., p. 173-179, 2017
214. ZHU, L.D., ZHAO, T.S., XU, J.B., and LIANG, Z.X. Preparation and characterization of carbon-supported sub-monolayer palladium decorated gold nanoparticles for the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 1, p. 80-84, 2009
215. RIBEIRO, J., DOS ANJOS, D., KOKOH, K.B., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.-M., OLIVI, P., DE ANDRADE, A., and TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6997-7006, 2007
216. PRATI, L. and PORTA, F. Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts: Part 1. Alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 291, n. 1, p. 199-203, 2005
217. YAN, S. and ZHANG, S. Investigation of methanol electrooxidation on Au/C catalyst in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13392-13397, 2011
218. DU, C., GAO, X., ZHUANG, Z., CHENG, C., ZHENG, F., LI, X., and CHEN, W. Epitaxial growth of zigzag PtAu alloy surface on Au nano-pentagons with enhanced Pt utilization and electrocatalytic performance toward ethanol oxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 238, n., p. 263-268, 2017
219. WANG, H.-F. and LIU, Z.-P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: new transition-state searching method for resolving the complex reaction network. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 10996-11004, 2008
220. CHANDLER, B.D., SCHABEL, A.B., BLANFORD, C.F., and PIGNOLET, L.H. Preparation and characterization of supported bimetallic Pt–Au particle catalysts from molecular cluster and chloride salt precursors. **Journal of Catalysis**, v. 187, n. 2, p. 367-384, 1999
221. YEATES, R. and SOMORJAI, G. Surface structure sensitivity of alloy catalysis: Catalytic conversion of n-hexane over Au-Pt (111) and Au-Pt (100) alloy crystal surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 103, n. 1, p. 208-212, 1987
222. ZHANG, J., SASAKI, K., SUTTER, E., and ADZIC, R. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. **Science**, v. 315, n. 5809, p. 220-222, 2007
223. SILVA, J., PARREIRA, L., DE SOUZA, R., CALEGARO, M., SPINACÉ, E., NETO, A.O., and SANTOS, M. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, n., p. 141-147, 2011
224. FONTES, E., PIASENTIN, R., AYOUB, J., DA SILVA, J., ASSUMPÇÃO, M., SPINACÉ, E., NETO, A., and DE SOUZA, R. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C

- electrocatalysts. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 1, p. 3, 2015
225. ZHOU, Z.-Y., WANG, Q., LIN, J.-L., TIAN, N., and SUN, S.-G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7995-7999, 2010
 226. YAJIMA, T., UCHIDA, H., and WATANABE, M. In-situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt–Ru alloy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 8, p. 2654-2659, 2004
 227. YAJIMA, T., WAKABAYASHI, N., UCHIDA, H., and WATANABE, M. Adsorbed water for the electro-oxidation of methanol at Pt–Ru alloy. **Chemical Communications**, v. n. 7, p. 828-829, 2003
 228. SILVA, J.C.M., ANEA, B., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPÇÃO, M.H.M., CALEGARO, M.L., O NETO, A., and SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reaction on IrPtSn/C electrocatalysts with low Pt content. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 10, p. 1553-1560, 2013
 229. LOMOCOSO, T.L. and BARANOVA, E.A. Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M= Ir, Pd, SnO_x) nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8551-8558, 2011
 230. QU, Y., WANG, L., LI, C., GAO, Y., KYONG SIK, J., RAO, J., and YIN, G. Quantitative pinhole on-line electrochemical mass spectrometry study on ethanol electro-oxidation at carbon-supported Pt and Ir-containing catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 1, p. 228-235, 2017
 231. ZHAO, L., MITSUSHIMA, S., ISHIHARA, A., MATSUZAWA, K., and OTA, K.-I. Pt–Ir–SnO₂/C Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Acidic Media. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 11–12, p. 1856-1863, 2011
 232. ROCA-AYATS, M., GARCÍA, G., SOLER-VICEDO, M., PASTOR, E., LÁZARO, M.J., and MARTÍNEZ-HUERTA, M.V. The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electrooxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 42, p. 14519-14528, 2015
 233. ZANATA, C.R., FERNÁNDEZ, P.S., TROIANI, H.E., SOLDATI, A.L., LANDERS, R., CAMARA, G.A., CARVALHO, A.E., and MARTINS, C.A. Rh-decorated PtIrOx nanoparticles for glycerol electrooxidation: Searching for a stable and active catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, n., p. 445-455, 2016
 234. LI, M., CULLEN, D.A., SASAKI, K., MARINKOVIC, N.S., MORE, K., and ADZIC, R.R. Ternary electrocatalysts for oxidizing ethanol to carbon dioxide: making Ir capable of splitting C–C bond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 1, p. 132-141, 2012
