



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**INSTITUTO DE QUÍMICA  
Câmpus de Araraquara**

**ROSENDO PARRA MILIÁN**

**ESTUDOS DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL  
EM CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS**

**Araraquara  
2021**

**ROSENDO PARRA MILIÁN**

**ESTUDOS DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL  
EM CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS**

Tese apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade Estadual Paulista como  
parte dos requisitos para a obtenção do  
título do grau de doutor em Química

**Orientadora: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas**

**Araraquara  
2021**

## FICHA CATALOGRÁFICA

P258e Parra Milián, Rosendo  
Estudos da oxidação eletroquímica de etanol em catalisadores multifuncionais / Rosendo Parra Milián. – Araraquara: [s.n.], 2021  
112 p.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Etanol. 2. Platina. 3. Paládio. 4. Nanopartículas.  
5. Óxidos metálicos. I. Título.

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Estudos da oxidação eletroquímica de etanol em catalisadores multifuncionais"

**AUTOR: ROSENDO PARRA MILIAN**

**ORIENTADORA: HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica FísicoQuímica e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara



Prof<sup>a</sup>. Dra. ELISABETE INACIO SANTIAGO (Participação Virtual)  
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN - São Paulo



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. JANAINA FERNANDES GOMES (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos



Prof. Dr. ROBERTO BATISTA DE LIMA (Participação Virtual)  
Departamento de Química / Centro Tecnológico - UFMA - São Luís



Prof<sup>a</sup>. Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI (Participação Virtual)  
Departamento de Química Analítica FísicoQuímica e Inorgânica / Instituto de Química UNESP Araraquara

Araraquara, 27 de outubro de 2021

## **DEDICO ESTE TRABAJO...**

À minha mãe Antonieta, ao meu pai Segundo

Aos meus irmãos e irmãs

A aquellos, que alguna vez dije volver a reunirnos al regreso,  
y que ahora descansan, y solo queda el ultimo recuerdo.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara pela disponibilização da infraestrutura para a execução deste trabalho de pesquisa.

À professora Dra. Hebe de las Mercedes Villullas pela orientação, discussão e ideais ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos auxílios concedidos ao grupo. Um agradecimento especial ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos (proc. 143270/2017-6) cujo auxílio financeiro foi de grande importância.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Campinas/Brasil pela infraestrutura oferecida para que fossem realizadas as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X e às equipes das linhas de luz pela assistência durante os experimentos.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/UFSCar pela infraestrutura disponibilizada para microscopia de transmissão eletrônica e difração de raios X.

Ao pessoal da seção de Pós-graduação por toda a ajuda e paciência durante essa jornada acadêmica.

Ao colega de laboratório, Gabriel, pela assistência na síntese dos materiais de paládio estudados neste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca. Gostaria de agradecer especialmente a Isabel Thurman por sua grande e invaluable ajuda e que não reconheci no momento adequado.

Ao laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides por providenciar água ultrapura para a execução das medidas eletroquímicas.

Aos controladores da portaria, pelo acesso ao prédio nos dias fora de expediente.

A DEUS, ao Inti, a aquela força divina que me acompanhou nos momentos difíceis e na falta de companhia, e sem esse apoio eu não teria terminado este trabalho.

## RESUMO

O estudo da oxidação eletroquímica de etanol foi realizado em catalisadores baseados em nanopartículas de Pt e Pd suportadas em misturas de carbono e óxidos metálicos ( $\text{MOx} = \text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). As nanopartículas de Pt e Pd foram sintetizadas pelo método de poliol modificado e de transferência de fases, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), e técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, cronoamperometria). Os resultados da caracterização revelaram que o parâmetro de rede e a distância Pt-Pt nos catalisadores Pt/C-MOx são semelhantes aos de Pt/C, e que as nanopartículas de Pt tem tamanho médio de 2,8 nm e estão bem distribuídas nos suportes. As propriedades eletrônicas estudadas por XAS em meio ácido e alcalino revelaram que os suportes e a presença de etanol na solução modificam os estados eletrônicos da banda 5d da Pt. O desempenho eletrocatalítico para a reação de oxidação de etanol avaliado em solução ácida e alcalina mostrou que os catalisadores Pt/C- $\text{M}_3\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ) apresentaram maior atividade em ambos os meios e o catalisador Pt/C- $\text{In}_2\text{O}_3$  somente em meio ácido, em relação ao catalisador Pt/C. Os resultados obtidos para os catalisadores Pd/C-MOx e Pd/C indicam que os materiais não apresentaram variação no parâmetro de rede do Pd, que as partículas de Pd tem tamanho médio de 2,6 nm, com distribuição homogênea no suporte. Os suportes híbridos afetam os estados eletrônicos da banda 4d do Pd. A atividade catalítica para oxidar etanol foi menor que a atividade do Pd/C. Embora tenham sido observadas variações de atividade catalítica para a oxidação de etanol e mudanças nas propriedades eletrônicas que dependem do óxido incorporado no suporte, não se encontrou uma correlação entre a atividade e os estados eletrônicos da banda d do metal catalisador. Pode se afirmar com base nos resultados que os diferentes suportes afetam a atividade catalítica da Pt e do Pd para oxidar etanol, envolvendo provavelmente efeitos eletrônicos e geométricos e a capacidade do óxido de fornecer espécies oxigenadas procedentes de hidroxilas adsorvidas na sua superfície.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de Pt; nanopartículas de Pd; suportes híbridos; oxidação de etanol; eletrocatalise.

## ABSTRACT

The study of the electrochemical oxidation of ethanol was carried out on catalysts containing Pt and Pd nanoparticles supported on mixtures of carbon and metal oxides ( $\text{MOx} = \text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Pt and Pd nanoparticles were synthesized by a modified polyol and by a phase-transfer method, respectively. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and by electrochemical techniques (cyclic voltammetry, chronoamperometry). The characterization results revealed that the lattice parameter and the Pt-Pt distance in Pt/C-MOx catalysts are similar to those of Pt/C, and that Pt nanoparticles have average size of 2.8 nm and are well distributed on the supports. The electronic properties studied by XAS in acid and alkaline media revealed that the supports and the presence of ethanol in the solution modify the electronic states of the Pt 5d band. The electrocatalytic performance towards ethanol oxidation evaluated in acid and alkaline solution showed that Pt/C- $\text{M}_3\text{O}_4$  (M=Co, Fe) catalysts exhibited higher activities in both media and the Pt/C- $\text{In}_2\text{O}_3$  only in acid, as compared to the Pt/C catalyst. The results obtained for Pd/C-MOx and Pd/C catalysts indicate that these materials do not show variations in the Pd lattice parameter and that Pd particles have mean size of 2.6 nm and are homogeneously distributed on the supports. The hybrid supports affect the electronic states of the Pd 4d band. The catalytic activity for ethanol oxidation was lower than the activity of Pd/C. Even though variations in catalytic activity for ethanol oxidation and changes in the electronic properties, which depend on the oxide incorporated to the support, were observed, a correlation between activity and the electronic states of the d band of the catalytic metal was not found. It is possible to say, based on the results, that the different supports affect the catalytic activity of Pt and Pd for the oxidation of ethanol, probably involving electronic and geometric effects and the capacity of the oxide to provide oxygenated species from hydroxyls adsorbed on their surface.

**Key words:** Pt nanoparticles; Pd nanoparticles; hybrid supports; ethanol oxidation; electrocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> - Micrografias TEM obtidas em campo claro e campo escuro dos catalisadores a) Pt/C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Pt/C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e c) Pt/C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 38 |
| <b>Figura 2</b> - a) Micrografia TEM do catalisador Pt/C obtida em campo claro, b) Histograma de distribuição de tamanho de partícula de Pt. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 39 |
| <b>Figura 3</b> - Difratomogramas de raios X dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 40 |
| <b>Figura 4</b> - a) Ajuste do pico (220) do difratograma de raios X do catalisador de Pt/C, b-f) Comparação dos difratogramas dos óxidos puros e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....                                                                                                                                                                                    | 41 |
| <b>Figura 5</b> - a) Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , b-c) Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| <b>Figura 6</b> - a) Oscilações EXAFS com peso $k^2$ isoladas dos espectros XANES, b) Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , c-h) Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente. ....                                   | 46 |
| <b>Figura 7</b> - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 48 |
| <b>Figura 8</b> - a) Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , b-c) Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx, d-e) Comparação das áreas Lorentzianas para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em ausência e presença de etanol. ....                                                                                                                       | 50 |
| <b>Figura 9</b> - a) Oscilações EXAFS com peso $k^2$ isoladas dos espectros XANES, b) Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , c-h) Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente. .... | 51 |
| <b>Figura 10</b> - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 11</b> - a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx, b-g) Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 $\text{mV s}^{-1}$ .                                                                                                                                                                          | 55 |
| <b>Figura 12</b> - a) Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ saturada com argônio. Velocidade de varredura de 10 $\text{mV s}^{-1}$ , b) Área de Pt ativa obtida das curvas de oxidação de CO adsorvido para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx.                                                                                                                                                   | 57 |
| <b>Figura 13</b> - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ , saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 $\text{mV s}^{-1}$ .                                                                                                                                                                                                                              | 59 |
| <b>Figura 14</b> - a) Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ , saturada com argônio. b) Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização.                                                                                                                                       | 60 |
| <b>Figura 15</b> - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio ácido para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 62 |
| <b>Figura 16</b> - a) Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ , b-c) Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx.                                                                                                                                                                                                                                      | 63 |
| <b>Figura 17</b> - a) Oscilações EXAFS com peso $k^2$ isoladas dos espectros XANES, b) Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ , c-h) Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente. | 64 |
| <b>Figura 18</b> - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 66 |
| <b>Figura 19</b> - a) Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V obtidos em solução de etanol 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ em NaOH 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ , b-c) Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx, d-e) Comparação das áreas lorentzianas para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em presença e ausência de etanol.                                                                             | 68 |
| <b>Figura 20</b> - a) Oscilações EXAFS com peso $k^2$ isoladas dos espectros XANES, b) Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |

de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, c-h) Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente. ....69

**Figura 21** - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ....71

**Figura 22** - a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOX, b-g) Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOX. Solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. ....73

**Figura 23** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOX. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. ....74

**Figura 24** - a) Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOX. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. b) Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização. ....75

**Figura 25** - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio alcalino para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOX. ....76

**Figura 26** - Micrografias TEM obtidas em campo claro e campo escuro dos catalisadores a) Pd/C, b) Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c) Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, d) Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ....79

**Figura 27** - Histograma de distribuição de tamanho de partícula de Pd do catalisador Pd/C .....79

**Figura 28** - Difrátogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOX (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). ....80

**Figura 29** - a) Ajuste do sinal (220) do difratograma de raios X do catalisador de Pd/C, b-f) Comparação dos difratogramas dos óxidos puros e catalisadores Pd/C e Pd/C-MOX (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). ....81

**Figura 30** - a) Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOX polarizados em 0,6 V obtidos em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, b-c) Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pd/C e Pd/C-MOX. ....83

**Figura 31** - a) Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, b) Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores

de Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, c-h) Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente. ....84

**Figura 32** - Número de vizinhos Pd-Pd obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ....86

**Figura 33** - a) Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx, b-g) Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. ....87

**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. ....89

**Figura 35** - a) Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. b) Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização. ....90

**Figura 36** - a) Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio. Velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, b) Área de Pt ativa obtida das curvas de oxidação de CO adsorvido para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx. ....92

**Figura 37** - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio alcalino para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. ....92

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> - Tipos de células a combustível .....                                                                                                                                                                                                         | 16 |
| <b>Tabela 2</b> - Informação cristalográfica dos óxidos metálicos utilizados nos suportes híbridos. ....                                                                                                                                                       | 40 |
| <b>Tabela 3</b> - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . ....                                      | 47 |
| <b>Tabela 4</b> - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . .... | 53 |
| <b>Tabela 5</b> - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....                                                                | 66 |
| <b>Tabela 6</b> - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L <sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....                           | 70 |
| <b>Tabela 7</b> - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....                                                                | 85 |

## LISTA DE ABREVIACES

**DLFC:** células a combustível de líquido direto.

**DAFC:** células a combustível de álcool direto.

**DEFC:** células a combustível de etanol direto.

**PEMFC:** células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons.

**XAS:** espectroscopia de absoro de raios X.

**XANES:** X-Ray Absorption Near Edge Structure.

**EXAFS:** Extended X-Ray Absorption Fine Structure.

## SUMÁRIO

|             |                                                                 |           |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>    | <b>INTRODUÇÃO</b>                                               | <b>14</b> |
| <b>2</b>    | <b>OBJETIVOS</b>                                                | <b>30</b> |
| <b>3</b>    | <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>                                       | <b>31</b> |
| <b>3.1.</b> | <b>Preparação dos catalisadores</b>                             | <b>31</b> |
| 3.1.1.      | Síntese das nanopartículas de Pt                                | 31        |
| 3.1.2.      | Síntese das nanopartículas de Pd                                | 32        |
| 3.1.3.      | Ancoramento das nanopartículas de Pt e Pd nos suportes híbridos | 32        |
| <b>3.2.</b> | <b>Caracterização dos catalisadores</b>                         | <b>33</b> |
| 3.2.1.      | Microscopia eletrônica de transmissão                           | 33        |
| 3.2.2.      | Difratometria de raios X (DRX)                                  | 33        |
| 3.2.3.      | Espectroscopia de absorção de raios X                           | 34        |
| 3.2.4.      | Medidas Eletroquímicas                                          | 35        |
| 3.2.5.      | Oxidação de CO adsorvido                                        | 36        |
| <b>4</b>    | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                   | <b>37</b> |
| <b>4.1.</b> | <b>CATALISADORES Pt/C-MOx e Pt/C</b>                            | <b>37</b> |
| 4.1.1.      | Microscopia Eletrônica de Transmissão                           | 37        |
| 4.1.2.      | Difratometria de raios X                                        | 39        |
| 4.1.3.      | Estudos em meio ácido                                           | 42        |
| 4.1.4.      | Estudos em meio alcalino                                        | 62        |
| <b>4.2.</b> | <b>CATALISADORES Pd/C-MOx e Pd/C</b>                            | <b>77</b> |
| 4.2.1.      | Microscopia Eletrônica de Transmissão                           | 77        |
| 4.2.2.      | Difratometria de raios X                                        | 80        |
| 4.2.3.      | Estudos em meio alcalino                                        | 82        |
| <b>5</b>    | <b>CONCLUSÕES</b>                                               | <b>94</b> |
|             | <b>REFERÊNCIAS</b>                                              | <b>95</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços científicos e tecnológicos para o bem-estar e progresso da sociedade, bem como para a melhoria da qualidade de vida tem incrementado a demanda global de energia<sup>1</sup>.

