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

**SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES DE PtRh/C-ITO PELO MÉTODO DE
BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA ELETROOXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO
ALCALINO**

VICTOR FARNEZE DE CAMARGO

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

**Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto**

**São Paulo
2019**

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

Síntese de eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO pelo método de borohidreto de sódio para eletrooxidação do etanol em meio alcalino

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

VICTOR FARNEZE DE CAMARGO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CAMARGO, V. F. d. **SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES DE PtRh/C-ITO PELO MÉTODO DE BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA ELETROOXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO ALCALINO**. 2019. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Camargo, Victor Farneze de
SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES DE PtRh/C-ITO PELO MÉTODO DE
BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA ELETROOXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO
ALCALINO / Victor Farneze de Camargo; orientador Almir
Oliveira Neto. -- São Paulo, 2019.
80 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Eletrooxidação do etanol. 2. Eletrocatalisadores de
PtRh/C-ITO. 3. ITO. 4. Meio alcalino. 5. Célula a combustível.
I. Oliveira Neto, Almir, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Almir Oliveira Neto pela amizade, confiança, instruções, apoio, acompanhamento e paciência dados ao longo de todo este trabalho.

Ao meu pai Raul Campos de Camargo Jr. pelo auxílio no lar e na vida, a minha mãe Elaine Farneze de Camargo por toda ajuda, confiança e companheirismo acadêmico. Agradeço também a minha grande amiga e namorada Paula Andrea Soto por toda confiança, carinho e apoio em mim depositados.

Ao Prof. Dr. Vanderlei Bergamaschi e Prof. Dr. Jamil Ayoub pelas dicas e transmissão de conhecimentos em suas disciplinas ministradas.

A Prof. Dra. Elisabete Inacio Santiago pela amizade, corinthianismo, e troca de ideias sobre células a combustível, através de seu convívio e docência.

Aos amigos e profissionais: Dr. Júlio Nandenha pelo apoio no manejo de equipamentos de análise e ao Dr. Rodrigo F. B. “Ninja” de Souza pelo auxílio de tratamento de dados experimentais, camaradagem e pelo compartilhamento de parte de seu conhecimento com todos, sem restrições.

Aos meus amigos do laboratório do CECCO; Monique, Jéssica, Conrado e Eric pelo companheirismo, compartilhamento de experiências e camaradagem e, em especial, ao amigo Carlos, por toda ajuda inicial no laboratório com instrumentos, equipamentos, dicas e amizade.

Por fim, agradeço também ao IPEN, Capes e FAPESP pelo auxílio financeiro dado, que impactou direta e indiretamente meu programa de mestrado.

“There is no being without imperfection.”

Jordan Peterson

SÍNTESE DE ELETROCATALISADORES DE PtRh/C-ITO PELO MÉTODO DE BOROHIDRETO DE SÓDIO PARA ELETROOXIDAÇÃO DO ETANOL EM MEIO ALCALINO

Victor Farneze de Camargo

RESUMO

Eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO foram preparados em uma única etapa, usando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como fonte dos metais, borohidreto de sódio como agente redutor e uma mistura física de 85% de carbono Vulcan XC-72 e 15% $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (*indium tin oxide* – ITO) como suporte. PtRh/C-ITO preparados neste trabalho foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia in situ de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), voltametria cíclica, cronoamperometria e testes de performance em uma célula a combustível de etanol direto (DEFC). Espectros de difração de raios X para todos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO indicaram um deslocamento nos picos da Pt(fcc), mostrando que o Rh foi incorporado na matriz da Pt. Histogramas obtidos pelas imagens do MET para PtRh/C-ITO mostraram nanopartículas, com tamanho entre 3,0 e 4,0 nm, homogeneamente distribuídas sobre o suporte. Resultados do XPS da PtRh(70:30)/C-ITO mostraram a presença de uma mistura de espécies de diferentes estados de oxidação (Sn^0 e SnO_2), o que pode favorecer a oxidação de espécies intermediárias adsorvidas, através do mecanismo bifuncional. PtRh(90:10)/C-ITO foi a mais ativa nos estudos eletroquímicos devido a maior produção de CO_2 , indicando possuir maior seletividade na quebra da ligação C-C. Experimentos em DEFC mostraram que os valores de densidades de potência obtidas com PtRh(70:30)/C-ITO e PtRh(90:10)/C-ITO foram maiores do que com o Pt/C, indicando um efeito benéfico na adição de Rh a Pt, além do ITO no suporte de carbono.

Palavras-chave: Eletrooxidação do etanol, eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO, ITO, meio alcalino.

SYNTHESIS OF PtRh/C-ITO ELECTROCATALYSTS PREPARED WITH SODIUM BOROHIDRIDE METHOD FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION IN ALKALINE MEDIA

Victor Farneze de Camargo

ABSTRACT

PtRh/C-ITO electrocatalysts were prepared in a single step process, using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as metal sources, sodium borohydride as a reducing agent, and a solid mixture of 85% Vulcan XC-72 and $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (*indium tin oxide* – ITO) as support. The prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR), cyclic voltammetry, chronoamperometry, and performance test on direct ethanol fuel cell (DEFC). X-ray diffraction patterns for all PtRh/C-ITO indicated a shift in Pt(fcc) peaks, showing that Rh was incorporated into Pt lattice. Transmission electron microscopy for PtRh/C-ITO showed nanoparticles homogeneously distributed over the support with particles size between 3.0 nm and 4.0 nm. The XPS results for PtRh(70:30)/C-ITO showed the presence of mixed oxidation states of Sn^0 and SnO_2 , which could favor the oxidation of intermediates adsorbed by bifunctional mechanism. PtRh/C-ITO (90:10) was more active in electrochemical studies considering the higher quantities of CO_2 produced, which indicates a greater selectivity of this electrocatalyst to break C-C bonds. Experiments in direct alkaline ethanol fuel cells showed that power density values obtained for PtRh/C-ITO (70:30) and PtRh/C-ITO (90:10) were higher than obtained for Pt/C, indicating a beneficial effect of Rh addition to Pt and the C-ITO support.

Palavras-chave: Ethanol electrooxidation, PtRh/C-ITO electrocatalysts, ITO, alkaline media.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 – Reações anódicas globais de formação dos principais produtos da EOR	28
Tabela 2 – Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO	48
Tabela 3 – Parâmetros de rede para os eletrocatalisadores de Pt e PtRh preparados, calculados pelo método de Pawley	51
Tabela 4 – Valores finais de densidade de corrente para os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho, pelo método de redução via borohidreto de sódio.....	60
Tabela 5 – Comparação dos valores finais de densidade de corrente dos eletrocatalisadores, sintetizados neste trabalho, com os resultados obtidos para os eletrocatalisadores de FONTES (2017).....	61
Tabela 6 – Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio.....	68

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Esquema básico do funcionamento de uma célula galvânica	17
Figura 2 – Estrutura química do Nafion®	21
Figura 3 – Representação esquemática de uma PEFMC padrão	22
Figura 4 – esquema simplificado de uma DEFC alcalina	25
Figura 5 – Resumo do mecanismo reacional da eletrooxidação do etanol	29
Figura 6 – Curva de Vulcano: relação entre densidade de corrente interna (atividade) e energia de ligação M-H	31
Figura 7 – Em estrutura cúbica do In_2O_3 , e suas vacâncias (sítios d e b)	39
Figura 8 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de Pt/C	46
Figura 9 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C- ITO e PtRh(70:30)/C-ITO	47
Figura 10 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C- ITO	48
Figura 11 – (a) Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C- ITO, PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C-ITO e (b) Deconvolução pelo método de Pawley, com linha residual cinza, dos eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C e PtRh(50:50)/C	50
Figura 12 – Espectros C1s, In3d, O1s e Sn3d de XPS da superfície de eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e PtRh(70:30)/C-ITO	52
Figura 13 – Espectros Pt4f e Rh3d da superfície de eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e PtRh(70:30)/C-ITO	53
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L^{-1} KOH a 25°C	55
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L^{-1} KOH a 25°C , na presença de etanol 1 mol L^{-1}	56

Figura 16 – Varredura anódica, no intervalo de -0,9 V a -0,5 V, dos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L ⁻¹ KOH a 25°C, na presença de etanol 1 mol L ⁻¹	57
Figura 17 – Resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO na presença de 1,0 mol L ⁻¹ de KOH e etanol 1 mol L ⁻¹ , sob potencial aplicado de -0,3 V vs Ag/AgCl.....	59
Figura 18 – Espectros de insitu FTIR coletados em potenciais aplicados distintos, em solução de 1 mol L ⁻¹ KOH com 1.0 mol L ⁻¹ etanol, para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO. Os espectros de background foram coletados a -0.85 V (Ag/AgCl).	62
Figura 19 – Espectros de insitu FTIR coletados em potenciais aplicados distintos, em solução de 1 mol L ⁻¹ KOH com 1.0 mol L ⁻¹ etanol, para os eletrocatalisadores de PtRh(70:30)/C-ITO e Rh/C-ITO. Os espectros de background foram coletados a -0.85 V (Ag/AgCl)....	63
Figura 20 – Intensidades de bandas integradas de CO ₂ , acetato, carbonato, grupo metila e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO Rh/C-ITO e PtRh/C –ITO.....	64
Figura 21 – Curvas de polarização para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO, com carga de 1mg de eletrocatalisador por cm ² , fluxo de ~1 mL min ⁻¹ de solução de EtOH (2 mol L ⁻¹) com KOH (3 mol L ⁻¹), fluxo de O ₂ de 150 mL min ⁻¹ , temperatura da célula de 80°C e temperatura de humidificador de O ₂ de 85°C.....	66
Figura 22 – Curvas densidade de potência para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO.....	67

LISTA DE ABREVIATÖES

DEFC – do inglês: *Direct ethanol fuel cell*; Célula a combustível de etanol direto

DRX – Difrakão de raios X

EDG – Eletrodo de Difusão Gasosa

EOR – do inglês: *Ethanol Oxidation Reaction*;

HOR – do inglês: *Hydrogen Oxidation Reaction*

ITO – do inglês: *Indium Tin Oxide*; Óxido de índio dopado com óxido de estanho

MEA – do inglês: *Membrane Electrodes Assembly*; Conjunto eletrodo-membrana

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

ORR – do inglês: *Oxygen Oxidation Reaction*

PEMFC – do inglês: *Proton exchange membrane fuel cell*; Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

ROE – Reakão de oxidação do etanol

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Definição de Células a Combustível	17
3.1.1 Reações HOR e ORR em meio ácido e alcalino	18
3.1.2 Células do tipo PEMFC e o Náfion®	20
3.1.3 Células de etanol direto (DEFC)	22
3.2 Mecanismo reacional da EOR.....	26
3.3 Eletrocatalise.....	30
3.3.1 O princípio de Sabatier e a curva de Vulcano	30
3.3.2 Eletrocatalisadores de platina	31
3.3.3 Mecanismo Bifuncional, efeito eletrônico	32
3.3.4 Propriedades do Rh e sua co-catálise.....	34
3.4 Suportes.....	35
3.4.1 Suportes de carbono	36
3.5 Método de borohidreto de sódio para o preparo de catalisadores	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Síntese de eletrocatalisadores com redução por Borohidreto de sódio	41
4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores	41
4.2.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria pela técnica da camada fina porosa	42
4.2.2 Preparação do conjunto Membrana-Eletrodo (MEA)	42
4.3 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores.....	43
4.3.1 Técnica de Difração de Raios X (DRX)	43
4.3.3 Técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	44
4.2.3 Teste em célula a combustível tipo DEFC	45
4.2.4 Técnica de ATR-FTIR.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 Resultados da técnica MET para eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO ..	46
5.2 Análise de DRX dos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO.....	49
5.3 Resultados da técnica de XPS para eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO	52
5.4 Resultados dos testes voltametria cíclica e cronoamperometria.....	55

5.4.1	Voltametria cíclica do PtRh/C-ITO em solução de KOH.....	55
5.4.2	Voltametria cíclica do PtRh/C-ITO em solução de KOH com EtOH.	56
5.4.3	Cronoamperometria do PtRh/C-ITO.....	58
5.4	Espectros de FTIR realizados <i>insitu</i>	61
5.6	Curvas de polarização dos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO em DEFC unitária.....	66
6	CONCLUSÕES.....	69
7	TRABALHOS EM PUBLICAÇÃO	70
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da consciência pública sobre segurança energética, mudança climática e outros problemas ambientais exercem pressão sobre governos e suas políticas, a fim de que sejam adotadas soluções urgentes e convenientes. Muitas pesquisas, para isso, visam a obtenção de novos meios de geração de energia limpa e segura [1-5].

Uma tecnologia promissora são as Células a Combustível (CaC) para aplicação em automóveis. Elas são células galvânicas cujo combustível, tipicamente o gás hidrogênio, é alimentado continuamente, sendo termodinamicamente mais eficientes e silenciosas, em comparação a motores à combustão interna [6].

O hidrogênio gasoso possui alta densidade energética, mas sua obtenção comercialmente viável utiliza a reforma a vapor do gás natural, emitindo inevitavelmente gás carbônico na atmosfera. Algumas CaCs também dependem de hidrogênio de alta pureza, o que exige um maior custo de refino na produção desse gás, e de um armazenamento seguro deste combustível [6].

Existem combustíveis líquidos alternativos, de fácil armazenagem, promissores para estas células como, por exemplo, metanol, etanol e ácido fórmico [7], além de amplamente disponíveis comercialmente. Células a combustível que utilizam etanol de forma direta são comumente nomeadas de DEFC (do inglês: *Direct Ethanol Fuel Cell*). O uso do etanol é interessante pois este possui densidade energética maior do que a do metanol (respectivamente, 8,01 para 6,09 kWh.kg⁻¹), menos tóxico [6] e amplamente disponível nacionalmente, já que o país é um dos maiores produtores de açúcar [8].

Células a combustível podem operar tanto com eletrólito ácido quanto alcalino. No caso das DEFCs, o eletrólito alcalino é mais atraente pois a eletrooxidação de etanol, junto com a redução do oxigênio, é geralmente favorável nessas condições [9].

A platina é reconhecida como o melhor eletrocatalisador em CaCs que utilizam hidrogênio a baixa temperatura [10], sendo comumente utilizada na

forma de nanopartículas dispersas em suportes de carbono de alta área superficial e condutividade [6,11,12].

