INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO
ALCALINO**

Michele Brandalise

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

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2012

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO
ALCALINO**

Michele Brandalise

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

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo

2012

Dedico esta tese...

*Ao amor da minha vida, Marcelo Marques Tusi,
pela compreensão e paciência em meus momentos
difíceis*

*Aos meus pais e meus irmãos,
pelo carinho, apoio e confiança
ao longo dessa jornada*

*Aos amigos que sempre me
incentivaram durante a
realização desse trabalho,
muito obrigada.*

AGRADECIMENTOS

Ao Marcelo Marques Tusi por compartilhar a vida comigo e por ter estendido sua mão amiga nos momentos difíceis. Agradeço também por ter contribuído com algumas sugestões pertinentes para que esta tese pudesse ser concluída.

Aos meus pais Samara e Nelson e aos meus irmãos Karine e Guilherme pelo carinho, apoio e incentivo.

Aos Drs Almir Oliveira Neto e Estevam Vitório Spinacé pela amizade, conselhos, paciência, conhecimentos transmitidos e orientação.

Ao Dr. Mauro Coelho dos Santos por ter aberto as portas do seu laboratório para realização de experimentos imprescindíveis para o fechamento deste trabalho.

Ao Rodrigo Brambilla pela ajuda com os experimentos de infravermelho e interpretações dos espectros.

Aos amigos: Ricardo (Bands), Vilmária, Olandir, Rudy, Jamil Ayoub, Nataly Polanco, Dionísio, Adriana, Ricardo Dias, Júlio Nandenha, Zeca, José Carlos, Rafinha. Aos amigos da UFABC: Júlio C. Martins da Silva, Mônica, Daniel e André. AOS AMIGOS DISTANTES: Julio Trevas, Alik, Emerson (Vasca), Joana e Thaís Santoro.

Aos profissionais: Nildemar, Celso, Glausson e Larissa que realizaram as medidas de microscopia eletrônica. À Eliana Godoi e Jéssica que me auxiliaram na resolução de problemas burocráticos. Essas pessoas, além de excelentes profissionais tornaram-se bons amigos.

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso. O sucesso é consequência.”

Albert Einstein

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES A BASE DE PALÁDIO PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁLCOOIS EM MEIO ALCALINO

Michele Brandalise

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuPt/C, PdAuBi/C e PdAuIr/C a partir do método de redução por borohidreto para oxidação eletroquímica de metanol, etanol e etilenoglicol. No método de redução por borohidreto, adiciona-se de uma só vez uma solução alcalina contendo borohidreto de sódio a uma mistura contendo água/2-propanol, precursores metálicos e o suporte de carbono Vulcan XC72. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica do metanol, etanol e etilenoglicol foi estudada por cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O estudo do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol foi estudado por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) *in situ*. Os melhores eletrocatalisadores foram testados em células alcalinas unitárias alimentadas diretamente por metanol, etanol e etilenoglicol. Estudos preliminares mostraram que a composição atômica adequada para preparar catalisadores ternários é igual a 50:45:05. De acordo com os experimentos eletroquímicos em meio básico, o eletrocatalisador PdAuPt/C (50:45:05) apresentou a maior atividade para oxidação eletroquímica de metanol, enquanto que, nas mesmas condições, o PdAuIr/C foi mais ativo para oxidação do etanol e o PdAuBi/C mais ativo para a oxidação do etilenoglicol. Estes resultados indicam que a adição de ouro na composição dos eletrocatalisadores contribui para uma maior atividade catalítica dos mesmos. Os resultados de FTIR mostraram que o mecanismo da oxidação do etanol se processa de modo indireto, ou seja, a ligação C–C não é rompida, formando acetato.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCATALYSTS BASED ON PALLADIUM FOR ELECTRO-OXIDATION OF ALCOHOLS IN ALKALINE MEDIUM

Michele Brandalise

ABSTRACT

In this study Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuPt/C, PdAuBi/C and PdAuIr/C electrocatalysts were prepared by the sodium borohydride reduction method for the electrochemical oxidation of methanol, ethanol and ethylene glycol. This methodology consists in mix an alkaline solution of sodium borohydride to a mixture containing water/isopropyl alcohol, metallic precursors and the Vulcan XC 72 carbon support. The electrocatalysts were characterized by energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry. The electrochemical oxidation of the alcohols was studied by chronoamperometry using a thin porous coating technique. The mechanism of ethanol electro-oxidation was studied by Fourier Transformed Infrared (FTIR) *in situ*. The most effective electrocatalysts were tested in alkaline single cells directly fed with methanol, ethanol or ethylene glycol. Preliminary studies showed that the most suitable atomic composition for preparing the ternary catalysts is 50:45:05. Electrochemical data in alkaline medium show that the electrocatalyst PdAuPt/C (50:45:05) showed the better activity for methanol electro-oxidation, while PdAuIr/C was the most active for ethanol oxidation and PdAuBi/C (50:45:05) was the most effective for ethylene glycol oxidation in alkaline medium. These results show that the addition of gold in the composition of electrocatalysts increases their catalytic activities. The spectroelectrochemical FTIR *in situ* data permitted to conclude that C-C bond is not broken and the acetate is formed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. ENERGIA E O FUTURO	17
2.2. AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	19
2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ÁCIDAS A ÁLCOOL DIRETO	21
2.3.1. <i>Eletrocatalisadores para células a combustível ácidas</i>	22
2.4. MEMBRANAS	24
2.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS À ÁLCOOL DIRETO.....	28
2.5.1. <i>Catalisadores para células a combustível alcalinas</i>	29
2.6. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES	33
2.7. A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL, ETANOL E ETILENOGLICOL.....	38
2.7.1. <i>Oxidação eletroquímica do metanol</i>	38
2.7.2. <i>Oxidação eletroquímica do etanol</i>	41
2.7.3. <i>Oxidação eletroquímica do etilenoglicol</i>	43
3. OBJETIVOS	46
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1. PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES.....	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES.....	49
4.2.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X</i>	49
4.2.2. <i>Difração de raios X</i>	50
4.2.3. <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	52
4.2.4. <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i>	53
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	54
4.3.1. <i>Estudo da oxidação eletroquímica dos álcoois</i>	55
4.4. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. RESULTADOS PRELIMINARES	61
5.2. NOVAS FORMULAÇÕES DE ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS	80
5.3. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA.....	93
5.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO “IN SITU”.....	96
6. CONCLUSÃO	102
7. TRABALHOS FUTUROS	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Distribuição do consumo médio final de energia no mundo no ano de 2008 [37].	18
FIGURA 2. Representação esquemática de uma célula a combustível [1].	20
FIGURA 3. Estrutura da membrana Nafion® [1].	25
FIGURA 4. Fenômeno de transporte de espécies no Nafion® [63].	25
FIGURA 5. Representação esquemática do mecanismo de oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido e seus intermediários [111].	39
FIGURA 6. Representação esquemática do mecanismo geral de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino e seus intermediários e produtos [125].	42
FIGURA 7. Representação esquemática das possíveis vias para oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino [130].	44
FIGURA 8. Método da redução por borohidreto: (a) mistura de água, 2-propanol e Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O, (b) mistura anterior após adição de carbono e agitação, (c) sonicação da mistura, (d) adição da solução de NaBH ₄ e (e) agitação por 30 minutos.	48
FIGURA 9. Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR <i>in situ</i> [133].	54
FIGURA 10. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.	55
FIGURA 11. Potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 30 utilizado para os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica.	56
FIGURA 12. Célula unitária da ElectroChem e conjunto membrana e eletrodo (MEA) empregados nos testes em célula a combustível a álcool direto alcalina.	58
FIGURA 13. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por álcool.	59
FIGURA 14. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores (a) binários e (b) ternários (sintetizados em diferentes composições atômicas) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro; x fases de óxido de bismuto.	62
FIGURA 15. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método do borohidreto: (a) Pd/C, (b) Au/C, (c) PdAu/C (50:50), (d) PdAu/C (95:05), (e) PdAuBi/C (50:45:05) e (f) PdAuBi/C (90:05:05).	65
FIGURA 16. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Bi/C, Au/C, AuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹ .	67
FIGURA 17. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹ .	68
FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹ .	70

FIGURA 19. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	72
FIGURA 20. Valores de corrente, em -0,4V após 1800 s para oxidação de metanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	74
FIGURA 21. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	75
FIGURA 22. Valores de corrente, em -0,4V após 1800s para oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	77
FIGURA 23. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	78
FIGURA 24. Valores de corrente, em -0,4 V após 1800 s para oxidação de etilenoglicol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.	80
FIGURA 25. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro.	82
FIGURA 26. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto: (a) PdAu/C (50:50); (b) PdAuBi/C (50:45:05), (c) PdAuPt/C (50:45:05), (d) PdAuIr/C (50:45:05).	84
FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L ⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹	86
FIGURA 28. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto.	87
FIGURA 29. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto.	89
FIGURA 30. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto.	90
FIGURA 31. Valores de corrente, em -0,4V após 30 min para oxidação eletroquímica do metanol, etanol, etilenoglicol para os eletrocatalisadores mais efetivos.	92
FIGURA 32. Desempenhos eletroquímicos de uma DMFC 5cm ² em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, PdAu/C (95:05), PdAuPt/C (90:05:05), preparados pelo	

método do borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal no cátodo), membrana Nafion 117 tratada com KOH, metanol (2 mol L^{-1}), pressão oxigênio (2 bar)..... 94

FIGURA 33. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm^2 em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05), PdAuIr/C (90:05:05) preparados pelo método do borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal no cátodo), membrana Naifion 117 tratada com KOH, etanol (2 mol L^{-1}), pressão oxigênio (2 bar)..... 95

FIGURA 34. Espectros de ATR-FTIR *in-situ* coletados nos potenciais de 0,2 a -0,7 V utilizando-se nas (a) Pd/C, (b) PdAu/C (50:50) e (c) PdAuIr/C em uma solução de 1.0 mol L^{-1} de KOH/etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl..... 97

FIGURA 35. Intensidade integrada das bandas de (a) acetato e (b) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C (50:45:05). . 100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, AuBi/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto. 61

TABELA 2. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto..... 81

1. INTRODUÇÃO

Em um esforço conjunto, governos, institutos de pesquisa e empresas buscam por novas alternativas de fontes de energia eficientes, limpas e renováveis. Tal busca tem o intuito de evitar e/ou minimizar problemas futuros associados à poluição ambiental causada pelo uso indiscriminado de combustíveis fósseis bem como o esgotamento desses combustíveis (principalmente o petróleo) [1,2].

Neste contexto, surgem como uma alternativa promissora, para o uso em dispositivos portáteis, móveis e estacionários, as células a combustível. Estas células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química contida nas ligações químicas de um combustível em energia elétrica e térmica [1-4]. Estas células apresentam algumas vantagens em relação a outras fontes de energia como, por exemplo, alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído e a baixa ou nenhuma emissão de poluentes [1,5].

As células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) são consideradas as mais promissoras, pois são robustas e de fácil acionamento e desligamento [1,5]. As células do tipo PEM são constituídas de um ânodo, onde o combustível é oxidado e um cátodo, onde oxigênio (geralmente do ar) é reduzido. Os prótons gerados no ânodo são transportados para o cátodo pelo eletrólito polimérico, enquanto os elétrons fluem para o cátodo através do circuito externo produzindo trabalho elétrico. Uma célula a combustível operando com hidrogênio e oxigênio produz apenas água e calor como produtos (Equações 1-3) [1,4].

O hidrogênio (H_2) é o combustível ideal, pois apresenta as maiores densidades de corrente, entretanto, o uso de hidrogênio como combustível ainda é inviável devido a alguns inconvenientes relacionados ao custo de produção e à falta de infra-estrutura de armazenamento e distribuição deste combustível [2,6-9]. Por isso dá-se preferência pelo uso de combustíveis líquidos e estudos envolvendo células alimentadas diretamente com álcoois de baixo peso molecular em meio ácido, como: o metanol (*Direct Methanol Fuel Cell* – DMFC) [10,11], o etanol (*Direct Ethanol Fuel Cell* – DEFC) [10,12] e o etilenoglicol (*Direct Ethylene Glycol Fuel Cell* – DEGFC) [13] são cada vez mais comuns na literatura.

Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois apresentam vantagens como a utilização de um líquido à temperatura ambiente e, portanto, são facilmente manuseados, armazenados e transportados, além de ter baixo custo e possuir densidade energética comparável ao H_2 [14-17].

A maioria das pesquisas sobre DAFC tem sido feitas em meio ácido e, nestes estudos, catalisadores binários e ternários a base de platina são amplamente utilizados, porém estes eletrocatalisadores apresentam um alto custo além da platina ser um metal pouco abundante na natureza [18]. Portanto, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores livres de platina faz-se necessário [18].

Recentemente, com a tentativa de desenvolvimento de novas membranas de troca aniônica eficientes para a oxidação eletroquímica de combustíveis líquidos, o interesse

nos estudos em meio alcalino tem aumentado, pois a cinética de oxidação de álcoois bem como a redução de oxigênio são favorecidas em meios com altos valores de pH [14,19]. Neste meio, a utilização do eletrocatalisador Pd/C tem sido uma alternativa aos eletrocatalisadores Pt/C. Vale ressaltar que, em meio alcalino, o Pd/C apresenta uma atividade eletrocatalítica superior ao eletrocatalisador Pt/C. Além disso, tem sido observado que o potencial de início da oxidação de etanol em meio alcalino com relação ao Pd/C apresenta-se deslocado para valores menos positivos em comparação com a Pt [18-20]. No entanto, estudos ainda são necessários para aumentar a atividade catalítica do Pd para a oxidação de álcoois em meio alcalino.

Uma tentativa de melhorar a atividade do Pd para a oxidação de álcoois em geral é a adição de um segundo ou terceiro metal ao Pd, formando eletrocatalisadores binários e ternários, respectivamente. São exemplos de eletrocatalisadores a base de Pd aplicados na oxidação eletroquímica de metanol e etanol (reportados na literatura) o PdBi/C [18], PdAu/C [21,22], PdIr/C [23], PdCo/C [24], PdAg/C [25], PdNi/C [26], PdSn/C [22,27], PdRuSn/C [27], PtPdBi/C [28].

Neto *et al* [18] produziram, pelo método de redução por borohidreto, eletrocatalisadores PdBi/C e verificaram a atividade destes para a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino comparando-as 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_{ads} nos sítios de Pd adjacente ao Bi, o qual facilita a remoção oxidativa de intermediários etóxi adsorvidos. 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.

He *et al* [22] 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 apresentaram uma alta densidade de corrente e estabilidade quando comparadas a nanopartículas de Pt/C comercial. As ligas PdAu exibiram uma maior tolerância ao envenenamento da superfície quando comparado ao Pd.

Demarconnay *et al* [28] estudaram a oxidação eletroquímica do etilenoglicol, em meio alcalino, sobre eletrocatalisadores Pt/C, PtPd/C, PtBi/C e PtPdBi/C preparados pelo método da microemulsão. Foi observado neste trabalho que a adição de outros metais à platina resulta em uma diminuição da capacidade do catalisador quebrar a ligação C–C, provavelmente, devido à diminuição de átomos de platina superficiais. Entretanto, os catalisadores contendo Pd e Bi aparentemente apresentam melhores desempenhos 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 enquanto o bismuto fornece espécies oxigenadas em potenciais menos positivos que a platina facilitando a oxidação do CO a CO₂. O bismuto também pode afetar a distribuição dos produtos pela mudança da composição de espécies adsorvidas quimicamente; o Pd, por sua vez, apenas limita o envenenamento dos sítios de Pt pela mudança da composição de espécies adsorvidas.

Silva *et al* [29] 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 que o eletrocatalisador PtAu/C (50:50) apresenta um melhor desempenho para oxidação do metanol, enquanto PtAuBi/C (50:40:10) mostrou um melhor desempenho para oxidação de etanol. 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.

Shen *et al* [23] sintetizaram eletrocatalisadores PdIr/C pelo método da redução simultânea usando NaBH_4 como redutor e citrato de sódio como agente 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.

É importante salientar que muitos dos estudos em meio alcalino foram realizados por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, estes estudos atestaram a viabilidade quanto ao desenvolvimento de uma célula alcalina alimentada diretamente por álcool, contudo muitas vezes os resultados não refletem as condições reais de operação de uma célula a combustível.

Os estudos em uma célula alcalina alimentada diretamente por álcool são bastante escassos na literatura devido ao fato de que a tecnologia de fabricação de membranas aniônicas aplicadas aos estudos em células a combustível ainda estão em fase de desenvolvimento, ou seja, atualmente estão sendo desenvolvidas as membranas Neosepta[®] (fabricada pela Tokuyama) [30,31] e a fumasep[®] (fabricada pela Fuma-Tec) [32], as quais poderiam ser promissoras para o desenvolvimento das células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por álcool. No entanto, as mesmas não se

encontram em processo de comercialização e poucas informações são encontradas na literatura.

Uma estratégia para os estudos em célula a combustível alimentada diretamente por álcool seria a utilização de membranas de Nafion[®] tratadas e dopadas com KOH. Esta estratégia será utilizada neste trabalho de doutorado visando contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia no Brasil e também colaborar com a obtenção de novos resultados, os quais poderão ajudar na discussão dos resultados obtidos até o presente momento na literatura. Esta nova abordagem irá contribuir para os estudos desenvolvidos até o presente momento, pois leva em consideração a atividade eletroquímica do catalisador e a sua aplicação em uma condição real de operação, ou seja, o desenvolvimento de uma célula alcalina alimentada diretamente por álcool. Cabe salientar que dados provenientes da proposta de um mecanismo de oxidação de etanol, em meio alcalino, sobre os eletrocatalisadores preparados, poderão ser relacionados com as outras informações obtidas a partir das caracterizações físico-químicas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho de doutorado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ENERGIA E O FUTURO

A energia é fundamental para o funcionamento de inúmeras atividades humanas e econômicas, portanto, as questões energéticas são de importância vital uma vez que o crescimento econômico exige uma maior demanda de energia [33,34,35]. A economia de países emergentes está crescendo rapidamente e vinculado a esse fato a demanda por energia tem aumentado. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA) a demanda mundial de energia primária deverá crescer a uma taxa média anual de 1,8%, entre 2005 e 2030. As economias em países em desenvolvimento contribuirão com um aumento de 74% na demanda mundial de energia, sendo que China e Índia juntas contarão com 45% do aumento da demanda da energia global [36].