Suprir esta demanda, os combustíveis fósseis (com densidades de energia: carvão - 24 MJ Kg<sup>-1</sup>, petróleo cru - 44 MJ Kg<sup>-1</sup>, gás natural - 55 MJ Kg<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> são utilizados desde 1850<sup>1</sup> como fonte primária para a geração de energia.

Por sua vez, o consumo global destes combustíveis tem originado um impacto negativo no meio ambiente devido ao incremento das emissões de gases de efeito estufa, sendo estas emissões antrópicas. As recentes emissões são as maiores da história<sup>3</sup>, e as responsáveis em grande parte do aquecimento global<sup>4</sup>.

Em razão das mudanças climáticas, foram implementadas estratégias e normas para reduzir as emissões de gases e promover um desenvolvimento mais sustentável. Dessa forma, procura-se diminuir o uso dos combustíveis fósseis e mitigar os problemas acarretados pelo consumo massivo investindo em tecnologias renováveis que existem hoje a fim de melhorar as suas eficiências energéticas para que sejam equiparáveis à dos combustíveis não renováveis a base de carbono. Assim, busca-se também que no momento da transição para as fontes renováveis, a distribuição de energia para os sectores produtivos não seja afetada.

No ano 2020, a pandemia COVID-19 afetou não só a saúde de milhares de seres humanos, mas também a economia global e o meio ambiente. As normas implementadas para minguar o espalhamento do vírus, entre elas o confinamento social, têm simultaneamente impactado a qualidade do meio ambiente<sup>5</sup>. Destaca-se a redução de emissão de gases de efeito estufa, a redução na poluição do ar, água e sonora<sup>5,6</sup>, apesar do impacto negativo devido ao aumento de resíduo hospitalar. Não obstante, as melhorias observadas no meio ambiente atribuídas à pandemia podem não ser mantidas após retomar as atividades na sua totalidade.

As fontes de energia sustentáveis que podem suprir a demanda de energia, e que implicam na redução do consumo de combustíveis não renováveis assim como em minimizar a emissão de agentes poluentes, são fontes que podem ser derivadas da energia solar, eólica, hidrelétrica e biomassa<sup>7</sup>.

Com respeito às emissões de produtos gasosos e material particulado gerados da combustão interna dos motores dos meios de transporte, eles podem causar diversas doenças respiratórias na população dos centros urbanos. Na procura de tecnologias que possam substituir os motores a combustão interna tem surgido o interesse em veículos movidos à eletricidade total ou parcialmente (híbridos). A geração atual de veículos híbridos usa uma combinação de um motor de combustão interna e uma bateria (o Toyota Prius, por exemplo, usa uma bateria de hidreto de níquel metálico e, posteriormente, uma de íon Li), e em uma provável geração futura será substituída por uma bateria e uma célula a combustível<sup>8</sup>.

As baterias e as células a combustível, dispositivos de armazenamento e conversão de energia, geram energia elétrica a partir da conversão da energia química das reações redox que ocorrem no ânodo e cátodo<sup>9</sup>. Ambos os eletrodos estão separados por uma membrana porosa e/ou em contato com um eletrólito. Mesmo que estes dispositivos apresentem semelhanças nos componentes e na produção eletroquímica de energia, têm mecanismos diferentes na forma como a energia é produzida. A energia química das baterias vem das reações redox dos metais, íons e/ou óxidos<sup>10</sup> que estão contidos nesse compartimento fechado, enquanto as células a combustível exigem um fluxo constante de combustível e oxidante para reagir e manter a reação química e, dessa forma, produzir corrente elétrica continuamente<sup>11</sup>.

As células a combustível, a primeira célula a combustível tenha sido desenvolvida por William Groove no ano 1838, só tiveram a sua utilidade para a geração de energia elétrica definitivamente demonstrada com o advento dos projetos espaciais da NASA (projeto Apollo e Gemini)<sup>9</sup>. Desde então, esses dispositivos são usados em diversos setores, aplicadas como fontes primárias em residências, comércios e indústrias assim como em veículos, ônibus, submarinos e outros.

Em função das diversas aplicações que requerem diferentes potências de saída, existem vários tipos de células a combustível que são amplamente estudadas e cuja disposição de componentes é semelhante (ânodo, cátodo, eletrólito), mas diferenciam-se principalmente no tipo de combustível, eletrólito, materiais eletródicos e temperatura de operação.

A Tabela 1 mostra, de forma geral, os tipos de células a combustível e algumas das suas características.

**Tabela 1** - Tipos de células a combustível

| <b>Célula a combustível</b>                  | <b>Eletrólito</b>                                       | <b>Eficiência (%)</b>  | <b>Temperatura de operação (°C)</b> |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| <b>Membrana trocadora de prótons (PEMFC)</b> | Ácido perfluoro sulfônico                               | 60, 35 para transporte | 60 - 80                             |
| <b>Alcalina (AFC)</b>                        | Solução aquosa de KOH                                   | 60                     | 90 - 100                            |
| <b>Ácido Fosfórico (PAFC)</b>                | Ácido fosfórico líquido                                 | 40                     | 150 - 200                           |
| <b>Carbonato fundido (MCFC)</b>              | Solução líquida de lítio, sódio e/ou carbonato de sódio | 50                     | 600 - 700                           |
| <b>Óxido sólido (SOFC)</b>                   | Zircônia estabilizada com ítrio                         | 60                     | 700 - 1000                          |

Fonte: Adaptado de Siwal S. S. e colaboradores<sup>12</sup>.

As células que operam em baixas temperaturas (PEMFC, AFC) são consideradas como os dispositivos mais promissores para aplicações móveis (laptops, telefones, veículos)<sup>13</sup>. Estas células são alimentadas com hidrogênio como combustível cujo processo de oxidação ocorre no ânodo. Os elétrons liberados (corrente elétrica) são transportados externamente e os prótons produzidos migram através da membrana polimérica até o cátodo, onde juntamente com os elétrons e o oxigênio formam vapor de água como único produto.

As seguintes reações descrevem o processo realizado na célula:



Os dados termodinâmicos da reação a 25 °C ( $\Delta G = -237,1 \text{ KJ mol}^{-1}$  e  $\Delta H = -285,8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) mostram que estas células possuem uma eficiência teórica de

83%<sup>14</sup>. Cabe ressaltar que o valor obtido discorda dos valores de eficiência mostrados na Tabela 1 porque a eficiência das células diminui com a temperatura. Porém, em temperaturas altas o calor gerado da reação pode ser aproveitado com um sistema de cogeração de energia e, assim, podem se atingir eficiências próximas à teórica.

No aspecto técnico, o hidrogênio apresenta problemas de transporte e armazenamento<sup>15</sup>. Ademais dos poluentes derivados de sua produção que prejudicam o desempenho dos eletrodos (o H<sub>2</sub> produzido pela reforma de metano contém monóxido de carbono que envenena os catalisadores), requer um manuseio adequado por ser altamente inflamável e em razão da elevada pressão de armazenamento para seu funcionamento<sup>13</sup>.

Em vista disso, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para melhorar ainda mais as capacidades de armazenamento de hidrogênio na fase gasosa, na fase líquida ou ligado a uma superfície metálica<sup>16</sup> na forma de hidretos, esse último mantém uma abordagem segura. Mesmo que essa forma de armazenamento possua uma elevada capacidade volumétrica<sup>17,18</sup>, os sistemas de hidretos atuais não atendem às demandas de capacidades das aplicações móveis<sup>16</sup>.

Os problemas observados para o uso do hidrogênio podem ser evitados utilizando compostos líquidos que podem atuar como combustível, tais como álcoois (metanol, etanol, propanol) e não álcoois (ácido fórmico, hidrazina, dimetil éter), como também o borohidreto de sódio<sup>13</sup>. Por ter alimentação líquida, esses dispositivos são chamados de células a combustível de líquido direto (DLFC) e entre eles destacam-se os alimentados com álcoois (DAFC). Durante o funcionamento, o transporte de elétrons, cargas no eletrólito e a redução de oxigênio no cátodo ocorrem de forma equivalente às PEMFC. Distinguem-se das últimas na formação de produtos colaterais devido à reação de oxidação incompleta do combustível.

O transporte de íons nessas células é realizado através de uma membrana trocadora de prótons (comumente membrana de Nafion) e através de solução básica (KOH) ou de uma membrana trocadora de ânions, usados como eletrólito ácido e alcalino, respectivamente. A impossibilidade de usar eletrólitos alcalinos líquidos por conta da formação de carbonatos e dos problemas de corrosão permitiu um enfoque voltado ao desenvolvimento dos eletrólitos sólidos.

Ambos os eletrólitos possuem diferenças e limitações, tais como o fluxo de prótons que acontece na direção do ânodo para o cátodo enquanto as hidroxilas se movimentam no sentido oposto. Devido a esse fluxo em contracorrente das hidroxilas, o efeito de *crossover* do combustível é reduzido<sup>13</sup>. Em relação aos materiais que proporcionam a força motriz das células, as células ácidas operam utilizando catalisadores de metais nobres<sup>19</sup> (principal desvantagem), contrastando com aquelas que funcionam em meio alcalino que podem utilizar metais mais baratos como Fe, Co, Ni, Cu e que permitem a redução de custos de manufatura<sup>20</sup>.

Não obstante, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) produzido durante a oxidação dos combustíveis líquidos (sobretudo álcoois) tende a formar carbonatos na matriz da membrana alcalina induzindo uma redução da condutividade e, conseqüentemente, da eficiência do dispositivo em geral<sup>21</sup>.

Nesse contexto, as células de membrana ácida tiveram maior desenvolvimento que as alcalinas. Embora as pesquisas atuais estejam centradas na redução de conteúdo de metais nobres no desenho, também se consideram diversas estratégias para resolver os problemas de carbonatação, eficiência e outros.

Os álcoois mais frequentemente utilizados para alimentar as células a combustível são o metanol e o etanol, mas existem outros de maior conteúdo carbônico que estão sendo investigados (propanol<sup>22</sup>, butanol<sup>23</sup>). A aplicação do metanol nas células a combustível teve começo nos anos 1950 e tem sido amplamente estudada por suas propriedades, como a maior facilidade de sua oxidação eletrocatalítica, e porque é biodegradável e acessível<sup>13</sup>. O metanol possui maior densidade de energia volumétrica ( $4820 \text{ Wh L}^{-1}$ ) que o hidrogênio ( $180 \text{ Wh L}^{-1}$  a 1000 psi e  $25^\circ\text{C}$ )<sup>14</sup> e sua estrutura simples ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) permite uma rápida conversão e maior seletividade para formar dióxido de carbono<sup>24</sup>.

Apesar dessas características vantajosas, um manuseio especial é requerido nas aplicações do metanol devido à sua toxicidade e porque pode ocasionar graves problemas de saúde como cegueira permanente<sup>14</sup>. Ademais, 90% de sua produção mundial provém dos combustíveis fósseis (principalmente do gás natural), considerando-se um combustível não renovável<sup>14,25</sup>.

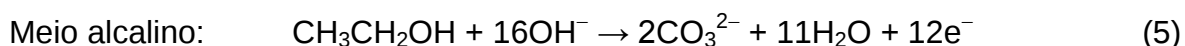
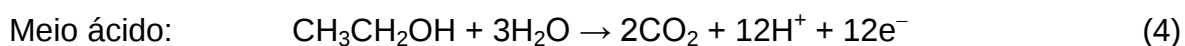
Dentre os materiais baseados em ligas de Pt, que são usualmente mais ativos que a Pt pura, o Pt-Ru é considerado atualmente como o melhor catalisador para

promover a eletro-oxidação do metanol por sua boa atividade eletrocatalítica e estabilidade<sup>13</sup>.