Seu uso também é possível em DEFCs, mas sua atividade é impactada pela formação, durante a eletrooxidação do etanol, de compostos intermediários fortemente adsorvidos (venenos catalíticos) [13]. Outro desafio cinético é a baixa ocorrência da quebra da ligação entre os carbonos da molécula do etanol (C-C), o que diminui a eficiência da célula [6].

Diferentes metais podem ser adicionados a platina a fim de melhorar suas propriedades catalíticas. O Ródio, em especial, é interessante pois atua como um segundo catalisador, facilitando a quebra da ligação C-C e a oxidação completa do etanol. Na literatura, o uso de ligas de platina e ródio tem se mostrado promissor pois o segundo também ajuda na oxidação de espécies intermediárias adsorvidas [14,15].

A fim de maximizar a área superficial ativa dos metais, é muito comum ancorá-los em suportes [16]. No caso de eletrocatalisadores de CaCs de baixa temperatura, suportes de carbono tipo Vulcan XC-72 são um dos mais usados, pois possuem boa condutividade elétrica e de fácil acesso. Em contra partida, além de inertes nas reações eletroquímicas, são materiais sujeitos à corrosão por eletrooxidação, em períodos de longa operação da célula [17].

Uma alternativa encontrada é a adição de óxidos junto ao suporte de carbono (p.e.: óxidos de Ti, Sn, Sb, In e Ce), pois estes contribuem na atividade catalítica e na diminuição da área exposta à corrosão (estabilidade química). O SnO_2 é muito reconhecido, na literatura, por ter boa atividade na eletrooxidação do etanol, mas, como na maioria dos óxidos, possui baixa condução elétrica [14,18]. Uma alternativa para este problema é o uso combinado de óxidos que possuam tanto boa condutividade quanto atividade catalítica. O ITO (do inglês: *Indium Tin Oxide*) é, em especial, um semiconductor constituído de In_2O_3 e SnO_2 muito usado em displays de aparelhos eletrônicos e, por isso, seu uso em células mostra-se promissor, já que possui as qualidades necessárias mencionadas [19-21].

Diante do contexto apresentado, buscou-se estudar os efeitos da presença de Ródio em eletrocatalisadores de Platina, em meio alcalino,

juntamente com a adição de ITO ao suporte de carbono XC-72 Vulcan, a fim de verificar possíveis benefícios à atividade catalítica causados por estes dois compostos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho se baseia na preparação e caracterização de eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO em diferentes proporções atômicas, preparados pelo método de redução via borohidreto de sódio, a fim de estudar a contribuição de Ródio e ITO na oxidação anódica do etanol em meio alcalino.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Definição de Células a Combustível

A célula galvânica, aqui chamada apenas de célula, é uma unidade eletroquímica básica provedora de energia elétrica (corrente contínua) e calor, através da conversão direta da energia química de reações espontâneas de oxirredução. Esse tipo de reação envolve a transferência de elétrons de um eletrodo ao outro através de um circuito elétrico, realizando trabalho [6,16,22].

Uma célula típica consiste de um arranjo de eletrodos, separadores, eletrólito, reservatório de reagentes e terminais que ligam a célula a um circuito externo. O *anodo* é o eletrodo negativo de uma célula associado as reações oxidativas que liberam elétrons para o circuito externo [16].

O *catodo* é o eletrodo positivo de uma célula associado as reações químicas redutivas que captam elétrons de um circuito externo. O *eletrólito* é material inerte que promove a condutividade iônica entre os eletrodos da célula. Na prática, utiliza-se um *separador* contendo o eletrólito, a fim de separar mecanicamente os eletrodos, evitando um curto circuito. Na Figura 1 ilustra-se uma típica célula [6,23].

Figura 1 – Esquema básico do funcionamento de uma célula galvânica

Fonte: adaptado de Winter et al (2004)

Baterias são células em que os reagentes e produtos são parte integral do equipamento (confinados) e sua capacidade de fornecer energia dura até o esgotamento desses reagentes. Células a combustível (CaC) são células em que os reagentes são alimentados diretamente aos eletrodos por um recipiente externo e seus produtos são rejeitados para fora da célula, fornecendo eletricidade enquanto os reagentes forem alimentados [6,16].

Reagentes comumente usados no ânodo das CaCs são hidrogênio, gás natural, metanol e etanol, enquanto no catodo usa-se primariamente oxigênio puro ou ar atmosférico, sendo H_2O_2 também aplicável [16,23].

Os incentivos para o uso de CaCs, em comparação com geradores elétricos convencionais de combustão interna, são inúmeros. Elas possuem alta eficiência energética, baixa emissão sonora e de poluentes e fácil manutenção devido a simplicidade do formato das peças. Em contrapartida, os típicos materiais empregados em sua produção podem possuir alto custo de obtenção [6,16].

As células a combustível são tipificadas de acordo com a composição do seu eletrólito, o que influencia a temperatura de operação. No geral, CaCs de baixa temperatura de operação requerem o uso de metais nobres em seus eletrodos (p.e. Pt), enquanto as que operam em maiores temperaturas (acima de 200 °C) podem operar com uso de metais menos nobres (p.e. Ni) [6,16].

De uma maneira geral, células de baixa temperatura, como por exemplo as PEMFC (mais detalhes adiante), são mais apropriadas para tração automotiva, enquanto que células de maior temperatura de operação, como por exemplo as de eletrólito de carbonato fundido ou de ácido fosfórico, são mais apropriadas para geração de eletricidade em casas e edifícios [16].

3.1.1 Reações HOR e ORR em meio ácido e alcalino

O gás hidrogênio é o típico combustível usado em CaCs pois possui alta energia densidade energética (2,75 vezes maior que a da gasolina) e sua oxidação produz apenas água [16]. Ele pode ser produzido pela reforma a vapor de uma variedade de hidrocarbonetos e pela eletrólise da água. A reforma do

metano em larga escala possui a maior eficiência energética, produzindo porém um gás contaminado com CO, o que necessita purificação prévia para seu uso em algumas células, especialmente as PEMFC. A eletrolise da água produz o mais puro gás, com baixo impacto ambiental, porém em alto custo [1,22].

Nas células de eletrólito ácido, o hidrogênio se ioniza no ânodo, sendo oxidado com liberação de calor, elétrons para o circuito externo e íons H^+ (ou H_3O^+). Essa etapa é conhecida como reação de oxidação do hidrogênio ou HOR (do inglês: *Hydrogen Oxidation Reaction*) [22].

No cátodo, o oxigênio reage com elétrons vindos do circuito externo e com os íons H^+ provenientes do eletrólito, formando água e calor. Essa etapa é conhecida como reação de redução do oxigênio ou ORR (do inglês: *Oxygen Reduction Reaction*) [22].

Nas células de eletrólito alcalino, as reações eletroquímicas funcionam similarmente, mas o íon OH^- é a carga consumida no anodo e transportada pelo eletrólito, produzindo água, elétrons e calor [22].

No catodo, o oxigênio reage com a água e captura elétrons do eletrodo, gerando íons OH^- e calor [22].

Essas reações procedem continuamente e a circulação externa dos elétrons é capaz de realizar trabalho quando o circuito é fechado. Em condições padrão, o potencial aberto da célula, à 25 °C, é em torno de 1,23 V [16]. Em ambos meios, ácido e alcalino, a reação global se resume em:

A HOR é superiormente mais rápida do que a ORR e, segundo a literatura, quedas no potencial por fatores eletrocinéticos dependem apenas da ORR [24,25]. Devido a essa lenta cinética da ORR, células como as PEMFC requerem o uso de metais de maior atividade (tipicamente a Pt) em seus

catalisadores a fim de compensar os limites cinéticos que baixas temperaturas proporcionam. É válido também ressaltar que, a oxidação de álcoois também possui cinética mais lenta do que a HOR e por isso requerem catalisadores mais ativos. O emprego de um eletrólito alcalino, no lugar do ácido, também é uma opção estudada já que a ORR se desenvolve melhor neste meio [26].

3.1.2 Células do tipo PEMFC e o Nafion®

Células cujo tipo de eletrólito é uma membrana trocadora de prótons, comumente chamadas de PEMFC (do inglês: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), são as células tipo ácidas mais pesquisadas atualmente. Elas geralmente utilizam a membrana de Nafion® como eletrólito e eletrodos de difusão gasosa (EDG). Seu eletrólito precisa estar suficientemente hidratado, o que limita a temperatura de operação a um máximo 90°C. Uma das vantagens das PEMFC é seu eletrólito pseudo-sólido (polímero hidratado) ser robusto, de fácil fabricação e menos corrosivo. Em contra partida, Nafion® e metais como a Pt encarecem a produção dessas células [16,22].

O conjunto EDG-membrana-EDG, também chamado de MEA (do inglês: *Membrane Electrode Assembly*) das PEMFC é robusto e de simples fabricação. O EDG é composto por uma camada difusora condutora (sendo este um substrato poroso, fino e hidrofóbico, geralmente feito de uma espécie de tecido de carbono teflonado, com função de distribuir o combustível) seguida de uma camada de material catalítico (camada porosa e hidrofílica que contém o eletrocatalisador) em contato com eletrólito [16,23].

A camada difusora, por ser hidrofóbica, permite o acesso de reagentes (combustível ou oxigênio) à camada catalítica, ao mesmo tempo que inibe o encharcamento dessa camada e permite a saída de produtos gasosos. A massa eletroquimicamente ativa é constituída de nanopartículas de metal ativo (p.e.: Pt) ancorados em, geralmente, carvão ativo de alta porosidade (suporte). O material da camada catalítica também é dopado com pequenas quantidades de Nafion®, o que aumenta a hidrofília dessa região, facilitando o contato das partículas

ativas do EDG com o eletrólito. A atividade catalítica e o acesso de reagentes e saída produtos no EDG é o fator mais impactante na eficiência das PEMFC [16].

O Nafion® é um ionômero desenvolvido e produzido pela DuPont®. Esse material é fabricado inicialmente pela copolimerização do tetrafluoretileno (TFE) e um derivativo do co-monomero de éter vinílico perfluorotado com fluoreto de sulfonila. Os grupos fluoreto de sulfonila ($R-SO_2F$) são então convertidos a grupos sulfônicos ($R-SO_3H$), resultando na estrutura química mostrada na Figura 2 [27].

Figura 2 – Estrutura química do Nafion®

Fonte: Mauritz et al (2004)

Historicamente, o uso inicial do Nafion se deu na industrial de cloro e soda e suas funções foram manter os gases gerados na eletrólise separados, permitir a passagem apenas de íons Na^+ e H^+ hidratados e impedir passagem contrária de íons OH^- [27]. Portanto, sua utilização como eletrólito condutor de H^+ nas PEMFC não tardou [2,22].

Os grupos sulfônicos do ionômero são hidrofílicos em contraste com o caráter hidrofóbico das cadeias de TFE, e o resultado é a presença de pequenos bolsões de água intercomunicantes dentro da estrutura polimérica. Devidamente hidratado, os grupos RSO_3^- atraem íons H^+ de maneira leve o suficiente para permitir sua difusão e migração, entre os bolsões ou até mesmo pelas cadeias poliméricas [6,16].

O Nafion® também possui boa resistência química e mecânica, característica inerente ao TFE, permitindo a fabricação de filmes de até 50µm de espessura [6]. O fator de maior impacto na sua durabilidade é a degradação pela presença de peróxidos formados como subprodutos do catodo [28]. A desidratação do Nafion® também é uma das causas de perda de potencial por

perda ôhmica [29]. Por fim, na Figura 3 ilustra-se uma representação esquemática de uma PEFMC.

Figura 3 – Representação esquemática de uma PEFMC padrão

Fonte: Adaptado de Winter et al (2004)

3.1.3 Células de etanol direto (DEFC)

Apesar do hidrogênio ser um gás de alta densidade energética ($140,4 \text{ MJ kg}^{-1}$), ele possui uma baixa densidade de 39 g L^{-1} , mesmo contido sob uma alta pressão de 700 bar. Além disso, apesar de possível sua armazenagem na forma líquida ou em hidretos acarreta altos custos operacionais, o que o torna ainda inviável em aplicações comerciais [30].

Ao contrário da quase inexistente infraestrutura de transporte e distribuição de hidrogênio, combustíveis alternativos como metanol e etanol estão mais consolidados [31]. Segundo a literatura, o etanol brasileiro fornece uma grande oportunidade para seu emprego em CaCs, já que o país tem grande potencial na produção etanol devido sua alta produção de açúcar [8].

Em comparação ao metanol, o uso de etanol em CaCs é interessante pois este é menos tóxico para manuseio e contato, menos volátil e sua fonte por

biomassa é mais facilmente renovável. O etanol também possui densidade energética maior do que a do metanol (8,00 kWh kg⁻¹ e 6,09 kWh mL⁻¹, respectivamente) [6,26,31].

Em contra partida, a reação de oxidação do etanol (ROE) é um processo mais lento que a oxidação do metanol (ROM), tendo maiores complexidades e incertezas reacionais. Os principais desafios cinéticos são a baixa ocorrência da reação de quebra da ligação entre os carbonos da molécula de etanol (C-C) e o fato de que alguns produtos intermediários ROE ligam-se fortemente aos sítios e causam uma espécie de auto inibição por bloqueio destes (envenenamento catalítico). Esses pontos impedem uma oxidação completa e diminuem a eficiência da célula [6,31,32].

Uma célula, cujo combustível etanol anidro ou diluído é diretamente alimentado no anodo da célula enquanto ar (ou O₂ puro) é alimentado no cátodo, é convencionalmente chamada de DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*). Numa DEFC de eletrólito ácido, o etanol é oxidado formando prótons, dióxido de carbono e elétrons, incluindo espécies parcialmente oxidadas como acetaldeído e ácido acético. Assim como nas PEMFC, os prótons atravessam o eletrólito em direção ao cátodo enquanto os elétrons viajam pelo circuito externo. No cátodo o oxigênio se reduz pelo consumo dos prótons e dos elétrons, formando água. Considerando oxidação e reduções completas, as equações 3.6 e 3.7 demonstram, respectivamente, as reações eletroquímicas ocorridas no anodo e no cátodo, enquanto a reação global é descrita pela equação 3.8. [31].

Nas DEFCs, a oxidação completa do etanol ocorre com a transferência de 12 elétrons por molécula. Oxidações parciais gerando produtos como aldeído e ácido acético procedem com a geração de dois e quatro elétrons, respectivamente. Em condições padrão, o potencial aberto da célula é em torno de 1,14 V [31].