De acordo com a Agência Internacional de Energia, o consumo médio final de energia no mundo no ano de 2008, foi distribuído da seguinte forma: 41,6% de petróleo, 15,6% de gás natural, 12,7% de combustíveis renováveis e lixo, 17,2% de eletricidade, 9,8% de carvão e 3,1% de outras fontes (geotérmica, solar, eólica, etc), com um consumo total de 8.428 Mtep (Mtep = milhões de toneladas equivalentes de petróleo), conforme ilustra a FIG. 1 [37]. Ao observar o gráfico conclui-se que a energia consumida está baseada no uso de petróleo, seguida do gás natural. Deve-se considerar que as reservas de petróleo e o gás natural podem exaurir em um futuro próximo, conforme indicam alguns estudos [37].

Além disso, o uso de combustíveis fósseis como o petróleo e o gás natural são fontes responsáveis pelo aumento nos índices de emissão de poluentes atmosféricos

(CO₂, CH₄, SO_x, NO_x, compostos orgânicos, materiais particulados, etc), em grande parte, associado ao processo de produção de energia. Esses gases são produzidos pela queima de combustíveis fósseis em motores a combustão e termoeletricas e pela decomposição de matéria orgânica em áreas em que não tem um tratamento adequado do lixo (no caso do metano). Esses poluentes causam uma intensificação do efeito estufa o qual pode provocar mudanças drásticas no clima [38].

FIGURA 1. Distribuição do consumo médio final de energia no mundo no ano de 2008 [37].

Diante deste contexto, governos e pesquisadores intensificam a busca por fontes de energia alternativas em substituição às fontes atuais, sendo assim, surgem como uma alternativa promissora as células a combustível, que são geradores de energia limpa [39]

2.2. AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química contida nas ligações químicas de um combustível em energia térmica e elétrica [1,2]. Essas células apresentam um grande potencial de aplicação para tração automotiva, além de outras aplicações como portáteis e estacionárias [1,5,8].

A célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), é considerada a mais promissora dentre os vários tipos de células a combustíveis, pois apresentam maiores densidades de corrente além de serem robustas [1,40]. A FIG. 2 mostra o esquema de operação de uma célula PEMFC, onde o hidrogênio (combustível) alimentando o ânodo é oxidado produzindo dois elétrons e dois prótons. Em seguida, os elétrons produzidos no ânodo são transportados através do circuito externo produzindo trabalho elétrico. Por sua vez, os prótons produzidos no ânodo são transportados para o cátodo através do eletrólito polimérico. No cátodo, o oxigênio (geralmente do ar) reage com os prótons e os elétrons provenientes do circuito externo e se reduz. Ambos, ânodo e cátodo são constituídos de nanopartículas de platina suportadas em carbono, uma camada difusora composta de uma mistura de politetrafluoretileno (PTFE) e carbono (tecido ou papel), além do ionômero (Nafion[®]) [1,41]. Uma célula a combustível operando apenas com hidrogênio e oxigênio produz apenas água e calor como produtos [1,4,41].

O hidrogênio utilizado nas células a combustível pode ser obtido por duas vias principais, pela reforma a vapor e eletrólise da água. A forma mais barata de se obter hidrogênio é pela reforma a vapor, onde o hidrogênio obtido é bastante impuro, ou seja, o monóxido de carbono (CO) é produzido em quantidades maiores que 10 ppm. Esta

quantidade de CO não é tolerável em célula a combustível de baixa temperatura de operação já que envenena o eletrocatalisador de platina.

FIGURA 2. Representação esquemática de uma célula a combustível [1].

A obtenção de hidrogênio por meio de eletrólise da água é essencialmente pura, mas sua produção apresenta um custo elevado. Além da produção, o hidrogênio apresenta outros inconvenientes infraestruturais como transporte e armazenamento, diante desses fatos atualmente dá-se preferência à utilização de combustíveis líquidos como os álcoois [11,12,42,43]. Neste contexto, surgem como alternativa as células alimentadas diretamente com álcoois (DAFCs).

2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ÁCIDAS A ÁLCOOL DIRETO

As células a combustível alimentadas diretamente por combustíveis líquidos, as DAFCs (*direct alcohol fuel cells*), estão recebendo considerável atenção devido a seu grande potencial de aplicação em células a combustível portáteis e veiculares. Os combustíveis líquidos tais como álcoois de baixo peso molecular como metanol, etanol e etilenoglicol tem muitas vantagens em relação ao hidrogênio puro, pois são facilmente manuseados, armazenados e transportados. Outro fator que contribui para o uso desses álcoois é o valor de sua densidade energética ser comparável ao hidrogênio puro. Além disso, as DAFCs não necessitam de um sistema volumoso de reforma externa de combustível, assim simplificaria o sistema de célula a combustível o que poderia resultar em sua rápida comercialização [14-17]. Porém, existem vários obstáculos a serem superados antes de sua comercialização.

Os principais problemas concernem no baixo desempenho de eletrocatalisadores, especialmente os catalisadores empregados como ânodos em uma célula a combustível que está operando em baixas temperaturas ($< 80^{\circ}\text{C}$). Um segundo problema é o “crossover”, ou seja, o combustível líquido proveniente do ânodo atravessa a membrana e vai para o cátodo, este fenômeno leva a uma desativação parcial do catalisador catódico, visto que estes geralmente são constituídos por platina pura. O “crossover” também pode provocar uma despolarização da célula a combustível, onde as reações de oxidação do combustível líquido e redução de oxigênio ocorrem simultaneamente, este comportamento pode acarretar em uma menor eficiência quanto a conversão energética do combustível empregado [14,15].

Uma melhora na atividade de catalisadores anódicos poderia reduzir a permeação do combustível através da membrana trocadora de prótons (eletrólito), pois

seria reduzida a concentração do combustível na interface entre o ânodo e o eletrólito, neste caso o combustível seria consumido exaustivamente reduzindo assim o efeito de “crossover” [15]. Portanto, o desenvolvimento de catalisadores anódicos mais efetivos para a oxidação de combustível líquido é de grande importância para o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível a álcool direto.

2.3.1. Eletrocatalisadores para células a combustível ácidas

Tendo em vista que o sucesso da célula a combustível a álcool direto depende em parte do eletrocatalisador, o melhoramento do desempenho e o desenvolvimento de novos catalisadores incluindo metais nobres e não nobres é necessário. Tem sido demonstrado que a platina é um metal nobre ativo e estável para oxidação de álcoois. No entanto, sabe-se que a platina pura é envenenada por intermediários, principalmente por monóxido de carbono (CO) provenientes da oxidação de metanol e etanol em meio ácido [15,44,45]. A fabricação de eletrocatalisadores com a adição de um segundo ou terceiro metal (chamados de co-catalisadores) à platina são utilizados para minimizar o efeito de envenenamento devido aos intermediários formados na oxidação eletroquímica do metanol e etanol [45-47]. Muitos eletrocatalisadores à base de platina, tais como Pt-Ru/C [48], Pt-Sn/C [49], Pt-Mo/C [50] e assim por diante, têm sido investigados e demonstraram atividade eletroquímica para oxidação de metanol e etanol em meio ácido [44].

Entre eles, a liga de PtRu/C é o catalisador binário mais ativo para DMFCs (*direct methanol fuel cells*). O eletrocatalisador PtRu/C tem um aumento da atividade quando comparados com platina pura para a oxidação de metanol, esse aumento da atividade tem sido atribuído ao mecanismo bifuncional e efeito eletrônico [11]. Também

foi demonstrado que os óxidos de rutênio podem melhorar a atividade catalítica para a oxidação do etanol por meio da interação sinérgica com a platina. Os sítios de platina atuam como centros de adsorção e desidrogenação de etanol, enquanto os óxidos de rutênio fornecem espécies contendo oxigênio em potenciais menos positivos (0,3 a 0,4 V) que a platina pura, sendo que para a platina pura estas espécies são observadas em potenciais acima de 0,6 V [11].

Os eletrocatalisadores PtSn/C [44,51] são mais ativos que os eletrocatalisadores PtRu/C para oxidação do etanol. O desempenho do catalisador PtSn/C depende do método de preparação e a sua relação atômica Pt:Sn. No entanto, os principais produtos formados para a oxidação eletroquímica do etanol ainda são: o ácido acético e acetaldeído, conseqüentemente o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores e métodos de preparação ainda são necessários.

A oxidação eletroquímica de etanol em outros catalisadores ternários, como PtSnNi/C preparados pelo método da redução por álcool apresentaram boa atividade quando comparados ao eletrocatalisadores PtSn/C [52], onde o ácido acético e acetaldeído também são obtidos como principais produtos de oxidação. Uma alternativa ao etanol poderia ser os estudos para a oxidação eletroquímica do etilenoglicol, alguns estudos tem mostrado que o eletrocatalisador PtSnNi/C teve um desempenho superior quando comparado ao PtSn/C na faixa de potencial de interesse para célula a combustível a etilenoglicol direto (DGFC) [53].

Deve-se ainda considerar que a atividade catalítica dos eletrocatalisadores é totalmente dependente do método de preparação [54], da composição dos eletrocatalisadores [55,56], da morfologia das nanopartículas [57], do tamanho de partícula [58,59] (intimamente correlacionada com a área ativa para reação), porosidade do suporte [60], sendo estas propriedades consideradas os principais fatores que

influenciam na atividade catalítica dos diferentes eletrocatalisadores preparados. Além dos eletrocatalisadores outro tópico importante no desenvolvimento das células a combustível está relacionado ao eletrólito condutor, neste caso, as membranas poliméricas condutoras de prótons.

2.4. MEMBRANAS

Em células a combustível ácidas (como a PEMFC e a DAFC) o eletrólito polimérico sólido mais utilizado é a membrana Nafion[®]. O Nafion[®] é um copolímero politetrafluoretileno (PTFE), desenvolvido pela Dupont em 1962 [61,62], que contempla os requisitos básicos para aplicações em células a combustível. Tais requisitos são: [63,64]:

- 1) Possuir alta condutividade de prótons para fornecer altas correntes com o mínimo de perdas resistivas;
- 2) Atuar como uma barreira de gases e elétrons (isolante eletrônico);
- 3) Possuir uma adequada resistência mecânica;
- 4) Possuir estabilidade química e eletroquímica sob condições de operação;
- 5) Sob condições operacionais, a membrana deve ter baixo crossover, por exemplo, transferência de hidrogênio do ânodo para o cátodo a fim de maximizar a eficiência de corrente e da condutividade eletrônica zero;
- 6) Baixo custo de produção;
- 7) Hidratação e espessura da membrana;

As células que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito são conhecidas desde os tempos iniciais das pesquisas espaciais. Entretanto, somente com a

introdução da membrana de Nafion[®], mais resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho em condições de operação prolongadas. Esta membrana de ionômero perfluorado foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda e é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropoliétileno, onde num de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado (grupo ionogênico) [1,63]. A estrutura da membrana Nafion[®] é apresentada na FIG. 3.

FIGURA 3. Estrutura da membrana Nafion[®] [1]

Onde, $n = 5$ a 13 ; $x \gg 1000$ e $m \gg 1$. As pontas das cadeias, onde se encontra o grupo sulfônico, formam uma espécie de bolha na estrutura, que se incha, em contato com a água ou vapor d'água (FIG. 4).

FIGURA 4. Fenômeno de transporte de espécies no Nafion[®] [63].

Estas bolhas, que são interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob o efeito de um campo elétrico. Esta estrutura consiste, entretanto, em um filme relativamente rígido e estável mecanicamente. Nível de hidratação é um parâmetro crítico na membrana Nafion[®] que tem de ser mantido de forma a reter o seu desempenho em temperaturas superiores a 100 °C. Na presença de água, os prótons, bem como os grupos de ácido sulfônico estão na forma solvatada facilitando o mecanismo de transporte de prótons.

Para compreender o transporte de água em membranas poliméricas ácidas perfluorosulfonadas, estudos de modelagem quantitativa e qualitativa são realizadas para supor a otimização não somente da composição da membrana, mas das condições de operação, gerando assim uma maior eficiência e densidade de potência [63].

Até o presente momento a maior parte dos trabalhos presentes na literatura são referentes a utilização de células a combustível que operam com membranas poliméricas ácidas. Entretanto, estudos recentes relatam a possibilidade do uso de membranas poliméricas aniônicas e membranas poliméricas modificadas com KOH que são aplicadas em células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por álcool (ADACFs).

As membranas poliméricas aniônicas possuem grupos iônicos positivos ligados covalentemente, como os grupos funcionais de amônia quarternária (poly-N⁺Me₃) o qual atrai negativamente íons OH⁻ e Cl⁻ [32,65], que seguem os mesmos requisitos básicos que as membranas poliméricas ácidas perfluorosulfonadas com exceção da condução de íons, que ao invés de conduzir cátions H⁺ conduz ânions OH⁻ [64]. A mobilidade destes ânions é lenta quando comparado aos cátions H⁺ [66] resultando em uma condutividade baixa quando comparada a membrana polimérica ácida perfluorosulfonada. Essas membranas apresentam algumas vantagens quando

comparadas a membrana polimérica ácida perfluorosulfonada, como a baixa permeabilidade do álcool (redução do efeito de crossover) devido a densa estrutura da membrana e dos ânions OH^- transportados do cátodo para o ânodo em comparação ao transporte de prótons na membrana polimérica ácida, onde o transporte ocorre na direção do fluxo de álcool [32,67-69]. Outra vantagem, a água é produzida no ânodo e consumida no cátodo o que facilita o gerenciamento de água na célula [32].

As principais desvantagens da membrana polimérica aniônica é que a condutividade iônica é dez vezes menor que na membrana polimérica ácida perfluorosulfonada, limitando a densidade de corrente obtida pela célula a combustível alcalina alimentada diretamente pelo álcool [67,68]. Para aumentar a densidade de corrente de uma célula a combustível a álcool direto alcalina (ADACF) vários grupos de pesquisa usam uma mistura de álcool com soluções diluídas de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) [70,71].

Outro problema operacional está relacionado com a instabilidade da membrana aniônica em meio alcalino em temperaturas acima de 60 °C, devido à reação nucleofílica de deslocamento ou reação de eliminação de Hoffman [72], diminuindo o desempenho da célula a combustível a álcool direto alcalina (ADAFc).

Uma alternativa que pode ser promissora as atuais membranas descritas na literatura é o uso da membrana Nafion[®] dopada com KOH, pois esta apresenta uma excelente resistência em meio alcalino, também é usada como eletrólito na indústria cloro álcali [73] e empregada nos estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente com borohidreto de sódio [74].

Há alguns relatos sobre o uso da membrana Nafion[®] modificada com base para aplicação em ADAFC, usualmente utiliza-se como base para modificar a membrana Nafion[®] o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). No entanto,

sabe-se que a solução de KOH tem maior condutividade iônica do que a solução de NaOH sob as mesmas condições, portanto, o carbonato de potássio (K_2CO_3) e o acetato de potássio (CH_3COOK) tem maior solubilidade na água do que o carbonato de sódio ($NaCO_3$) e o acetato de sódio (CH_3COONa) evitando a deposição (entupimento dos canais de difusão) por esses sais na ADAFC [75]. Portanto, a alta solubilidade do K_2CO_3 e CH_3COOK faz da membrana Nafion[®] modificada com KOH teoricamente adequada para aplicação em ADAFC, pois até o momento as membranas aniônicas que poderiam ser efetivas para o desenvolvimento das células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por álcool estão em desenvolvimento não sendo comercializadas até o presente momento, além de informações serem escassas e divergentes.

2.5. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS À ÁLCOOL DIRETO

As células a combustível a álcool direto alcalinas (ADAFCs) apresentam muitas vantagens em relação a células a combustível a álcool direto (DAFCs) que incluem [14,72]: (i) O fluxo de transporte de carga do cátodo para o ânodo, impedindo o crossover do álcool proveniente do ânodo para o cátodo, (ii) as cinéticas das reações de oxidação de álcoois e redução de oxigênio são rápidas em meio alcalino, (iii) os componentes da célula praticamente não sofrem corrosão o que permite o uso de materiais de baixo custo, (iv) permite a utilização de catalisadores de metais não nobres (livres de platina). Estas vantagens são em parte responsáveis por um aumento considerável em recentes pesquisas em ADAFCs.

Os álcoois mais estudados até o momento são o metanol aplicado em células a combustível a metanol direto alcalinas (ADMFCs) [30,70,76-80], etanol utilizado em células a combustível a etanol direto alcalinas (ADEFCs) [30,81-83] e etilenoglicol utilizado em células a combustível a etilenoglicol direto alcalinas [28,84,85] (ADGFCs), a qual tem sido estudada mais recentemente como uma alternativa ao etanol.

2.5.1. Catalisadores para células a combustível alcalinas

Como citado anteriormente as ADAFCs apresentam a vantagem de utilizar catalisadores de metais não nobres, ou seja, livres de platina principalmente quando consideramos estudos para o etanol e etilenoglicol, portanto, a partir de agora será feita uma breve descrição sobre o desenvolvimento de sistemas de catalisadores anódicos em meio alcalino.

Deve-se destacar que o meio alcalino proporciona o desenvolvimento de novos catalisadores, pois podemos substituir a platina por paládio gerando uma nova variedade de opções quando comparados ao meio ácido que está limitado ao uso exclusivo de platina, em meio ácido o paládio é praticamente inerte [14].