Wang e colaboradores<sup>26</sup> compararam o desempenho de células a combustível alimentadas com álcoois diferentes ao metanol utilizando Pt-Ru como catalisador anódico e uma membrana de polibenzimidazol dopada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como eletrólito. Os pesquisadores descobriram que dentre os álcoois de estudo, o etanol possui atividade eletroquímica comparável ao metanol. Esse resultado mostrou uma alternativa do etanol se tornar um combustível promissor e motivou as investigações da eletro-oxidação do etanol a fim de abrir a possibilidade de substituir ao metanol nas operações das células a combustível de álcool direto<sup>27</sup>.

Se comparado com o metanol, o etanol possui baixa toxicidade, apresenta maior densidade de energia (6280 Wh L<sup>-1</sup>) mostrando que maior energia poderia ser fornecida por unidade de volume equivalente de ambos os álcoois. Outra vantagem é que o etanol pode ser produzido em grandes quantidades pela fermentação de biomassa e produtos agrícolas. Ademais, o ciclo do CO<sub>2</sub> produzido pela oxidação do álcool no dispositivo e o consumido pela planta (através da fotossíntese) não incrementa os gases de efeito estufa<sup>14</sup>, tornando-o um combustível renovável.

A oxidação do etanol ocorre no ânodo e a oxidação completa em meio ácido ou alcalino produz CO<sub>2</sub> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, respectivamente, e libera 12 elétrons, como mostrado nas reações seguintes:



Porém, as reações (4) e (5) não ocorrem, ou ocorrem em muito baixa extensão, devido à cinética lenta da reação de oxidação em baixas temperaturas e, principalmente, pela dificuldade da quebra da ligação simples C-C do etanol. Consequentemente, a conversão de 100% de álcool em CO<sub>2</sub> não é atingida, resultando em uma baixa eficiência e seletividade para CO<sub>2</sub>. Os produtos majoritários da reação de oxidação de etanol são acetaldeído e/ou ácido acético (meio ácido) ou acetato (meio alcalino), que resultam da oxidação parcial do etanol ocorrendo sem quebra da ligação C-C. Estes produtos devem ser removidos do sistema (especialmente o ácido acético ou acetato) incrementando a complexidade

no desenho<sup>28</sup> e limitando a comercialização das células a combustível de etanol direto (DEFC).

Os materiais de Pt apresentam bom desempenho catalítico para reações de oxidação em ambiente ácido, como observado nos resultados para a oxidação de metanol<sup>29</sup> e se mostraram adequados quando aplicados para a oxidação de etanol em eletrólito ácido. Os resultados publicados mostraram que o catalisador Pt-Sn apresentou maior atividade para oxidar etanol que a Pt ou Pt-Ru<sup>30</sup>. Também, outros sistemas binários e ternários de Pt<sup>13,14</sup> foram estudados para melhorar a eficiência de ruptura da ligação C-C, remoção de intermediários adsorvidos, assim como a adaptabilidade do eletrólito sólido alcalino, e para a utilização de Pd e de metais não nobres nas DEFC.

### Processo de oxidação de etanol

A reação de eletro-oxidação de etanol é um processo complexo que envolve várias etapas. A complexidade da reação foi determinada através de diversos estudos que foram realizados para identificar os intermediários adsorvidos na superfície dos catalisadores e contribuíram a elucidar os mecanismos de reação utilizando diversas técnicas, como a espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de massas eletroquímica por dessorção térmica acoplada (ECTDMS)<sup>31-36</sup>. Segundo a literatura, um mecanismo de duas vias é aceito para os materiais baseados em Pt ou Pd avaliados em meio ácido ou alcalino, conforme mostrado nas seguintes reações<sup>37-42</sup>:

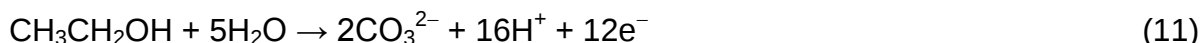
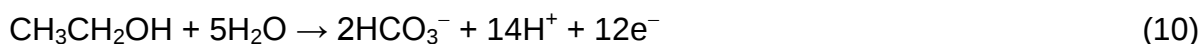
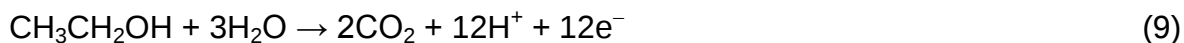
Via C1:



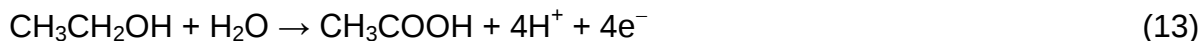
Via C2:



A via C1 compreende a oxidação completa de etanol formando  $\text{CO}_2$  ou carbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) com CO como intermediário adsorvido ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ), liberando 12 elétrons, como se observa nas reações seguintes:



Diferentemente da via C1, a oxidação parcial do etanol na via C2, relacionada à ausência da quebra da ligação C-C, envolve a interação do etanol e espécies oxigenadas adsorvidas (hidroxilas) que levam à formação de acetaldeído e de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ou íon acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) em solução alcalina<sup>43</sup>, liberando em cada reação  $2\text{e}^-$  e  $4\text{e}^-$ , respectivamente. As reações globais para a formação destes produtos a partir de etanol são as seguintes:



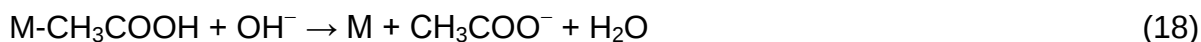
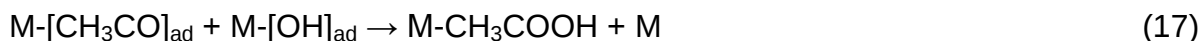
Especificamente, o mecanismo proposto estabelece que a oxidação do etanol tem início quando ocorre a adsorção da molécula nos sítios ativos do catalisador (M) formando o complexo  $\text{M} \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{ad}}$ :



O resultado desta adsorção dissociativa são as espécies etoxi  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-]$ , que podem ser desidrogenadas formando as espécies acetaldeído (que também podem se dessorver formando acetaldeído) ou continuar esse processo até formar as espécies acetil  $[\text{CH}_3\text{CO}-]$ <sup>44</sup>. A formação de espécies é resumida como:



A remoção das espécies acetil ocorre por meio da reação com as espécies oxigenadas adsorvidas ( $\text{OH}_{\text{ad}}$ ) formando as espécies acéticas (reações 16 a 18), onde a interação de ambas as espécies adsorvidas da reação (17) seria a etapa determinante da velocidade<sup>38,45</sup>.



Observa-se das equações (14-18) que o mecanismo de reação da via C2 envolve principalmente a ativação das ligações C-H e O-H do etanol, mostrando que a oxidação completa do etanol para CO<sub>2</sub> por meio da ruptura do C-C é suprimida mecanicamente ou estericamente<sup>46</sup>. Além disso, as espécies fortemente adsorvidas, como o CO<sub>ad</sub>, uma espécie de adsorção dominante formada durante a reação de oxidação do etanol<sup>47</sup>, podem envenenar os sítios ativos do catalisador e reduzir notavelmente a taxa de transferência de carga<sup>46</sup>. Portanto, o resultado em conjunto de uma oxidação parcial e espécies envenenadoras reduz drasticamente a eficiência das células a combustível<sup>48</sup>.

### **Catalisadores baseados em Pt e Pd para a eletro-oxidação de etanol**

O desempenho das células a combustível depende diretamente dos materiais que catalisam as reações que ocorrem nesses dispositivos, ou seja, a oxidação do álcool e a redução de oxigênio no ânodo e cátodo, respetivamente. Na atualidade, os materiais para os ânodos das células a combustível de etanol direto que estão sendo amplamente estudados são os catalisadores de Pt e Pd<sup>49</sup>.

### **Catalisadores baseados em Pt**

A maior aplicabilidade da Pt nas células a combustível<sup>29</sup> foi possível em razão das propriedades eletrocatalíticas para oxidar etanol em soluções com pH baixo, embora a oxidação completa seja atingida em pequenas proporções. A temperatura de operação ( T > 80 °C) pode ser aumentada para, assim, incrementar a eficiência de conversão e seletividade para a formação de CO<sub>2</sub>, mas também pode ter um impacto negativo na membrana polimérica<sup>50</sup>, além da contaminação rápida da superfície da Pt pelas espécies adsorvidas. Em vista dessas desvantagens, prefere-se operar em baixas temperaturas utilizando misturas metálicas de Pt a fim de manter constante o desempenho de conversão de etanol<sup>51</sup>.

Dentre as variáveis que podem aumentar a densidade de corrente de oxidação de etanol promovida pela Pt, tem-se a formação de compostos binários através da inserção de átomos secundários à estrutura cristalina do metal catalisador<sup>52</sup>. Esses materiais aprimoram a densidade de corrente promovendo a dissociação das moléculas de água ou a quebra da ligação C-C do etanol<sup>53</sup>. Como modelos desses catalisadores foram estudados eletrodos monocristalinos puros e ligas metálicas massiças bem caracterizados, como relatado por Markovic e Ross<sup>54</sup>.

Várias combinações de Pt com outros metais nobres (Pd<sup>55-57</sup>, Rh<sup>58-63</sup>, Ir<sup>58</sup>, Au<sup>64,65</sup>) e não nobres (Co<sup>66,67</sup>, Fe<sup>68,69</sup>, Cu<sup>70,71</sup>, Ni<sup>72-74</sup>, Bi<sup>75-77</sup>, In<sup>78</sup>, Mo<sup>79</sup>, Sm<sup>80</sup>) foram realizadas em diversas configurações de composição e estrutura (caroço-casca, ligas intermetálicas, grãos segregados). O incremento da densidade de corrente foi relacionado às modificações das propriedades eletrônicas e estruturais da Pt, que teriam melhorado a capacidade de quebra da ligação C-C assim como a resistência ao bloqueio dos sítios ativos por CO<sub>ads</sub> adsorvido.

Não obstante, dos catalisadores bimetálicos baseados em Pt, os sistemas PtRu<sup>36,81-87</sup> e PtSn<sup>88,89,98-101,90-97</sup> têm sido muito mais estudados por melhorar a capacidade eletro-oxidativa de etanol comparando com Pt em fase pura. Esses materiais podem se apresentar tanto como fase homogênea (como uma liga metálica/intermetálica) ou uma fase mista (como caroço-casca ou grãos segregados)<sup>36</sup>. Além disso, o método de síntese influencia nos estados químicos do Ru e do Sn e, conseqüentemente, identificar o efeito sinérgico e a função dos dois metais no processo de oxidação de etanol se torna dificultoso<sup>102,103</sup>. Porém, ambos os metais atuam de acordo a sua própria função como elementos oxofílicos<sup>49</sup>, elementos fornecedores de espécies oxigenadas adsorvidas.

### **Catalisadores trimetálicos de Pt**

Em razão de ter sido observada a melhora do desempenho catalítico dos catalisadores baseados em platina pela incorporação de um segundo metal na estrutura cristalina, que promove a formação de espécies oxigenadas adsorvidas ou facilitaria a quebra da ligação C-C do etanol, aumentou-se o interesse por adicionar um terceiro elemento com o intuito de que ambos os elementos desempenhem funções específicas. Como resultado, várias combinações de componentes e conformações estruturais foram desenvolvidas para o processo de oxidação de

etanol e se encontram resumidas na literatura <sup>47,53,102,104,105</sup>. Além disso, nesses estudos foi observado como o tipo de elemento e a morfologia da partícula (sejam fases homogêneas ou segregadas) influenciam no desempenho eletro-oxidativo dos catalisadores<sup>53</sup>.

Os elementos estudados com maior frequência para compor a matriz trimetálica de materias de Pt pertencem ao bloco-d, mas também foram estudados alguns elementos do bloco p. Assim, foram estudadas diversas combinações entre metais nobres e não nobres, tais como Pt-Ru-Re<sup>106</sup>, Pt-Cu-Ni<sup>107</sup>, Pt-Pb-Bi<sup>108</sup>, Pt-Sn-In<sup>109</sup>, Pt-Sn-Bi<sup>110</sup>, Pt-Sn-Ag<sup>111</sup>, Pt-Sn-Co<sup>112</sup>, Pt-Ru-Sn<sup>113,114</sup> e Pt-Cu-Rh<sup>115</sup>. Em geral, os metais Pd, Rh e Ir podem aumentar a taxa de quebra da ligação C-C do etanol enquanto o grupo Ru, Sn e Ni, considerados oxofílicos, fornecem espécies oxigenadas adsorvidas resultantes da dissociação da água da solução eletrolítica e, assim, podem contribuir a oxidação completa dos intermediários adsorvidos para a produção de CO<sub>2</sub><sup>53</sup>. Desse modo, o desempenho para a oxidação de etanol dos catalisadores aumenta como relatado nos sistemas Pt-Ru-Rh<sup>116</sup>, Pt-Ir-SnO<sub>2</sub><sup>117</sup>, e também quando se adiciona Ni nos catalisadores binários Pt-Ru<sup>118-120</sup> e Pt-Sn<sup>121-123</sup>.