Existem várias categorias de DEFCs, baseadas de acordo com o eletrólito e consequentemente sua temperatura de operação e alimentação (etanol líquido ou em vapor). Uma subcategoria são as PEM-DEFCs, cujo eletrólito é uma membrana de construção semelhante as PEMFCs. O MEA pode ser constituído com eletrólito de Nafion® ou outra membrana condutora de prótons como, por exemplo, a de álcool poli vinílico (PVA), mas também existem pesquisas envolvendo membranas a base de amônia e condutoras de ânions [31,32].

De acordo com a literatura, o potencial de célula de uma DEFC é abaixo do potencial padrão por uma série de motivos, como os dois citados acima. A ROE em geral possui baixa seletividade para formação de CO₂, e ocorre com formação de subprodutos (p.e. CO) que contribuem para desativação catalítica [13,33].

DEFCs alcalinas possuem vantagens em relação as de eletrólito ácido pois ambas ROE (especialmente se os íons OH⁻ são alimentados junto ao etanol) e ORR têm cinética melhor nesse meio [26]. Isso permite o uso de metais menos nobres em catalisadores [34]. As equações 3.9, 3.10 e 3.11 demonstram as reações, respectivamente, no ânodo, cátodo e global de uma DEFC alcalina, considerando oxidação total do etanol. Na Figura 4 ilustra-se um esquema simplificado de uma DEFC alcalina.

Figura 4 – esquema simplificado de uma DEFC alcalina

Fonte: Adaptado de Varcoe et al (2004)

Outro fator negativo a ser considerado nas DEFCs, que usam Nafion como eletrólito, é o chamado *crossover*, fenômeno no qual o etanol e seus subprodutos permeiam do anodo para o cátodo através da membrana. Esse fator é mais significativo em CaCs que utilizam metanol do que em DEFCs, devido ao maior tamanho das moléculas de etanol conferir menor permeabilidade [31, 32].

No crossover, o etanol permeia pelo eletrólito, podendo reagir diretamente com o oxigênio no catodo, reduzindo a eficiência da DEFC e seu potencial. Além disso, intermediários da oxidação do etanol permeados pela membrana ou gerados no cátodo também causam envenenamento do catalisador. O crossover de etanol também gera inchaço da membrana, aumentando sua degradação com o tempo [31,32].

O crossover é afetado pela densidade de corrente (eletroosmose), concentração de etanol no combustível, espessura da camada catalítica, temperatura e da cinética catalítica [31,32,35]. DEFCs alcalinas possuem sentido eletrosmótico inverso e por isso o crossover de etanol é menor do que nas DEFCs tipo PEM [32,34].

3.2 Mecanismo reacional da EOR

Muitos estudos buscam entender melhor os mecanismos envolvendo a ROE, seus produtos formados e como se dá a oxidação de intermediários. O entendimento do mecanismo reacional possibilita a escolha de eletrocatalisadores mais seletivos e eficientes [3, 13, 36-41].

Wang et al (2015) realizaram uma extensa pesquisa bibliográfica acerca do mecanismo da EOR em catalisadores a base de Pt. Segundo eles, o mecanismo da EOR ocorre por uma série complexa de reações com inúmeras etapas sequenciais e paralelas, com mais de 40 espécies intermediárias e produtos finais detectados por distintos autores, sendo algumas conclusões controversas entre si [36].

Apesar da quantidade de informação disponível, é possível identificar e focar nas principais características da EOR, através de uma análise geral das literaturas. Os principais compostos intermediários adsorvidos detectados são CO e hidrocarbonetos com cadeia carbônica de um ou dois carbonos, sendo os produtos finais, majoritariamente, acetaldeído e ácido acético. Segundo Wang et al (2015), é comumente aceito na literatura que o mecanismo pode ser dividido em uma via onde ocorre a quebra da ligação C-C (C1) e outra na qual essa quebra não ocorre (C2) [36].

Inicialmente, a adsorção do etanol se dá pela desprotonação deste, podendo se dar pelo carbono alfa (C-H) ou pelo seu grupo hidroxila (O-H) [37].

Um dos reagentes da EOR são espécies oxigenadas ((OH)_{ad}) formadas pela adsorção dissociativa da água [38,39]. Os sítios catalíticos devem ser capazes de formar essas espécies pois elas são vitais ao mecanismo, já que participam na oxidação dos produtos adsorvidos [3].

Vale ressaltar que, segundo Monyoncho et al (2016), espécies $(OH)_{ad}$ se formam tanto em meio ácido, como em meio alcalino, o que leva a crer que o mecanismo de oxidação do etanol se daria pelas mesmas etapas, independente do pH [40].

Em seguinte, as espécies formadas pela adsorção do etanol são oxidadas a acetaldeído $(CH_3CHO)_{ad}$ ou acetil $(CH_3CO)_{ad}$ adsorvidos. O acetil é um dos intermediários da formação do ácido acético e do próprio acetaldeído. Apesar da conversão do acetaldeído a acetil ser reversível, a conversão do acetil em ácido acético é considerada um ponto final na reação [36-39]. Esse mecanismo, até o intermediário acetil, é demonstrado pelas seguintes equações 3.15, 3.16. e 3.17.

Segundo Monyoncho et al (2018) a formação de ácido acético é considerada irreversível devido ao fato desse composto possuir boa estabilidade termodinâmica, se comparado aos demais intermediários possíveis [41]. Apesar de alguns autores terem observado a formação de outros compostos pela via C2 (como p.e. etano-1,1-diol), o ácido acético e o acetaldeído são reconhecidos como os principais produtos dessa via [36]:

Na literatura, é comumente aceito que o acetil adsorvido também seja o principal intermediário da via C1. Nesse caso, a ocorrência da clivagem da ligação C-C necessita que o composto permaneça tempo suficiente adsorvido, a fim de que uma segunda adsorção ocorra através do auxílio de um segundo sítio ativo [13,36,40]. Após a clivagem, a oxidação completa pela via C1 também se dá por espécies oxigenadas, como demonstrado nas seguintes equações simplificadas [3]:

Yang et al (2014) afirmam que apesar da quebra da ligação C-C ocorrer a baixos potenciais, seus compostos formados (denominados, genericamente, de CH_x e CO_{ad}) necessitam de maiores potenciais para serem oxidados, o que desfavorece essa via. Essas espécies são consideradas venenos catalíticos à Pt pois se adsorvem fortemente nos sítios ativos [13].

Em suma, as reações globais relacionadas aos principais produtos + finais da EOR, no meio alcalino, podem ser resumidas de acordo com a Tabela 1, e seu mecanismo simplificado é demonstrado na Figura 5.

Tabela 1 – Reações anódicas globais de formação dos principais produtos da EOR

Via	Reação Global
C1	$CH_3CH_2OH + 12OH^- \rightarrow 2CO_2 + 9H_2O + 12e^-$
C2	$CH_3CH_2OH + 2OH^- \rightarrow CH_3CHO + 2H_2O + 2e^-$
C2	$CH_3CH_2OH + 4OH^- \rightarrow CH_3COOH + 3H_2O + 4e^-$

Fonte: adaptado de Wang et al (2015)

Figura 5 – Resumo do mecanismo reacional da eletrooxidação do etanol

Fonte: adaptado de Yang et al (2014) e Wang et al (2015)

Como visto na Tabela 1, a via da oxidação completa C1 ocorre com a liberação de três a seis vezes mais elétrons do que a via C2. Apesar disso, como demonstrado, a via C1 se dá por um caminho reacional mais longo e com a presença de espécies de oxidação mais lenta, o que torna a reação por esta via menos termodinamicamente favorecida. A velocidade da via C2, então, pode compensar seu menor fornecimento de elétrons por molécula de etanol e por isso ser a via mais significativa em termos de geração de eletricidade em uma CaC.

Um dos objetivos deste estudo é o uso de Rh como co-catalisador, pois este é reconhecido por facilitar a quebra da ligação C-C e será visto com maiores detalhes em uma seção posterior [3]. É válido ressaltar, portanto, que o uso de Rh só será interessante se facilitar a via C1, sem que impacte de maneira negativa na geração de corrente elétrica, pela diminuição da ocorrência da via C2.

3.3 Eletrocatalise

A catálise heterogênea que ocorre nas células a combustível, aqui chamado de eletrocatalise, é o fenômeno que ocorre na superfície ativa de um eletrocatalisador capaz de acelerar as reações de oxidação e redução. A aceleração da reação se dá quando um reagente, na fase gasosa ou líquida, forma uma ligação com o sítio ativo do eletrocatalisador sólido por adsorção e adquire maior probabilidade de reagir com um segundo reagente, também adsorvido, sendo essa reação fornecedora ou receptora elétrons do eletrocatalisador [42].

De um modo geral, a interação catalisador-reagentes enfraquece a energia de ligação interna das moléculas, diminuição da energia de ativação [42]. Como visto anteriormente, o aumento da temperatura a fim de favorecer a eletrocatalise é um fator limitado a temperatura de operação do Nafion(R). Disso, a otimização da catálise se baseia principalmente na escolha de materiais de maior atividade na composição do eletrocatalisador e no aumento da área superficial, que depende de: tamanho das nanopartículas ativas morfologia, estrutura, composição e uniformidade da distribuição delas sobre o suporte [6, 16].

3.3.1 O princípio de Sabatier e a curva de Vulcano

O princípio de Sabatier, na catálise heterogênea, prevê que um catalisador não pode adsorver um reagente nem fracamente (adsorção endergônica), pois ocorre dessorção antes da formação do produto, nem fortemente (adsorção exergônica), pois dificulta etapas reacionais ou até mesmo a dessorção do produto. [42,43]

Trasatti, na década de 70, verificou experimentalmente a relação entre as energias de ligação metal-hidrogênio (M-H) e a atividade catalítica para a reação de evolução de hidrogênio (HER ou *Hydrogen Evolution Reaction*) de vários metais em meio ácido. Ele verificou que os metais analisados, de acordo com essas propriedades, formavam graficamente uma curva de forma de vulcão. Na Figura 6 ilustra-se essa relação, batizada de “curva de Vulcano”. [43,44]

Figura 6 – Curva de Vulcano: relação entre densidade de corrente interna (atividade) e energia de ligação M-H

Fonte: Holton & Stevenson (2013)

Sendo a atividade de um catalisador proporcional a densidade de corrente de troca (j_0), segundo Zeradjanin et al, o conceito da curva de Vulcano para eletrocatalise do hidrogênio é um guia para um entendimento inicial da atividade dos eletrocatalisadores [6,42,43].

3.3.2 Eletrocatalisadores de platina

A curva mostrada na Figura 6 demonstra que a Pt possui a maior atividade para HER em meio ácido. Além disso, segundo Zeradjanin et al, sua posição localizada na região central da curva de Vulcano se justifica pela adsorção e dessorção de átomos de hidrogênio em um nível ótimo, possuindo uma energia livre de adsorção próxima de nula (termoneutra), sendo o mais próximo da idealidade do princípio de Sabatier dentre os metais transientes [43].

Similar a HER, a platina é reconhecida como o metal mais ativo para a EOR em meio ácido [3]. Testes de voltametria cíclica e cronoamperometria também indicam que, se comparado ao meio ácido, a Pt no meio alcalino apresenta maiores densidades de corrente e menores potenciais *onset* para EOR, demonstrando melhor cinética reacional [46,47].

Um dos maiores entraves para o uso da Pt em CaCs é seu elevado custo de mercado dado sua quantidade limitada de reservas minerais [16]. Outro desafio relacionado a Pt é seu rápido envenenamento por espécies intermediárias fortemente adsorvidas, derivadas da adsorção dissociativa do etanol [12].

O envenenamento catalítico por adsorção de CO, uma das espécies intermediárias da EOR, já é muito conhecido e fortemente favorecida em CaCs de baixa temperatura, enquanto em CaCs de alta temperatura este composto é tolerável e facilmente oxidado [48]. Outra espécie intermediária, comumente identificada na forma de CH_x , que se adsorvem fortemente nos sítios da Platina, segundo Kutz et al, possuem ligações mais fortes do que o CO_{ad} , requerem sobrepotenciais acima de 0,75V (vs NHE) para serem oxidadas, enquanto o CO_{ad} , em comparação, requer sobrepotenciais menores, na ordem de 0,35V (vs NHE) [49].

3.3.3 Mecanismo Bifuncional, efeito eletrônico

Como visto nas seções anteriores, o mecanismo reacional da EOR possui CO_{ad} e $\text{CH}_{x,\text{ad}}$ dentre os principais compostos intermediários. Estas espécies, por serem fortemente adsorvidas nos sítios da platina, reduzem significativamente a atividade catalítica. De fato, tanto a oxidação do etanol quanto metanol possuem CO_{ad} como a principal espécie venenosa à catálise [3,50,51].

Uma solução frequentemente buscada é o uso de catalisadores bi ou tri-metálicos, a fim de modificar a atividade catalítica e as seletividades [14, 51,52]. Catalisadores bimetálicos são comumente estudados e suas propriedades superficiais costumam possuir propriedades diferentes de seus metais originais. Além de reduzir a quantidade de Pt gastos no eletrocatalisador, em muitos casos a adição de um segundo metal otimiza a atividade e estabilidade eletrocatalíticas, fato justificado normalmente pelos fenômenos de efeito eletrônico e mecanismo bifuncional, melhor descritos nas seções adiante [52, 53].

Segundo Yu et al (2012), no efeito eletrônico, existem dois fatores críticos que contribuem para a modificação das propriedades eletrônicas e químicas superficiais de uma liga bimetálica. A primeira é a formação de ligações entre heteroátomos, que modifica o ambiente eletrônico da superfície metálica por modificações na estrutura eletrônica através do efeito ligante (*ligand effect*). A segunda é uma alteração na geometria da estrutura bimetálica, que tipicamente é diferente dos metais em separado, causada pela diminuição ou aumento do comprimento de ligação entre os heteroátomos. Isso resulta num efeito de deformação que é conhecido por modificar a estrutura eletrônica do metal através de mudanças na sobreposição orbital (*strain effect*), alterando suas propriedades [52]. Na literatura, essa propriedade pode modificar a força com que uma espécie (p.e. CO_{ad}) se adsorve na superfície ativa, facilitando sua oxidação e liberando o sítio bloqueado [54].