A platina tem a maior atividade catalítica para a reação de oxidação eletroquímica de metanol entre os metais puros, tanto em ácido como em meio alcalino. No entanto, em alguns casos é visto uma melhora na atividade em meio alcalino que pode estar relacionado a uma maior quantidade íons hidroxila (OH^-) adsorvidos nos sítios catálíticos que poderiam facilitar a oxidação de combustível em potenciais menos positivos, este processo é interessante para a oxidação do metanol e outros álcoois em geral [86]. A etapa limitante durante a reação de oxidação de metanol sobre platina em

meio alcalino é a etapa que envolve a adsorção de intermediários, tais como, o monóxido de carbono (CO), o ácido fórmico e adsorção de íons hidroxila [14].

Tripkovic *et al* [87] realizaram um estudo comparativo da oxidação do metanol sobre uma superfície de Pt (100) em soluções alcalinas com diferentes concentrações. Eles observaram que a Pt (100) adsorve intermediários como o CO e ácido fórmico e espécies OH^- . Os intermediários, produzidos na oxidação do metanol, participam da reação em potenciais mais positivos, mas bloqueiam a superfície parcialmente em potenciais menos positivos. Um mecanismo de reação de duas vias comum a todas as soluções alcalinas utilizadas foi proposto, presumindo que o ácido fórmico é um intermediário reativo, sendo considerado um produto da reação da via principal, enquanto o dióxido de carbono (CO_2) é um produto da oxidação dos intermediários (CO e ácido fórmico) em uma via paralela.

Muitos trabalhos foram relatados na literatura sobre a oxidação eletroquímica de metanol em catalisadores PtRu em meio ácido, entretanto, poucos trabalhos tem sido relatados para oxidação de metanol em meio alcalino. TripKovic *et al* [88] investigaram a cinética da oxidação do metanol em catalisadores Pt e PtRu suportados em carbono. A temperatura ambiente 22 a 60 °C, observaram que os eletrocatalisadores PtRu foram mais ativos do que eletrocatalisadores de Pt para a oxidação do metanol em solução alcalina, pois o rutênio adsorve espécies OH^- em potenciais menos positivos em relação a platina, facilitando a oxidação do intermediário fortemente adsorvido.

Além do rutênio uma variedade de ligas metálicas e óxidos de metais têm sido investigados para oxidação eletroquímica do metanol sobre platina em meio alcalino. Kardigan *et al* [89] estudaram a oxidação de metanol em ligas PtPd de diferentes composições em soluções ácidas, neutras e alcalinas. Foi observado, um enriquecimento superficial em platina devido a dissolução do Pd em todos os eletrólitos e um aumento

do fator de rugosidade nos eletrocatalisadores mais ricos em Pd. Em solução alcalina, a composição com 15 % em átomos de Pd apresentou melhor desempenho do que no meio ácido e neutro. Esta melhora na atividade em meio alcalino para os eletrocatalisadores PtPd é explicada pela diminuição de envenenamento no eletrodo.

Outro metal com grande potencialidade para ser utilizado como catalisador é o ouro que é reconhecido por adsorver espécies que contêm oxigênio em solução alcalina em um potencial menos positivo quando comparado com os estudos em solução ácida, por isso, com base na teoria do mecanismo bifuncional a presença de ouro na composição do catalisador binário leva a um aumento da atividade eletrocatalítica para oxidação de metanol em meio alcalino [90]. Watanabe e Motoo observaram uma atividade máxima em ligas PtAu contendo 40% em átomos de ouro. A atividade dessa liga aumentou cerca de 2,5 vezes em relação ao eletrocatalisador de Pt pura em solução alcalina.

Luo *et al* [91] estudaram catalisadores PtAu/C para oxidação de metanol em meio alcalino em diferentes composições que variam de 10 a 90 % em ouro. Os catalisadores com 65-85% de ouro exibiram um aumento na atividade eletrocatalítica.

Entre os metais puros o paládio é o metal mais ativo para reação de oxidação de etanol em meio alcalino. Xu *et al* [92] estudaram a oxidação de etanol em meio alcalino sobre os eletrocatalisadores Pd e Pt suportados em carbono vulcan e microesferas de carbono. O início do potencial para oxidação de etanol no eletrocatalisador Pd foi deslocado para potenciais menos positivos em comparação com o eletrocatalisador de Pt. Liang *et al* [93] estudaram o mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol em eletrocatalisadores de Pd por intermédio de estudos eletroquímicos em meio alcalino utilizando a técnica de voltametria cíclica. Eles observaram que o produto final da oxidação eletroquímica do etanol foi o acetato, enquanto que o acetaldeído foi

considerado um intermediário ativo. Atráves da quantidade de íons carbonato em solução foi observado que menos de 5% de etanol foi convertido a íons carbonato, ou seja a conversão do etanol a CO_2 é relativamente baixa. Este resultado indicou que a quebra da ligação C-C é bastante limitada em catalisadores de Pd mostrando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores. Também foi observado que a adsorção dissociativa de etanol procede rapidamente, enquanto que a etapa determinante da reação é a remoção de espécies etóxi pelos íons hidroxila adsorvidos.

Recentemente, catalisadores bimetálicos Pd-M (M = Ru, Au, Sn e Cu) tem sido testados para oxidação de etanol em meio alcalino [22,94]. Chen *et al* [94] mostraram que a atividade catalítica do catalisador PdRu é consideravelmente maior do que a do catalisador Pt para oxidação do metanol, etanol e etilenoglicol.

Atualmente a oxidação anódica do etilenoglicol tem sido investigada tanto de um ponto de vista eletrocatalítico quanto a sua possível utilização em células a combustível alcalinas [14]. A platina é geralmente utilizada como catalisador para oxidação do etilenoglicol, contudo o ouro tem se mostrado como um bom candidato para oxidação de etilenoglicol, pois apresenta altas densidades de corrente [95]. Chang *et al* [96] estudaram as vias de oxidação do etilenoglicol em solução aquosa alcalina sobre os eletrocatalisadores de ouro e platina. A reação de oxidação do etilenoglicol sobre o ouro mostrou a produção de oxalato e carbonato onde as últimas espécies foram produzidas através da formação de dialdeído e glioxal. Em contraste, a oxidação do etilenoglicol em platina exibiu uma distribuição de produtos diferente onde foi encontrado somente a produção de carbonato.

Jin *et al* [85] investigaram a oxidação eletrocatalítica do etilenoglicol em eletrocatalisadores de PtAu/C. Os catalisadores exibiram uma alta atividade catalítica em solução alcalina, mostrando os picos de oxidação em baixos potenciais com altas

densidades de corrente. Embora tenha sido observado um progresso para a oxidação do etilenoglicol ainda é necessário realizar mais estudos para tentar melhorar a reatividade e estabilidade dos eletrocatalisadores desenvolvidos até o presente momento.

2.6. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES

Os catalisadores descritos anteriormente foram preparados por diferentes métodos e a escolha do método de preparação afeta fortemente as propriedades catalíticas dos eletrocatalisadores, como o tamanho de partículas, a dispersão das nanopartículas no suporte e a composição da superfície da nanopartícula [97]. Portanto, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nanoestruturados 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.

O método do ácido fórmico [98] foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP (Grupo de Eletroquímica) com a finalidade de preparar catalisadores de platina dispersa suportados em carbono (Pt/C). 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 apresentam alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. 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. 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.

O método de Bönnemann [98,99], 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. 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), em particular, Sn, V, W e Mo e demais elementos de transição, como Cu, Fe, Co e Ni. Este método, numa versão modificada, consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais desidratados, o que encarece o método. Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ($[\text{H}_2\text{O}] < 0,005\%$) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ($\text{N}(\text{oct})_4\text{Br}$). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de $\text{N}(\text{oct})_4\text{Br}$ em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio ($\text{KHB}(\text{et})_3$) em THF. Formase então uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ($\text{N}(\text{oct})_4\text{HB}(\text{et})_3$), um forte redutor, como indicado pela Equação 4:

Para a redução dos íons metálicos utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de $N(\text{oct})_4\text{HB}(\text{et})_3$, que é adicionada à solução dos sais dos metais a 40 °C sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na Equação 5:

A dispersão coloidal é, então, agitada à temperatura ambiente e o colóide é formado pela adsorção do íon $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ na superfície do metal/liga dos metais, o que garante a dimensão nanométrica das partículas e sua grande solubilidade em solventes orgânicos. Todas as etapas até a formação do colóide são realizadas em atmosfera controlada. Após a agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF. Resíduos de íons $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ ainda permanecem ligados às nanopartículas após a preparação do catalisador suportado, prejudicando o desempenho eletroquímico. Os íons $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$ podem ser eliminados por oxidação, submetendo o catalisador à passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90% nitrogênio, seguido de um fluxo de hidrogênio a 300 °C.

O método da deposição espontânea [98] produz eletrocatalisadores com alta atividade e uma quantidade reduzida de metal nobre. Brankovic *et al* [100] relataram um novo método de preparação do eletrocatalisador Pt:Ru, o qual reduz consideravelmente a quantidade de platina empregada. Segundo os autores, somente um quarto de uma monocamada de platina sobre nanopartículas de rutênio resulta em um eletrocatalisador com maior atividade e tolerância ao envenenamento da Pt pelo monóxido de carbono, na oxidação de misturas H_2/CO (100 ppm de CO), em comparação com eletrocatalisadores comerciais contendo ligas Pt:Ru. O método de

preparação deste eletrocatalisador envolve a deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo. Inicialmente, as nanopartículas de rutênio suportadas no carbono Vulcan XC-72 são tratadas em atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 2 h. Posteriormente, são esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Dessa forma ocorre a formação de depósitos de platina desde frações de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo. Em relação ao mecanismo da deposição espontânea de um metal nobre sobre outro metal ainda não existe consenso. A deposição pode ser atribuída a uma reação química com o hidrogênio adsorvido ou a um mecanismo envolvendo a formação de espécies M-OH na superfície (Equações 6-7).

O método da redução por álcool consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniforme. 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 (Equação 8).

Este método apresenta as seguintes vantagens: i) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas, ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos, iii) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e iv) as dispersões obtidas são bastante estáveis.

Dentre os vários métodos citados aplicados na preparação de eletrocatalisadores para célula a combustível destaca-se o método da redução por borohidreto que é um dos mais estudados. [101-104]. O borohidreto de sódio (NaBH_4) é encontrado, geralmente, na forma de um sólido branco (em pó ou pelotas), inodoro, com boa solubilidade em metanol (13 g/100 mL), etanol (3,16 g/100 mL) e água (54 g/100 mL). Em metanol e etanol, apesar de solúvel, decompõe-se em boratos. Em água, é estável em pH 14, decompondo-se rapidamente em soluções neutras e ácidas. Trata-se de um agente redutor relativamente forte bastante utilizado na produção de compostos orgânicos e inorgânicos [105,106,107]. As reações envolvidas na síntese de um eletrocatalisador PtRu/C pelo método do borohidreto utilizando RuCl_3 e H_2PtCl_6 como precursores metálicos, podem ser resumidas pelas Equações 9-10 [101,102].

O método da redução via borohidreto é de simples execução e, relativamente, reproduzível, além da sua eficácia comprovada na produção de nanopartículas menores [102].

2.7. A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO METANOL, ETANOL E ETILENOGLICOL

Até agora foram relatadas informações sobre alguns métodos de preparação de eletrocatalisadores que podem ser utilizados na oxidação eletroquímica do metanol, etanol e etilenoglicol em meio alcalino, portanto, a seguir serão apresentadas algumas informações relevantes sobre o mecanismo de oxidação destes álcoois.

2.7.1. Oxidação eletroquímica do metanol

O metanol é o álcool mais estudado, sendo considerado o mais promissor, pois apresenta os melhores resultados (alcançados mediante utilização de eletrocatalisadores PtRu/C em meio ácido) devido a sua baixa complexidade molecular. Entretanto, apresenta desvantagens como a alta toxicidade, além de ser um líquido inflamável, com baixo ponto de ebulição (65°C), proveniente de fontes não-renováveis. A oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão teórico da DMFC (1,20 V) é similar ao potencial da PEMFC alimentada por hidrogênio (1,23 V). A cinética de oxidação desse álcool sobre eletrocatalisadores de platina é bastante lenta e produz como intermediários o formaldeído, o ácido fórmico e o monóxido de carbono (CO) que são fortemente adsorvidos aos sítios catalíticos, resultando em potenciais operacionais menores do que os esperados considerando as operações em meio ácido. Outro inconveniente do metanol é o *crossover*, fenômeno pelo qual o álcool permeia o eletrólito polimérico e passa a competir com a reação de redução de oxigênio no cátodo diminuindo, conseqüentemente, o desempenho da célula [10,11,108]. O mecanismo de

oxidação do metanol tem sido extensivamente estudado em meio ácido [109-111] e pode ser representado pelo mecanismo geral (FIG. 5) [111]:

FIGURA 5. Representação esquemática do mecanismo de oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido e seus intermediários [111]

Os intermediários destacados acima (HCHO, CO_{ads}, HCOOH), ligam-se fortemente aos sítios de platina em meio ácido, levando a uma limitação da cinética de oxidação [89,112], conseqüentemente, diminuindo as taxas de reação. Além disso, a taxa de permeação de metanol em célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC) é particularmente alta devido ao arraste eletro-osmótico associado com o mecanismo de condução de prótons, a partir do ânodo para o cátodo resultando em uma perda de eficiência do combustível e diminuição da voltagem da célula [113].

Tem sido demonstrado que a oxidação de metanol em meio alcalino em alguns casos possui uma cinética mais rápida do que em meio ácido e a remoção oxidativa do CO_{ads} é facilitada devido a grande quantidade de grupos hidroxilas [114,115]. Uma célula alcalina operando diretamente com metanol apresenta as seguintes reações, representadas pelas Equações 11-13 [67]:

Outra vantagem das células a combustível a metanol direto alcalinas (ADMFCs) é o sistema de condução de íons hidroxila no sentido inverso dos sistemas de condução de prótons de uma célula combustível com membrana trocadora de prótons. Como tal, o sistema de arraste eletro-osmótico é invertido reduzindo a taxa de permeação de metanol [67,116].

No meio alcalino, a ligação de intermediários quimissorvidos sobre eletrocatalisadores de platina é mais fraca quando comparado com o meio ácido o que leva a uma oxidação eletroquímica mais eficiente. As reações de oxidação eletroquímica do metanol sobre platina em meio alcalino, estão representadas pelas Equações 14-21 [117,118]:

A etapa determinante (Equação 19 b) e mais provável é a oxidação de intermediários contendo carbono quimissorvido, como $-(\text{CHO})_{\text{ads}}$ e OH_{ads} [119].

2.7.2. Oxidação eletroquímica do etanol

No Brasil, onde o etanol é produzido em larga escala [120], estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis, menos tóxico que o metanol e com menor permeabilidade na membrana polimérica que o metanol (menor efeito de *crossover*). 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. Os principais produtos da oxidação deste álcool são o acetaldeído (CH_3COH) e o ácido acético (CH_3COOH), além da formação de intermediários fortemente adsorvidos que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador [19,28].

Nos últimos anos, muitos estudos sobre o mecanismo de oxidação do etanol foram realizados em meio ácido. Nesses estudos foram observados que os produtos formados são o acetaldeído, o ácido acético e, em menor quantidade, o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2) [121,122]. O mecanismo global de reação de oxidação do etanol, em meio ácido, pode ser resumido pelas equações a seguir (Equações 22-23) [123].

(oxidação completa)

(oxidação parcial)

A formação de CO_2 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 esclarecidos [123].

Assim como o metanol, a oxidação de etanol é mais favorável em meio alcalino. Uma célula alcalina operando com etanol apresenta as seguintes reações representadas pelas equações 24-26 [124]:

A reação de oxidação eletroquímica de etanol também é muito complexa em meio alcalino, envolvendo várias etapas de reação através de ambas as vias de C_1 e C_2 (FIG. 6) e a oxidação completa leva a formação de CO_2 conhecido como mecanismo direto. [125].

FIGURA 6. Representação esquemática do mecanismo geral de oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino e seus intermediários e produtos [125].

Ao contrário da oxidação completa de etanol que produz 12 elétrons por molécula de álcool a oxidação incompleta de etanol produz 3 elétrons por molécula de acetato formada [126], sendo este mecanismo conhecido como mecanismo indireto.

2.7.3. Oxidação eletroquímica do etilenoglicol

O etilenoglicol é considerado um transportador de energia para as células a combustível, pois apresenta uma alta densidade energética, alto ponto de ebulição (198 °C) e menos tóxico que o metanol [14]. Todas essas características fazem desse álcool um candidato promissor para aplicação como combustível em células a combustível a álcool direto alcalinas (ADAFCs), apesar do baixo número de artigos envolvendo a oxidação do mesmo. A densidade energética do etilenoglicol é, aproximadamente, 5,2 kWhKg⁻¹, valor próximo à densidade energética do metanol 6,1 kWhKg⁻¹ e do etanol, 8,6 kWhKg⁻¹. A oxidação completa do etilenoglicol a CO₂ produz 10 elétrons por molécula desse álcool. [13,28,85]. A oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino gera como intermediários e produtos de reação o oxalato, glioxalato, glicolato, glicolaldeído, glioxal e dióxido de carbono. Uma célula combustível a etilenoglicol direto alcalina apresenta as seguintes reações químicas (Equações 27-29) [13]:

Tem sido proposto estudos do mecanismo da oxidação eletroquímica do etilenoglicol em superfície de platina em meio ácido [127,128] e meio alcalino [127,129,130], mas a natureza dos intermediários adsorvidos ainda não é bem

compreendida. A oxidação eletroquímica do etilenoglicol tem sido investigada utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [130]. Utilizando esta técnica foi observado que em meio ácido os principais produtos são o ácido glicólico e CO_2 , enquanto que no meio alcalino o oxalato, glicolato e carbonato predominam.