Contudo, a função dos componentes nos catalisadores trimetálicos varia segundo a morfologia do catalisador e na maioria dos casos esses catalisadores podem estar formados por mais de uma fase, as homogêneas (ligas intermetálicas) e heterogêneas (segregação, caroço-casca e outras), como observado no catalisador Pt-Ir-SnO<sub>2</sub><sup>117</sup>, onde o SnO<sub>2</sub> e o Pt-Ir estão formando duas fases. Um fator a ser considerado é a área eletroquimicamente ativa, a formação de segregados pode bloquear os sítios ativos semelhante ao observado na adsorção de CO<sup>49</sup>, em adição à redução prévia da área eletro-ativa de platina gerada pela substituição de átomos<sup>122</sup>.

Além disso, a característica eletropositiva desses metais favorece a densidade eletrônica do último nível de Fermi da Pt. Esse fato incrementa a repulsão eletrônica entre a superfície e a ligação do par (Pt-CO<sub>ads</sub>) e, em consequência, reduz tanto a força como o tempo de formação da ligação entre o metal catalisador (Pt) e o produto (CO<sub>ads</sub>) no decorrer dos processos de adsorção/dessorção e oxidação, providenciando, dessa forma, uma maior frequência de interação do átomo ativo para a ocorrência das reações e, assim, aumentando a atividade catalítica para a oxidação de etanol<sup>49</sup>.

No entanto, Yang e colaboradores<sup>53</sup> observaram que a melhora da atividade não pode ser atribuída simplesmente à presença de um ou dois fatores, mas também outros fatores podem interagir para fornecer um efeito benéfico. No trabalho dos pesquisadores mencionados pode-se encontrar uma revisão e discussão da variedade de catalisadores trimetálicos baseados em Pt.

### **Catalisadores baseados em Pd**

Embora a Pt seja um elemento atrativo e haja inúmeros estudos relativos a melhorar suas propriedades catalíticas, foram realizados similarmente estudos em outros materiais como Au<sup>124–126</sup>, Rh<sup>127,128</sup>, Ir<sup>129,130</sup> e Pd<sup>38,131,132</sup> como componentes simples visados a promover a oxidação de etanol.

Particularmente, os estudos desenvolvidos em Pt e Pd<sup>133–135</sup> mostraram que apesar de possuir características químicas semelhantes apresentam diferentes desempenhos para a reação de oxidação de etanol em meio ácido e alcalino. Encontrou-se que, de modo geral, a Pt apresenta atividade superior para a oxidação de etanol em soluções de baixo pH em relação ao Pd. O Pd mostrou ínfima atividade de oxidação, considerando-se inerte nesse meio. Não obstante, o cenário se inverte em soluções de alto pH, onde o Pd se mostrou mais ativo para a eletro-oxidação de etanol que a Pt<sup>134,136</sup>. Um resultado análogo foi observado em trabalhos sobre partículas de Pt e Pd suportados em óxido de cério (CeO<sub>2</sub>)<sup>137</sup> e óxido de níquel (NiO)<sup>137,138</sup>, assim como em microesferas de carbono<sup>139</sup>. Dessa maneira, o desempenho catalítico do Pd melhora em soluções alcalinas de pH maior que 8<sup>136,140–143</sup>. Esses resultados também ampliam a possibilidade de uso de um segundo metal, como Cu, Fe e Co que atuam como co-catalisadores<sup>142</sup> e que são susceptíveis a se dissolver em soluções ácidas.

Os co-catalisadores adicionados à estrutura cristalina do Pd, para formar estruturas binárias (PdAu<sup>144,145</sup>, PdCo<sup>146</sup>, PdFe<sup>147</sup>, PdNi<sup>136,148</sup>, PdSb<sup>149</sup>, PdIn<sup>150</sup>, PdBi<sup>151,152</sup>) e ternárias (PdCuSn<sup>153</sup>, PdNiBi<sup>154</sup>, PdCuNi<sup>155</sup>, PdSnPt<sup>156</sup>, PdNiFe<sup>148</sup>) agem de forma semelhante ao observado nos catalisadores baseados em Pt, que é melhorar o desempenho eletrocatalítico para a oxidação de etanol no Pd. A capacidade desses metais de formar espécies oxigenadas adsorvidas (OH<sub>ads</sub>) na superfície do catalisador pode favorecer a oxidação de moléculas de etanol adsorvidas em baixos sobrepotenciais<sup>49</sup>. Para exemplificar, tem-se os catalisadores

$\text{Pd}_4\text{Ni}_5/\text{C}^{136}$  e  $\text{Pd}_1\text{Nb}_1/\text{C}^{157}$  que modificaram o potencial de início de reação em -0.18 V e -0,11 V, respectivamente, em comparação com o Pd/C utilizado nesses trabalhos. Em adição, podem promover a quebra da ligação C-C do etanol, e aumentar a tolerância ao envenenamento superficial por meio do enfraquecimento da forte ligação entre os átomos superficiais e os produtos intermediários de reação adsorvidos, ou atenuar a força de ligação superficial do complexo  $\text{Pd-CO}_{\text{ads}}$ .

Em suma, o desempenho eletrocatalítico dos catalisadores de Pd e Pt melhora com a incorporação de outros metais na estrutura cristalina. A fim de resolver alguns aspectos que limitam a oxidação de etanol, novas metodologias experimentais precisam ser desenvolvidas para aprimorar as propriedades químicas, estruturais e eletrônicas do metal catalisador, assim como estudar a influência do suporte na atividade eletro-oxidativa para etanol.

### **Materiais de suporte**

O suporte possui uma função relevante na formação de catalisadores em relação à dispersão, morfologia das partículas metálicas, e na atividade e seletividade dos mesmos<sup>158–160</sup>. As propriedades atrativas do negro de fumo (por exemplo Vulcan XC-72), como boa condutividade elétrica e excelentes propriedades estruturais, permitiram encontrar aplicações nas células a combustível<sup>161</sup>. A utilidade do carbono nas células PEM e AFC está relacionada à fabricação das placas bipolares, à camada de difusão de gás e como suporte de metal ativo para a produção de catalisadores<sup>162</sup>. Esse material possui um baixo potencial padrão (0,207 vs ERH) para a oxidação completa do carbono em  $\text{CO}_2$ , que o torna susceptível à oxidação química e eletroquímica em condições de operação contínua da célula, com maior impacto quando empregado como material de suporte nos catalisadores do cátodo<sup>163</sup>.

De forma geral, os materiais derivados de carbono a serem empregados como suporte devem satisfazer determinadas condições como elevada área superficial, porosidade e condutividade elétrica, resistência à corrosão e apresentar estabilidade e durabilidade nas condições de ambiente e de operação da célula<sup>164</sup>. Tendo como premissa que o suporte influencia as características eletrônicas e geométricas do metal catalisador<sup>164</sup>, novas formas de materiais carbonáceos nanoestruturados, como nanotubos de carbono, géis de carbono, carbono mesoporoso, carbono

dopado com heteroátomo e grafeno<sup>165</sup>, podem promover uma rápida transferência de elétrons e melhorar a atividade catalítica.

Embora os resultados mostrem que os novos materiais de carbono são promissores como suportes, as aplicações comerciais em larga escala e por longos períodos nas células a combustível são limitadas pela sua baixa estabilidade, evidenciada em testes acelerados e em condições simuladas de operação da célula<sup>166</sup>, já que sofre corrosão por conta do baixo potencial de oxidação do carbono. Nesse caso, o estudo de outros materiais pode incrementar tanto a tolerância à degradação como a estabilidade e durabilidade do suporte. Entre os materiais estudados como suportes alternativos para substituir parcial ou completamente os baseados em carbono, se encontram os materiais poliméricos<sup>167</sup> e cerâmicos<sup>163,168</sup>

Em relação aos materiais cerâmicos, esses materiais possuem excelentes propriedades em relação à estabilidade térmica e à resistência à eletro-oxidação e corrosão ácida, assim como boas propriedades mecânicas, sendo considerados promissores para aplicações em células a combustível<sup>163</sup>. Outros materiais alternativos para suportes são encontrados na literatura, como óxidos metálicos<sup>163,168</sup>, carbeto<sup>163,168</sup>, boreto<sup>163</sup> e nitreto<sup>163</sup>. Um aspecto negativo deles é sua baixa condutividade elétrica que prejudica suas aplicações como suporte em larga escala<sup>163</sup>. A estratégia para melhorar a condutividade se baseia na dopagem com átomos metálicos ou na formação de compósitos com os materiais a base de carbono. Por exemplo, Nguyen e colaboradores<sup>169</sup> sintetizaram  $\text{TiO}_2$  dopado com Nb. De acordo com os autores, a dopagem melhorou a condutividade elétrica do  $\text{TiO}_2$  e sua função como suporte de nanopartículas de PdAg promoveu uma maior estabilidade e atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio alcalino em comparação com as partículas suportadas em carbono e  $\text{TiO}_2$ . Em relação à formação de compósitos, Gwebu e coautores<sup>170</sup> sintetizaram nanopartículas de Pt suportadas em um compósito formado por nanopartículas de carbono e  $\text{TiO}_2$ . Os autores relataram um aumento da atividade eletrocatalítica das nanopartículas de Pt por conta da adição do  $\text{TiO}_2$ .

Como observado na literatura, os óxidos estudados ( $\text{TiO}_2$ <sup>171</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>172</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>52</sup>,  $\text{MoO}_3$ <sup>171</sup> e outros<sup>162</sup>) mostraram promover uma melhora na atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol, atribuída ao efeito de uma forte interação metal-suporte. As interações fortes entre metal e suporte (Strong Metal Support

Interactions - SMSI) foram identificadas por Tauster e colaboradores<sup>173,174</sup> e, posteriormente, por Sanchez e Gasquez<sup>175</sup>.

De acordo com o estudo sobre partículas metálicas dispersas em óxidos realizado por Tauster e colaboradores<sup>176</sup>, as interações fortes que ocorrem no metal-suporte estariam relacionadas à redução superficial dos óxidos de metais de transição decorrente da ativação de  $H_2$ , podendo formar cátions reduzidos que são expostos às partículas de metal subjacentes. Os autores inferem que a natureza da interação metal-suporte (que ocorre na interface) envolve a transferência de um elétron de forma parcial ou total de um cátion reduzido subjacente para um átomo de metal suportado, de maneira que se forma uma forte ligação iônica entre os átomos da partícula carregados negativamente e os cátions subjacentes do óxido de suporte. Desse modo, estes autores conseguiram relacionar esse efeito com as mudanças das propriedades catalíticas e estruturais das partículas metálicas suportadas, assim como nas propriedades de quimissorção de hidrogênio.

O efeito benéfico dos suportes também foi relacionado com a atuação dos óxidos como condutores iônico-eletrônicos mistos por conta da sua redutibilidade<sup>52,175</sup> e por possuírem a habilidade de gerar vacâncias de oxigênio nas estruturas cristalinas<sup>175</sup>, como, por exemplo, os três primeiros óxidos estudados mencionados acima.

Outros óxidos de metais não nobres ( $Co_3O_4$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Mn_3O_4$ )<sup>64,177</sup> são ativos para formar espécies oxigenadas de forma similar ao Ru.

Dentre os resultados a citar estão a síntese de partículas de platina suportadas em óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ) realizada por Sarkar e colaboradores<sup>64</sup>. Os autores relataram que o catalisador formado mostrou atividade catalítica e estabilidade superiores em comparação com material similar de platina suportada em carbono (Pt/C), e cujas propriedades para oxidar etanol foram aprimoradas com a incorporação de ouro na estrutura cristalina da platina.

Changwei X. e colaboradores<sup>177</sup> estudaram o efeito promotor de quatro óxidos ( $Co_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $CeO_2$ ,  $NiO$ ) na atividade eletrocatalítica e estabilidade do Pd/C na oxidação de quatro álcoois (metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) em meio alcalino. O catalisador Pd- $Co_3O_4$ /C apresentou maior atividade na eletro-oxidação de metanol, etilenoglicol e glicerol, e baixa estabilidade que foi atribuída à solubilidade do óxido de cobalto (II,III) em soluções alcalinas.

Além disso, outros óxidos, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , que têm aplicações como materiais eletródicos em supercapacitores e células fotovoltaicas, podem ser usados para melhorar o desempenho eletrocatalítico para oxidar etanol.

No caso do óxido de ferro (II, III) conhecido como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Solias-Tobias e colaboradores<sup>178</sup> sintetizaram materiais de Pd-óxido de ferro utilizando borohidreto de sódio como redutor e carbono Vulcan XC-72 como suporte. Os materiais Pd- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  e Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  foram avaliados para a oxidação de cinco álcoois (metanol, etanol, etilenoglicol, glicerol e isopropanol) em solução alcalina. Os autores reportaram que os materiais de Pd-óxido de ferro/C mostraram melhor desempenho que o Pd/C para as oxidações dos álcoois. Eles sugeriram que o aumento da atividade do Pd promovido pelos dois óxidos de ferro foi através do mecanismo bifuncional.