O mecanismo bifuncional pode ser entendido como uma etapa de co-catalise no qual um metal co-catalisador acelera uma etapa reacional do catalisador principal. Referente à EOR, uma das etapas de interesse é justamente a oxidação do CO_{ad} a CO_2 . Nesse caso, o efeito bifuncional se dá pela formação de espécies OH_{ad} na superfície metálica mais oxofílica (p.e. o metal com maior afinidade de formação de espécies oxigenadas), o que contribuiria na oxidação de espécies CO adsorvidas em sítios adjacentes [54].

Segundo Ribadeneira (2017), os catalisadores de Pt mais estudados como anodos em DEFCs são misturas de Pt-Ru e Pt-Sn. O Sn possui um raio atômico maior do que da Pt e sua introdução formando uma liga de PtSn causaria uma expansão da matriz. Similarmente, o raio menor do Ru, numa liga de PtRu, causaria uma contração da matriz cristalina. Ambas adições modificam as propriedades eletrônicas da Pt, desestabilizando, por exemplo, uma ligação Pt- CO_{ad} [55] e favorecendo sua oxidação a CO_2 [56, 57].

Dependendo da forma de preparo e tratamento do eletrocatalisador, o Sn permanece em diferentes níveis de oxidação, sendo tanto em liga (p.e.: PtSn) como em óxidos (II) ou (IV) [53]. O Sn também é um metal menos nobre que a Pt e por isso forma espécies oxigenadas mais facilmente, contribuindo para a oxidação de espécies intermediárias em potenciais menores por mecanismo bifuncional [4,58].

Li et al preparou PtRu/C e PtSn/C pelo método “polyol” modificado e verificaram, por testes eletroquímicos, que ambos possuíam densidades de potência superiores a Pt/C. Em testes de cronoamperometria, PtSn/C possuía maiores densidades de potência que PtRu/C a 450mV, mas o contrário ocorria a 800mV. Em suas conclusões, o Ru foi mais efetivo através do mecanismo bifuncional, devido a sua maior facilidade em gerar espécies oxigenadas (ativação de H₂O em sites de Ru) a potenciais menores, enquanto o Sn ajudaria na oxidação pelo efeito eletrônico causado pela sua expansão da matriz. Ambos tiveram densidades de potência máximas similares em uma DEFC. [55]

Neto et al (2007) produziram catalisadores PtSn/C (50:50), PtRu/C (50:50) e PtSnRu/C (50:40:10, 50:10:40, 50:25:25) pelo método de redução por álcool, a fim de analisar a EOR em meio ácido. Métodos de DRX confirmaram a formação de ligas em todos catalisadores, além da presença de SnO₂ em catalisadores contendo Sn. PtSn/C mostrou-se mais ativo, por testes eletroquímicos, o que pode ser justificado pela soma dos efeitos positivos gerados pela liga PtSn e da promoção da oxidação de COad por SnO₂ [58].

O efeito eletrônico e mecanismo bifuncional também podem ser exemplificados através a adição de Ni a catalisadores de PtRu/C, como verificado por diferentes autores usando catalisadores preparados pelo método de borohidreto. Através de testes de XPS, foi observado que a presença de Ni numa liga de PtRuNi modifica, por efeito eletrônico, a estabilidade da ligação Pt-CO, enquanto espécies de Ni e Ru oxigenadas acelerariam a oxidação do CO, aumentando as densidades de corrente obtidas nos testes eletroquímicos [59-61]

3.3.4 Propriedades do Rh e sua co-catálise

Além de se encontrar próximo a Pt na curva de Vulcano, o Rh é um elemento bastante estudado na EOR devido a sua atividade catalítica na oxidação do etanol, principalmente no meio alcalino [62, 63]. Seu uso em DEFCs se tornou interessante devido a sua reconhecida capacidade de catalisar a quebra da ligação C-C e por formar espécies oxigenadas [3]. Muitos autores

estudaram-no como co-catalisador em ligas bimetálica de PtRh [3,18,64-67], visando maiores seletividades.

A quebra da ligação C-C é atribuída, segundo alguns autores, a capacidade do Rh em adsorver o etanol preferencialmente na forma de um intermediário oxametálico cíclico, em seus sítios [53,64]. Segundo Fontes (2017, essa adsorção pode se dar na forma de um intermediário oxametálico cíclico (M-CH₂-CH₂-O-M), também ocorrendo com outros metais como Pd, Ag, Pt e Au. O etanol, ligado a superfície do Rh na conformação oxametálica, se comparado aos demais, possui uma conformação com deformação mais acentuada e uma maior estabilidade de adsorção, o que dá melhores condições para que se ocorra uma clivagem da ligação C-C [68].

Nesse caso, segundo Zhu et al, o mecanismo do Rh na EOR pode ser exemplificado, de maneira simples, com as seguintes reações:

3.4 Suportes

Como na catalise heterogênea as reações ocorrem apenas envolvendo sítios ou átomos da superfície, é interessante economicamente reduzir o tamanho das partículas ativas do catalisador. Uma das maneiras de pôr em prática essa medida é a ancoragem do metal ativo (p.e. Pt) em uma estrutura chamada de suporte. Além de aumentar a área disponível para catálise ao dispersar o metal ativo, suportes também ajudam na estabilidade e performance catalítica [16, 31].

3.4.1 Suportes de carbono

Suportes geralmente são constituídos de outros metais de menor custo, óxidos cerâmicos ou compostos de carbono como, por exemplo, Vulcan XC-72, nanopartículas ocas de grafite, nano tubos de carbono, nano folhas de grafeno [16, 31] e óxido reduzido de grafeno (RGO) [3,69]

O Vulcan XC-72, também conhecido como negro de fumo (*Carbon Black*), é um dos suportes nanoparticulados mais utilizados. Seu emprego se dá devido a sua alta área superficial ($250\text{m}^2/\text{g}$), baixo custo, estrutura porosa e boa condutividade elétrica [16,70]

Duas desvantagens do Vulcan XC-72, porém, são a possibilidade de conter impurezas organosulfurosas e a corrosão do próprio carbono por eletrooxidação a CO_2 (potencial de equilíbrio $0,207\text{V}$ vs. RHE), o que limita a durabilidade da célula [18].

Outros fatores a serem considerados no uso do Vulcan XC-72 são a hidrofobicidade do carbono, que limita o transporte de massa de espécies eletroativas do bulk para a camada catalítica [18], sua não contribuição catalítica na reação (inerte) e a interação relativamente fraca entre suportes de carbono e os metais, que pode resultar em uma aglomeração das nanopartículas metálicas e diminuição da área de superfície ativa [69].

3.4.2 Suportes óxidos

Uma opção para amenizar este problema é inclusão óxidos metálicos aos suportes junto ao carbono, oferecendo maior resistência a corrosão, estabilidade e dispersão, com menor diminuição de área ativa [71]. Entretanto, vale ressaltar que óxidos metálicos, em geral, quando usados sozinhos como suporte, possuem menor condutividade elétrica e a ancoragem de metais na sua estrutura é de difícil estabilização, em operações de longa duração [69,19].

Segundo a literatura, um dos interesses na adição de óxidos ao suporte se dá pela capacidade de prover espécies OH_{ad} ou hidroxilas ao

mecanismo reacional que, como visto anteriormente, facilitam a oxidação de espécies intermediárias e mitigam o envenenamento catalítico por mecanismo bifuncional [72]. Há vários exemplos na literatura onde a adição de distintos óxidos a Pt/C se mostrou benéfico para a cinética da EOR em meio alcalino, dentre eles NiO, CeO₂, Co₃O₄, Mn₃O₄ [73], ZrO₂ [74], MgO [75] e TiO₂ [76].

Xu et al. (2005), por exemplo, mostrou que Pt-MgO/C, preparados pelo método de micro-ondas intermitentes, possuem uma atividade catalítica para oxidação do etanol em meio alcalino em termos de potencial onset e pico de densidade de corrente, em comparação com Pt/C, em testes eletroquímicos. Esse comportamento foi associado, segundo o autor, a capacidade do MgO formar espécies OH_{ad} em potenciais menores, capazes de oxidar espécies venenosas como CO_{ad} pelo mecanismo bifuncional [75].

Em especial, é de grande destaque o uso de SnO₂ [17,57,58,77,78] e In₂O₃ [71,79] em eletrocatalisadores, sendo este último, porém, ainda pouco pesquisado em seu uso na forma pura, se comparado ao primeiro.

Neto et al (2007), por exemplo, empregaram catalisadores de PtSn/C, PtRu/C e PtRuSn/C, preparados pelo método de redução por álcool, na EOR em meio ácido. Em análises de DRX, eles verificaram que o Sn estava presente tanto na forma de liga PtSn como também na forma de SnO₂ (cassiterita). Testes de cronoamperometria mostraram uma atividade superiora do PtSn, em relação aos demais catalisadores, fato que fora atribuído tanto a presença de Sn em liga, que possivelmente melhoraria a adsorção de etanol e dissociação da ligação C-H (efeito eletrônico) pela Pt, quanto a oxidação facilitada de espécies CO formadas, pela presença de espécies SnO₂ na superfície (mecanismo bifuncional) [58]

Takeguchi et al. mostrou que a adição de SnO₂ na forma de catalisadores de PtSnO₂(46:56)/C e PdSnO₂(59:41)/C, preparados pelo método de impregnação, aumentava significativamente as tolerâncias a CO se comparados, respectivamente, a catalisadores Pt/C e Pd/C na reação de oxidação de H contaminado com CO (500ppm). Segundo eles, entretanto, a presença dos óxidos diminuía a atividade catalítica na presença de H₂ puro. [77]

Soares et al. mostrou que um catalisador de PtRhSnO₂/C, preparados pelo método de redução por álcool assistido por micro-ondas, teve densidade de potência máxima cerca de seis vezes maior do que catalisadores de PtRh/C, em testes em célula na oxidação do etanol em meio ácido. Testes de *in situ* FTIR mostraram que a presença de SnO₂ favoreceu a oxidação de espécies CO_{ad} em potenciais menores [14].

O óxido de Índio (III) (In₂O₃) tem se mostrado de grande interesse para DEFCs. Em comparação a suportes de carbono, este óxido também demonstra possuir maior resistência a corrosão e durabilidade de sua superfície ativa, observado tanto nas reações de desidrogenação do etanol (reforma a vapor) como na eletrooxidação do etanol [80].

3.4.3 Suportes de In₂O₃ dopado com SnO₂ (ITO)

O óxido de índio dopado com óxido de estanho (ITO - do inglês, *Indium Tin Oxide*) é um material muito usado em telas planas devido as suas propriedades de transparência, na frequência do visível, e alta condutividade elétrica. Uma das suas vantagens do ITO em relação ao In₂O₃ e SnO₂ puros, considerando seu uso como semicondutores *n*, é sua maior estabilidade química [21].

O entendimento das propriedades elétricas do ITO pode ser feito através da análise de sua estrutura cristalina. Inicialmente, a estrutura do In₂O₃ possui 80 átomos, sendo desses 32 In³⁺ e 48 O²⁻ e 16 vacâncias [81]. Como demonstrado na Figura 7, esses locais vazios causam defeitos estruturais, mas fornecem espaço para que átomos de estanho possam ser inseridos por dopagem, em espaços no cristalino, como os sítios *b* e *d* [21, 82, 83].

Figura 7 – Em estrutura cúbica do In_2O_3 , e suas vacâncias (sítios d e b)

Fonte: adaptado de González (2012)

Existe, entretanto, um limite de solubilidade útil do SnO_2 na fase In_2O_3 , que está entre cerca de 12,4 e 15,0 % em mol, e um excesso de adição de SnO_2 , pode reduzir a qualidade do ITO. Por isso, as composições dos filmes e pós de ITO utilizados comercialmente são cerca de 9 a 10 mol% de SnO_2 [84].

Segundo Yamaguchi et al (2004) a troca de In^{3+} por Sn^{4+} na estrutura cristalina do In_2O_3 , afeta as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de ITO devido a liberação de elétrons livres pelo estanho, que contribuem para o aumento da condutividade [85]. Esta propriedade também o permite exibir uma condutividade elétrica maior do que o In_2O_3 e SnO_2 [83], o que o torna interessante seu uso em células a combustível, como verificado por alguns autores [19, 80].

Henrique et al (2012) mostrou que $\text{Pt/C-In}_2\text{O}_3.\text{SnO}_2$ (*Indium Tin Oxide* - ITO), preparados pelo método de borohidreto, possuía performance superior para a oxidação do etanol em meio ácido, em comparação com a Pt/C, para todos os potenciais na faixa de 0,05V a 0,90V. Experimentos em DEFC mostram uma densidade de potência máxima cerca de 400% maior do que Pt/C. In situ FITR mostrou que o ITO proveu espécies OH, favorecendo a oxidação completa do etanol, além da oxidação de acetaldeído a ácido acético [19].

Pereira et al mostrou que PtSn/C-ITO possui performance superior para a oxidação do etanol em eletrólitos de meio ácido ou alcalino, do que catalisadores de Pt/C. A alta atividade foi relacionada ao mecanismo bifuncional,

efeito eletrônico e a interação sinérgica entre as nanopartículas de PtSn e o suporte de ITO ancorado em carbono. [80]

Ambos estudos de Henrique et al (2012) e Pereira et al (2018) utilizaram uma proporção de carbono:In₂O₃.SnO₂ de 85:15 para seus suportes de eletrocatalisadores e, por isso, a proporção utilizada neste trabalho será baseada nesse valor.

3.5 Método de borohidreto de sódio para o preparo de catalisadores

Eletrocatalisadores constituídos por um metal ativo e um suporte, como citado anteriormente, tem sua atividade dependente de uma distribuição satisfatória do tamanho das nanopartículas metálicas, da composição e da dispersão uniforme dessas no suporte. Diferentes métodos e condições de preparo influenciam diretamente nesses parâmetros e, portanto, a escolha da metodologia deve ser considerada [86, 87].

De uma maneira geral, o preparo desses catalisadores se baseia na dispersão em solução de sais metálicos e o suporte já preparado (p.e. carbono e/ou óxidos), seguido de uma etapa de redução. Dentre diversos métodos, pode-se destacar: método do ácido fórmico, método de Bönneman, método de redução por álcool [86] e método de redução por borohidreto de sódio [87].