Outros autores [127,129] estudaram a oxidação do etilenoglicol e observaram que são liberados oito elétrons por molécula de etilenoglicol e concluíram que o oxalato é o principal produto formado, sendo que as reações de oxidação procedem via dehidrogenação de intermediários adsorvidos. Assim, a oxidação eletroquímica pode ser descrita pelo esquema de reação representado na FIG. 7.

FIGURA 7. Representação esquemática das possíveis vias para oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino [130].

A oxidação eletroquímica do etilenoglicol possui um mecanismo complexo podendo seguir várias vias reacionais e produzir uma variedade de subprodutos. A presença das duas hidroxilas [28] faz com que haja uma diminuição da força de ligação entre os dois carbonos facilitando assim a quebra dessa ligação e consequentemente gerando novas vias e subprodutos.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo, preparar pelo método de redução por borohidreto [103,104], eletrocatalisadores binários e ternários, suportados em carbono de alta área superficial, PdM/C (M = Pt, Au, Bi, Ir), com diferentes composições atômicas, para aplicação na oxidação eletroquímica de metanol, etanol e etilenoglicol em meio alcalino.

Os eletrocatalisadores obtidos serão caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), análise de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e voltametria cíclica (VC).

Estudar a oxidação eletroquímica dos álcoois citados por cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa, onde os melhores materiais serão selecionados para testes em células a combustível alcalinas e para estudos com a técnica de infravermelho *in situ* a fim de se propor um mecanismo de oxidação do álcool para estes eletrocatalisadores, como também, verificar por qual rota ocorre a oxidação do álcool em meio alcalino.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, AuBi/C (80:20), AuBi/C (95:05), PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuBi/C (90:05:05), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) com carga metálica nominal de 20%, foram preparados a partir do método da redução por borohidreto de sódio [47,103,104]. Como fonte dos sais metálicos a serem reduzidos foram utilizados nitrato de paládio dihidratado ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Adrich), ácido áurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Adrich), nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich), ácido cloroplatinico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich), cloreto de irídio hidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Adrich). O álcool 2-propanol (Merck) foi utilizado como solvente, enquanto que borohidreto de sódio (NaBH_4 – Aldrich) foi utilizado como agente redutor e o hidróxido de potássio (KOH – Merck) como agente estabilizante para evitar a degradação do borohidreto de sódio e negro de fumo Vulcan[®] XC72 (Cabot) como suporte.

Nesta metodologia, os precursores metálicos e o suporte de carbono foram adicionados, sob agitação, em uma solução 2-propanol/água com razão volumétrica igual a 50/50 (v/v). Após este processo adicionou-se de uma só vez a temperatura ambiente e atmosfera aberta uma solução contendo 10 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH e NaBH_4 (razão molar NaBH_4 :metais igual a 5:1). A solução resultante foi submetida a agitação por 30 minutos. O eletrocatalisador obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água e seco a 70°C por 2 horas. A FIG. 8 apresenta algumas etapas do método da preparação de eletrocatalisadores Pd/C pelo método da redução por borohidreto.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

FIGURA 8. Método da redução por borohidreto: (a) mistura de água, 2-propanol e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) mistura anterior após adição de carbono e agitação, (c) sonicação da mistura, (d) adição da solução de NaBH_4 e (e) agitação por 30 minutos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C, PdAuPt/C, PdAuIr/C preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica semi-quantitativa integrada ao microscópio eletrônico, com a finalidade de identificar a composição elementar de uma amostra. Durante o experimento de microanálise de raios X a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, enquanto elétrons de camadas internas dos átomos da amostra são ejetados. Com a vacância gerada, os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e para isso liberam energia na forma de raios 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 [131].

Para os estudos com a técnica de EDX realizados neste trabalho, uma camada fina do eletrocatalisador foi colocada em um suporte de alumínio pela prensagem do pó

em uma fita dupla face, sendo que os dados foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos. Os dados obtidos pelas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X permitiram a obtenção de uma análise da composição química do catalisador [131].

4.2.2. Difração de raios X

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 dos raios X e assim, o raio X é a radiação mais adequada para este propósito. Ao incidir raios 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 raios X funcionam de forma a garantir o ângulo de Bragg para a formação dos fenômenos de difração de raios 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 no difratograma [132].

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito da fase presente no catalisador através da equação de Scherrer (Equação 30) [132].

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi compactado em um suporte de vidro.

Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador foi usada a equação de Scherrer (Equação 30) utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) do paládio e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não há contribuições de outras fases [132].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 30}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos, neste trabalho foi utilizado o valor de $K = 0,9$ admitindo-se cristalitos esféricos, λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura a meia altura, em radianos, do pico referente ao plano

(220) da amostra medida e θ é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

4.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão 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. O microscópio eletrônico de transmissão é alimentado por um sistema de geração de alta tensão e opera sob alto-vácuo, onde a passagem dos elétrons pela coluna do microscópio é controlada por lentes eletromagnéticas [131].

No caso de análises de partículas a microscopia eletrônica de transmissão é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e também a superfície específica do metal (que está relacionada ao tamanho da partícula) são fundamentais para o julgamento da atividade catalítica de um sistema [131].

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 ultrasom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Em média, foram tomadas 5 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 digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e o cálculo do tamanho médio de partícula.

Através da microscopia eletrônica de transmissão foi possível a determinação de grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição do tamanho de partículas [131].

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660ir com detector MCT e acessório de reflectância atenuada (ATR PIKE MIRACLE), a temperatura ambiente em meio de KOH 1 mol L⁻¹ na presença de etanol 1 mol L⁻¹. Para as análises de espectroscopia no infravermelho foi preparado uma dispersão de 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 homogeneizado por mais 15 minutos em banho de ultrassom, dessa suspensão uma alíquota de 5 µl foi pipetada e depositada sobre o suporte de carbono vítreo, seco em estufa a 60°C por 20 minutos e hidratado por 60 minutos em solução de KOH 1 mol L⁻¹ + etanol 1 mol L⁻¹. Para os estudos relatados neste trabalho foi desenvolvida uma célula de PTFE a qual foi adaptada sobre o acessório de ATR (FIG. 9).

Os espectros de infravermelho foram coletados com a razão $R:R_0$, onde R representa o espectro a um dado potencial, e R_0 o espectro coletado a 0,05 V. Os espectros foram coletados a cada 100 mV a partir de -0,85 V com 128 interferogramas por espectro entre 2500 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

FIGURA 9. Célula espectroeletroquímica para experimentos de ATR-FTIR *in situ* [133].

Estas análises forneceram informações que permitiram identificar os principais produtos da oxidação de etanol nessas condições com os diferentes eletrocatalisadores, além de possibilitar um estudo comparativo a respeito de qual produto é favorecido com cada material [133].

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os eletrocatalisadores obtidos foram eletroquimicamente caracterizados pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria e submetidos aos estudos para a oxidação eletroquímica do metanol, etanol e etilenoglicol.

4.3.1. Estudo da oxidação eletroquímica dos álcoois

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [2,3] em uma célula de três eletrodos [3] (FIG. 10), o eletrocatalisador como eletrodo de trabalho, um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo.

FIGURA 10. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos

Esses estudos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 30 (FIG. 11) onde os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de um eletrólito suporte, o qual consistia de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Os estudos foram realizados a uma velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} , sendo os voltamogramas obtidos no intervalo de potencial de $-0,85 \text{ V}$ a $0,2 \text{ V}$. Os experimentos de voltametria cíclica foram executados na ausência de álcool em solução saturada com N_2 , enquanto que as medidas de cronoamperometria foram obtidas em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do álcool, em solução saturada de N_2 , durante 30 minutos de operação no potencial de $-0,4 \text{ V}$ [18-20].

FIGURA 11. Potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 30 utilizado para os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica.

Pelas análises de voltametria cíclica na ausência de álcool pode-se avaliar a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, como também observar a formação e redução de óxidos no eletrocatalisador durante as varreduras anódicas e catódicas, enquanto que a técnica de cronoamperometria dá uma idéia do comportamento (desativação e estabilidade) do eletrocatalisador durante um determinado tempo de operação num potencial específico.

4.4. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA

Para os estudos 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 10 cm x 10 cm e pré-tratadas quimicamente com H₂O₂ (3%) e com H₂SO₄ (1,0 mol L⁻¹) a 80 °C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais. Após a remoção dos resíduos foram tratadas as membranas com KOH (6,0 mol L⁻¹) a temperatura ambiente por 19 horas. Entre um tratamento e outro as membranas foram imersas em H₂O destilada a 80 °C. A duração de cada etapa de tratamento foi de uma hora com exceção quando tratadas com KOH em um período de 19 horas. Após os tratamentos químicos na presença de H₂O₂, H₂SO₄ e KOH foram realizados os tratamentos na presença de água destilada.

A camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*) empregada na confecção de todos os *MEAs* foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) fornecido pela *ElectroChem Inc.*

A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621) com 1 mg_{Pt} cm⁻² e 30% de Nafion[®], já para a preparação da camada catalítica do ânodo foi utilizado 1 mg_{Pd} cm⁻² dos

eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuBi/C, PdAuPt/C, PdAuIr/C com razões atômicas (50:45:05) e (90:05:05) e 30% de Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPontTM).

As camadas 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 dos eletrodos estes foram colocados na estufa a 70 °C por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do *MEA* (FIG. 12) os dois eletrodos preparados foram prensados junto a membrana de Nafion, a 125 °C por 2 min a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf cm⁻²).

FIGURA 12. Célula unitária da ElectroChem e conjunto membrana e eletrodo (MEA) empregados nos testes em célula a combustível a álcool direto alcalina.

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente [134].

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária ElectroChem (FIG. 12) com placas de grafite para distribuição do combustível do tipo serpentina (5 cm^2 de área geométrica), com o oxigênio umidificado externamente usando uma garrafa umidificadora de temperatura controlada e aquecida a temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizados experimentos com pressões no cátodo, de 2 bar, enquanto que o ânodo foi mantido a pressão atmosférica.

A temperatura da célula foi ajustada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com uma solução de KOH (2 mol L^{-1}) mais o álcool (metanol, etanol e etilenoglicol) na concentração de 2 mol L^{-1} com um fluxo de 3 mL min^{-1} . Os testes na célula unitária foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado, com carga dinâmica e multímetros da empresa Electrocell (FIG. 13), onde se mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s entre os pontos.

FIGURA 13. Estação de teste do CCCH-IPEN fabricado pela Electrocell para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por álcool.

As curvas apresentadas neste trabalho são resultados da média de pelo menos três ensaios. Os MEAs foram previamente ativados em testes de polarização com hidrogênio e oxigênio antes dos testes para oxidação eletroquímica direta do metanol, etanol e etilenoglicol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RESULTADOS PRELIMINARES

Inicialmente, os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, AuBi/C, PdAu/C, PdAuBi/C, com diferentes composições atômicas, foram preparados pelo método da redução por borohidreto. Os resultados de razão atômica obtida por EDX e tamanhos médios de cristalito, calculados pela equação de Scherrer, para os eletrocatalisadores obtidos são apresentados na TAB. 1. Para todos os eletrocatalisadores sintetizados, os valores das razões atômicas obtidas por EDX foram similares aos valores nominais, atestando que o método do borohidreto é eficiente para produção dos eletrocatalisadores propostos.

TABELA 1. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, AuBi/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
Pd/C	-	-	2
Au/C	-	-	12
AuBi/C	80:20	76:24	8
AuBi/C	95:05	94:06	7
PdAu/C	50:50	55:45	7
PdAu/C	80:20	80:20	2
PdAu/C	95:05	95:05	2
PdAuBi/C	50:45:05	56:39:05	6
PdAuBi/C	80:10:10	79:11:10	2
PdAuBi/C	90:05:05	93:04:03	2

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores preparados pelo método da redução por borohidreto são apresentados na FIG. 14 (a) e (b).

(a)

(b)

FIGURA 14. Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores **(a)** binários e **(b)** ternários (sintetizados em diferentes composições atômicas) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro; x fases de óxido de bismuto.

Todos os eletrocatalisadores preparados mostraram um α em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$ associado ao suporte de carbono. Os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e PdAuBi/C apresentam cinco picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 82^\circ$ e 87° associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de paládio e suas ligas [18,92,135]. Nos difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores PdAu/C (50:50), PdAu/C (80:20), PdAu/C (95:05) pode-se observar um deslocamento do pico associado ao plano (220) da fase de paládio para menores ângulos em relação ao eletrocatalisador Pd/C, indicando a inserção de parte de ouro na estrutura cristalina do paládio. Da mesma forma, no eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05) o pico do plano (220) da fase de paládio apresentou-se deslocado para menores valores de 2θ , comparados àqueles do eletrocatalisador Pd/C, indicando uma possível formação de liga entre paládio, ouro e bismuto.

Além do deslocamento dos picos para menores ângulos, pode ser claramente observado (FIG. 14 (a) e (b)) uma separação de fases junto ao pico associado ao plano (111) do paládio nos eletrocatalisadores PdAu/C (80:20), PdAu/C (95:05), PdAuBi/C (80:10:10) e PdAuBi/C (90:05:05). Resultados similares foram observados por outros autores [136-139] em trabalhos envolvendo a síntese de eletrocatalisadores PdAu/C. Tais trabalhos indicam a formação de uma liga PdAu e outras fases de ouro e paládio segregadas. Estes resultados reforçam a observação de formação de uma liga PdAu em certa extensão nos eletrocatalisadores PdAu/C e PdAuBi/C em acordo com as informações obtidas para os eletrocatalisadores preparados neste trabalho.

Ambos eletrocatalisadores AuBi/C (FIG. 14 (a)) apresentaram picos em, aproximadamente, $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 65^\circ, 78^\circ, 82^\circ$ associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222) da estrutura cúbica de face centrada do ouro e suas

ligas [140,141]. Adicionalmente, o eletrocatalisador AuBi/C (80:20) apresentou picos em $2\theta = 29^\circ$, 33° e 57° também associados à fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3) [142-146]. Os demais eletrocatalisadores contendo bismuto em sua composição não apresentaram picos referentes a fases de bismuto ou de óxidos de bismuto, possivelmente, por apresentar-se em uma fase amorfa.

Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e PdAuBi/C, calculados pela equação de scherrer [132] levando em conta o pico (220) da fase Pd_{cfc} estão na faixa de 2 a 7 nm. Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores Au/C e AuBi/C, calculados considerando o pico (220) da fase Au_{cfc} estão na faixa de 7 a 12 nm. Pode-se observar que os maiores valores de tamanho médio de cristalito foram encontrados para os eletrocatalisadores mais ricos em ouro, em acordo com outros trabalhos presentes na literatura que relatam a síntese de eletrocatalisadores contendo ouro [140,141].

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram usadas para avaliar a distribuição e o tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores de Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05), PdAuBi/C (50:45:05) e PdAuBi/C (90:05:05) preparados pelo método da redução por borohidreto (FIG. 15). No eletrocatalisador Pd/C, as nanopartículas de paládio dispersas no suporte de carbono exibiram um tamanho médio de partícula de 5 nm, enquanto que o eletrocatalisador Au/C apresentou tamanho médio de partícula igual 6 nm. Para os eletrocatalisadores PdAu/C (95:05) e PdAu/C (50:50) foi observado um tamanho médio de partícula de 6 nm e 8 nm, respectivamente, indicando que o aumento da quantidade de ouro na composição do eletrocatalisador leva ao aumento no tamanho médio de partícula em acordo com os estudos relatados na literatura [136].

FIGURA 15. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método do borohidreto: (a) Pd/C, (b) Au/C, (c) PdAu/C (50:50), (d) PdAu/C (95:05), (e) PdAuBi/C (50:45:05) e (f) PdAuBi/C (90:05:05).

O ouro é mais nobre que o paládio, portanto é reduzido primeiro formando sementes de ouro. Em seguida, provavelmente, o paládio cresce epitaxialmente sobre a superfície das sementes de ouro, ao invés de formar um novo núcleo [147]. Este fenômeno foi observado por Zhu et al [147] na síntese em dois passos de

eletrocatalisadores Pd@Au/C a partir de sementes de ouro (previamente preparadas por redução de AuCl_4 no primeiro passo) e redução posterior H_2PdCl_4 no segundo passo. Os eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05) e PdAuBi/C (90:05:05) apresentaram tamanhos médios de partícula igual a 6 nm.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Au/C, Bi/C, AuBi/C preparados pelo método do borohidreto, na ausência de álcool, estão apresentados na FIG. 16.

Os voltamogramas cíclicos mostram que todos os eletrocatalisadores apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (que corresponde à região de potenciais de -0,85 a -0,45 V) pouco definida, indicando que não ocorrem processos de adsorção de hidrogênio sobre o ouro e o bismuto. Na faixa de potencial estudada, os eletrocatalisadores AuBi/C apresentam vários picos referentes a diferentes mudanças no estado de oxidação do bismuto [148]. Os picos observados próximo a -0,45 V relatam a oxidação de bismuto metálico por meio do mecanismo de reação, incluindo a formação de bismuto(I) que por meio de desproporcionamento gera bismuto(III) e bismuto metálico. O bismuto(III) reage com íons OH^- e gera Bi(OH)_3 . O pico observado em aproximadamente -0,6 V corresponde analogamente a oxidações de bismuto metálico [148,149]. Como se pode observar, este pico aumenta com a quantidade de bismuto adicionado refletindo no aumento da quantidade de bismuto que é removido e redepositado na superfície do eletrodo durante o procedimento de varredura. Na varredura catódica o pico principal que aparece em aproximadamente -0,7 V e está associado com a redução de BiO_2^- dissolvido [148].