 235. SHEN, S., ZHAO, T., and XU, J. Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 9179-9184, 2010
 236. CAO, L., SUN, G., LI, H., and XIN, Q. Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 10, p. 2541-2546, 2007
 237. FONTES, E.H., DA SILVA, S.G., SPINACE, E.V., NETO, A.O., and DE SOUZA, R.F.B. In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process. **Electrocatalysis**, v. 7, n. 4, p. 297-304, 2016

238. LEE, A.F., BADDELEY, C.J., HARDACRE, C., ORMEROD, R.M., LAMBERT, R.M., SCHMID, G., and WEST, H. Structural and Catalytic Properties of Novel Au/Pd Bimetallic Colloid Particles: EXAFS, XRD, and Acetylene Coupling. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 16, p. 6096-6102, 1995
239. SILVA, J.C.M., DA SILVA, S.G., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. PtAu/C electrocatalysts as anodes for direct ammonia fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, n. 0, p. 133-138, 2015
240. ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., PIASENTIN, R.M., HAMMER, P., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SANTOS, M.C., SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., and SILVA, J.C.M. Oxidation of ammonia using PtRh/C electrocatalysts: Fuel cell and electrochemical evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, n. 0, p. 136-144, 2015
241. NETO, A.O., DA SILVA, S.G., BUZZO, G.S., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., SPINACÉ, E.V., and SILVA, J.C.M. Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies. **Ionics**, v. n., p. 1-9, 2014
242. WANG, M., MA, Z., LI, R., TANG, B., BAO, X.-Q., ZHANG, Z., and WANG, X. Novel Flower-like PdAu(Cu) Anchoring on a 3D rGO-CNT Sandwich-stacked Framework for Highly Efficient Methanol and Ethanol Electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 227, n., p. 330-344, 2017
243. WU, F., MURAKAMI, H., YAMABE-MITARAI, Y., HARADA, H., KATAYAMA, H., and YAMAMOTO, Y. Electrodeposition of Pt-Ir alloys on nickel-base single crystal superalloy TMS-75. **Surface and Coatings Technology**, v. 184, n. 1, p. 24-30, 2004
244. COLMATI, F., ANTOLINI, E., and GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 1, p. 106-115, 2007
245. NANDENHA, J., DE SOUZA, R., ASSUMPÇÃO, M., SPINACÉ, E., and NETO, A. Preparation of PdAu/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction process for direct formic acid fuel cell. **Ionics**, v. 19, n. 9, p. 1207-1213, 2013
246. NETO, A.O., NANDENHA, J., DE SOUZA, R.F.B., BUZZO, G.S., SILVA, J.C.M., SPINACÉ, E.V., and ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. Anodic oxidation of formic acid on PdAuIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 42, n. 7, p. 851-857, 2014
247. JIANG, L., HSU, A., CHU, D., and 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, 2010
248. SILVA, J.C.M., ANEA, B., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPCAO, M.H.M.T., CALEGARO, M.L., NETO, A.O., and SANTOS, M.C. Ethanol Oxidation Reaction on IrPtSn/C Electrocatalysts with low Pt Content. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 10, p. 1553-1560, 2013
249. FIGUEIREDO, M.C., ARÁN-AIS, R.M., CLIMENT, V., KALLIO, T., and FELIU, J.M. Evidence of Local pH Changes during Ethanol Oxidation at Pt Electrodes in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 9, p. 1254-1258, 2015
250. LIMA, F.H.B. and GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008

251. FENG, J.-J., HE, L.-L., FANG, R., WANG, Q.-L., YUAN, J., and WANG, A.-J. Bimetallic PtAu superlattice arrays: Highly electroactive and durable catalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 330, n., p. 140-148, 2016
252. CHEN, D., CHEN, R., DANG, D., SHU, T., PENG, H., and LIAO, S. High performance of core-shell structured Ir@Pt/C catalyst prepared by a facile pulse electrochemical deposition. **Electrochemistry Communications**, v. 46, n., p. 115-119, 2014
253. LI, Y., HE, Y., and YANG, W. A high-performance direct formate-peroxide fuel cell with palladium-gold alloy coated foam electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 278, n., p. 569-573, 2015
254. LEE, A.F., BADDELEY, C.J., HARDACRE, C., ORMEROD, R.M., LAMBERT, R.M., SCHMID, G., and WEST, H. Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles: EXAFS, XRD, and acetylene coupling. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 16, p. 6096-6102, 1995
255. LEE, Y.W., KIM, N.H., LEE, K.Y., KWON, K., KIM, M., and HAN, S.W. Synthesis and characterization of flower-shaped porous Au-Pd alloy nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 17, p. 6717-6722, 2008