O borohidreto de sódio (NaBH₄) é um agente redutor moderado e, assim como vários hidretos metálicos, se hidrolisa na presença de água, produzindo hidrogênio e metaborato de sódio (NaBO₂). Em soluções alcalinas, entretanto, ele permanece estável [5].

Uma de suas aplicações é no tratamento de efluentes, especialmente nas etapas de redução de metais dissolvidos em solução (p.e. Ag⁺, Hg⁺, Pb⁺, Cu²⁺, etc.) [88]. Por esta capacidade, inúmeros autores atestam a eficácia do uso de NaBH₄ como agente redutor na produção de nanopartículas ativas em eletrocatalisadores e sua metodologia de fácil reprodutividade [19,65,87], o que justifica seu uso neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de eletrocatalisadores com redução por Borohidreto de sódio

Eletrocatalisadores de PtRh/C-In₂O₃.SnO₂ (com diferentes razões atômicas de 100:0, 90:10, 70:30, 50:50 e 0:100 e com razão mássica de C : In₂O₃.SnO₂ de 85:15) e Pt/C, todos com 20% de carga de metal, foram preparados usando H₂PtCl₆.6H₂O (ácido hexacloroplatínico – Aldrich) e RhCl₃.xH₂O (Cloreto de Ródio hidratado – Aldrich) como fontes ou precursores de metal, NaBH₄ (borohidreto de sódio – Aldrich) como agente redutor, hidróxido de Sódio (NaOH – Merck) como agente estabilizante do NaBH₄. O suporte de C-ITO fora preparado com para uma constituição de 85% negro de fumo Vulcan XC-72 (Cabot Corporation) e 15% In₂O₃.SnO₂ (tamanho de partícula de < 50 nm e proporção mássica de In₂O₃:SnO₂ entre 85:15 segundo fabricante - *Indium Tin Oxide* – ITO – Aldrich).

Na redução por borohidreto de sódio (NaBH₄), os precursores metálicos são misturados em 50 mL de uma mistura de água e isopropanol (50/50, v/v), sendo o suporte Vulcan® XC72 + ITO adicionados a solução sob agitação magnética. Tratou se a mistura obtida em um banho ultrassônico e, após 10 min, coloca se ela novamente sob agitação. Uma solução contendo 10 mL de solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH e NaBH₄ (razão molar NaBH₄:metais igual a 5:1) fora adicionada de uma só vez e a temperatura ambiente, sendo a agitação mantida por 30 min. Após esse tempo, repousa se a solução por 30 min e filtrada a vácuo logo após. Os sólidos obtidos (eletrocatalisador) foram lavados com água deionizada e secados por duas horas a 70°C [19,65,80].

4.2 Caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores

Os experimentos eletroquímicos foram realizados pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Essas são as técnicas mais importantes pois servem para analisar a atividade individual de cada eletrocatalisador, antes de experimentá-los em uma célula a combustível. Na

voltametria cíclica observa-se a reversibilidade (quando há) de processos eletroquímicos e seus potenciais de oxidação ou redução, além das taxas de reação [6]. Na cronoamperometria, pela comparação entre os eletrocatalisadores sob um mesmo potencial fixo, observa-se a estabilidade e atividade catalítica em função do tempo [89].

4.2.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria pela técnica da camada fina porosa

Voltametria Cíclica (VC) e Cronoamperometria (CA) foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N com uma célula de três eletrodos, sendo o contra eletrodo de Pt e o de referência do tipo Ag|AgCl (3 mol L^{-1} KCl) e a uma temperatura de 25°C . As medidas de voltametria cíclica foram realizadas tanto em soluções de KOH (1 mol L^{-1}) quanto de etanol/KOH (1 mol L^{-1} KOH/ 1 mol L^{-1} EtOH), sendo o intervalo de potencial aplicado de $-0,85\text{V}$ a $0,2\text{V}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As medidas de cronoamperometria foram realizadas em soluções de etanol/KOH (1 mol L^{-1} KOH/ 1 mol L^{-1} EtOH), com potencial aplicado fixo de $-0,30 \text{ V}$. Todas as soluções utilizadas nos testes eletroquímicos foram constantemente saturadas com N_2 [65,80].

O preparo do eletrodo de trabalho (área geométrica de $0,3 \text{ cm}^2$ e profundidade de $0,3\text{mm}$) foi feito pela técnica de camada fina porosa. Uma massa de 10 mg de eletrocatalisador é colocada em uma solução de 50 mL de água deionizada e 3 gotas de uma solução de PTFE (6%) e dispersada por um banho ultrassônico de 10 min . Depois de uma filtração a vácuo, a massa de sólidos hidratados é depositada na superfície do eletrodo de trabalho [65].

4.2.2 Preparação do conjunto Membrana-Eletrodo (MEA)

Os eletrodos usados na DEFC foram produzidos para que contivessem uma carga de 1 mg de metal e $2,7 \text{ mg}$ de Nafion por cm^2 na camada catalítica. Os catodos foram preparados com Pt/C comercial (BASF – 20% Pt em

massa) e os diferentes anodos com os eletrocatalisadores preparados. As camadas difusoras foram constituídas de tecido carbono teflonado (30% PTFE) com cerca de 5 cm². Para o preparo, os eletrocatalisadores foram embebidos com isopropanol, pintados com um pincel sobre o tecido de carbono. A secagem dos tecidos pintados tinha duração de duas horas em uma estufa a 70 °C. Os eletrólitos usados no MEA foram constituídos de membranas de Nafion 117 (DUPontTM), previamente tratadas com solução de KOH. Os MEAs foram confeccionados pela prensagem do eletrólito entre os eletrodos sob uma pressão de 247 kgf cm⁻² por sete minutos a 125 °C [65].

4.3 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores

Todos os eletrocatalisadores preparados foram caracterizados físico-quimicamente por Difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os eletrocatalisadores de Pt/C e PtRh/C-In₂O₃.SnO₂ também foram caracterizados por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

4.3.1 Técnica de Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada na caracterização de materiais e seus cristalinos, além de não ser destrutivo para a amostra. Através de um banco de dados contendo informações cristalográficas e as propriedades físicas de vários compostos cristalinos, é possível determinar as características dos compostos contidos na amostra [90].

Difratogramas de difração de raios X foram obtidos usando um difrattometro Rigaku modelo Miniflex II, usando uma fonte K α (λ = 1.54056 Å) de 2 θ = 20° a 90° com passo de 0.05° e tempo de escaneamento de um passo a cada dois segundos.

4.3.3 Técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utiliza microscópios capazes com uma resolução, normalmente, na ordem de até 0,2 nm e ampliações na ordem de 1.000.000x. Seus usos mais comuns são na identificação da superfície dos materiais, análise de defeitos, tamanho das nanopartículas, filmes finos e contornos de grãos [91].

A morfologia, distribuição e tamanho das nanopartículas foi determinado usando um microscópio eletrônico JEOL JEM-2100 LaB6 operado a 200kV. Cerca de 150 partículas de diferentes regiões/imagens foram contadas, para cada amostra, a fim de determinar uma estimativa tamanho médio de partícula. O software utilizado neste trabalho para a contagem das partículas foi o *ImageJ*, sendo os histogramas montados no *Origin Pro*.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) é também uma das técnicas utilizadas na análise da superfície de catalisadores. Com esta técnica é possível determinar composições atômicas, verificar estrutura eletrônica, estados de oxidação e até a interação entre o suporte e os metais presentes na superfície do eletrocatalisador [92].

A análise de XPS fora realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), usando uma fonte de Al $K\alpha$, com alcance de 100-4000 eV. O porta amostra possui um estágio de quatro eixos, área de amostra de 60 x 60 mm e uma espessura máxima de amostra de 20 mm. O sistema de vácuo se deu com o uso de duas bombas turbo moleculares de 220 L s⁻¹ para câmaras de entrada e análise [93].

4.2.3 Teste em célula a combustível tipo DEFC

A curva de polarização é o procedimento eletroquímico padrão para caracterização da performance de células a combustível, através do teste em célula. Dela se obtém a densidade de corrente em função do potencial, sendo assim possível comparar o desempenho entre os catalisadores através de suas respectivas curvas de densidade potência [94].

Os testes em célula foram executados com o uso de uma célula unitária (ElectroChem) de 5 cm² de área acoplado a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Um painel da Electrocell foi usado para controlar a vazão de O₂ (150 mL min⁻¹) e as temperaturas da célula (80 °C) e do humidificador do O₂ (85 °C). O combustível do anodo (Sol. de 2 M EtOH/3 M KOH) foi alimentado na célula a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ através de uma bomba pneumática.

4.2.4 Técnica de ATR-FTIR

Medidas de espectroscopia *in situ* de infravermelho com transformada de Fourier, ou ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflection – Fourier-Transform InfraRed*), foram obtidas utilizando um espectrômetro Nicolet 6700 Nicolet 6700, com um detector do tipo MCT refrigerado a nitrogênio líquido e o acessório ATR é da marca Miracle Pike. O eletrodo de trabalho possuía as mesmas propriedades do eletrodo utilizado nos testes eletroquímicos, permanecendo imerso em solução de 1,0 mol L⁻¹ EtOH + 1 mol L⁻¹ KOH durante as medidas.

A ativação do eletrodo se deu pela aplicação de um potencial de -0,85 V por 15 minutos. Para cada amostra, o espectro de referência (*background*) foi medido a -0,85 V e os demais espectros foram coletados no intervalo de -0,85V a 0,05V. Os espectros foram coletados sucessivamente, em passos de 0,1 V, e de maneira rápida (contínua), a fim de evitar produção excessiva de subprodutos que pudessem interferir na leitura do potencial seguinte. Os espectros foram computados usando uma média de 128 interferogramas no intervalo de 3000 a 850 cm⁻¹, com resolução espectral de 8 cm⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados da técnica MET para eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO

Nas Figuras 8, 9 e 10 ilustram-se as micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com seus respectivos histogramas da distribuição do tamanho de partícula de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO. Das imagens obtidas, foi possível obter uma estimativa da morfologia, da distribuição de tamanho das partículas na superfície do catalisador e do diâmetro médio dessas partículas, usados para construir a Tabela 2. Vale ressaltar que, para todas as amostras, os histogramas foram produzidos pela contabilização de 150 partículas em diferentes regiões (as imagens em escala nanométrica apresentadas são, portanto, uma das várias obtidas pelo método).

Figura 8 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de Pt/C

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 9 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO e PtRh(70:30)/C-ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 10 – Micrografia e histograma da distribuição dos diâmetros de nanopartículas do eletrocatalisador de PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Tabela 2 – Tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO

Eletrocatalisador	Tamanho médio de partícula
Pt/C	6,3 nm
Pt/C-ITO	3,7 nm
PtRh(90:10)/C-ITO	4,0 nm
PtRh(70:30)/C-ITO	4,1 nm
PtRh(50:50)/C-ITO	4,1 nm
Rh/C-ITO	5,6 nm

Fonte: Resultado da pesquisa

Observa-se que todos eletrocatalisadores preparados mostraram uma boa distribuição de partículas no suporte e suas morfologias são similares. Tanto os catalisadores monometálicos quanto os bimetálicos apresentam tamanho médio de partícula menor, quando comparados com os catalisadores Pt/C comercial.

A fim de comparar o resultado obtido, Fontes et al. (2015) preparam catalisadores de Pt/C, PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C pelo método de borohidreto de sódio. Eles obtiveram um tamanho médio de partícula de 4 nm para todos catalisadores contendo Rh, enquanto que o catalisador Pt/C teve um tamanho médio de 6 nm [65]. Como os valores obtidos foram próximos ao do nosso trabalho, pode-se inferir que a presença de ITO não interferiu no tamanho médio das partículas durante a redução.

5.2 Análise de DRX dos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO

Na Figura 11 (a) ilustra-se os resultados de DRX dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/CITO, preparados pelo método de borohidreto de sódio, enquanto na Figura 11 (b) ilustram-se as deconvoluções dos picos em torno de $2\theta = 68^\circ$ para os picos dos catalisadores de PtRh/C-ITO.

Figura 11 – (a) Difrátogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C-ITO e (b) Deconvolução pelo método de Pawley, com linha residual cinza, dos eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C e PtRh(50:50)/C

Fonte: Resultado da pesquisa

Observa-se que todos os espectros de DRX apresentam um pico em torno de $2\theta = 25^\circ$, que é associado com o plano cristalino (002) do suporte de carbono [80].

Para todos os catalisadores contendo Pt, é possível observar quatro picos em torno de $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° associados com os planos (111), (200), (220) e (311), características da Pt e ligas de Pt de estrutura de cúbico de face centrada (FCC) (JCPDF #04-802). Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos por Fontes et al (2015) [65]. Para o catalisador de Rh/C-ITO, apesar de nesta escala estar pouco visível, observa-se também quatro picos em torno de $2\theta = 41^\circ, 47^\circ, 70^\circ$ e 84° associados com os planos (111), (200), (220) e

(311), características do Rh de estrutura de cúbico de face centrada (FCC) (JCPDF #88-2334).

Para todos catalisadores contendo ITO, é possível observar nitidamente ao menos cinco picos em torno de $2\theta = 31^\circ$, 36° , 51° e 60° , que são associados a presença das fases de In_2O_3 de estrutura cúbica. Esse resultado é coerente com os resultados de DRX obtidos por Fontes et al (2016) [64] e Pereira et al (2016) [80].

Pode-se notar, também, que os picos em torno de 68° referentes aos catalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO e PtRh(50:50)/C-ITO encontra-se deslocados para valores mais elevados de 2θ , em relação aos catalisadores de Pt, o que indica a formação de liga PtRh [65] e também uma interação entre os metais, já que a adição de átomos de diferentes tamanhos (Rh ou Sn) à matriz cristalina da platina acaba por modificar a distância e o parâmetro de rede entre os átomos [39].

Por meio dos picos deconvoluídos, construiu-se a Tabela 3, que mostra os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Pawley [95,96] utilizando o software Fityk 0,98, para os eletrocatalisadores contendo Pt em torno de $2\theta = 68^\circ$.