FIGURA 16. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Bi/C, Au/C, AuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L^{-1} de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Os dados de voltametria cíclica para os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C e PdAu/C na ausência de álcool, estão apresentados na FIG. 17. Os valores de corrente dos voltamogramas cíclicos foram normalizados por grama de paládio, considerando que adsorção e dehidrogenação do álcool ocorrem somente nos sítios de paládio, em temperatura ambiente, de forma análoga a estudos com eletrocatalisadores a base de platina [17,29]. Por meio desses resultados pode-se observar, na varredura anódica, picos na região de potenciais de -0,85 a -0,45 V associados ao processo de adsorção/dessorção de hidrogênio. Os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (80:20), PdAu/C (95:05) apresentaram uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio bem-definida [93,150,151] indicando a adsorção de hidrogênio quando o paládio esta presente na composição do eletrocatalisador, enquanto que o

eletrocatalisador de Au/C mostrou uma região bastante suprimida indicando a inexistência de processos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre o ouro. Na varredura anódica o pico em -0,3 V pode ser atribuído a formação de óxido paládio(II) na superfície destes eletrocatalisadores [93,150,151].

FIGURA 17. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores binários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L^{-1} de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Embora o mecanismo do processo de oxidação não seja claro, até o momento, tem sido largamente aceito que íons OH^- são quimissorvidos na fase inicial da formação de óxido, em seguida, transformados em óxidos de alta valência em potenciais mais positivos [93]. A adsorção de íons OH^- inicia-se em um potencial mais negativo a partir do potencial de início de oxidação do paládio e se sobrepõe parcialmente ao pico de dessorção de hidrogênio, como indicado pelo pico na faixa de potencial -0,8 V a -0,3 V. Correspondendo ao processo de oxidação, os picos catódicos, próximos a

-0,3 V, são atribuídos a redução dos óxidos de paládio(II) durante a varredura catódica [93, 150,151]. O perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores PdAu/C são semelhantes ao eletrocatalisador Pd/C. No entanto, o claro deslocamento da posição dos picos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio pode ser observado em todos os eletrocatalisadores indicando a transformação no arranjo de átomos do paládio quando comparado com o eletrocatalisador Pd/C de acordo com o observado por outros autores [151-154].

Ao analisar os picos catódicos dos eletrocatalisadores binários PdAu/C (FIG.17), com diferentes composições, percebe-se que eles apresentam a mesma intensidade do pico catódico de Pd/C mostrando que esse pico é característico da redução dos óxidos de paládio. O eletrocatalisador PdAu/C (50:50) apresenta um maior alargamento na região da dupla camada elétrica quando comparado aos demais eletrocatalisadores binários, devido a uma maior formação de espécies oxigenadas. Possivelmente, o ouro interage com íons OH^- presentes na solução formando espécies oxigenadas, sendo que a formação destas espécies pode contribuir para a oxidação de intermediários adsorvidos provenientes da oxidação eletroquímica do álcool. Em meio alcalino, também é mais favorável a adsorção de íons hidroxila na superfície dos eletrodos metálicos, formando espécies $\text{M}(\text{OH})_{\text{ads}}$ que são necessárias para regenerar os sítios ativos visto que, na temperatura ambiente, o metal nobre é reponsável pelos processos de adsorção e dehidrogenação do combustível estudado [85].

Na FIG. 18 são apresentados os resultados de voltametria cíclica na ausência de álcool para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e PdAuBi/C.

FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores ternários sintetizados em diferentes composições atômicas e preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L^{-1} de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

Por meio desses resultados pode-se observar para os eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05), PdAuBi/C (80:10:10) e PdAuBi/C (90:05:05), uma região pouco definida de adsorção e dessorção de hidrogênio em relação ao PdAu/C (50:50), possivelmente, devido a um recobrimento dos sítios catalíticos de Pd pelo Bi que inibi a adsorção de hidrogênio sobre os sítios de Pd, sendo que tal recobrimento aumenta com o aumento do teor de Bi no eletrocatalisador [18,28,29]. Este comportamento pode também estar relacionado ao fato de que a velocidade da redução de íons paládio e ouro presentes na solução de síntese é superior ao bismuto, ou seja, após a redução total dos íons de paládio e ouro, o bismuto se deposita sobre os sítios ativos de paládio disponíveis para adsorção e dessorção de hidrogênio. Os picos, em aproximadamente, $-0,1 \text{ V}$ e $0,0 \text{ V}$ estão associados a um processo de oxidação da superfície [155] e a

intensidade destes picos são dependentes da quantidade de ouro. Em todos os eletrocatalisadores PdAuBi/C a corrente de oxidação se inicia em -0,2 V corresponde a oxidação da superfície de paládio em meio alcalino [156,157] de acordo com a reação:

De acordo com o diagrama pH versus potencial do bismuto [158] em meio aquoso, a fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3) existe sobre sua forma hidratada $\text{Bi}(\text{OH})_3$ que é insolúvel em soluções alcalinas. Conforme observado pelo autor, a oxidação do bismuto em meio aquoso pode começar a partir de 0,48 V *versus* RHE (-0,58 V *versus* Ag/AgCl) de acordo com a seguinte reação:

–

Esta reação pode ser influenciada pela oxidação simultânea da superfície do paládio. Na varredura catódica, um pico de redução é observado em - 0,3 V e é atribuído a redução dos óxidos da superfície, incluindo óxidos de bismuto [159] formados durante a varredura anódica. O potencial onde a corrente de redução atinge o valor máximo absoluto é o mesmo para redução dos óxidos superficiais de paládio [151,155]. Analogamente, os picos, em aproximadamente -0,1 V e 0,0 V e a intensidade dos picos em aproximadamente -0,3 V são dependentes do teor de ouro indicando a participação de espécies de ouro no processo associado a estes picos anódicos e catódicos.

Os eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05), PdAuBi/C (80:10:10) e PdAuBi/C (90:05:05) apresentaram um aumento no valor de corrente na região de dupla camada elétrica (-0,3 V a 0,0 V), em comparação ao eletrocatalisador Au/C que poderia ser atribuído a uma maior formação de espécies oxigenadas.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados para avaliar a estabilidade e atividade dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C, Au/C, AuBi/C,

PdAuBi/C e são mostrados na FIG. 19 e 20. Os resultados foram obtidos em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, em um potencial de $-0,4 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 1800 s.

FIGURA 19. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em $-0,4\text{V}$ e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

Através das curvas cronoamperométricas da oxidação do metanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C, Au/C, AuBi/C pode-se observar que os valores de corrente praticamente permaneceram constantes durante os 1800 s. O eletrocatalisador Au/C não apresenta atividade eletrocatalítica para oxidação do metanol em meio alcalino. Segundo Tremiliosi *et al* [160], em estudos envolvendo etanol, se a reatividade deste álcool é fraca tal fato não pode ser atribuído ao fenômeno de envenenamento, pois o ouro possui uma natureza inerte, ou seja, nenhuma espécie desativante (como-CO) pode ser adsorvida em sua superfície. Neste estudo, correntes de oxidação do etanol foram observadas apenas para valores de potencial maiores que $1,0 \text{ V}$ versus RHE

(0,1 V *versus* Ag/AgCl). Tateishi *et al* [161] relataram que a oxidação de etanol ocorre na região de altos potenciais onde a camada superficial de óxidos não está totalmente formada. Assim, possivelmente, o valor de potencial estudado (-0,4 V *versus* Ag/AgCl) pode não ser suficientemente alto para ocorrer alguma oxidação do metanol sobre o ouro, justificando a atividade desprezível do eletrocatalisador Au/C. Por outro lado, estudos envolvendo a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores Pd/C registram o início da oxidação deste álcool em potenciais de, aproximadamente, -0,6 V *versus* Ag/AgCl [18], enquanto a oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores Pd/C é registrada em torno de -0,4 V *versus* SCE (-0,35 V *versus* Ag/AgCl) [92]. As correntes obtidas para os eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAuBi/C (50:45:05) foram superiores às obtidas para a oxidação do metanol sobre os demais eletrocatalisadores durante todo o experimento de cronoamperometria, indicando a necessidade de uma paridade de sítios catalíticos entre paládio e o co-catalisador para dehidrogenar o metanol e oxidar de forma efetiva os intermediários fortemente adsorvidos durante a reação. A partir das curvas cronoamperométricas dos eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAuBi/C (50:45:05) pode-se verificar que o primeiro mantém a corrente constante ao longo do experimento, enquanto o catalisador ternário apresenta uma constante queda nos valores de corrente. Isso, possivelmente, está associada à presença do bismuto, mais especificamente, devido a uma mudança estrutural associada à dissolução do bismuto (processo observado nos voltamogramas cíclicos apresentados anteriormente FIG 17 e 18), fazendo com que o catalisador ternário tenha sua atividade equiparada à do PdAu/C (50:50).

Os valores finais de corrente (FIG. 19 e 20), após os 1800 s de operação em -0,4 V *versus* Ag/AgCl, apresentaram a seguinte ordem: PdAuBi/C (50:45:05) $\approx$

$\text{PdAu/C (50:50)} > \text{PdAuBi/C (90:05:05)} > \text{PdAu/C (95:05)} > \text{PdAu/C (80:20)} > \text{Pd/C} > \text{PdAuBi/C (80:10:10)} > \text{Au/C} > \text{AuBi/C (95:05)} > \text{AuBi (80:20)}.$

FIGURA 20. Valores de corrente, em -0,4V após 1800 s para oxidação de metanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

Com exceção do eletrocatalisador PdAuBi/C (80:10:10), todos os eletrocatalisadores PdAu/C e PdAuBi/C apresentaram valores de corrente final maiores que o Pd/C e Au/C, fato que pode ser visto claramente no diagrama de barras (FIG. 20), indicando uma melhora na atividade catalítica destes eletrocatalisadores para oxidação do metanol quando comparados com os eletrocatalisadores de paládio e ouro puros. No caso do eletrocatalisador PdAuBi/C (80:10:10), a eletroatividade mais baixa comparada ao Pd/C, possivelmente, deve-se a um maior recobrimento dos sítios ativos de paládio pelo bismuto, não favorecendo a adsorção e, consequentemente, a dehidrogenação do álcool [28,29].

Os resultados de cronoamperometria em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, em um potencial de $-0,4 \text{ V}$ *versus* Ag/AgCl, para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C, Au/C, AuBi/C, PdAuBi/C são mostrados na FIG. 21 e 22.

FIGURA 21. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em $-0,4 \text{ V}$ e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

A partir das curvas cronoamperométricas pode-se observar que todos os eletrocatalisadores se mantêm estáveis ao longo dos 1800 s de operação. Em termos de corrente final, o eletrocatalisador Pd/C é mais efetivo para oxidação do etanol do que para a oxidação do metanol. Assim como na oxidação do metanol apresentada anteriormente, observa-se a necessidade de uma paridade de sítios de Pd e de co-catalisador para uma efetiva dehidrogenação e, posterior, remoção dos intermediários fortemente adsorvidos, justificando a melhor atividade do eletrocatalisador PdAu/C

(50:50) seguido pelo PdAuBi/C (50:45:05). A maior eletroatividade do PdAu/C (50:50) comparado ao PdAuBi/C (50:45:05) pode ser explicada em termos do número de sítios catalíticos disponíveis para a reação, ou seja, a área eletroquimicamente ativa (verificada através da região de adsorção/dessorção de hidrogênio). Como pode-se observar nos voltamogramas apresentados anteriormente na FIG. 18, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio do eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05) encontra-se bastante suprimida, inclusive se comparado ao eletrocatalisador PdAu/C (50:50). Portanto, os eletrocatalisadores ternários PdAuBi/C não apresentaram um bom desempenho para oxidação de etanol quando comparados ao eletrocatalisador PdAu/C (50:50). Possivelmente, a adição de bismuto não resulta em um efeito benéfico para a oxidação eletroquímica do etanol, o qual pode ser atribuído ao recobrimento dos sítios catalíticos do paládio pelo bismuto, diminuindo a capacidade de adsorção do etanol [28,29]. O recobrimento dos sítios de paládio por bismuto se torna mais acentuado com o aumento do conteúdo de bismuto, levando a uma diminuição da atividade catalítica dos eletrocatalisadores ternários. Esses dados estão de acordo com o trabalho de Neto *et al* [18], em que eletrocatalisadores PdBi/C (95:05) foram mais efetivos na oxidação eletroquímica do etanol, em meio alcalino, comparado aos eletrocatalisadores PdBi/C (90:10), PdBi/C (80:20), PdBi/C (70:30) e PdBi/C (50:50), indicando que os melhores desempenhos são alcançados pelo uso de baixos teores de bismuto na composição do eletrocatalisador binário (5% em átomos). O aumento da atividade para estes eletrocatalisadores binários poderia ser atribuído ao aumento na adsorção de íons OH^- nos sítios de Pd facilitando a remoção de intermediários possivelmente adsorvidos na superfície do eletrocatalisador [18,19]. Na verdade, o mecanismo de promoção do ouro em eletrocatalisadores a base paládio não está bem esclarecido. Uma hipótese é que o paládio atua como sítio ativo primário para catálise da dehidrogenação do álcool,

enquanto o ouro oxida intermediários adsorvidos na superfície do catalisador, liberando os sítios ativos [162,163].

Os valores de corrente final (FIG. 21 e 22), após 1800 s de operação em -0,4 V *versus* Ag/AgCl, apresentaram a seguinte ordem: PdAu/C (50:50) > PdAuBi/C (50:45:05) > Pd/C > PdAuBi/C (90:05:05) > PdAu/C (95:05) > PdAuBi/C (80:10:10) > PdAu/C (80:20) > Au/C > AuBi/C (95:05) > AuBi (80:20).

FIGURA 22. Valores de corrente, em -0,4V após 1800s para oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

Os resultados de cronoamperometria em solução de 1 mol L⁻¹ de KOH contendo 1,0 mol L⁻¹ de etilenoglicol, em um potencial de -0,4 V *versus* Ag/AgCl, para a oxidação de etilenoglicol sobre eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C, Au/C, AuBi/C, PdAuBi/C são mostrados na FIG. 23 e 24.

FIGURA 23. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

Os valores finais de corrente (FIG. 23 e 24) depois de a célula operar em -0,4 V versus Ag/AgCl por 1800 s apresentaram a seguinte ordem de atividade PdAuBi/C (50:45:05) > PdAu/C (50:50) > PdAuBi/C (90:05:05) > Pd/C > PdAu/C (80:20) > PdAuBi/C (80:10:10) > PdAu/C (95:05) > Au/C > AuBi/C (95:05) > AuBi/C (80:20). Uma comparação entre PdAu/C (50:50) e PdAuBi/C (50:45:05) mostra uma melhor atividade e aumento da estabilidade dos eletrocatalisadores ternários. Este fato indica uma menor desativação dos eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05), provavelmente devido a presença de uma grande quantidade de espécies oxigenadas. A grande quantidade de espécies oxigenadas pode ser observada pela alta intensidade do pico em -0,3 V nos voltamogramas cíclicos (FIG. 18). A mudança estrutural em eletrocatalisadores PdAuBi/C é atribuído ao processo de dissolução e redeposição do bismuto que também

pode ter uma importante influência na eletroatividade. De acordo com Sieben *et al* [164] o incremento do parâmetro de rede e a presença de contornos de grãos (defeitos na rede cristalina) pode aumentar a adsorção dos álcoois e favorecer a quebra da ligação C–C, levando a um aumento da eletroatividade. Assim, possivelmente o mecanismo bifuncional e a mudança estrutural são responsáveis pelo maior desempenho do eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05). A adição de pequenas quantidades de bismuto (5 at %) ao eletrocatalisador PdAu/C aumenta o desempenho para a oxidação eletroquímica do etilenoglicol em meio alcalino. Recentemente Silva *et al* [29] desenvolveram eletrocatalisadores PtAu/C e PtAuBi/C para oxidação eletroquímica do metanol e etanol em meio alcalino. Uma melhora significativa da atividade foi observada em meio alcalino nos eletrocatalisadores PtAuBi/C comparado ao PtAu/C. De acordo com Silva *et al* a adição de bismuto ao eletrocatalisador PtAu/C melhora o desempenho deste eletrocatalisador. Estes resultados para oxidação do etanol sugerem que a presença de espécies de bismuto facilita a dessorção oxidativa dos intermediários. O mecanismo de oxidação eletroquímica do etilenoglicol não é muito estudado e, atualmente, não está bem elucidado, portanto, não existe explicações na literatura para esse comportamento. Entretanto, a oxidação de etilenoglicol parece ser mais complexa do que a oxidação do metanol e etanol, visto a quantidade de produtos formados em relação ao metanol e etanol.

Os resultados obtidos para a oxidação eletroquímica do metanol ou etanol mostraram que novas formulações ainda precisariam ser desenvolvidas para a obtenção de eletrocatalisadores ternários mais ativos que os binários tomando como base o sistema PdAu. A adição de platina ou irídio como um terceiro metal ao sistema PdAu parece ser uma proposta bastante interessante para a oxidação eletroquímica do metanol ou etanol, visto que a platina é um dos eletrocatalisadores mais ativos para a oxidação

do metanol tanto em meio alcalino como em meio ácido [86], sendo que em alguns casos apresenta uma atividade maior do que o paládio puro. A presença de irídio tem mostrado um aumento na atividade catalítica de eletrocatalisadores para os estudos da oxidação eletroquímica do etanol [23].

FIGURA 24. Valores de corrente, em -0,4 V após 1800 s para oxidação de etilenoglicol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C, PdAuBi/C preparados pelo método da redução por borohidreto.

5.2. NOVAS FORMULAÇÕES DE ELETROCATALISADORES TERNÁRIOS

Os resultados apresentados anteriormente mostraram que, em meio alcalino e temperatura ambiente, os eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAuBi/C (50:45:05) foram mais ativos para a oxidação do metanol, enquanto que o PdAu/C (50:50) foi mais

efetivo para oxidação do etanol. Estes resultados indicam que a adição de ouro ao paládio contribui para maior atividade catalítica destes eletrocatalisadores quando comparados com paládio puro. Nas mesmas condições, o eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05) foi mais ativo para oxidação do etilenoglicol. Com base nestas informações, a fim de obter eletrocatalisadores mais ativos, foram preparados novas formulações de catalisadores ternários (com composição atômica 50:45:05) onde o terceiro metal adicionado foi platina (Pt) ou irídio (Ir). Os resultados de razão atômica obtida por EDX e tamanho médio de cristalito para os novos eletrocatalisadores ternários sintetizados são apresentados na TAB. 2.