Chu e colaboradores<sup>179</sup> prepararam o compósito Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$  suportado em nanotubos de carbono usando redução química e processo de reação hidrotérmica. Os autores encontraram que a adição de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  no catalisador de Pd pode favorecer a atividade para a reação de oxidação de etanol em meio básico.

Gonçalves e colaboradores<sup>180</sup> prepararam um material nanoestruturado de óxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) esférico funcionalizado com partículas Pd. Os autores relataram que o catalisador de Pd suportado em  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  exibiu duas vezes mais atividade catalítica para oxidar etanol em solução alcalina que o catalisador de Pd suportado em carbono. A melhoria da atividade foi atribuída à presença de interações metal-suporte benéficas.

Como relatado, os óxidos de cobalto (II,III), ferro (II,III), antimônio (II), índio (II) e bismuto (II) podem promover um aumento da atividade catalítica para a oxidação de etanol quando usados como suporte de paládio e platina. Embora seja claro que os diferentes óxidos de metais podem gerar uma melhora da atividade catalítica da Pt e do Pd, não há dados experimentais na literatura dos efeitos na ocupação eletrônica da banda d destes metais que resultariam da interação metal-suporte. Assim, ainda são necessárias medidas experimentais para elucidar esta questão e para verificar se as propriedades eletrônicas têm um papel dominante no desempenho catalítico.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo principal do trabalho é aprofundar a compreensão da influência de óxidos de metais de transição incorporados ao suporte na atividade catalítica de nanopartículas de Pt e de Pd para a oxidação de etanol, com o intuito de verificar se as propriedades eletrônicas do metal mostram correlação com a corrente produzida pela oxidação eletroquímica do álcool.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preparação dos catalisadores

Para atingir os objetivos deste trabalho, os materiais de Pt/C e Pt/C-MOx e de Pd/C e Pd/C-MOx foram obtidos preparando inicialmente as nanopartículas de Pt em estado coloidal pelo método de poliol modificado<sup>181</sup> e as nanopartículas de Pd em um sistema de duas fases<sup>182</sup>, para posteriormente serem ancoradas em suporte híbrido de carbono e óxido (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os óxidos utilizados foram escolhidos para ter dois grupos: óxidos M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (metais de transição) e óxidos M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (metais do grupo 13 e 15).

##### 3.1.1. Síntese das nanopartículas de Pt

As nanopartículas de Pt foram preparadas em estado coloidal pelo método de poliol modificado<sup>181,183–187</sup>. Para preparar 130 mg de metal de Pt, 0,5224 g do diol utilizado como redutor (1,2-hexadecanodiol) e 0,2637 g do precursor metálico (acetilacetonato de platina (Pt(acac)<sub>2</sub>), pureza 49,4 %) foram adicionados em um balão de três bocas contendo 48,8 mL do solvente (dióxido de etiléter). Sob atmosfera de argônio e agitação magnética constante, o sistema foi então aquecido até 110°C e mantido nessa temperatura por 15 minutos. A seguir foram adicionadas 443,8 µL de ácido oleico (pureza 95,2 %) e 641,1 µL de oleilamina (pureza 68,4 %) como agentes estabilizantes e protetores. A mistura foi levada até a temperatura de refluxo (298 °C) onde se manteve por 30 minutos. O aquecimento foi interrompido deixando o sistema resfriar até a temperatura ambiente. Para separar as nanopartículas formadas do meio reacional, se adicionou etanol à mistura que foi então centrifugada (8500 rpm, 15 min). Após a separação por centrifugação, o sobrenadante foi descartado e as nanopartículas foram dispersas em hexano e etanol, e novamente separadas por centrifugação. Esta etapa foi repetida por três vezes. Após da limpeza, as nanopartículas foram dispersas em hexano e armazenadas para posteriormente ancorá-las ao suporte.

### 3.1.2. Síntese das nanopartículas de Pd

As nanopartículas de Pd foram preparadas em um sistema líquido de duas fases pelo método de transferência de fases<sup>182</sup>. Para preparar 130 mg de partículas de Pd, uma solução de 2,966 g de brometo de tetraoctilamonio (ToABr) dissolvido em 108,4 mL de tolueno foi adicionada a 40,7 mL de uma solução aquosa de cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ )  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 h. Após da agitação, o sistema repousou 2 horas para a formação de duas fases. A fase aquosa (de cor esbranquiçada) foi removida da fase orgânica (de cor vermelha) que contém os íons  $\text{Pd}^{+2}$ , para logo adicionar ao meio reacional 342,1  $\mu\text{L}$  de ácido oleico e 326,8  $\mu\text{L}$  de oleilamina que atuam como agentes protetores. Para reduzir os íons  $\text{Pd}^{+2}$ , utilizou-se uma solução aquosa de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) de concentração  $7,64 \text{ g L}^{-1}$  que foi adicionada ao meio reacional que permaneceu sob agitação por 12 horas.

### 3.1.3. Ancoramento das nanopartículas de Pt e Pd nos suportes híbridos

Para a preparação dos suportes híbridos foram utilizados óxidos comerciais (Sigma-Aldrich) de tamanho de partícula informado pelo fabricante como sendo  $<50 \text{ nm}$  para  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $<100 \text{ nm}$  para  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; entre 50 e 100 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; entre 90 e 210 nm para  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $< 250 \text{ nm}$  para  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . O processo de ancoramento foi realizado por meio da simples impregnação das nanopartículas formadas nos suportes híbridos (C-MOx) com o auxílio da agitação mecânica. Previamente, os suportes foram preparados misturando pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot Brasil) com o pó dos óxidos ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) em isopropanol (esta mistura foi homogeneizada por 30 min em ultrassom). Os suportes híbridos carbono-óxido foram preparados contendo uma fração mássica de 30% de óxido. Um volumen de suspensão contendo 120 mg de nanopartículas metálicas foi fracionado em 6 partes iguais. Cada parte foi adicionada a uma suspensão contendo 80 mg de suporte híbrido, obtendo-se 100 mg de cada catalisador com a proporção metal:suporte de 20:80 em massa. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 12 horas, para garantir que o processo de suporte fosse completo. Depois de suportar as nanopartículas metálicas no híbrido carbono-óxido, o catalisador foi filtrado numa membrana de PVDF de  $0,22 \mu\text{m}$  de tamanho de poro, lavado com tolueno (para os

materiais de Pd), etanol, acetona e água ultrapura (Milli-Q, 18,2 M $\Omega$ ) e seco numa estufa a 80 °C por 2 horas. Um catalisador de Pt e um de Pd suportados em carbono puro foram preparados utilizando uma das frações da suspensão coloidal separada previamente, para serem usados como materiais de referência. Os materiais obtidos serão denominados como Pt/C-MOx e Pd/C-MOx (MOx= Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os suportados em carbono Pt/C e Pd/C.

### **3.2. Caracterização dos catalisadores**

#### **3.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão**

O estudo do tamanho e distribuição de tamanho das partículas metálicas de Pt e de Pd suportadas em carbono e em suportes híbridos C-MOx foi realizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As micrografias foram obtidas usando um equipamento FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 operado a 120 kV em modo varredura (STEM). Os histogramas de distribuição de tamanho de nanopartículas foram construídos estimando o tamanho das imagens TEM com o auxílio do software ImageJ. O ponto médio de uma curva de distribuição normal ajustada ao histograma permitiu estimar o tamanho médio das nanopartículas.

#### **3.2.2. Difratometria de raios X (DRX)**

As propriedades estruturais dos catalisadores (Pt/C-MOx, Pt/C, Pd/C-MOx e Pd/C) foram avaliadas por difratometria de raios X. Os difratogramas de raios X dos materiais contendo Pt foram obtidos em um equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, no intervalo de 20 a 100 graus em 2 theta (2 $\theta$ ) com velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup> e comprimento de onda da radiação incidente de 1,5406 Å (CuK $\alpha$ ). No caso dos catalisadores contendo Pd, os difratogramas foram obtidos num equipamento Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação CuK $\alpha$  operando a 25 mA e 40 kV, entre 15 e 100 graus com tempo de varredura de 30 minutos. A análise dos resultados de difração de raios X permite estimar a distância entre os dois átomos de Pt e o parâmetro de rede dos metais que compõem os catalisadores.

### 3.2.3. Espectroscopia de absorção de raios X

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizados nas linhas DXAS (Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy) e SXS (Tender X-Ray Absorption Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS - Campinas) com o intuito de avaliar as propriedades eletrônicas da Pt e do Pd, respectivamente, nos diferentes catalisadores.

As propriedades eletrônicas da Pt foram avaliadas na linha DXAS realizando os experimentos em torno da borda  $L_{III}$  (11564 eV) da Pt. A avaliação foi realizada *in situ* em uma célula espectro-eletrólítica de acrílico de três eletrodos<sup>188</sup>, utilizando um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência. Como eletrodo de trabalho foi utilizada uma pastilha do material catalisador. As medidas foram realizadas aplicando uma varredura de potencial de 0,4 a 1,2 V. Os eletrólitos de trabalho foram ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,5 mol  $L^{-1}$ , hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol  $L^{-1}$  e soluções de etanol 0,5 mol  $L^{-1}$  ácida (0,5 mol  $L^{-1}$  de  $H_2SO_4$ ) e alcalina (0,1 mol  $L^{-1}$  de NaOH).

Para os materiais contendo partículas de Pd, as medidas de XAS foram realizadas na linha SXS em torno da borda  $L_{III}$  do paládio (3173 eV). As medidas de XAS para energias baixas como a da borda  $L_{III}$  do paládio requerem usualmente que as amostras se encontrem em condições de ultra alto vácuo. No entanto, neste trabalho foi possível realizar as medidas *in situ* utilizando uma célula eletroquímica especialmente desenhada para permitir medidas em baixas energias fora da câmara de vácuo<sup>189</sup>. Nesta célula, o eletrodo de trabalho foi uma camada de catalisador depositada numa membrana fina de Ultralene fixada num suporte de alumínio. Um filme de 50 nm de titânio foi depositado sobre o Ultralene para o contato elétrico. Uma camada de carbono Vulcan XC-72 foi colocada sobre o filme de titânio e seguidamente foi depositada a camada de catalisador. Um fio de Pt foi empregado como contra-eletrodo e um ERH como eletrodo de referência. Uma solução de NaOH 0,1 mol  $L^{-1}$  foi utilizada como eletrólito. As medidas foram realizadas em condições de polarização em um potencial constante no intervalo de 0,6 e 0,9 V vs ERH, com a célula dentro de uma caixa de acrílico em atmosfera de He. Os resultados foram analisados por meio do programa Athena e Artêmis do pacote de software Demeter<sup>190</sup>, normalizando e determinando a energia da borda assim como

para obter informações estruturais dos materiais. Os procedimentos realizados para o tratamento dos resultados serão detalhados nas seções apropriadas.

### 3.2.4. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos com o auxílio de um potenciostato-galvanostato. O eletrodo de referência foi um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preparado em cada experimento com o eletrólito de trabalho, e um fio de platina platinizado como contra eletrodo. O eletrodo de trabalho foi um disco de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro recoberto por uma camada fina de catalisador em quantidade suficiente para ter uma quantidade de metal de  $28 \mu\text{g cm}^{-2}$ <sup>191</sup>. As soluções de trabalho, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foram preparadas a partir do ácido e base suprapuros (Merck) com água ultrapura do sistema Milli-Q (Millipore,  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ). As soluções foram previamente desoxigenadas borbulhando argônio, e o borbulhamento manteve-se durante a execução dos experimentos.

A avaliação das propriedades eletroquímicas dos catalisadores produzidos foi realizada pela técnica de voltametria cíclica em solução ácida e em solução alcalina. As varreduras de potencial foram realizadas no intervalo de 0,05 e 1,00 V (vs. ERH) com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A oxidação de etanol nos catalisadores de Pt foi avaliada em solução de etanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e alcalino ( $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Experimentos de voltametria cíclica foram realizados a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre os potenciais de 0,05 a 1,20 V. A atividade catalítica foi avaliada por cronoamperometria aplicando um potencial inicial de 0,05 V seguido de um salto potenciostático até 0,5 V. A corrente foi registrada durante 3600 segundos.

A oxidação de etanol nos catalisadores de Pd foi estudada somente em meio alcalino, já que o Pd é inativo para esta reação em meio ácido. As medidas de cronoamperometria foram realizadas com um potencial inicial de 0,1 V seguido de um salto de potencial até 0,6 V, registrando a corrente durante 3600 s.