Tabela 3 – Parâmetros de rede para os eletrocatalisadores de Pt e PtRh preparados, calculados pelo método de Pawley

Eletrocatalisador	Metal/Liga correspondente ao pico		
	Pt	PtSn	PtRh
PtRh(90:10)/C-ITO	3,91 nm ($67,9^\circ$)	3,96 nm ($68,3^\circ$)	
PtRh(70:30)/C-ITO		3,95 nm ($67,3^\circ$)	3,88 nm ($68,3^\circ$)
PtRh(50:50)/C-ITO	3,90 nm ($67,8^\circ$)	3,96 nm ($66,7^\circ$)	3,84 nm (69°)

Fonte: Resultado da pesquisa

Para os catalisadores bimetálicos de PtRh(70:30)/C-ITO e PtRh(50:50)/C-ITO, é possível observar a formação de liga PtRh. Enquanto isso, para todos os catalisadores bimetálicos, também é possível ver picos relacionados a uma fase de PtSn, indicando que existe uma possível interação entre a Pt e o suporte ITO, originada do tipo de preparo do eletrocatalisador.

5.3 Resultados da técnica de XPS para eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO

Nas Figuras 12 e 13 ilustram-se os espectros de XPS obtidos para os estados de, respectivamente, C1s, In3d, O1s, Sn3d, Pt4f e Rh3d para os eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:50)/C-ITO e PtRh(50:30)/C-ITO.

Figura 12 – Espectros C1s, In3d, O1s e Sn3d de XPS da superfície de eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e PtRh(70:30)/C-ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Observa-se que o pico central de C1s está em torno de 284 eV de energia de ligação (B.E., do inglês: *Binding Energy*) para todos materiais, o que é consistente com Moulder et al (1992) [97]. Para PtRh(50:50)/C-ITO pode-se notar um pequeno deslocamento para valores menores de B.E. se comparados

a outros materiais, que podem ser causados pela presença dominante das ligações C-C, em relação as ligações do tipo CO_x na estrutura do carbono Vulcan XC-72.

Figura 13 – Espectros Pt4f e Rh3d da superfície de eletrocatalisadores de PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e PtRh(70:30)/C-ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Pelos picos $\text{In}3d$, nota-se diferentes estados de oxidação de índio: In_2O_3 para $\text{PtRh}(50:50)/\text{C-ITO}$ e $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ e In_2O para $\text{PtRh}(90:10)/\text{C-ITO}$. Os valores de B.E. também estão de acordo com Moulder et al. (1992) [97], sendo que essas diferenças nos estados de oxidação se devem às diferentes maneiras com que os átomos de Índio interagem com o oxigênio.

O pico $\text{O}1s$ está presente em todos materiais estudados, ocorrendo um desvio do pico no $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ para maiores valores de B.E., pelo mesmo motivo do pico no $\text{Sn}3d$ ser mais largo para o mesmo material. Esse alargamento é considerado, aqui, como efeito direto de deslocamento químico (do inglês: *chemical shift*). Esse deslocamento ocorre pois a energia de ligação dos elétrons de um elemento (p.e.: Sn) varia de acordo com outros elementos aos quais ele está ligado (p.e.: SnO e SnO_2) [97]. A maior intensidade (maior CPS, do inglês: *Counts Per Second*) do pico do espectro de $\text{O}1s$ no $\text{PtRh}(50:50)/\text{C-ITO}$ parece ser maior, possivelmente pela maior presença óxidos de In , Sn e C na superfície deste catalisador, se comparados com os picos $\text{O}1s$ presentes na $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ e na $\text{PtRh}(90:10)/\text{C-ITO}$, já que a intensidade dos picos de $\text{Sn}3d_{5/2}$ e $\text{In}3d_{3/2}$ também é maior para o 3º catalisador. Apesar disso, não é possível descartar a maior intensidade do $\text{O}1s$ do $\text{PtRh}(50:50)/\text{C-ITO}$ devido a uma parcial interferência de oxigênio atmosférico presente. É válido ressaltar que, não é possível também inferir se parte do oxigênio presente na superfície é de origem de óxidos de Ródio, já que este elemento é pouco visível no seu espectro de $\text{Rh}3d_{5/2}$, devido a uma significativa interferência do espectro do carbono (Região de perda do carbono – do inglês: *carbono loss structure*) [57,97,98].

O pico $\text{Sn}3d$ para a $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ é mais largo do que em outros materiais porque a mistura de estados Sn^0 e SnO_2 é mais significativa do que nos outros materiais [97].

Para todos os dubletos de $\text{Pt}4f$, é visível apenas Pt^0 , podendo se concluir que o oxigênio atômico da superfície encontra se preferencialmente na estrutura do suporte C-ITO. Observa-se também que a intensidade da banda do $\text{Rh}3d$ aumenta proporcionalmente com a quantidade de Rh presente na amostra. Como a intensidade da banda $\text{Pt}4f$ no $\text{PtRh}(50:50)/\text{C-ITO}$ é maior do que a intensidade de banda do $\text{Pt}4f$ no $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$, essa relação não é vista na

Pt. Essa proporção não linear pode ser atribuída ao método de redução dos sais de Pt e Rh, usados no preparo dos eletrocatalisadores, já que não há garantias de que todos os sais são reduzidos durante o processo [99].

5.4 Resultados dos testes voltametria cíclica e cronoamperometria

5.4.1 Voltametria cíclica do PtRh/C-ITO em solução de KOH

A voltametria cíclica (VC) dos eletrocatalisadores de Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO obtidos em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹ são ilustrados na Figura 14, sendo as densidades de correntes obtidas normalizadas por massa de Pt.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, PtC-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L⁻¹ KOH a 25°C

Fonte: Resultado da pesquisa

A análise mostra que, para o eletrocatalisador de Pt/C, a região (a) de adsorção-dessorção de hidrogênio ficou bem definida (região -0,85V a -0,45V),

enquanto que para os demais, os picos dessa região aparecem suprimidos. Esse comportamento pode estar associado a presença de Ródio e ITO. Para os eletrocatalisadores, com exceção de Rh/C-ITO, observa-se um pico (b) na varredura catódica entre -0,3V e -0,4 V, o que pode ser atribuído a redução de espécies PtO_x . Na varredura anódica, também se observa um pico (c) em -0,3V, que está relacionado a presença de ITO [19] e um segundo pico (d), iniciando-se em -0,1V, associado a formação de espécies oxigenadas de Pt e Rh.

5.4.2 Voltametria cíclica do PtRh/C-ITO em solução de KOH com EtOH.

A voltametria cíclica (VC) dos eletrocatalisadores de Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO obtidos em meio de KOH 1,0 mol L⁻¹, na presença de etanol 1 mol L⁻¹, são ilustrados na Figura 15, sendo as densidades de correntes obtidas normalizadas por massa de Pt. Na Figura 16 visualiza-se a varredura anódica dos resultados, na faixa entre -0,9 V e -0,5 V, a fim de melhorar a visualização dos potenciais *onset*.

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L⁻¹ KOH a 25°C, na presença de etanol 1 mol L⁻¹

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 16 – Varredura anódica, no intervalo de -0,9 V a -0,5 V, dos voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO em solução de 1 mol L⁻¹ KOH a 25°C, na presença de etanol 1 mol L⁻¹.

Para o Rh/C-ITO, observa-se nos resultados um potencial *onset* para a eletrooxidação do etanol em torno de -0,65V, enquanto para os outros eletrocatalisadores, este potencial *onset* está em torno de -0,55V. Apesar disso, nota-se que a atividade do Rh/C-ITO é menor do que os demais eletrocatalisadores na região em torno de 0,2V.

Também é possível notar que os eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO também obtiveram uma maior densidade de corrente em torno de 0,2 V, em comparação aos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/C-ITO, podendo-se inferir que a adição de Rh melhora a atividade catalítica. Outros autores obtiveram resultados similares com uso de Rh junto a Pt [64,100-102].

Bai et al (2018) mostrou que a introdução de Rh a Pt foi responsável por um menor potencial *onset* para oxidação do etanol com Pt₁Rh₁ em comparação com Pt/C, e que a corrente obtida foi oito vezes maior do que com o eletrocatalisador de Pt nano cristalina. Seus resultados mostraram que a presença de Rh também gerou densidades de correntes maiores em testes eletroquímicos [100].

Wang et al (2017) mostrou que $\text{Pt}_9\text{Rh}_1/\text{TiO}_2\text{-C}$ possuiu maior atividade e estabilidade quando comparado com a Pt/C . Segundo eles, a melhora na atividade poderia ser atribuída ao Rh e TiO_2 que, por facilitarem a quebra da ligação C-C do etanol, promoviam a oxidação de espécies intermediárias em menores potenciais de oxidação [101].

Já o trabalho de Fang et al (2015) concluiu que $\text{Rh}_5@\text{Pt}_5/\text{C}$ foi 64% mais ativo do que Pt_5/C . Eles concluíram que a maior atividade do eletrocatalisador bimetálico foi atribuída ao núcleo do Rh, que acelerava a atividade catalítica da concha de Pt, promovendo maior quebra na ligação C-C do etanol [102].

Shen et al (2010) mostrou que catalisadores de $\text{Pt}_2\text{Rh/C}$ possuíam maior atividade catalítica em comparação com Pt/C . Eles concluíram que a maior atividade ocorria devido a melhora na quebra da ligação C-C, o que aceleraria a cinética de oxidação de intermediários absorvidos [64].

Com exceção do Rh/C-ITO , todos os eletrocatalisadores apresentaram densidades de correntes, em geral, maiores do que o Pt/C , em potenciais acima de -0,6V. Portanto, é possível concluir, também baseado na literatura, que o uso de Rh e ITO permite a obtenção de densidades de correntes maiores.

5.4.3 Cronoamperometria do PtRh/C-ITO

Os resultados da técnica de cronoamperometria para os eletrocatalisadores de Pt/C-ITO , Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO , obtidos sob o potencial de -0,3V por 30 minutos, estão ilustrados da Figura 16, sendo as densidades de correntes obtidas normalizadas por massa de eletrocatalisador.

Figura 17 – Resultados de cronoamperometria para os eletrocatalisadores Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH e etanol 1 mol L^{-1} , sob potencial aplicado de $-0,3 \text{ V}$ vs Ag/AgCl

Fonte: Resultado da pesquisa

Pode se observar que todos os eletrocatalisadores preparados tiveram um rápido decaimento nos valores de densidade de corrente durante o primeiro minuto, seguido de um decaimento mais lento nos valores de corrente de para Pt/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO e PtRh(50:50)/C-ITO, enquanto que para a Pt/C foi observado uma queda mais acentuada nos valores de corrente indicando a desativação desses eletrocatalisadores. Rh/C-ITO mostrou maiores valores de corrente em comparação com Pt/C depois de 20 minutos, o que indica uma melhor atividade na eletrooxidação do etanol em meio alcalino, confirmando os resultados de Kowal et al [57]. Os valores finais de corrente a $-0,3 \text{ V}$ foram inseridos, em ordem crescente, na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores finais de densidade de corrente para os eletrocatalisadores sintetizados neste trabalho, pelo método de redução via borohidreto de sódio

Eletrocatalisador	Valores finais de densidade de corrente ($A\ g^{-1}$)
PtRh(90:10)/C-ITO	1,51
Pt/C-ITO	1,38
PtRh(70:30)/C-ITO	1,24
PtRh(50:50)/C-ITO	1,18
Rh/C-ITO	0,52
Pt/C	0,32

Fonte: Resultado da pesquisa

O eletrocatalisador de PtRh(90:10)/C-ITO possuiu a maior corrente final. O Pt/C-ITO, entretanto, permaneceu com correntes finais maiores do que o PtRh(70:30)/C-ITO. A fim de compreender melhor estes resultados e os mecanismos de oxidação do etanol sobre esses eletrocatalisadores, maiores informações podem ser obtidas analisando os experimentos de infravermelho e teste em célula unitária. É importante salientar que, como nos testes de voltametria cíclica, a densidade de corrente do eletrocatalisador de Pt/C ficou abaixo dos valores obtidos com os demais bimetálicos e Pt/C-ITO.

Os resultados obtidos pelo teste de cronoamperometria podem ser comparados com Fontes (2017), cuja pesquisa fora realizada no mesmo instituto (CECCO - IPEN). Em seu trabalho de dissertação, foram realizados testes de cronoamperometria para Pt/C, PtRh(90:10)/C, PtRh(70:30)/C, PtRh(50:50)/C e Rh/C, também preparados pelo método de borohidreto, e cronoamperometria nas mesmas condições (meio alcalino) [68]. A comparação feita é demonstrada na Tabela 5.

As densidades de corrente finais ($A\ g^{-1}$) dos eletrocatalisadores de Fontes (2017) foram todas divididas pelo valor final de seu eletrocatalisador preparado Pt/C, enquanto que os valores finais obtidos para os eletrocatalisadores deste trabalho foram divididos pelo valor final do Pt/C obtido neste trabalho. Com isso, criou se a “razão ao Pt/C” para fins comparativos.

Tabela 5 – Comparação dos valores finais de densidade de corrente dos eletrocatalisadores, sintetizados neste trabalho, com os resultados obtidos para os eletrocatalisadores de FONTES (2017)

Autor	Eletrocatalisador	Valores finais de densidade de corrente (A g ⁻¹)	Razão ao Pt/C
Fontes	Pt/C	4,9	1,0
	PtRh(90:10)/C	6,1	1,2
	PtRh(70:30)/C	4,6	0,9
	PtRh(50:50)/C	7,9	1,6
	Rh/C	6,2	1,3
o próprio	Pt/C	0,32	1,0
	Pt/C-ITO	1,38	4,6
	PtRh(90:10)/C-ITO	1,51	5,0
	PtRh(70:30)/C-ITO	1,24	4,1
	PtRh(50:50)/C-ITO	1,18	3,9
	Rh/C-ITO	0,52	1,7

Fonte: Resultado da pesquisa e FONTES (2017)

Da comparação de resultados, nota-se que os valores de correntes finais de Fontes (2017) se encontram maiores do que os resultados obtidos neste trabalho. Entretanto, a tabela também mostra que os eletrocatalisadores contendo ITO possuíram razões maiores do que os eletrocatalisadores sem ITO, em relação aos respectivos catalisadores de Pt/C. Isto é um indício de que o uso de ITO em suportes de carbono possibilita a obtenção de valores de densidade de corrente proporcionalmente maiores.