TABELA 2. Razões atômicas nominais, razões atômicas obtidas por EDX e tamanho médio de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
Pd/C	-	-	2
PdAu/C	50:50	55:45	7
PdAuBi/C	50:45:05	56:39:05	6
PdAuPt/C	50:45:05	65:26:09	4
PdAuIr/C	50:45:05	48:45:07	5

O eletrocatalisador PdAuPt/C (50:45:05) apresenta valor de razão atômica obtida por EDX diferente do valor nominal, possivelmente, devido às linhas espectrais da platina e de ouro estarem muito próximas interferindo na análise da composição desse eletrocatalisador. Para os demais eletrocatalisadores sintetizados, as razões atômicas obtidas por EDX foram similares aos valores nominais obtidos, atestando a efetividade para a metodologia proposta neste trabalho.

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto são apresentados na FIG. 25. Todos os eletrocatalisadores preparados mostraram um alo em, aproximadamente, $2\theta = 25^\circ$ associado com o suporte de carbono.

FIGURA 25. Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pd/C, Au/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método de redução do borohidreto. # fases de paládio; o fases de ouro.

Os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) apresentam cinco picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° e 87° associados, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de paládio e suas ligas [18,92,135]. Adicionalmente, o eletrocatalisador PdAuPt/C (50:45:05) apresenta cinco picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 40^\circ$, 47° , 68° , 82° e 87° associados,

respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina e suas ligas [19]. No difratograma de raios-X do eletrocatalisador PdAu/C (50:50) pode-se observar um deslocamento do pico associado ao plano (220) da fase de paládio para menores ângulos em relação ao catalisador de Pd/C, indicando a inserção de parte de ouro na estrutura cristalina do paládio. Os eletrocatalisadores PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) apresentam o pico do plano (220) da fase de paládio deslocado para valores menores de 2θ , comparados aqueles do eletrocatalisador Pd/C, indicando uma possível inserção de ouro na rede cristalina do paládio, formando (em certa extensão) uma liga. Por outro lado, pode-se observar pelo pico em $2\theta = 68^\circ$ que o catalisador PdAuPt/C (50:45:05) apresenta uma segregação de fases de platina e paládio [139]. Para o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:45:05) não são observados picos referentes a fases segregadas de irídio, entretanto a presença do irídio na forma de óxido não pode ser descartada, pois o irídio poderia estar presente em fases amorfas, as quais não poderiam ser detectadas por difração de raios-X. Os tamanhos médios de cristalito dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) calculados pela equação de Scherrer [132] levando em conta o pico (220) da fase Pd_{cfc} estão na faixa de 2 a 7 nm, enquanto o tamanho médio de cristalito do eletrocatalisador Au/C calculado considerando o pico (220) da fase Au_{cfc} está na faixa de 12 nm.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores PdAu/C (50:50), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método de redução por borohidreto são apresentadas na FIG. 26. O eletrocatalisador PdAu/C (50:50) exibiu tamanho médio de partícula igual a 8 nm. Os eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05) e PdAuPt/C

(50:45:05) exibiram tamanhos médios de partícula igual a 6 nm. O eletrocatalisador PdAuIr/C (50:45:05) apresentou um tamanho médio de partícula igual a 11 nm.

FIGURA 26. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por borohidreto: **(a)** PdAu/C (50:50); **(b)** PdAuBi/C (50:45:05), **(c)** PdAuPt/C (50:45:05), **(d)** PdAuIr/C (50:45:05).

Apesar do eletrocatalisador PdAuPt/C ter apresentado um tamanho médio de partícula de 6 nm, entretanto, nanopartículas com tamanhos de 15, 16 e 17 nm também foram observadas, sendo que esta variação de tamanhos poderia estar associado ao fato de que a distribuição de tamanhos de partículas não se encontra numa faixa estreita. Observou-se também que este eletrocatalisador apresentou uma boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono com algumas regiões de aglomeração.

A presença de ouro na composição destes eletrocatalisadores poderia também contribuir para o crescimento das nanopartículas sintetizadas, visto que os eletrocatalisadores com maiores quantidades de ouro presente em sua composição superficial geralmente apresentam maiores tamanhos médios de partícula [136], fato observado em dados apresentados anteriormente.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método do borohidreto, na ausência de álcool, estão apresentados na FIG. 27.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C e PdAuBi/C não apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (-0,85V a -0,45 V) bem definida em comparação com os eletrocatalisadores PdAuPt/C e PdAuIr/C. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que ocorre adsorção de hidrogênio sobre sítios de platina ou irídio. Os eletrocatalisadores PdAuPt/C e PdAuIr/C também mostraram um aumento nos valores de correntes na região da dupla camada elétrica (-0,3 V a 0,0 V) em relação aos eletrocatalisadores Pd/C e PdAu/C, que pode ser atribuído a uma maior formação de espécies oxigenadas. Além da contribuição dos óxidos de paládio, possivelmente, o ouro, a platina e o irídio interagem com íons OH^- presentes na solução formando espécies que contêm oxigênio resultando no alargamento do voltamograma na região da dupla camada elétrica.

FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto, em solução de 1 mol L⁻¹ de KOH a uma velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹.

Uma análise da varredura catódica também mostrou um aumento nas correntes na região da dupla camada elétrica associado com a redução de óxidos formados durante a varredura anódica. Os picos em, aproximadamente, -0,1 V e 0,0 V na varredura anódica e -0,3 V na varredura catódica foram discutidos com riqueza de detalhes anteriormente.

As curvas, obtidas por cronoamperometria para a oxidação de metanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) são mostrados na FIG. 28. Os resultados foram obtidos em solução de 1,0 mol L⁻¹ de KOH contendo 1,0 mol L⁻¹ de metanol, em um potencial de -0,4 V versus Ag/AgCl durante 1800 s. Os valores finais de corrente, depois de a célula operar em -0,4 V versus Ag/AgCl por 1800 s apresentaram a seguinte ordem de atividade:

$\text{PdAuPt/C (50:45:05)} > \text{PdAuBi/C(50:45:05)} \approx \text{PdAu/C (50:50)} > \text{PdAuIr/C (50:45:05)}$
 $> \text{Pd/C}$.

FIGURA 28. Resultados de cronoamperometria da oxidação do metanol, em -0,4 V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) preparados pelo método da redução por borohidreto.

Em todas as curvas cronoamperométricas pode-se observar que os valores de corrente praticamente permaneceram constantes durante os 1800 s. Comparados ao eletrocatalisador PdAu/C (50:50), os valores de corrente obtidos para o eletrocatalisador PdAuPt/C (50:45:05) foram maiores durante todo o experimento. Este resultado pode estar associado à maior área ativa do eletrocatalisador contendo platina (associada com a região de adsorção/dessorção de hidrogênio) bem como à maior quantidade de espécies oxigenadas presentes na composição deste eletrocatalisador (associada com o alargamento na região da dupla camada elétrica presente) conforme observado na

FIG. 27. Esse aumento na atividade eletrocatalítica do catalisador PdAuPt/C, possivelmente, se deve à contribuição do ouro que fornece espécies oxigenadas ao paládio e à platina facilitando a oxidação do CO para CO₂ (efeito bifuncional) [162]. Outro fator que pode colaborar para a maior atividade do eletrocatalisador contendo platina, provavelmente, está associado ao fato de a platina e paládio serem bons catalisadores para a oxidação de álcoois em meio alcalino fazendo com que a adsorção das moléculas de metanol ocorra tanto nos sítios de paládio como nos sítios de platina, favorecendo a cinética da reação de oxidação do metanol [18].

Os experimentos de cronoamperometria apresentados na FIG. 29 foram obtidos em 1,0 mol L⁻¹ KOH e 1,0 mol L⁻¹ etanol em um potencial de -0,4 V *versus* Ag/AgCl considerando 1800 s. Os valores finais de corrente (FIG. 29), para oxidação de etanol, depois de a célula operar em -0,4 V *versus* Ag/AgCl por 1800 s apresentaram a seguinte ordem de atividade: PdAuIr/C (50:45:05) > PdAu/C (50:50) > PdAuPt/C (50:45:05) > PdAuBi/C (50:45:05) > Pd/C. Os valores de corrente obtidos para o eletrocatalisador PdAuIr/C (50:45:05) foram sempre maiores que os valores obtidos para a oxidação do metanol sobre os demais eletrocatalisadores. A atividade superior do eletrocatalisador PdAuIr/C (50:45:05) para oxidação eletroquímica do etanol, comparado aos demais eletrocatalisadores, pode estar associado ao mecanismo bifuncional. Assim, o paládio atua na adsorção e dissociação do etanol, enquanto que o ouro e o irídio fornecem espécies oxigenadas (em potenciais menos positivos que o paládio) para a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos [23,163], sendo que estes resultados atestam o efeito benéfico da adição de irídio ao sistema PdAu/C. Na verdade, a atividade superior do eletrocatalisador PdAuIr/C, possivelmente, pode ser atribuído a um efeito de área ativa combinado com a presença de uma maior quantidade de espécies oxigenadas na composição destes catalisadores. Como se pode observar na FIG. 27, o eletrocatalisador

PdAuIr/C possui uma maior área ativa (considerando a região de adsorção/dessorção de hidrogênio), além de um alargamento bastante pronunciado do voltamograma na região da dupla camada elétrica.

FIGURA 29. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etanol, em -0,4V e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto.

Shen *et al* [23] mostraram que a adição de irídio ao paládio, mais especificamente o eletrocatalisador PdIr/C (70:30), leva a um aumento na atividade catalítica devido ao irídio adsorver grupos hidroxilas em potenciais menos positivos que o paládio, auxiliando na oxidação de intermediários adsorvidos. Também observaram que esta composição apresentou uma maior resistência ao envenenamento causada pela adsorção de intermediários etóxi se comparado ao Pd/C, pois a adição de irídio facilita a remoção de espécies etóxi adsorvidas [23].

Os resultados de cronoamperometria em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etilenoglicol, em um potencial de $-0,4 \text{ V}$ versus Ag/AgCl, para a oxidação de etilenoglicol sobre eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05) são mostrados na FIG. 30. Os valores finais de corrente, depois de a célula operar em $-0,4 \text{ V}$ versus Ag/AgCl por 1800s, apresentaram a seguinte ordem: PdAuBi/C (50:45:05) > PdAu/C (50:50) > PdAuPt/C(50:45:05) $\approx$ PdAuIr/C (50:45:05) > Pd/C.

FIGURA 30. Resultados de cronoamperometria da oxidação do etilenoglicol, em $-0,4\text{V}$ e à temperatura ambiente, sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAuPt/C (50:45:05), PdAuBi/C (50:45:05), PdAuIr/C (50:45:05), preparados pelo método da redução por borohidreto.

Através das curvas cronoamperométricas (FIG. 30) observa-se que os eletrocatalisadores PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) tem atividade eletrocatalítica inferior ao eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05). Como mencionado

anteriormente, a atuação do eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05), possivelmente, deve-se a uma combinação da presença de óxidos superficiais e mudanças estruturais. A melhor atividade do PdAuBi/C (50:45:05) comparado aos demais catalisadores obtidos pode estar relacionado ao fato de o mecanismo de oxidação do etilenoglicol ser bastante complexo. Neste caso, a presença de espécies oxigenadas pode ser mais importante do que a área ativa, visto que a área ativa dos eletrocatalisadores PdAuBi/C (50:45:05) encontra-se bastante suprimida em relação aos demais eletrocatalisadores preparados. Entretanto, este catalisador mostra uma maior quantidade de espécies oxigenadas em relação aos demais eletrocatalisadores preparados. A maior área real ativa de PdAuPt/C (50:45:05) e PdAuIr/C (50:45:05) também poderia levar a uma desativação parcial do eletrocatalisador, visto que haveria um maior número de sítios ativos para a adsorção do etilenoglicol. Estes resultados atestam que estudos para diferentes concentrações de etilenoglicol seriam de extrema importância para o desenvolvimento de células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por etilenoglicol.

A FIG. 31 mostra os valores de corrente final para os eletrocatalisadores que apresentaram melhor atividade para a oxidação eletroquímica do metanol, etanol e etilenoglicol. A construção deste gráfico é de extrema importância, pois visa comparar a atividade dos diferentes eletrocatalisadores ternários preparados e assim atestar qual dos álcoois estudados seria mais promissor para o emprego em células a combustível alcalinas. Dentre todos os álcoois estudados, os maiores valores de corrente foram obtidos para o etanol utilizando o eletrocatalisador de PdAuIr/C. Tal resultado é bastante interessante de acordo com o cenário nacional, pois o Brasil figura entre os maiores produtores mundiais de etanol [1], além deste álcool apresentar a vantagem de ser produzido a partir da biomassa (combustível renovável) [23,45,123,165,166]. Vale

salientar que os valores de corrente obtidos para etanol são cerca de duas vezes maior que aquelas obtidas para o metanol e o etilenoglicol.

FIGURA 31. Valores de corrente, em -0,4V após 30 min para oxidação eletroquímica do metanol, etanol, etilenoglicol para os eletrocatalisadores mais efetivos.

O novo eletrocatalisador desenvolvido para a oxidação do etanol é livre de platina e, até o momento, não foi relatado na literatura. Assim, o presente estudo pode contribuir para o desenvolvimento das células a combustível alcalinas alimentadas diretamente por etanol, o que mostra a relevância do estudo proposto neste trabalho de doutorado. Esta formulação de eletrocatalisador leva em consideração o uso do paládio, um metal mais abundante que a platina na natureza, além de não apresentar problemas de escassez até o momento [162].

Um dos maiores empecilhos observados para alavancar a tecnologia de células alcalinas está na produção de membranas condutoras de ânions, as quais estão em desenvolvimento, sendo que muitas não se encontram disponíveis para a comercialização. Assim, novos ionômeros precisam ser desenvolvidos e novos

procedimentos experimentais eficazes para a preparação de MEAs precisam ser propostos. Em termos da eletrocatalise, faz-se necessário o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores ativos que levem em consideração a substituição da platina por outros elementos químicos de menor custo e/ou de maior abundância na natureza. Esse conjunto de necessidades é de suma importância a fim de tornar as células alcalinas viáveis comercialmente.

5.3. TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA ALCALINA

Como mencionado anteriormente os eletrocatalisadores ternários com composição de paládio igual a 50% em átomos foi a melhor composição para a oxidação dos álcoois estudados, sendo, portanto, a composição escolhida para testes em célula alcalina unitária. Entretanto, estes materiais resultam em eletrodos bastante espessos, os quais resultam em problemas difusionais e de queda ôhmica [1]. Na tentativa de contornar tais problemas é mais viável a utilização de eletrocatalisadores ricos em paládio, diminuindo os problemas difusionais e de resistência elétrica. Assim, com o intuito de obter melhores resultados, foram preparados MEAs com eletrocatalisadores PdAuBi/C, PdAuPt/C e PdAuIr/C de composição atômica igual 90:05:05.

A FIG. 32 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (95:05), PdAuPt/C (90:05:05) nos estudos em célula a combustível alcalina unitária alimentada diretamente por metanol.

A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador PdAuPt/C foi $15,36 \text{ mW cm}^{-2}$, enquanto que para o sistema PdAu/C foi de $10,04 \text{ mW cm}^{-2}$. Assim,

como observado pelas técnicas eletroquímicas, o uso do eletrocatalisador PdAuPt/C em células a combustível alcalina alimentadas diretamente por metanol resultou em uma melhora no desempenho da célula quando comparado ao sistema PdAu/C. Porém, os resultados mostraram que a metodologia empregada na preparação dos eletrodos de difusão gasosa para a oxidação do metanol precisa ser melhorada, uma vez que valores de potência da ordem de 100 mW cm^{-2} [167] são alcançados para células ácidas. Entretanto, os resultados inicialmente obtidos neste trabalho parecem ser promissores para o desenvolvimento de células alcalinas alimentadas diretamente por metanol.

FIGURA 32. Desempenhos eletroquímicos de uma DMFC 5cm^2 em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, PdAu/C (95:05), PdAuPt/C (90:05:05), preparados pelo método do borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal no cátodo), membrana Nafion 117 tratada com KOH, metanol (2 mol L^{-1}), pressão oxigênio (2 bar).

A FIG. 33 apresenta os desempenhos dos eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05) e PdAuIr/C (90:05:05) nos estudos em célula a combustível unitária alcalina alimentada diretamente por etanol.

A densidade de potência observada para os eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAu/C (95:05) foi de 8,28 mW cm^{-2} e 16,64 mW cm^{-2} , respectivamente. O pior desempenho observado para o eletrocatalisador PdAu/C (50:50), possivelmente, deve-se a um problema estrutural como, por exemplo, espessura do MEA preparado que ocasiona problemas difusionais e de queda ôhmica [1]. Esse problema estrutural pode ser evitado pela utilização de camadas menos espessas, as quais podem ser obtidas com o emprego de eletrocatalisadores ricos em paládio como, por exemplo, uma composição Pd:M igual a 95:05.

FIGURA 33. Desempenhos eletroquímicos de uma DEFC 5 cm^2 em 100°C usando eletrocatalisadores anódicos Pd/C, PdAu/C (50:50), PdAu/C (95:05), PdAuIr/C (90:05:05) preparados pelo método do borohidreto (utilizando uma carga de 1 mg Pd cm^{-2} , 20% em massa de metal no ânodo e 1 mg Pt cm^{-2} , 20% em massa de metal no cátodo), membrana Naifion 117 tratada com KOH, etanol (2 mol L^{-1}), pressão oxigênio (2 bar).