### 3.2.5. Oxidação de CO adsorvido

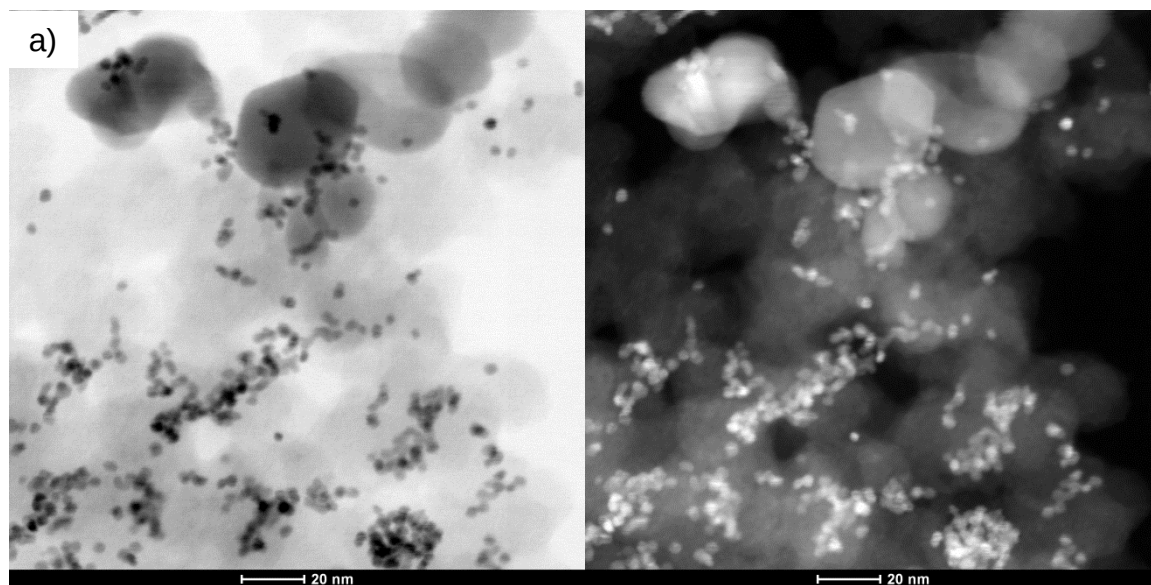
As medidas de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido foram feitas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . O CO foi adsorvido borbulhando continuamente CO de alta pureza (99,5 %) na solução ácida e aplicando um potencial de 0,35 V durante 5 min de polarização. Após 5 min de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando argônio durante pelo menos 15 min. A seguir, oxidou-se o CO adsorvido realizando uma varredura de potencial desde 0,35 a 1,20 V a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

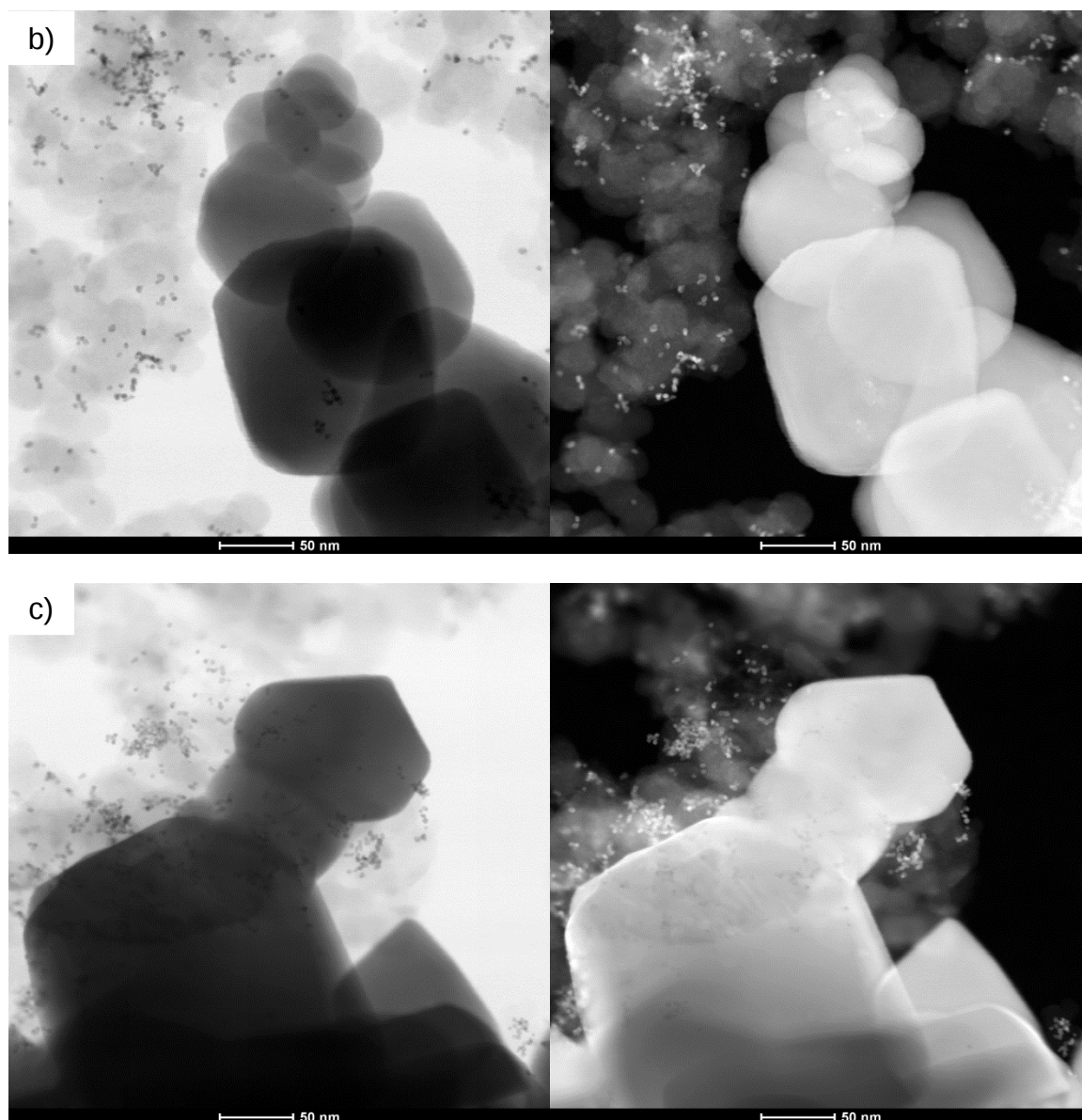
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CATALISADORES Pt/C-MOx e Pt/C

#### 4.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

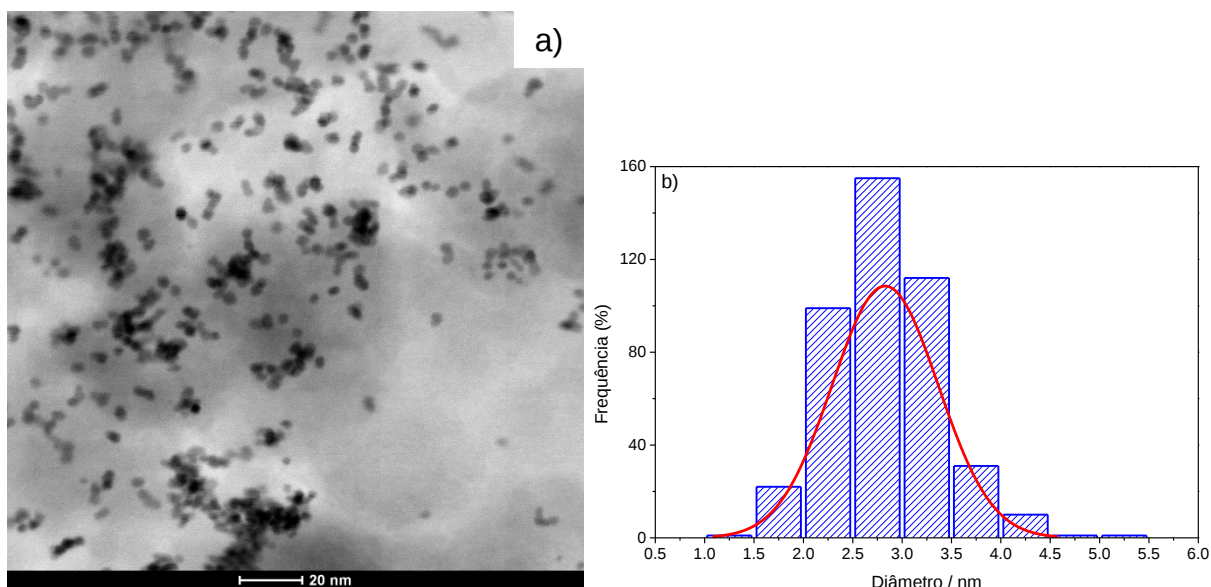
Micrografias em campo claro e campo escuro obtidas para os materiais Pt/C- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Pt/C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e Pt/C- $\text{In}_2\text{O}_3$  são mostradas na Figura 1. Observa-se que as nanopartículas de Pt são pequenas e com formato aproximadamente esférico e tamanhos semelhantes e que estão bem distribuídas no suporte. É possível observar também uma maior proporção de partículas depositadas no carbono em comparação ao óxido metálico, assim como a formação de pequenos agregados. Nota-se que as partículas de carbono aparecem mais claras e quase esféricas, enquanto os óxidos possuem formas definidas e maior tamanho, e aparecem mais escuras que o carbono nas micrografias de campo claro (e mais brilhantes que o carbono em campo escuro).





**Figura 1** - Micrografias TEM obtidas em campo claro e campo escuro dos catalisadores **a)** Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, **b)** Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e **c)** Pt/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 2a mostra uma micrografia para o catalisador Pt/C e a Figura 2b apresenta o histograma de distribuição de tamanhos de partículas, do qual foi estimado um diâmetro medio das nanopartículas de  $2,8 \pm 0,5$  nm. O diâmetro obtido é menor em relação ao reportado por Godoi<sup>171</sup>,  $3,5 \pm 0,5$  nm.

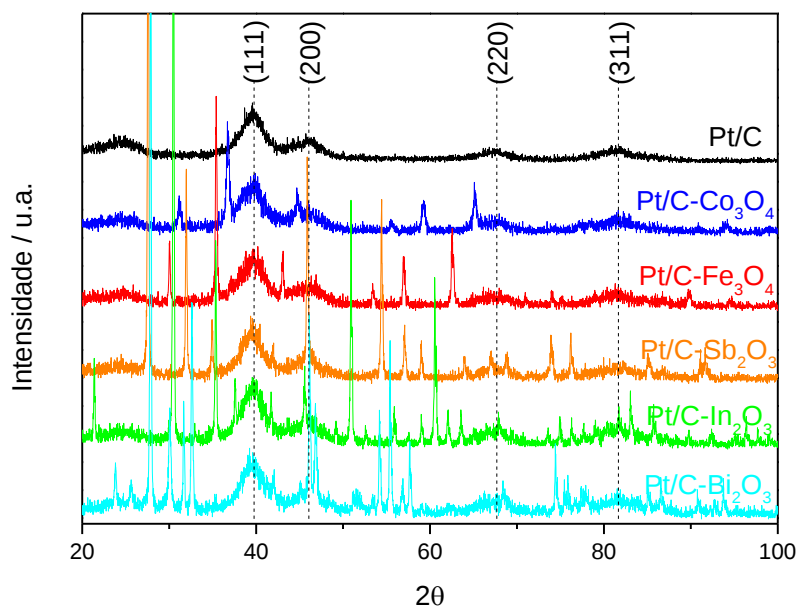


**Figura 2 - a)** Micrografia TEM do catalisador Pt/C obtida em campo claro, **b)** Histograma de distribuição de tamanho de partícula de Pt.

#### 4.1.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são mostrados nas Figuras 3 e 4. De modo geral, os difratogramas da Figura 3 mostram os picos característicos da estrutura cristalina cúbica de fase centrada (CFC) da platina (grupo espacial Fm3m). Os sinais de difração em torno dos ângulos 40°, 46°, 67°, 81° e 87° correspondem, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) (conforme ficha cristalográfica JCPDS nº 04 - 0802).

Além disso, nos difratogramas dos catalisadores Pt/C-MOx se observam picos largos e estreitos sobrepostos aos sinais de difração da Pt, que correspondem aos picos de difração dos óxidos metálicos utilizados nos suportes híbridos, o que evidencia a presença dos óxidos e do metal nobre nos catalisadores. Um resumo das informações cristalográficas, como grupo espacial, estrutura cristalina, parâmetro de rede extraídos das fichas de difração JCPDS é mostrado na Tabela 2.