5.4 Espectros de FTIR realizados *insitu*

Nas Figuras 18 e 19 ilustram-se os resultados obtidos *insitu* ATR-FTIR para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, Rh/C-ITO e PtRh/C-ITO, obtidos na região entre 3.000 e 850 cm⁻¹ durante a eletrooxidação do etanol em função do potencial no intervalo de -0,85V a 0,05V. As bandas dos espectros obtidos foram deconvoluídas função lorentzianas a fim de se observar melhor a formação de produtos em diferentes potenciais, sendo esses resultados mostrados na Figura 20.

Figura 18 – Espectros de insitu FTIR coletados em potenciais aplicados distintos, em solução de 1 mol L^{-1} KOH com 1.0 mol L^{-1} etanol, para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO. Os espectros de background foram coletados a -0.85 V (Ag/AgCl)

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 19 – Espectros de insitu FTIR coletados em potenciais aplicados distintos, em solução de 1 mol L⁻¹ KOH com 1.0 mol L⁻¹ etanol, para os eletrocatalisadores de PtRh(70:30)/C-ITO e Rh/C-ITO. Os espectros de background foram coletados a -0.85 V (Ag/AgCl)

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 20 – Intensidades de bandas integradas de CO₂, acetato, carbonato, grupo metila e acetaldeído em função do potencial aplicado no eletrodo para eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO Rh/C-ITO e PtRh/C – ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Observa-se que para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO e PtRh/C-ITO foram observados a presença de bandas relacionadas a formação de CO₂, acetato, carbonato e acetaldeído, enquanto que Rh/C-ITO mostrou

apenas bandas relacionadas a carbonato. As bandas do íon carbonato, acetato, acetaldeído e CO_2 foram observados em, respectivamente, 1.370 cm^{-1} [103], 1.410 cm^{-1} [103], 926 cm^{-1} [104] e 2.343 cm^{-1} [105]. É possível, entretanto, observar também a presença de bandas de consumo de etanol em 1.080 , 1.036 e 874 cm^{-1} [65].

Observa-se que $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ e $\text{PtRh}(90:10)/\text{C-ITO}$ mostraram formação intensa de CO_2 em $-0,2\text{V}$, enquanto que para os demais, isto não foi detectado. Pode-se também notar que o Pt/C , seguido do $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$, foram os que mais formaram ácido acético, enquanto que o Pt/C-ITO foi o que mais formou acetaldeído.

Apesar do Rh ser considerado seletivo na clivagem da molécula de etanol na EOR, para o catalisador de Rh/C-ITO , foi observado apenas a produção de acetato. Isso indica que esse metal sozinho não é completamente seletivo para a quebra da ligação C-C em meio alcalino. É válido afirmar também que a formação de acetaldeído também confirmaria a não ocorrência da quebra da ligação C-C, nessas condições.

Em contraste, os sistemas $\text{PtRh}(90:10)/\text{C-ITO}$ e $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$ mostraram densidades de corrente finais menores nos testes eletroquímicos, apesar de a produção de acetaldeído, acetato e CO_2 terem sido maiores. Entretanto, a produção de íons carbonato (CO_3^{2-}) também foi maior, enquanto que no caso do primeiro essa espécie não fora detectada. Sendo este composto capaz de se precipitar na forma de K_2CO_3 , nas condições dos testes eletroquímicos, é possível que aja um entupimento dos sítios ativos por este sólido, diminuindo as densidades de corrente geradas.

Uma maior produção de CO_2 não necessariamente acarreta em maiores densidades de corrente, já que eletrooxidação do etanol se dá por diferentes etapas e com diferentes produtos. Isso também pode ser observado nos resultados dos testes de cronoamperometria, onde o Pt/C-ITO demonstrou valores de densidade de correntes maiores do que o $\text{PtRh}(70:30)/\text{C-ITO}$. É válido ressaltar que todos os resultados eletroquímicos mostrados até aqui ocorreram em temperatura ambiente e não são, portanto, nas mesmas temperaturas de operação da célula unitária, como será visto na seção seguinte.

5.6 Curvas de polarização dos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO em DEFC unitária

Nesta seção serão apresentadas as medidas de polarização e curvas de densidade de potência de células a combustível unitárias alimentadas com etanol no ânodo e O_2 puro no cátodo. Cada DEFC preparada usou um eletrocatalisador diferente, dentre eles: Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO. Pt/C comercial foi utilizado em todos os cátodos.

Os resultados relacionados aos eletrocatalisadores contendo Pt e/ou Rh, suportados em C ou C-ITO, são ilustrados na Figura 20. A curva de densidade de potência obtida do resultado de teste em célula unitária é ilustrada na Figura 21. A Tabela 6 mostra as densidades de potência máximas, obtidas para todos os eletrocatalisadores testados.

Figura 21 – Curvas de polarização para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO, com carga de 1mg de eletrocatalisador por cm^2 , fluxo de $\sim 1 \text{ mL min}^{-1}$ de solução de EtOH (2 mol L^{-1}) com KOH (3 mol L^{-1}), fluxo de O_2 de 150 mL min^{-1} , temperatura da célula de 80°C e temperatura de humidificador de O_2 de 85°C

Fonte: Resultado da pesquisa

Figura 22 – Curvas densidade de potência para os eletrocatalisadores de Pt/C, Pt/C-ITO, PtRh(90:10)/C-ITO, PtRh(70:30)/C-ITO, PtRh(50:50)/C-ITO e Rh/C-ITO

Fonte: Resultado da pesquisa

Todos eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO foram mais ativos do que a Pt/C, o que confirma o efeito benéfico causado tanto pela adição de Rh a Pt, quanto de ITO ao suporte de carbono. Pt/C-ITO foi mais eficiente, na eletrooxidação do etanol, do que a Pt/C, também confirmando os benefícios da adição de ITO ao carbono. Rh/C-ITO foi mais eficiente na geração de corrente do que Pt/C, também confirmando a melhor atividade do Rh em eletrólitos alcalinos, como visto no teste de cronoamperometria.

Em concordância com este resultado, Zhu et al [3] mostrou que Pt₁Rh₁/RGO a 0,4 V foi mais ativo (16,2 vezes) do que em comparação ao Pt/C comercial, na eletrooxidação do etanol, sendo a atividade superior atribuída a uma melhora na produção de CO₂. Zhu et al [3] também mostrou que a EOR ocorre com formação do intermediário CH₂CO_{ad}, sendo este considerado por eles como um fator chave na quebra da ligação C-C e consequente oxidação para formação de CO₂. Eles concluíram que sítios de Rh na superfície da PtRh podem acelerar a quebra da ligação C-C e também providenciar espécies OH_{ad}, em baixos potenciais, para a oxidação de intermediários adsorvidos nos sítios de Pt vizinhos, através do mecanismo bifuncional.

O PtRh(70:30)/C-ITO mostrou a maior densidade de potência, enquanto que PtRh(90:10)/C-ITO mostrou o maior potencial de circuito aberto e segunda maior densidade de potência. De maneira lógica, estes dois catalisadores podem ser considerados os mais eficientes sob condições reais de operação. Ao contrário dos testes de voltametria cíclica, cronoamperometria e infravermelho *insitu*, onde se viu que o PtRh(70:30)/C-ITO possuía maior formação de íons carbonato, as condições estacionárias da célula evitam com que os sítios ativos sejam obstruídos por sólidos carbônicos. Este fator, junto aos resultados de infravermelho, podem ser uma justificativa para o fato do PtRh(70:30)/C-ITO fornecer densidades de potência maiores do que o PtRh(90:10)/C-ITO.

Tabela 6 – Densidade máxima de potência para Pt/C, Rh/C e PtRh/C sintetizados pelo método de redução via borohidreto de sódio

Eletrocatalisador	Densidade de potência (mW cm⁻²)
PtRh(70:30)/C	29,835
PtRh(90:10)/C	24,412
PtRh(50:50)/C	22,914
Pt/C-ITO	13,269
Rh/C	10,983
Pt/C	8,953

Fonte: Resultado da pesquisa

Em suma, a melhor atividade PtRh(70:30)/C-ITO, pode ser relacionada ao mecanismo bifuncional devido ao Ródio, além de maiores quantidades de estanho em diferentes níveis de oxidação na superfície deste catalisador, em relação aos demais binários, como observado nos resultados de XPS. Como visto na literatura e citado anteriormente, o Sn possui efeitos benéficos na catálise [58]. Outro fator que pode justificar a melhor atividade deste catalisador, é sua maior capacidade em gerar uma oxidação completa do etanol e da maior produção de ácido acetato em relação aos demais bimetálicos. Como visto na literatura, a formação de CO₂ é comprovada pela adição de ródio e quebra da ligação C-C [3]. O efeito eletrônico da liga PtRh observado nos catalisadores binários também pode justificar a maior eficiência na oxidação do etanol.

6 CONCLUSÕES

Eletrocatalisadores de PtRh/C-ITO, preparados pelo método de borohidreto de sódio, mostraram a presença da estrutura cúbica de face centrada e a presença de óxidos de índio dopado com estanho. Todos PtRh/C-ITO mostraram, nos resultados de DRX, um deslocamento dos valores $2\theta = 68^\circ$ para valores maiores se comparados com eletrocatalisadores de Pt/C, indicando a formação de ligas de PtRh, causando um efeito eletrônico na platina.

Resultados de XPS para PtRh(70:30)/C-ITO mostraram a presença de uma mistura de espécies de estanho de diferentes níveis de oxidação (SnO e SnO_2), em proporção maior do que nos demais eletrocatalisadores. A presença de SnO_2 pode favorecer a oxidação de espécies intermediárias adsorvidas pelo mecanismo bifuncional.

O PtRh/C-ITO (90:10) mostrou-se mais ativo em estudos eletroquímicos à temperatura ambiente, em comparação com os outros eletrocatalisadores preparados. Os resultados podem ser explicados pelos experimentos de ATR-FTIR *insitu*, já que este catalisador não produziu CO_3^{2-} e possuiu a segunda maior quantidade de CO_2 produzido, o que indica uma maior seletividade deste material para a quebra da ligação C-C.

Experimentos em célula a combustível de etanol direto unitária mostraram que o valor da densidade de potência máxima obtida para o PtRh(70:30)/C-ITO foi maior do que para todos os outros, em especial se comparado ao Pt/C. O fato deste eletrocatalisador possuir a maior produção de CO_2 nos testes ATR-FTIR *insitu* também mostra que o resultado foi possível devido a um aumento na seletividade da quebra da ligação C-C, devido a adição de ródio à platina. Sendo assim, o aumento observado na eficiência da eletrooxidação do etanol pode ser relacionado a combinação do mecanismo bifuncional, o efeito eletrônico ou a interação sinérgica entre Pt, Rh e o suporte de C-ITO.

7 TRABALHO PUBLICADO

7.1 Publicação em periódico Internacional

DE CAMARGO, V. F.; FONTES, E. H.; NANDENHA, J.; DE SOUZA; R. F. B.; NETO, A.O. High activity of Pt-Rh supported on C-ITO for ethanol oxidation in alkaline medium. ***Research on CHEMICAL INTERMEDIATES***, 2019. No prelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GANDÍA, L. M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M. **Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety**. Elsevier B.V., 2013.
2. AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4214–4228, 2016.
3. ZHU, F.; TU, K.; HUANG, L.; QU, X.; ZHANG, J.; LIAO, H.; ZHOU, Z.; JIANG, Y.; SUN, S. HIGH selectivity PtRh/RGO catalysts for ethanol electro-oxidation at low potentials: Enhancing the efficiency of CO₂ from alcoholic groups. **Electrochimica Acta**, v. 292, p. 208-216, 2018.
4. GENTIL, T. C.; PINHEIRO, V. S.; PAZ, E. C.; SOUZA, F. M.; PARREIRA, F. S.; SANTOS, M. C. Addition of CeO₂ Nanorods in PtSn-Based Electrocatalysts for Ethanol Electrochemical Oxidation in Acid Medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1634-1646, 2019.
5. MUIR, S. S.; YAO, X. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 36, p. 5983-5997, 2011.
6. DICKS, A. L.; RAND, D. A. J. **Fuel Cell Systems Explained**, 3.ed. Glasgow: John Wiley & Sons Ltd., 2018.
7. Substância da picada da formiga é transformada em combustível para ônibus. **BBC News Brasil**, São Paulo, 22 jul de 2017. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-40687007>>. Acesso em: 31 out. 2018.
8. **SUGAR**. Market assessments. FOOD OUTLOOK MAY 2019. <http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Sugar/Documents/sugar_assessment_food_outlook_may_2019.pdf> Acesso em: 31 ago. 2019
9. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R.; Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 138-145, 2010.
10. NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; KITCHIN, J. R.; CHEN, J. G.; PANDELOV, S.; STIMMING, U. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. **Journal of The Electrochemical Society**, v.152, n.3, p. 23-26, 2005.

11. TAN, L. J.; DE JESUS, A. M.; CHUA, S. L.; SANETUNTIKUL, J.; SHANMUGAM, S.; TONGOL, B. J. V.; KIM, H. Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell. ***Applied Catalysis A: General***, V. 531, p. 29-35, 2017.
12. ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. ***Journal of Power Sources***. V. 170, p. 1-12, 2007.
13. YANG, Y. Y.; REN, J.; LI, Q. X.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G.; CAI, W. B. Electrocatalysis of Ethanol on a Pd Electrode in Alkaline Media: An in Situ Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study. ***ACS Catalysis***, v. 4, p. 798-803, 2014.
14. SOARES, A. L.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; OLIVI, P. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. ***Journal of Power Sources***, v. 315, p. 47-55, 2016.
15. DELPEUCH, A. B.; CHATENET, M.; RAU, M. S.; CREMERS, C. Influence of H- and OH-adsorbates on the ethanol oxidation reaction-a DEMS study. ***Physical Chemistry Chemical Physics***. v. 17, p. 10881-10893, 2015.
16. LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010
17. CHEN, Y.; BELINI, M.; BEVILACQUA, M.; FORNASIERO, P.; LAVACCHI, A.; MILLER, H. A.; WANG, L.; VIZZA, F. Direct Alcohol Fuel Cells: Toward the Power Densities of Hydrogen-Fed Proton Exchange Membrane Fuel Cells. ***ChemSusChem***, V. 8, p. 524-533, 2014.
18. LI, M.; ZHOU, W. P.; MARINKOVIC, N. S.; SASAKI, K.; ADZIC, R. R. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. ***Electrochimica Acta***, v. 104, p. 454-461, 2013.
19. HENRIQUE, R. S.; DE SOUZA, R. F. B.; SILVA, J. C. M.; AYOUB, J. M. S.; PIASENTIN, R. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; SANTOS, M. C.; NETO, A. O. Preparation of Pt/C-In₂O₃.SnO₂ Electrocatalysts by Borohydride Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 7, p. 2036-2046, 2012.
20. SONG, S.; MA Y.; WANG, Y.; DI, J.; TU, Y.; Electrochemical deposition of gold-platinum alloy nanoparticles on an indium tin oxide electrode and their electrocatalytic applications. ***Electrochimica Acta***, v. 55, p. 4909-4914, 2010.
21. GONZÁLEZ, G. B. Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques. ***Materials***, v. 5, 818-850, 2012.

22. LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**, 3.ed. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 2002.
23. WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4245-4269, 2004.
24. VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. **Fuel Cells**, v. 5, p. 187-200, 2005.
25. HOSSEN, M. M.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P.; SEROV, A. Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 214-221, 2017.
26. OSMIERI, L.; ESCUDERO-CID, R.; MONTEVERDE VIDELA, A. H. A.; OCÓN, P.; SPECCHIA, S.; Application of a non-noble Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline direct ethanol fuel cell. **Renewable Energy**, v. 115, p. 226-237, 2017.
27. MAURITZ, K.A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4535-4585, 2004.
28. CURTIN, D. E.; LOUSENBERG, R. D.; HENRY, T. J.; TANGEMAN, P. C.; TISACK, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 41-48, 2004.
29. ADAM Z. WEBER, A. Z.; NEWMAN, J. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4679-4726, 2004.
30. GUPTA, R.B. **Hydrogen fuel: Production, Transport and Storage**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
31. BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications-A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015.
32. ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K.; TIMMIATI, S. N. Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview. **Applied Energy**, v. 163, p. 334-342, 2016.
33. JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Improving the efficiency of a direct ethanol fuel cell by a periodic load change. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 496-501, 2015.
34. KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 9438-9453, 2013.

35. ANDREADIS, G.; TSIAKARAS, P. Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 7497-7508, 2006.
36. WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. B.; Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, p. 1507-1534, 2015.
37. KIM, I.; HAN, O. C.; CHAE, S. A.; PAIK, Y.; KWON, S. H.; LEE, K. S.; SUNG, Y. E.; KIM, H. Catalytic Reactions in Direct Ethanol Fuel Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 2270-2274, 2011.
38. TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, K. D.; LOVIC, J. D.; The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3163–3173, 2001.
39. CHU, Y. H.; SHUL, Y. G. Combinatorial investigation of PtRuSn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11261-11270, 2010.
40. MONYONCHO, E. A.; STEINMANN, S. N.; MICHEL, C.; BARANOVA, E. A.; WOO, T. K.; SAUTET, P. Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult To Break the C–C Bond?. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 4894-4906, 2016.
41. MONYONCHO, E. A.; STEINMANN, S. N.; SAUTET, P.; BARANOVA, E. A.; MICHEL, C. Computational screening for selective catalysts: Cleaving the C–C bond during ethanol electro-oxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 274, p. 274-278, 2018.
42. LAURSEN, A. B.; VARELA, A.S.; DIONIGI, F.; FANCHIU, H.; MILLER, C.; TRINHAMMER, O. L.; ROSSMEISL, J.; DAHL, S. Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot. **Journal of Chemical Education**, v. 89, p. 1595-1599, 2012.
43. ZERADJANIN, A. R.; GROTE, J. P.; POLYMEROS, G.; MAYRHOFER, K. J. J. A Critical Review on Hydrogen Evolution Electrocatalysis: Re-exploring the Volcano-relationship. *Electroanalysis*, v. 28, p. 1-15, 2016.
44. TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 39, p. 163-184, 1972.
45. HOLTON, O. T.; STEVENSON, J. W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Platinum Metals Review**, v. 57, n. 4, p. 259-271, 2013.

46. JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365-372, 2010.
47. SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; NETO, E. T.; CALEGARO, M. L.; SANTOS, M. C. Ethanol oxidation reactions using SnO₂@Pt/C as an electrocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 265-271, 2010.
48. DAS, S. K.; REIS, A.; BERRY, K. J. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 691–698, 2009.
49. KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Study of Ethanol Electrooxidation in Alkaline Electrolytes with Isotope Labels and Sum-Frequency Generation. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 2236–2240, 2011.
50. MOURA, A. S.; FAJÍN, J. L. C.; MANDADO, M.; CORDEIRO, M. N. D. S. Ruthenium–Platinum Catalysts and Direct Methanol Fuel Cells (DMFC): A Review of Theoretical and Experimental Breakthroughs. **Catalysts**, v. 7, n. 2, 2017.
51. ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 217-223, 2004.
52. YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5780-5817, 2012.
53. ZHU, F.; WANG, M.; HE, Y.; MA, G.; ZHANG, Z.; WANG, Z. A comparative study of elemental additives (Ni, Co and Ag) on electrocatalytic activity improvement of PdSn-based catalysts for ethanol and formic acid electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 148, p. 291-301, 2014.
54. PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1992-1998, 2009.
55. LI, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6622-6629, 2007.
56. RIBADENEIRA, R. A DFT Study of the Adsorption and Dehydrogenation of Ethanol on a Specific Pt-Sn Catalyst. **ECS Transactions**, v. 77, n. 11, p. 1625-1641, 2017.

57. KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, p. 325-330, 2009.
58. 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, p. 87-91, 2007.
59. PARK, K. W.; CHOI, J. H.; KWON, B. K.; LEE, S. A.; SUNG, Y. E.; HA, H. Y.; HONG, S. A.; KIM, H.; WIECKOWSKI, A. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 1869-1877, 2002.
60. CHOI, J. H.; PARK, K. W.; KWON, B. K.; SUNG, Y. E. Methanol Oxidation on Pt-Ru, Pt-Ni, and Pt-Ru-Ni Anode Electrocatalysts at Different Temperatures for DMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 7, p. 973-978, 2003.
61. WANG, Z. B.; ZUO, P. J.; WANG, G. J.; DU, C. Y.; YIN, G. P. Effect of Ni on PtRu/C Catalyst Performance for Ethanol Electrooxidation in Acidic Medium. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 6582-6587, 2008.
62. LI, F.; WENG, H.; SHANG, Y.; DING, Z.; YANG, Z.; CHENG, S.; LIN, M. Environmentally friendly and facile synthesis of Rh nanoparticles at room temperature by alkaline ethanol solution and their application for ethanol electrooxidation. **RSC Advances**, v. 7, p. 3161-3169, 2017.
63. SUO, Y.; HSING, I. M. Highly active rhodium/carbon nanocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7945-7950, 2011.
64. SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; XU, J.B. Xu Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12911-12917, 2010.
65. FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M.; AYOUB, J. M. S.; DA SILVA, J. C. M.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electrooxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. **Materials For Renewable And Sustainable Energy**, 4:3, 2015.
66. FONTES, E. H.; DA SILVA, S. G.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. In Situ ATR-FTIR Studies of Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Medium on PtRh/C Electrocatalyst Prepared by an Alcohol Reduction Process. **Electrocatalysis**, v. 7, p. 297-304, 2016.

67. Tabet-Aoul, A.; Wang, H.; Wang, Y.; Mohamedi, M. 3D Porous Sphere-Like Aggregates of Bimetallic PtRh Nanoparticles Grown onto Carbon Nanotubes: Efficient and Durable Catalyst for the Ethanol Oxidation Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, n. 6, p. 685-693, 2017.
68. Fontes, E. H. **Oxidação eletroquímica do etanol utilizando eletrocatalisadores PtRh/C em meio alcalino e sintetizados via borohidreto de sódio e redução por álcool**. 2017. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
69. Kou, R.; Shao, Y.; Mei, D.; Nie, Z.; Wang, D.; Wang, C.; Viswanathan, V. V.; Park, S.; Aksay, I. A.; Lin, Y.; Wang, Y.; Liu, J. Stabilization of Electrocatalytic Metal Nanoparticles at Metal-Metal Oxide-Graphene Triple Junction Points. *Journal of American Chemical Society*, v. 133, 2541–2547, 2011.
70. Scholta, J. **Experimentelle Untersuchungen zur Material- und Betriebstechnik phosphorsaurer Brennstoffzellen**. 1997, 180 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Técnica de Darmstadt, Darmstadt (Alemanha).
71. Parrondo, J.; Santhanam, R.; Mijangos, F.; Rambabu, B. Electrocatalytic Performance of In₂O₃-Supported Pt/C Nanoparticles for Ethanol Electro-oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 1342-1354, 2010.
72. Zhang, L.; Chang, Q.; Chen, H.; Shao, M. Recent Advances in Palladium-based Electrocatalysts for Fuel Cell Reactions and Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Energy*, v. 29, p. 198-219.
73. Xu, C.; Tian, Z.; Shen, P.; Jiang, S. P. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 2610-2618, 2008.
74. Bai, Y.; Wu, J.; Xi, J.; Wang, J.; Zhu, W.; Chen, L.; Qiu, X. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt–ZrO₂/C catalyst. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 1087-1090, 2005.
75. Xu, C.; Shen, P. K.; Ji, X.; Zeng, R.; Liu, Y. Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 1305-1308, 2005.
76. De Souza, R. F. B.; Buzzo, G. S.; Silva, J. C. M.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Assumpção, M. H. M. T. Effect of TiO₂ Content on Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media Using Pt Nanoparticles Supported on Physical Mixtures of Carbon and TiO₂ as Electrocatalysts. *Electrocatalysis*, v. 5, n. 2, p. 213-219, 2014.

77. TAKEGUCHI, T.; ANZAI, Y.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K.; UEDA, W. Preparation and Characterization of CO-Tolerant Pt and Pd Anodes Modified with SnO₂ Nanoparticles for PEFC. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 11, p. 1132-1137, 2007.
78. RUSSO, P. A.; AHN, M.; SUNG, Y. E.; PINNA, N. Improved electrocatalytic stability in ethanol oxidation by microwave-assisted selective deposition of SnO₂ and Pt onto carbon. **RSC Advances**, v. 3, n. 19, p. 7001-7008, 2013.
79. CHU, D.; WANG, J.; WANG, S.; ZHA, L.; HE, J.; HOU, Y.; YAN, Y.; LIN, H.; TIAN, Z. High activity of Pd-In₂O₃/CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 955-958, 2009.
80. PEREIRA, C. V.; FONTES, E. H.; NANDENHA, J.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T.; NETO, A. O. Electrocatalytic Performance of PtSn/C-In₂O₃.SnO₂ Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction Process for Ethanol Oxidation in Acidic and Alkaline Electrolytes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 10587-10600, 2018.
81. HAHN, T. **International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry**. Dordrecht, Holanda: Springer, 5a edição, 2002.
82. WARSCHKOW, O.; ELLIS, D. E.; GONZALEZ, G.B.; MASON, T. O. Defect structures of tin-doped indium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 1700-1706, 2003.
83. FALK, G. Sintering of Transparent Conductive Oxides: From Oxide Ceramic Powders to Advanced Optoelectronic Materials. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.). **Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques**. Rijeka, Croacia: InTech, 2012, p. 587-606.
84. ENOKI, H.; ECHIGOYA, J.; SUTO, H. The intermediate compound in the In₂O₃-SnO₂ system. **Journal of Materials Science**, v. 26, n.15, p. 4110-4115, 1991.
85. YAMAGUCHI, M.; IDE-EKTESSABI, A.; NOMURA, H.; YASUI, N. Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation. **Thin Solid Films**, v. 447-448, p. 115-118, 2004.
86. 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 protons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

87. GOMES, W. S.; SILVA, U. L. V.; SOUZA, J. P. I. Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 507-512, 2013.
88. SITHOLE, N. T.; NTULI, F.; MASHIFANA, T. The Removal of Cu (II) from Aqueous Solution using Sodium Borohydride as a Reducing Agent. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 120, p. 1-5, 2018.
89. PLETCHER, D.; GREFF, R; PEAT, R; PETER, L.M.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. New Delhi, India: Woodhead Publishing, 2011.
90. HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**, 4.ed. Oxford, Reino Unido: Oxford Science Publications, 2015.
91. HAWKES, P.W.; SPENCE, J.C.H. **Science of Microscopy**, Berkeley, CA: Springer, 2007.
92. WATTS, J.F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES**. West Sussex: Wiley, 2003.
93. BRAZILIAN NANOTECHNOLOGY NATIONAL LABORATORY. **X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)**. Campinas: 2019. Disponível em: <<https://lnnano.cnpem.br/laboratories/lmn/facilities/x-ray-photoelectron-spectrometer-xps/>> Acesso em: 05 ago. 2019.
94. ZHANG, J. **PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications**. Vancouver: Springer, 2008.
95. PAWLEY, G. S.; Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, p. 357-361, 1981.
96. WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 1126-1128, 2010.
97. MOULDER, J. F.; WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MULLENGER, G. E. Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
98. CLARK, D. T.; FOK, T. An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n-Type InP epitaxial layers for langmur film deposition. **Thin Solid Films**, v. 70, p. 261-283, 1980.
99. FONTES, E. H.; RAMOS, C. E. D.; NANDENHA, J.; PIASENTIN, R. M.; NETO, A. O.; Landers, R. Structural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 937-951, 2018.

100. BAI, J.; XIAO, X.; X, Y. Y.; JIANG, J. X.; ZENG, J. H, LI, X.; CHEN, Y. Bimetallic Platinum–Rhodium Alloy Nanodendrites as Highly Active Electrocatalyst for the Ethanol Oxidation Reaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 23, p. 19755-19763, 2018.
101. WANG, P.; WEN, Y.; YIN, S.; WANG, N.; SHEN, P. K. PtRh alloys on hybrid TiO₂ e Carbon support as high efficiency catalyst for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 39, p. 1-8, 2017
102. FANG, L.; HE, J.; SAIPANYA, S.; HUANG, X. Preparation of Rh₅@Pt_x/C Core-Shell Nanoparticles for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 5350-5357, 2015.
103. 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, p. 1375-1378, 2010.
104. GERALDES, A. N.; DA SILVA, D. F.; PINO, E. S.; DA SILVA, J. C. M.; DE SOUZA, R. F. B.; HAMMER, P.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; DOS SANTOS, M. C. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 455–465, 2013.
105. ZHOU, Z. Y.; WANG, Q.; LIN, J. L.; TIAN, N.; SUN, S. G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7995-7999, 2010.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.