256. ZHANG, L., ZHANG, J., KUANG, Q., XIE, S., JIANG, Z., XIE, Z., and ZHENG, L. Cu²⁺-assisted synthesis of hexoctahedral Au-Pd alloy nanocrystals with high-index facets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 43, p. 17114-17117, 2011
257. NETO, A.O., GIZ, M., PEREZ, J., TICIANELLI, E., and GONZALEZ, E. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002
258. FENG, Y.-Y., LIU, Z.-H., XU, Y., WANG, P., WANG, W.-H., and KONG, D.-S. Highly active PdAu alloy catalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 232, n., p. 99-105, 2013
259. MARTIN, M. and LASIA, A. Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6317-6322, 2008
260. HAO, Y., SHEN, J., WANG, X., YUAN, J., SHAO, Y., NIU, L., and HUANG, S. Facile preparation of PdIr alloy nano-electrocatalysts supported on carbon nanotubes, and their enhanced performance in the electro-oxidation of formic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 3015-3022, 2016
261. WANG, X., TANG, Y., GAO, Y., and LU, T. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 2, p. 784-788, 2008
262. YANG, H., HUANG, C., YANG, F., YANG, X., DU, L., and LIAO, S. Mesoporous silica nanoparticle supported PdIr bimetal catalyst for selective hydrogenation, and the significant promotional effect of Ir. **Applied Surface Science**, v. 357, Part A, n., p. 558-563, 2015
263. NETO, A., NANDENHA, J., DE SOUZA, R., BUZZO, G., SILVA, J., SPINACÉ, E., and ASSUMPÇÃO, M. Anodic oxidation of formic acid on PdAuIr/C-Sb₂O₅·SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 42, n. 7, p. 851-857, 2014
264. ABDEL HAMEED, R.M. Enhanced ethanol electro-oxidation reaction on carbon supported Pd-metal oxide electrocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, n., p. 230-240, 2017

265. NANDENHA, J., DE SOUZA, R.F.B., ASSUMPÇÃO, M.H.M.T., SPINACÉ, E.V., and NETO, A.O. Electro-oxidation of formic acid on PdIr/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts prepared by borohydride reduction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 7, p. 9171-9179, 2013
266. BRANDALISE, M., TUSI, M.M., PIASENTIN, R.M., SANTOS, M., SPINACÉ, E.V., and NETO, A.O. Synthesis of PdAu/C and PdAuBi/C electrocatalysts by borohydride reduction method for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. **Int J Electrochem Sci**, v. 7, n. 10, p. 9609, 2012
267. NANDENHA, J., DE SOUZA, R., ASSUMPÇÃO, M., SPINACÉ, E., and NETO, A. Electro-Oxidation of Formic Acid on PdIr/C-Sb₂O₅. SnO₂ Electrocatalysts Prepared by Borohydride Reduction. **Int J Electrochem Sci**, v. 8, n., p. 9171-9179, 2013
268. DING, K., WANG, P., ZHAO, J., LI, Y., CHEN, Y., ZHANG, Y., WEI, B., SUN, Y., and PAN, J. Carbon nanodots prepared from NaOH-boiled graphene and its usage as a support of PdO for ethanol oxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 9766-9774, 2017
269. ZHANG, L., WANG, H., LI, X., XIA, F., LIU, Y., XU, X., GAO, J., and XING, F. One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 172, n., p. 42-51, 2015
270. QIN, Y.-H., LI, Y., LV, R.-L., WANG, T.-L., WANG, W.-G., and WANG, C.-W. Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 144, n., p. 50-55, 2014
271. CHEN, H., XING, Z., ZHU, S., ZHANG, L., CHANG, Q., HUANG, J., CAI, W.-B., KANG, N., ZHONG, C.-J., and SHAO, M. Palladium modified gold nanoparticles as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 321, n., p. 264-269, 2016
272. WANG, H., JIANG, K., CHEN, Q., XIE, Z., and CAI, W.-B. Carbon monoxide mediated chemical deposition of Pt or Pd quasi-monolayer on Au surfaces with superior electrocatalysis for ethanol oxidation in alkaline media. **Chemical Communications**, v. 52, n. 2, p. 374-377, 2016
273. CHEREVKO, S., XING, X., and CHUNG, C.-H. Pt and Pd decorated Au nanowires: Extremely high activity of ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 16, p. 5771-5775, 2011
274. XU, J., ZHAO, T., LI, Y., and YANG, W. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells. **international journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 18, p. 9693-9700, 2010
275. WANG, A.L., HE, X.J., LU, X.F., XU, H., TONG, Y.X., and LI, G.R. Palladium-Cobalt Nanotube Arrays Supported on Carbon Fiber Cloth as High-Performance Flexible Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 12, p. 3669-3673, 2015
276. ABBASI, N., SHAHBAZI, P., and KIANI, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol at Pd/Ag nanodendrites prepared via low support electrodeposition and galvanic replacement. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 34, p. 9966-9972, 2013
277. QIU, X., DAI, Y., TANG, Y., LU, T., WEI, S., and CHEN, Y. One-pot synthesis of gold-palladium@ palladium core-shell nanoflowers as efficient electrocatalyst for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 278, n., p. 430-435, 2015