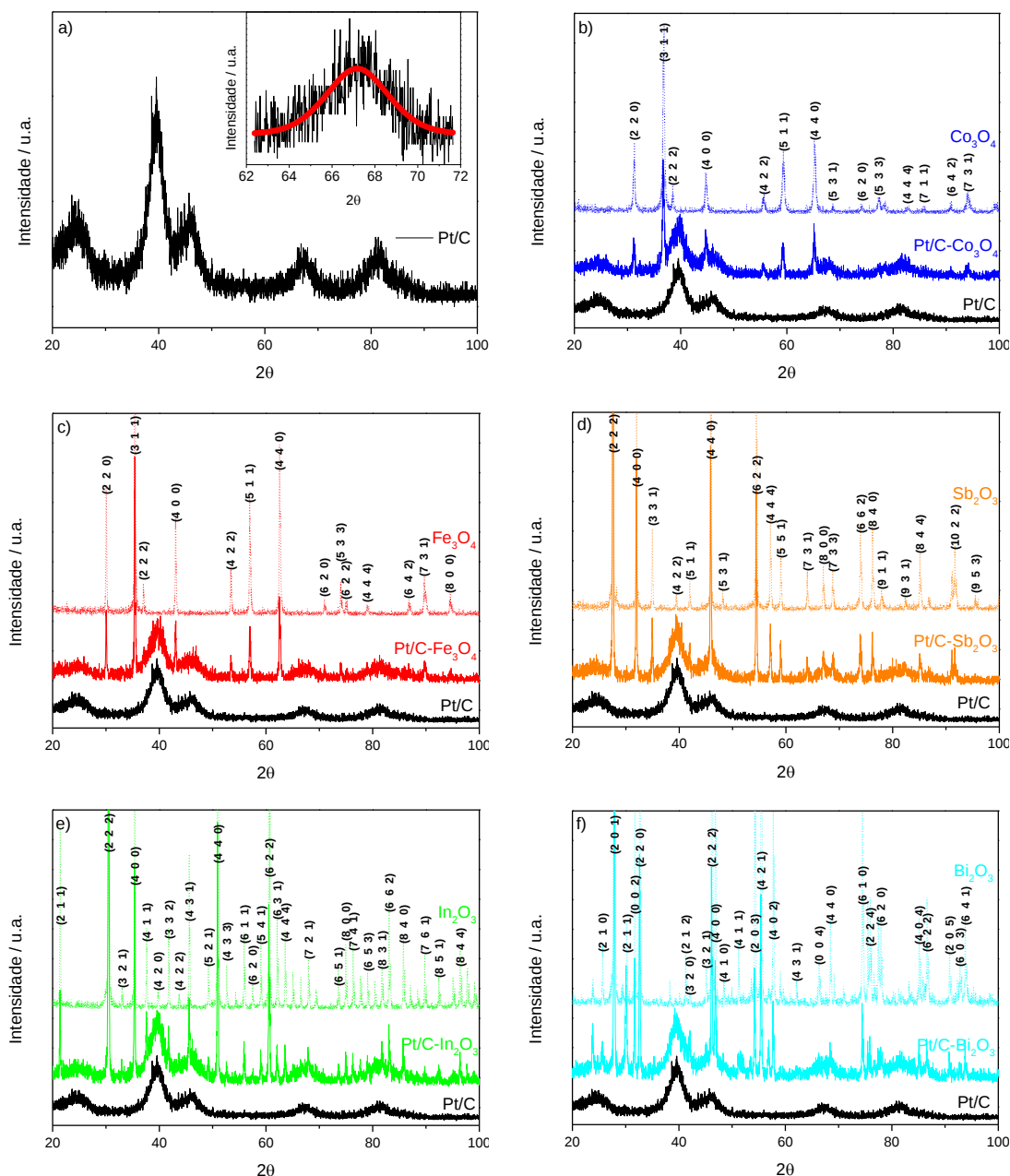


**Figura 3** - Difratomogramas de raios X dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Tabela 2** - Informação cristalográfica dos óxidos metálicos utilizados nos suportes híbridos.

| Óxido Metálico        | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| JCPDS nº              | 42-1467                        | 19-0629                        | 05-0534                        | 06-0416                        | 27-0050                        |
| Estrutura             | Cúbica                         | Cúbica                         | Cúbica                         | Cúbica                         | Tetragonal                     |
| Grupo espacial        | Fd3m                           | Fd3m                           | Fd3m                           | Ia3                            | P-42 <sub>1</sub> c            |
| Parâmetro de rede (Å) | 8,084;                         | 8,396;                         | 11,152;                        | 10,118;                        | 7,742;                         |
| (a; b; c)             | 8,084;                         | 8,396;                         | 11,152;                        | 10,118;                        | 7,742;                         |
|                       | 8,084                          | 8,396                          | 11,152                         | 10,118                         | 5,631                          |

Na Figura 4 são apresentados o difratograma do catalisador Pt/C e comparações dos difratogramas de cada material Pt/C-MOx e do óxido puro correspondente. Os picos dos óxidos e as respectivas atribuições podem ser observados nas comparações das Figuras 4b-f e são semelhantes aos dos padrões de difração de raios X do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).



**Figura 4 - a)** Ajuste do pico (220) do difratograma de raios X do catalisador de Pt/C, **b-f)** Comparação dos difratogramas dos óxidos puros e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Percebe-se, também, que o óxido empregado no suporte híbrido não promoveu o deslocamento de nenhum pico de difração da Pt, indicando que a presença do óxido não afeta a estrutura cristalina<sup>137</sup> das nanopartículas de Pt dos catalisadores de Pt/C-MOx. Ademais, como esses materiais possuem picos de difração em valores de 2θ muito próximos aos picos de difração da Pt, a sobreposição de picos de difração inviabilizou a análise quantitativa dos resultados. Por tanto, o pico de difração dos planos (220) do difratograma do catalisador Pt/C foi utilizado para

determinar o parâmetro de rede e a distância entre dois átomos de Pt. O ângulo correspondente ao pico de difração ( $2\theta \approx 67^\circ$ ) foi obtido ajustando ao pico experimental uma função pseudo-voigt como mostrado na Figura 4a.

O parâmetro de rede (**a**) foi determinado a partir da posição angular central do pico de difração dos planos (220) por meio da equação:

$$a = \sqrt{2} \lambda / \sin \theta \quad (19)$$

onde  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação incidente ( $\text{CuK}\alpha$  1,5406 Å) e  $\theta$  é o ângulo de difração (em radianos) na intensidade máxima. O valor obtido foi de 3,938 Å, que está em bom acordo com valores reportados na literatura para Pt/C preparado pelo mesmo método (3.927 Å)<sup>192</sup>.

A distância entre os dois átomos de Pt calculada foi de 2,785 Å e foi obtida utilizando a seguinte equação:

$$d = \lambda / \sin \theta \quad (20)$$

#### 4.1.3. Estudos em meio ácido

##### **Espectroscopia de absorção de raios X**

A espectroscopia de absorção de raios X baseia-se no princípio do efeito fotoelétrico, onde fótons de raios X são absorvidos pelos átomos da amostra de interesse. Quando os fótons incidentes possuem a energia suficiente, podem promover elétrons dos estados eletrônicos internos (K ou L), para níveis mais externos. Em consequência disso, observa-se um aumento abrupto no espectro de absorção chamado de borda de absorção. Após da borda de absorção, as oscilações observadas são referentes à interferência da função de onda do fotoelétron com a função de onda desse fotoelétron retroespalhado pelos átomos vizinhos ao redor do átomo absorvedor<sup>193</sup>. A técnica tem sido de enorme utilidade na caracterização de materiais para as células a combustível<sup>193</sup>, e fornece informação das propriedades eletrônicas (XANES - na faixa de -30 eV até 50 eV ao redor da borda) e estruturais (EXAFS - acima de 50 eV até 1000 eV) do material em estudo.

## Análise da região XANES

No que se refere à platina, a interação dos átomos com os raios X com energia de 11564 eV promove os elétrons do estado eletrônico  $2p_{3/2}$  (correspondente à borda  $L_{III}$ ) para a banda 5d, banda associada aos processos de adsorção. Quando ocorre essa transição eletrônica, o espectro de absorção apresenta um pico intenso na borda de absorção chamado de “linha branca”, relacionado aos estados eletrônicos finais desocupados (banda 5d). A escolha da borda  $L_{III}$  da Pt foi com o intuito de obter informação relacionada à ocupação eletrônica da banda d mais externa assim como das propriedades estruturais dos materiais de Pt formados.

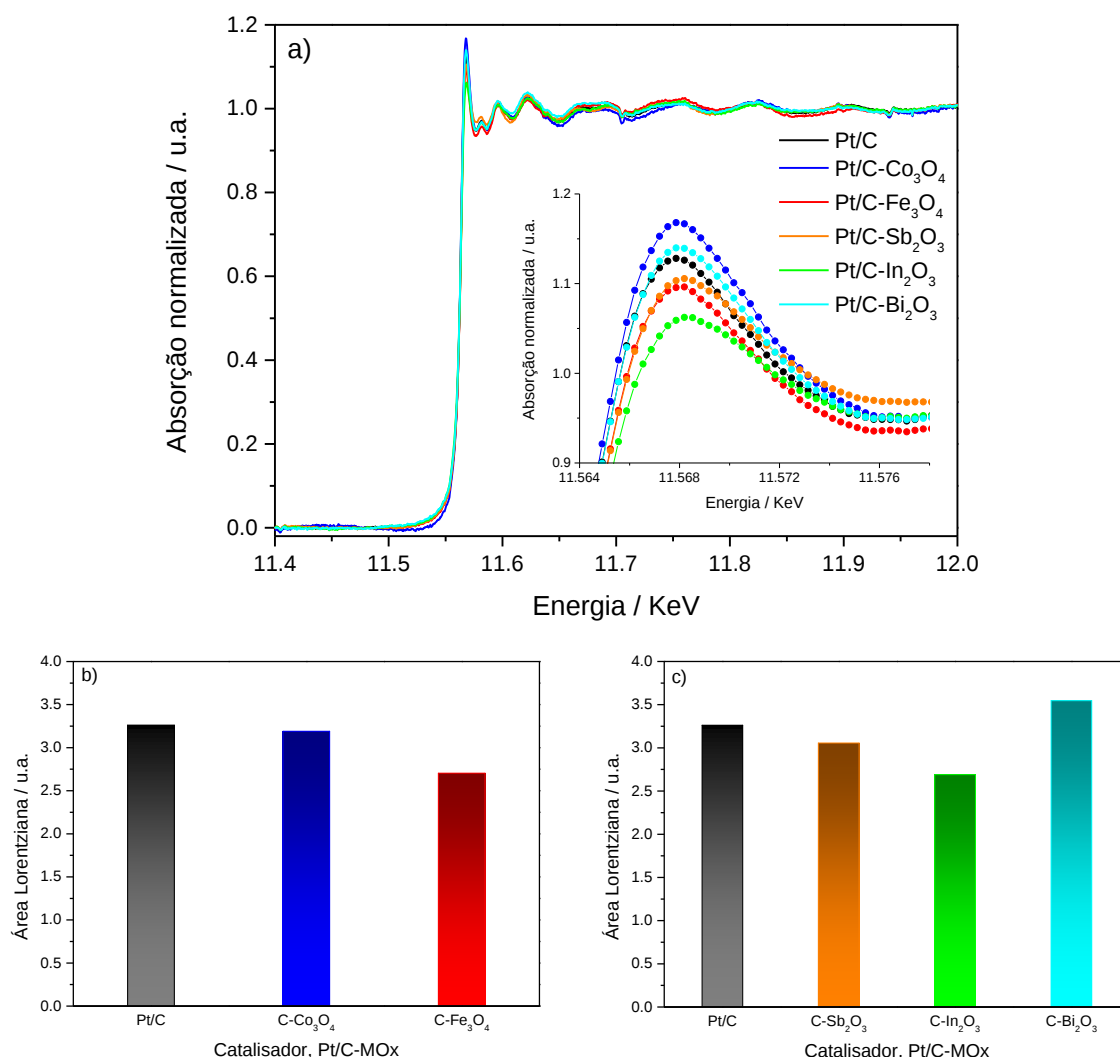
Além disso, tem-se relatado<sup>194</sup> que a intensidade da linha branca aumenta conforme aumentam os estados eletrônicos desocupados. Esse aumento de estados vazios acontece, por exemplo, quando há adsorção de espécies oxigenadas do eletrólito na superfície da Pt. Nesse contexto, a Figura 5a mostra os espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx obtidos em solução de  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  com potencial aplicado de 0,5 V vs. ERH.

De modo geral, observa-se uma variação na magnitude da linha branca dos espectros das amostras Pt/C-MOx na comparação com o espectro do Pt/C, tomado como referência. A variação observada pode ser atribuída à influência do óxido do suporte híbrido sobre as partículas metálicas.

A análise comparativa da região XANES dos espectros foi realizada seguindo o método proposto por Shukla<sup>195</sup>. O método consiste em ajustar ao espectro de absorção uma curva teórica que combina linearmente uma função Lorentziana e uma função arco tangente. O valor da integral da curva Lorentziana, denominada daqui em diante como área Lorentziana, pode ser usada para inferir o estado eletrônico da banda 5d da Pt<sup>171</sup>.

Nas Figuras 5b-c, que mostram os valores das áreas Lorentzianas obtidas dos espectros da Figura 5a, observa-se que as amostras de Pt suportada em  $C-Co_3O_4$ ,  $C-Fe_3O_4$ ,  $C-Sb_2O_3$  e  $C-In_2O_3$  possuem uma menor área Lorentziana se comparados com Pt/C. Este fato indica que estes materiais apresentam maior ocupação eletrônica na banda 5d se comparados com a Pt suportada em carbono. Diferentemente, é observado para a amostra Pt/C- $Bi_2O_3$  que a banda 5d da Pt apresenta mais estados eletrônicos desocupados, como evidenciado pela área

Lorentziana maior que para Pt/C, sendo também a maior dentre os 5 materiais de Pt suportados em híbridos C-MOx.