O potencial de circuito aberto para a célula a combustível empregando o eletrocatalisador PdAu/C (95:05) foi de 0,684 V, enquanto que a adição de irídio ao sistema PdAu/C levou ao aumento do valor do potencial de circuito aberto para 0,743 V. A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador PdAuIr/C (90:05:05)

foi de $20,4 \text{ mW cm}^{-2}$, enquanto que para o sistema PdAu/C (95:05) foi de $16,64 \text{ mW cm}^{-2}$. Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos em que o eletrocatalisador PdAuIr/C apresentou uma atividade catalítica superior comparado ao sistema PdAu/C.

É importante, mais uma vez, salientar que estes resultados são inéditos na literatura atestando a importância deste trabalho. Além disso, foi possível realizar estudos alcalinos com uma membrana de Nafion. Atualmente, o mercado é deficiente de membranas aniônicas fazendo com que a literatura seja deficiente na abordagem de estudos em meio alcalino.

Não foi possível efetuar os testes em célula alcalina unitária alimentada diretamente por etilenoglicol para os eletrocatalisadores PdAuBi/C de composições 50:45:05 e 90:05:05, pois não se conseguiu otimizar os parâmetros de operação da célula como: temperatura, fluxo de álcool e tempo de ativação para realização dos experimentos.

5.4. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO “IN SITU”

A FIG. 34 ilustra os espectros de ATR-FTIR in-situ coletados nos potenciais de -0,7 V a 0,2 V (Ag/AgCl) para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C (50:45:05). Estes estudos foram realizados na presença de etanol, pois na técnica de cronoamperometria, a temperatura ambiente, foi o álcool que apresentou os maiores valores de corrente final (maior atividade catalítica) comparado ao metanol e etilenoglicol.

FIGURA 34. Espectros de ATR-FTIR *in-situ* coletados nos potenciais de 0,2 a -0,7 V utilizando-se nas **(a)** Pd/C, **(b)** PdAu/C (50:50) e **(c)** PdAuIr/C em uma solução de 1,0 mol L⁻¹ de KOH/etanol 1,0 mol L⁻¹. Backgrounds coletados em 0,05 V vs. Ag/AgCl

Nos espectros apresentados na FIG. 34 foram observadas diversas bandas para a oxidação eletroquímica do etanol sobre os eletrocatalisadores de Pd/C, PdAu/C e PdAuIr/C, onde as bandas em 1042 cm⁻¹ e 1082 cm⁻¹ são referentes ao consumo de

etanol. Também é possível observar, pelo comportamento das bandas próximas a 1630 cm^{-1} , um aumento na quantidade de água na interface do eletrodo [168]. Trabalhos envolvendo sistemas PtRu [169,170] relatam que a água nesta banda, provavelmente, encontra-se adsorvida em rutênio, sendo que a capacidade do rutênio em adsorver água é responsável pelo mecanismo bifuncional, proposto para a oxidação de álcoois sobre catalisadores PtRu. De maneira análoga, nos eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C a água pode se adsorver tanto no ouro como no irídio para formar espécies OH que ajudam na remoção de intermediários fortemente adsorvidos.

A presença de acetaldeído é verificada pela banda em 929 e 931 cm^{-1} e dada pelo estiramento C–C–O [170,171]. A presença de acetato é confirmada pelo aparecimento das bandas 1348 cm^{-1} e 1351 cm^{-1} (fraca absorção da banda), sendo que em 1413 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} e 1553 cm^{-1} a forte absorção da banda do acetato é mais pronunciada [170].

Uma banda pouco intensa de estiramento simétrico para CO_2 é observada em 2345 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 das vias que formam o acetato e acetaldeído (em que a ligação C–C não é quebrada), além de sugerir que a ligação C–C é rompida via mecanismo de CO [172]. De acordo com os resultados, a oxidação do etanol ocorre predominantemente pelo mecanismo indireto.

Em termos de intensidade das bandas, estes resultados sugerem que o produto principal da oxidação do etanol para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/ e PdAuIr/C em meio alcalino é o acetato indicando que a oxidação ocorre de forma incompleta. Esse resultado está em acordo com Shen *et al* [125], que relata que a oxidação eletroquímica do etanol em meio alcalino ocorre de forma incompleta, ou seja, o acetato é formado

como produto principal quando comparado a o CO_2 . Estes autores concluíram que os eletrocatalisadores Pd/C e $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$ ajudam na melhora do desempenho de uma célula combustível alcalina alimentada diretamente por etanol, mas estes não são seletivos quanto à formação de CO_2 , indicando que a ligação carbono-carbono se mantém intacta. Thotiyl *et al* [168] mostraram que os produtos da oxidação eletroquímica do etanol em Pd-TiN foram acetaldeído, acetato, CO e CO_2 mostrando que estes catalisadores atuam na quebra da ligação carbono-carbono. Em outra rota, Rao *et al* [173] empregaram eletrocatalisadores de platina não suportada para a oxidação do etanol e mostraram, utilizando a técnica de DEMS, que o principal produto da oxidação foi o CO_2 , concluindo que a oxidação do etanol ocorre pelo mecanismo direto. É importante salientar que este resultado poderia estar associado ao fato de que, pela técnica de DEMS, apenas produtos voláteis poderiam ser detectados, ou seja, o acetato e o ácido acético poderiam não ser detectados por serem compostos pouco voláteis.

Para associar a variação das principais bandas durante a reação de oxidação do etanol, todas as bandas foram deconvoluídas por funções Lorentzianas. Assim a intensidade de cada banda foi analisada individualmente para permitir uma comparação entre os eletrocatalisadores. Essas intensidades integradas foram normalizadas de maneira em que a intensidade integrada de cada banda foi dividida pela intensidade dessa banda em 0,2 V. A FIG. 35 mostra a intensidade integrada das bandas de acetato e carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C (50:45:05).

FIGURA 35. Intensidade integrada das bandas de (a) acetato e (b) carbonato em função do potencial para os eletrocatalisadores de Pd/C, PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C (50:45:05).

O melhor desempenho do eletrocatalisador PdAuIr/C (50:45:05) com relação ao eletrocatalisador PdAu/C (50:50) poderia ser atribuído a uma maior formação de carbonato, pois a formação de carbonato geralmente está associada a formação de CO_2 , sendo que este resultado mostra que o eletrocatalisador ternário além de ser seletivo

para a formação de acetato poderia também ser mais seletivo para a formação de CO₂ quando comparado ao eletrocatalisador binário.

Os resultados mostraram que o mecanismo da oxidação do etanol sobre estes eletrocatalisadores se processa de modo indireto, ou seja, a ligação carbono-carbono do etanol não é rompida. Um possível mecanismo para a oxidação eletroquímica do etanol para os eletrocatalisadores preparados neste trabalho poderia ser representado pelas Equações 31-35 [93]:

6. CONCLUSÃO

De acordo com os dados apresentados, foi possível atestar a eficiência do método da redução por borohidreto na produção de eletrocatalisadores binários e ternários a base de paládio ativos para a oxidação de metanol, etanol e etilenoglicol em meio alcalino. Em todos os eletrocatalisadores preparados, exceto o eletrocatalisador PdAuPt/C, observou-se razões atômicas determinadas por EDX similares aos valores nominais.

Na primeira parte do trabalho, foram testadas formulações binárias e ternárias a base de paládio, ouro e bismuto em diferentes composições. Para metanol, a melhor eletroatividade foi observada para os eletrocatalisadores PdAu/C (50:50) e PdAuBi/C (50:45:05) devido, possivelmente, à paridade de sítios ativos. No caso do etanol, foi observada uma melhor atividade do eletrocatalisador PdAu/C (50:50), provavelmente, devido a maior área eletroquimicamente ativa. Para o etilenoglicol, o eletrocatalisador PdAuBi/C (50:45:05) apresentou a melhor atividade, sendo tal fato justificado pela maior quantidade de óxidos superficiais (mecanismo bifuncional) juntamente com mudanças estruturais e aparecimento de defeitos cristalinos originados pela dissolução de bismuto. Portanto, é fato que o eletrocatalisador necessita de uma paridade de sítios para uma oxidação eficiente do álcool e, portanto, na preparação de eletrocatalisadores ternários deve-se preferir uma composição PdAuM/C igual a 50:45:05.

A segunda parte do trabalho trata da preparação de novas formulações de eletrocatalisadores ternários PdAuM/C (50:45:05) onde M pode ser platina (Pt), bismuto (Bi) ou irídio (Ir). Para a oxidação do metanol, o eletrocatalisador PdAuPt/C apresentou uma atividade superior aos demais, sendo este resultado justificado pela sua maior área ativa (associada à presença de paládio e platina) e maior quantidade de espécies

oxigenadas (efeito bifuncional). Na oxidação do etanol, o eletrocatalisador PdAuIr/C apresentou o melhor resultado, possivelmente, devido a uma combinação de área ativa e presença de espécies oxigenadas. O eletrocatalisador PdAuBi/C foi mais ativo para oxidação do etilenoglicol, provavelmente, devido a uma combinação da presença de óxidos superficiais com mudanças estruturais causadas pela dissolução do bismuto.

Vale salientar que os álcoois estudados apresentam estruturas e, conseqüentemente, complexidades moleculares diferentes resultando em diferentes mecanismos de reação. Assim, fatores (características) que são preponderantes para um catalisador apresentar a melhor atividade na oxidação do metanol (por exemplo) podem não ser importantes no mecanismo de ação do catalisador na oxidação do etilenoglicol. Outro fato que vale ser ressaltado é que as maiores correntes nos experimentos de cronoamperometria foram observadas para o etanol, um combustível proveniente de fontes renováveis e produzido em larga escala no Brasil.

Na terceira parte do trabalho, os eletrocatalisadores de melhor resultado nos testes eletroquímicos de cada álcool (juntamente com o Pd/C e o PdAu/C) foram testados em condições reais de operação. No caso do etilenoglicol, não foi possível uma otimização dos parâmetros de operação da célula unitária resultando na não realização de tais testes. No caso do metanol e do etanol, os resultados nos testes em células unitárias foram similares aos resultados obtidos por testes eletroquímicos.

Motivado pelos resultados eletroquímicos, a última parte do trabalho consistiu em um estudo do mecanismo de oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores Pd/C, PdAu/C (50:50) e PdAuIr/C pela técnica de FTIR-in situ. Tal estudo indicou que a oxidação do etanol ocorre pelo mecanismo indireto, ou seja, via formação de acetato.

7. TRABALHOS FUTUROS

Testar os melhores eletrocatalisadores obtidos em uma célula unitária alcalina utilizando outras membranas aniônicas e determinar os parâmetros de operação (temperatura de operação, fluxo de combustível), além de otimizar os parâmetros de preparação do MEA (prensagem, carga de ionômero e camada difusora).

Realizar testes de longa duração em célula alcalina unitária, a fim de verificar sua estabilidade e atividade com o passar do tempo de operação.

Preparar eletrocatalisadores quaternários, com intuito de aumentar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores para oxidação de álcoois.

Realizar uma caracterização superficial detalhada através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), a fim de um melhor entendimento a respeito das interações do irídio com o sistema PdAu/C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo, SP: Artliber, 2010.
- [2] TUSI, M.M.; POLANCO, N.S.O.; BRANDALISE, M.; CORREA, O.V.; SILVA, A.C.; RIBEIRO, V.A.; NETO, A.O.; SPINACÉ, E.V. PtRu/carbon hybrid materials prepared by hydrothermal carbonization as electrocatalysts for methanol electrooxidation. **Ionics**, v.18, n. 1-2, p. 215-222, 2012.
- [3] TUSI, M.M.; POLANCO, N.S.O.; BRANDALISE, M.; CORREA, O.V.; VILLALBA, J.C.; ANAISSI, F.J.; NETO, A.O.; SPINACÉ, E.V. PtRu/Carbon Hybrids With Different Pt:Ru Atomic Ratios Prepared by Hydrothermal Carbonization for Methanol Electro-Oxidation. **International Journal Electrochemical science**, v. 6, n. 2, p.484-491, 2011.
- [4] MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v. 16, n. 1, p.981-989, 2012.
- [5] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v. 13, n. 9, p. 2309-2322, 2009.
- [6] VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, 2006.
- [7] ZEGERS, P. Fuel cell commercialization: The key to a hydrogen economy. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 497-502, 2006.
- [8] WEE, J.H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 8, p. 1720-1738, 2007.
- [9] BALAT, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4013-4029, 2008.
- [10] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; 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.
- [11] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; 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.
- [12] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica. Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- [13] SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Applied catalysis B: Environmental**, v 97, p. 1-12, 2010.
- [14] ANTOLINI, E; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 195, n. 11, p.3431-3450, 2010.
- [15] ZHOU, W.J.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p.16-22, 2004.
- [16] SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemical. Communication.**, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.

- [17] NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007
- [18] NETO, A.O.; TUSI, M.M.; POLANCO, N.S.O.; SILVA, S.G.; SANTOS, M.C.; SPINACÉ, 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.
- [19] TUSI, M.M.; POLANCO, N.S.O.; SILVA, S.G.; SPINACÉ, E.V.; 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.
- [20] PIASENTIN, R.M.; SPINACÉ, E.V.; TUSI, M.M.; NETO, A.O.; Preparation of PdPtSn/C-Sb₂O₅.SnO₂ electrocatalysts by borohydride reduction for ethanol electro-oxidation in Alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**. V. 6, n. 6, p. 2255-2263, 2011.
- [21] KSAR, F.; RAMOS, L.; KEITA, B.; NADJO, L.; BEAUNIER, P.; REMITA, H. Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures: Application in Ethanol Oxidation. **Chemistry of Materials**. V. 21, n. 15, p. 3677-3683, 2009.
- [22] HE, Q.; CHEN, W.; MUKERJEE, S.; CHEN, S.; 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.
- [23] SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; XU, J.B. Carbon-supported bimetallic PdIr catalysts for ethanol oxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**. V. 55, n. 28, p. 9179-9184, 2010
- [24] WANG, Y.; WANG, X.; LI, C.M. Electrocatalysis of Pd-Co supported on carbon black or ball-milled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 99, n. 1-2, p. 229-234, 2010.
- [25] NGUYEN, S.T.; LAW, H.M.; NGUYEN, H.T.; KRISTIAN, N.; WANG, S.; CHAN, S.H.; WANG, X. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 91, n. 1-2, p. 507-515, 2009.
- [26] QI, Z.; GENG, H.; WANG, X.; ZHAO, C.; JI, H.; ZHANG, C.; XU, J.; ZHANG, Z. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Power Sources**. v. 196, n. 14-15, p. 5823-5828, 2011.
- [27] MODIBEDI, R.M.; MASOMBUKA, T.; MATHE, M.K. Carbon supported PdSn 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.
- [28] DEMARCONNAY L.; BRIMAUD S.; COUTANCEAU C.; LÉGER J.-M. Ethylene glycol electrooxidations in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1 p. 169-180, 2007.
- [29] SILVA, D.F.; GERALDES, A.N.; CARDOSO, E.Z.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; 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 Electrochemical Science**, v.6, n. 8, p. 3594 - 3606, 2011.
- [30] BAMBAGIONI, V.; BIANCHINI, C.; MARCHIONNI, A.; FILIPPI, J.; VIZZA, F.; TEDDY, J.; SERP, P.; 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, 241–251, 2009.
- [31] PRAKASH, G.K.S.; KRAUSE, F.C.; VIVA, F.A.; NARAYANAN, S.R.; OLAH, G.A. Study of operating conditions and cell desing 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.
- [32] SANTASALO-AARNIO, A.; HIETALA, S.; RAUHALA, T.; 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.
- [33] MOON, Y.S.; SONN, Y.H. Productive energy consumption and economic growth: An endogenous growth model and its empirical application. **Resource and Energy Economics**, v. 18, n. 2, p. 189-200, 1996.
- [34] KARANFIL, F. Energy consumption and economic growth revisited: Does the size of unrecorded economy matter? **Energy Policy**, v. 36, n. 8, p. 3029-3035, 2008.
- [35] SADORSKY, P. Renewable energy consumption and income in emerging economies. **Energy Policy**, v. 37, n. 10, p. 4021-4028, 2009
- [36] SADORSKY, P. The impact of financial development on energy consumption in emerging economies. **Energy Policy**, v. 38, n. 5, p. 2528-2535, 2010.
- [37] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Key world energy: Statistics*. Paris: IEA, 2010. v. 1.
- [38] BRAUN, S.; APPEL, L.A.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v.30, n.3, p.772-482, 2003.
- [39] ASMUS, P. Power to the people: Local governments go green. **Electricity Journal**, v. 10, n.9, p. 78-82, 1997.
- [40] KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.
- [41] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262, 2000.
- [42] LONG, J.W.; STROUD, R.M.; LYONS, K.E.S.; ROLISON. D.R. How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation – Avoid PtRu Bimetallic Alloys! **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9772-9776, 2000.
- [43] BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E.; NART, F.C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 87-92, 2003.
- [44] ZHOU, W.J.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; LI, W., SUN, G.Q.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273–285, 2003.
- [45] SOUZA, R.F.B.; TUSI, M.M.; BRANDALISE, M.;DIAS, R.R.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C-Rh and PtSn/C-CeO₂ for Ethanol Electro-Oxidation. **Internationl journal Electrochemical Science**, v. 5, n. 6, p. 895 –902, 2010.
- [46] BRANDALISE, M.; SILVA, R.W.R.V.; TUSI, M.M.; CORREA, O.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction. **Ionics**, v. 15, n. 6, p. 743–747, 2009.
- [47] BRANDALISE, M.; TUSI, M.M., PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ,

- E.V.; NETO, A.O. PtRu/C and PtRuBi/C Electrocatalysts Prepared in Two Different Ways by Borohydride Reduction for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 1, p. 39 – 45, 2010
- [48] JIANG, L.; SUN, G.; ZHAO, X.; ZHOU, Z.; YAN, S.; TANG, S.; WANG, G.; ZHOU, B.; XIN, Q. Preparation of supported PtRu/C electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2371-2376, 2005.
- [49] KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 89-102, 2008.
- [50] NETO, A.O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.
- [51] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
- [52] SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 4, p. 365–369, 2005.
- [53] SPINACÉ, E.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. **Materials Letters**, v. 62, n. 14, p. 2099–2102, 2008.
- [54] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; 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.
- [55] CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005.
- [56] LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R.R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, *in press*.
- [57] HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 7, p. 1044-1047, 2008.
- [58] MUKERJEE, S.; 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.
- [59] LEONTYEV, I.N.; CHERNYSHOV, D.Y.; GUTERMAN, V.E.; PAKHOMOVA, E.V.; GUTERMAN, A.V. 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.
- [60] ZHOU, J.; HE, J.; JI, Y.; ZHAO, G.; ZHANG, C.; CHEN, X.; 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.
- [61] COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1521-1557, 2011.

- [62] CONTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. X, p. 242–252, 2001
- [63] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1-2, p.10-26, 2005.
- [64] MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 1–35, 2011.
- [65] VARCOE, J.R.; POYNTON, S.D.; SLADE, R.C.T.; VIELSTICH, W.; YOKOKAWA, H.; GASTEIGER, H.A. Hand book of Fuel Cells. **John Wiley & Sons, London**, v. 5, p. 322-333, 2009.
- [66] AGEL, E.; BOUET, J.; FAUVARQUE, J.F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 101, n. 2, p. 267–274, 2001.
- [67] YU, E.H.; SCOTT, K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 2, p. 248–256, 2004.
- [68] VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T.; YEE, E.L.H.; POYNTON, S.D.; DRISCOLL, D.J. Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 194–199, 2007.
- [69] ABUIN, G.C.; NONJOLA, P.; FRANCESCHINI, E.A.; IZRAELEVITCH, F.H.; MATHE, M.K.; CORTI, H.R. Characterization of an anionic-exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. **International Journal of hydrogen Energy**, v.35, n. 11, p. 5849-5854, 2010.
- [70] KIM, J.; MOMMA, T.; OSAKA, T. Cell performance of Pd–Sn catalyst in passive direct methanol alkaline fuel cell using anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 189, n. 2, p. 999–1002, 2009.
- [71] KIM, J.-H.; KIM, H.-K.; HWANG, K.-T.; LEE, J.-Y. Performance of air-breathing direct methanol fuel cell with anion-exchange membrane. **International Journal of hydrogen Energy**, v.35, n. 2, p. 768–773, 2010.
- [72] VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T.. Prospects for anion exchange membrane in low temperature fuel cell. **Fuel Cells**, v. 5, n. 1, p.186-200, 2005.
- [73] KRUSSINK, C.H.A. The effect of electro-osmotic water transport on current efficiency and cell performance in chlor-alkali membrane electrolysis. **Journal of Membrane Science**, v. 14, n. 1-2, p. 331-366, 1983.
- [74] WEE, JH. A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 1, p. 329-339, 2006.
- [75] HOU, H.; WANG, S.; JIN, W.; JIANG, Q.; SUN, L.; JIANG, L.; SUN, G. KOH modified Nafion 112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 5104-5109, 2011.
- [76] MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUYOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.
- [77] BUNAZAWA, H.; YAMAZAKI, Y. Influence of anion ionomer content and silver cathode catalyst on the performance of alkaline membrane electrode assemblies (MEAs) for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p. 48–51, 2008.

- [78] BUNAZAWA, H.; YAMAZAKI, Y. Ultrasonic synthesis and evaluation of non-platinum catalysts for alkaline direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 210–215, 2009.
- [79] YANG, C.C.; CHIU, S.J.; LIN, C.T. J. Electrochemical performance of an air-breathing direct methanol fuel cell using poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer membrane. **Journal of Power Sources**, v. 177 n. 1, p. 40–49, 2008.
- [80] HOU, H.Y.; SUN, G.Q.; HE, R.H.; SUN, B.Y.; JIN, W.; LIU, H.; XIN, Q. Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 7172–7176, 2008.
- [81] FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S.I.; IOROI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 621–626, 2008.
- [82] LI, S.; ZHAO, T.S.; LIANG, Z.X. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 387–392, 2009.
- [83] LI, S.; ZHAO, T.S.; LIANG, Z.X. Effect of polymer binders in anode catalyst layer on performance of alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 223–229, 2009.
- [84] URETA-ZĂNARTU, S.; YÁÑEZ, C.; PÁEZ, M.; REYES, G. Eletrocatalytic oxidation of ethylene glycol in 0,5 M H₂SO₄ and 0,5 M NaOH solutions at a bimetallic deposited electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 405, n. 1-2, p. 159–167, 1996.
- [85] JIN, C.; SONG, Y.; CHEN, Z. A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 16, p. 4136–4140, 2009.
- [86] SPENDELOW, J.S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2654–2675, 2007.
- [87] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; MOMCILOVIC, J.D.; DRAZIC, D.M. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.448, n. 2, p. 173–181, 1998.
- [88] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; SSTRBAC, S. Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 6, p. 484–490, 2003.
- [89] KARDIGAN, F.; BEDEN,B.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum + palladium alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 89–103, 1981.
- [90] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part I. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 259–266, 1975.
- [91] LUO, J.; NJOKI, P.N.; LIN, Y.; MOTT, D; WANG, L.Y.; ZHONG, C.J. Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction. **Langmuir**, v. 22, n. 6, p. 2892–2898, 2006.
- [92] XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.K.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 997–1001, 2007.
- [93] LIANG, X.; ZHAO, T.S.; XU, J.B.; ZHU, L.D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n.

- 8, p. 2203–2208, 2009.
- [94] CHEN, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. **Chinese Journal Catalysis**, v. 28, n. 10, p. 870–874, 2007.
 - [95] BEDEN, B.; CETIN, I.; KAHYAOGU, A.; TAKKY, D.; LAMY, C. Electrocatalytic Oxidation of Saturated Oxygenated Compounds on Gold Electrodes. **Journal of Catalysis**, v. 104, n. 1, p. 37–46, 1987.
 - [96] CHANG, S.-CH.; HO, Y.; WEAVER, M.J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum nickel in alkaline solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, p. 9506–9513, 1991.
 - [97] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; VASCONCELOS, T.R.R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17–23, 2004.
 - [98] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. 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.
 - [99] COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.; LÉGER, J.M.; DUBAU, L.; ROUSSEAU, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 23, p. 6865–6880, 2008.
 - [100] BRANKOVIC, S.R.; MCBREEN, J.; ADZIC, R.R. Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 503, n. 1–2, p. 99, 2001.
 - [101] CHEN, S.; KIMURA, K. Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders Dispersible in Water. **Langmuir**, v. 15, n. 4, p. 1075–1082, 1999.
 - [102] DEIVARAJ, T.C.; 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. 1–2, p. 43–49, 2005.
 - [103] SPINACÉ, E.V.; VALE, L.A.I.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Preparation of PtRu/C Anode Electrocatalysts using NaBH₄ as Reducing Agent and OH⁻ ions as Stabilizing Agent. **ECSTransactions**, v. 5, n. 1, p. 89–94, 2006.
 - [104] HYUN, M.-S.; KIM, S.-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; 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. 1–4, p. 138–145, 2008.
 - [105] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976.
 - [106] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
 - [107] BURKE, S.D.; DANHEISER, R.L. **Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Oxidizing and Reducing Agents**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
 - [108] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 2002.
 - [109] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 2002.
 - [110] BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New insight

- into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843-846, 2003.
- [111] BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- [112] SRIRAMULU, S.; JARVI, T.D.; STUVE, E.M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1-2, p. 132-142, 1999.
- [113] XU, C.; FAGHRI, A.; LI, X.; WARD, T. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1769-1777, 2010.
- [114] PRABHURAM, J.; MANOHARAN, R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid **Journal of Power Sources**, v. 74, n. 1, p. 54-61, 1998.
- [115] TRIPKOVIC, A.V.; POPOVIC, K.D.; GRGUR, B.N.; BLIZANAC, B.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3707-3714, 2002.
- [116] SCOTT, K.; YU, E.; VACHOGIANNOUNOPOLOS, G.; SHIVARE, M.; DUTEANU, N. Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 452-457, 2008.
- [117] YU, E.H.; SCOTT, K.; REEVE, R.W. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 1, p. 17- 24, 2003.
- [118] BEDEN, B.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Modern Aspects of Electrochemistry. **Plenum Press**, v. 22 (capítulo 2), p. 97, New York, 1992.
- [119] BAGOTZKY, V.S.; VASSILYEV, Y.B. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 12, n. 9, p. 1323-1343, 1967.
- [120] CHU, Y.H.; SHUL, Y.G. Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11261-11270, 2010.
- [121] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; 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.
- [122] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- [123] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.
- [124] ZHOU, Z.; WANG, Q.; LIN, J.L.; TIAN, N.; SUN, S. 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.
- [125] SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; WU, Q.X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 575-582, 2012.
- [126] ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 915-931, 2009.
- [127] BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TÜBRE, J.

- Electrochemical oxidation of C₂ alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12660-12667, 2010.
- [128] HORÁNYI, G.; KAZARINOV, V.E.; VASSILIEV, Y. B.; ANDREEV, V.N. Electrochemical and adsorption behaviour of ethylene glycol and its oxidative derivatives at platinum electrodes: Part II. Electrocatalytic transformations under steady-state experimental conditions at a platinized platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 147, n. 1–2, p. 263-278, 1983.
- [129] HAUFFE, W.; HEITBAUM, J. The electrooxidation of ethylene glycol at platinum in potassium hydroxide. **Electrochimica Acta**, v. 23, n. 4, p. 299-304, 1978.
- [130] CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 260, n. 2, p. 347-359, 1989.
- [131] KIRKLAND, A.I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization**. 1 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [132] RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- [133] SILVA, J.C.M.; SOUZA, R.F.B.; CALEGARO, M.L.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; 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. 2, p. 141-147, 2011.
- [134] WU, J.; YUAN, X.Z.; WANG, H.; BLANCO, M.; MARTIN, J.J.; ZHANG, J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p. 1735-1746, 2008.
- [135] WANG, Y.; SHENG, Z.M.; YANG, H.; JIANG, S.P.; LI, C.M. Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported Pd–Ag towards methanol oxidation in alkaline media **International Journal of Hydrogen energy**, v. 35, n. 19, p. 10087-10093, 2010.
- [136] XU, J.B.; ZHAO, T.S.; SHEN, S.Y.; 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.
- [137] SCHMIDT, T.J.; JUSYS, Z.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J.; ENDRUSCHAT, U.; BOENNEMANN, H. On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.501, p.132-140, 2001
- [138] JUSZCZYK, W.; KARPINSKI, Z.; LORNOT, D.; PIELASZEK, J.; SOBCZAK, J. W. Pd-Au/SiO₂ characterization and catalytic activity. **Journal of Catalysis**. v. 151, n. 1, 67-76, 1995.
- [139] ROUSSET, J.L.; BERTOLINI, J.C.; MIEGGE, P. Theory of segregation using the equivalent medium approximation and bond-strength modifications at surfaces: application to fcc Pd-X alloys. **Physical Review B**, v.53, n. 8, p. 4947-4957, 1996.
- [140] SANTHOSH, P.; GOPALANA, A.; Lee, K. Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 1, p. 177–185, 2006.
- [141] CHEN, G.; LI, Y.; WANG, D.; ZHENG, L.; YOU, G.; ZHONG, C.; YANG, L.; CAI, F.; CAI, J.; CHEN, B.H. Carbon-supported PtAu alloy nanoparticle catalysts for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid. **Journal of Power**

- Sources**, v. 196, n. 20, p 8323– 8330, 2011.
- [142] LI, W. Facile synthesis of monodisperse Bi_2O_3 nanoparticles. **Materials Chemistry Physics**. v. 99, p.174, 2006.
 - [143] XIONG, Y.; WU, M.; YE, J.; CHEN, Q. Synthesis and luminescence properties of hand-like $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microcrystals. **Materials Letters** . v.62, p.1165, 2008.
 - [144] ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; ZELDOVICH, V.B.; WARREN, S.C.; MUTOLO, P.F.; BALLESTEROS, M.; WIESNER, U.; ABRUÑA, H.D.; DISALVO, F.J. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of PtBi and PtPb Nanoparticles Prepared by Borohydride Reduction in Methanol, **Chemistry of Materials**, v.18, n.14, p. 3365-3372, 2006.
 - [145] ROYCHOWDHURY, C.; MATSUMOTO, F.; MUTOLO, P.F.; ABRUÑA, H.D.; DISALVO, F.J. Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi nanoparticles Prepared by the Polyol Process. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 23, p. 5871-5876, 2005.
 - [146] FAN, H.T.; PAN, S.S.; TENG, X.M.; YE, C.; LI, G.H.; ZHANG, L.D. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization. **Thin Solid Films**, v. 513, p. 142, 2006.
 - [147] ZHU, L.D.; ZHAO, T.S.; XU, J.B.; 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.
 - [148] SKOGVOLD, S.M.; MILKKELSEN, Ø. Electrochemical properties and range of application of mixed gold bismuth electrodes. **Electroanalysis**, v. 20, n. 16, p. 1738-1747, 2008.
 - [149] VIVIER, V.; REGIS, A.; SAGON, G.; NEDELEC, J. Y.; YU, L. T.; CACHET-VIVIER, C. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi_2O_3 powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 907-914, 2001.
 - [150] GRDEŃ, M.; CZERWIŃSKI, A. EQCM studies on Pd–Ni alloy oxidation in basic solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 4, p. 375-385, 1977.
 - [151] XU, J.B.; ZHAO, T.S.; LI, Y.S.; YANG, W.W. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 35, n. 18, p. 9693-9700, 2010.
 - [152] QUKASZEWSKI, M.; CZERWINSKI, A. Electrochemical behavior of palladium-gold alloys. **Electrochimica Acta**, v. 48, n.17, p. 2435-2445, 2003.
 - [153] QUKASZEWSKI, M.; KUSMIERCZYK, K.; KOTOWSKI, J.; SIWEK, H.; CZERWINSKI, A. Electrosorption of hydrogen into palladium-gold alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 2, p. 69-76, 2003.
 - [154] QUKASZEWSKI, M.; CZERWINSKI, A. Selected electrochemical properties of Pd–Au alloys: hydrogen absorption and surface oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, n. 12, p. 1589-1598, 2008.
 - [155] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of NaBH_4 . **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p. 580-591, 2010.
 - [156] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electrooxidation of Sodium Borohydride at Pd, Au, and $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ Carbon-Supported Nanocatalysts. **Journal Physical Chemistry C**, v. 113, n.30, p. 13369-13376, 2009.
 - [157] GRDEN, M.; ŁUKASZEWSKI, M.; JERKIEWICZ, G.; CZERWINSKI, A. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7583-7598, 2008

- [158] VAN MUYLDER, J.; POURBAIX, M. **Atlas d'équilibres électrochimiques a 25 °C**. Paris, FR: Gauthier-Villars & Cie, 1963
- [159] CASELLA, I.G.; CONTURSI, M. Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes: The electrocatalytic oxidation of aliphatic aldehydes in alkaline solutions **Electrichimica. Acta**, v. 52, n. 2, p. 649-657 , 2006..
- [160] TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; MOTHEO, A.J.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Eletroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1, p. 31, 1998.
- [161] TATEISHI, N.; NISHIMURA, K.; YAHIKOZAWA, K.; YAMADA, M.M.; TAKASU, Y. Electrocatalytic properties of ultrafine gold particles towards oxidation of acetaldehyde and ethanol. **Journal of Eletroanalytical Chemistry**, v. 352, n. 1-2, p. 243-252, 1993
- [162] SU,Y-Z.; ZHANG, M-Z.; LIU, X-B.; LI, Z-H.; ZHU, X-C.; XU, C-W.; JIANG, S.P. Development of Au Promoted Pd/C Electrocatalysts for Methanol, Ethanol and Isopropanol Oxidation in Alkaline Médium. **Iternational journal Electrochemical Science**,. v. 7, n. 5, p. 4158 – 4170, 2012,
- [163] XU, C.; TIAN, Z.; CHEN, Z.; JIANG, S.P. Pd/C promoted by Au for 2-propanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 2 , p. 246–249, 2008.
- [164] SIEBEN, J.M.; DUARTE, M.M.E. Nanostructured Pt and Pt–Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 36, n. 5, p. 3313-3321, 2011.
- [165] RODRIGUES, R.S.M.; TUSI, M.M.; CHIKASAWA, M.H.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Preparation and characterization of PtRu/C-rare earth using an alcohol-reduction process for ethanol electro-oxidation. **Ionics**, v. 17, n. 2, p. 189–193, 2011
- [166] SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; SILVA, J.M.C.; SIMÕES, F.C.; CALEGARO, M.L.; GIZ, M.J.; CAMARA, G.A.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. PtSnCe/C electrocatalysts for ethanol oxidation: DEFC and FTIR “in situ” studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11519-11527, 2011.
- [167] KANG, S.; LIM, S.; PECK, D-H.; KIM, S-H.; JUNG, D-H.; HONG, S-H.; JUNG, H-G.; SHUL, Y. Stability and durability of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4685-4693, 2012.
- [168] THOTIYL, M M.O.; KUMAR, T.R.; SAMPATH, S. Pd Supported on Titanium Nitride for Efficient Ethanol Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17934-17941, 2010.
- [169] YAJIMA, T.; UCHIDA, H.; 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
- [170] YAJIMA, T.; WAKABAYASHI, N.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Adsorbed water for the electro-oxidation of methanol at Pt–Ru alloy. **Chemical Communications**, n. 7, p. 828-829, 2003.
- [171] FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P. K.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution *Journal of. Power Sources*, v. 195, n.5 , p. 1375-1378 , 2010.
- [172] BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. **Chemical ReViews**,v.

- 109 ,n. 9, p. 4183-4206, 2009.
- [173] RAO, V.; HARIYANTO; CREMERS, C.; STIMMING, U. Investigation of the Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Membrane Electrode Assembly by Differential Electrochemical Mass Spectrometry. **Fuel Cells**, v. 7, n. 5, p. 417-423, 2007.