**Figura 5 - a)** Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, **b-c)** Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx.

### Análise da região EXAFS

O tratamento das oscilações EXAFS, região do espectro XAS que começa aproximadamente a 50 eV acima da borda de absorção L<sub>III</sub> (11564 eV) da Pt, pode fornecer informação da estrutura local, tal como número de vizinhos ao redor do átomo absorvedor, Pt-Pt, e a respectiva distancia ( $d_{\text{Pt-Pt}}$ )<sup>193,196</sup>. Com o auxílio do software Artemis foi possível isolar as oscilações EXAFS dos espectros XAS. Os valores de energia foram convertidos em módulo de vetor de onda ( $k$ ) e ponderados com a função  $k^2$ , como mostrado na Figura 6a. A ponderação  $k^2$  foi realizada para

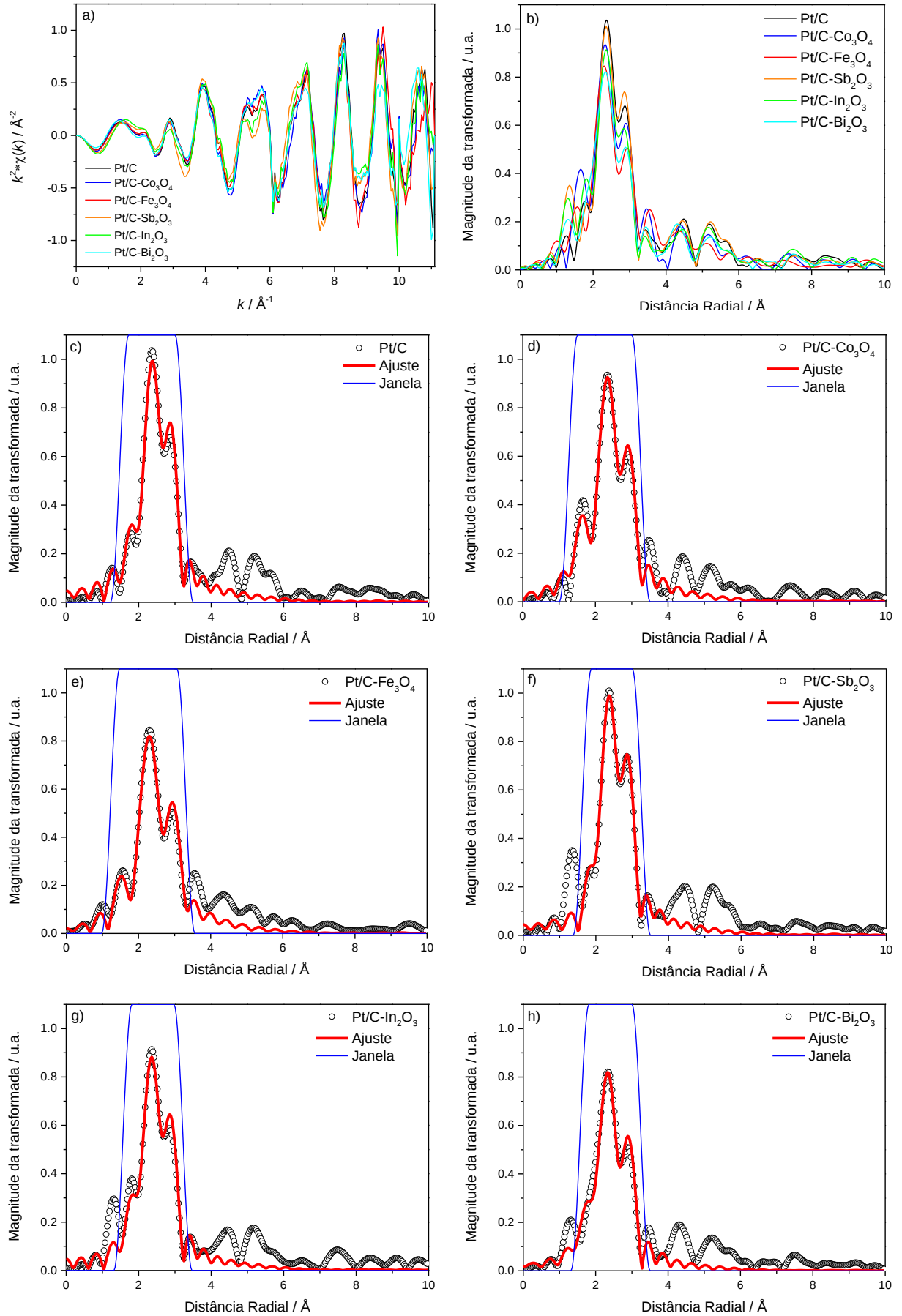
amplificar e uniformizar a contribuição de vizinhos de menor e maior número atômico<sup>193</sup>.

A seguir, às oscilações  $k^2\chi(k)$  foram aplicadas a transformada de Fourier no intervalo mostrado na Tabela 3, sendo os resultados apresentados na Figura 6b na forma de magnitude da transformada em função da distância radial. O pico observado na figura em torno de 2,6 Å é referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt<sup>193,197,198</sup>. Na Figura 6b, observam-se variações na intensidade e posição do pico referente à primeira esfera de coordenação dos catalisadores Pt/C-MOx. O primeiro efeito pode estar relacionado com a modificação da interação entre os átomos metálicos principais pela coordenação de oxigênio na superfície, onde a coordenação do oxigênio com o metal aumenta a desordem dos átomos superficiais, e induz a deformação da estrutura em relação a camadas inferiores<sup>199</sup>, enquanto o segundo efeito pode ser associado com a diferente natureza de ligação do óxido no centro eletrocatalítico<sup>199</sup>.

Para determinar os parâmetros estruturais de interesse, aos resultados experimentais foram ajustados um padrão teórico de oscilações EXAFS gerado pelo cálculo FEFF do modelo teórico de cela unitária cúbica de fase centrada da Pt para as contribuições Pt-Pt. Em vista dos fatores mencionados, a interação platina-oxigênio (Pt-O) do modelo teórico do dióxido de platina (PtO<sub>2</sub>), modelo de maior concordância ao ajuste dos resultados experimentais, foi considerada no modelo teórico de espalhamento único Pt-Pt.

Nesses cálculos teóricos, o fator de redução de amplitude ( $S_0^2$ ) de 0,90<sup>200</sup> foi mantido constante para todos os espectros de Pt. A primeira esfera de coordenação foi isolada no intervalo das distâncias radiais apresentados na Tabela 3 por meio da janela de Hann (Hanning) de demarcação azul e cujos resultados de ajuste são mostrados nas Figuras 6c-h.

Observa-se boa concordância entre o ajuste e os resultados experimentais, indicando correspondência adequada com o modelo teórico. Esse fato pode ser ratificado pelo valor do fator R, como mostrado na Tabela 3, menor que 0,02.



**Figura 6 - a)** Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, **b)** Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , **c-h)** Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente.

A Tabela 3 contém os parâmetros e os resultados de ajuste da primeira esfera de coordenação, número e distância de vizinhos Pt-Pt, e o fator de Debye-Waller,  $\sigma^2$ . Por um lado, os números de vizinhos Pt-Pt na tabela são menores que os 12 átomos coordenados esperados do metal massivo de Pt com estrutura cúbica de fase centrada. Essa fato pode estar relacionado à natureza nanométrica das partículas de Pt. Por outro lado, os valores para a distância de ligação Pt-Pt são menores que para o material de Pt massivo ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2,774 \text{ \AA}$ ) e diferentes do valor encontrado pela técnica de difração de raios X ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2,785 \text{ \AA}$ ) para Pt/C.

Ademais, em contraste ao reportado por McBreen<sup>201</sup> na coordenação de platina-óxido nesse potencial, foi adicionada a interação Pt-O nos ajustes e os valores obtidos são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

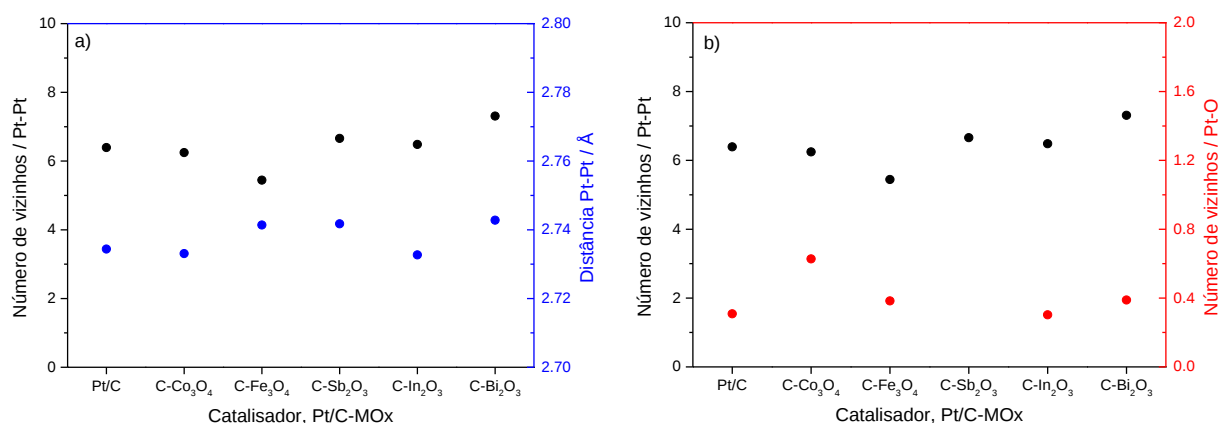
| Parâmetro                       | Catalisador de Pt/C-MOx |                            |                            |                            |                            |                            |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                 | Pt/C                    | C- $\text{Co}_3\text{O}_4$ | C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | C- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | C- $\text{In}_2\text{O}_3$ | C- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |
| Número de vizinhos Pt-Pt        | $6,39 \pm 0,63$         | $6,25 \pm 0,74$            | $5,44 \pm 0,7$             | $6,66 \pm 0,48$            | $6,48 \pm 0,79$            | $7,31 \pm 1,14$            |
| Distância Pt-Pt / $\text{\AA}$  | $2,734 \pm 0,005$       | $2,733 \pm 0,006$          | $2,741 \pm 0,006$          | $2,742 \pm 0,004$          | $2,733 \pm 0,007$          | $2,743 \pm 0,009$          |
| Número de vizinhos Pt-O         | $0,31 \pm 0,15$         | $0,63 \pm 0,14$            | $0,38 \pm 0,12$            |                            | $0,30 \pm 0,25$            | $0,39 \pm 0,34$            |
| Distância Pt-O / $\text{\AA}$   | $1,973 \pm 0,005$       | $1,971 \pm 0,006$          | $1,98 \pm 0,006$           |                            | $1,971 \pm 0,007$          | $1,981 \pm 0,009$          |
| $\Delta E_0$ / eV               | $7,4 \pm 0,69$          | $7,19 \pm 0,83$            | $7,28 \pm 0,86$            | $5,99 \pm 0,5$             | $6,83 \pm 0,94$            | $6,72 \pm 1,15$            |
| Fator Debye-Waller / $\sigma^2$ | $0,0039 \pm 0,0008$     | $0,0038 \pm 0,001$         | $0,0027 \pm 0,0011$        | $0,0041 \pm 0,0006$        | $0,0049 \pm 0,001$         | $0,0064 \pm 0,0014$        |
| Intervalo - k                   | 2,5 - 10,83             | 2,5 - 10,16                | 2,5 - 9,46                 | 2,5 - 10,78                | 2,7 - 10,85                | 2,7 - 10,5                 |
| Intervalo - R                   | 1,47 - 3,25             | 1,26 - 3,25                | 1,23 - 3,31                | 1,63 - 3,25                | 1,56 - 3,22                | 1,56 - 3,25                |
| Fator de ajuste-R               | 0,0079                  | 0,0095                     | 0,0084                     | 0,0045                     | 0,0106                     | 0,0162                     |

A Figura 7 apresenta os valores de número de átomos vizinhos e comprimento de ligação Pt-Pt e o número de vizinhos Pt-O para os catalisadores de Pt suportados em diferentes híbridos carbono-óxido.

Um fato interessante é que o número de átomos vizinhos Pt-Pt dos materiais Pt/C- $M_3O_4$  ( $M = Co, Fe$ ) é menor que para Pt/C, sugerindo uma perda da interação entre átomos de platina e, por sua vez, que eles passariam a interagir com o oxigênio, como observado no incremento do parâmetro Pt-O. Para o grupo Pt/C- $M_2O_3$  ( $M = In, Bi$ ), mesmo mostrando maior interação entre átomos Pt-Pt que o Pt/C, os átomos de Pt também interagem com oxigênio em quantidade similar à amostra de referência. Para o caso de óxido de antimônio, não foi necessário adicionar a interação Pt-O por apresentar um fator R menor e que a adição da interação Pt-O não contribuiu a melhorar o ajuste.

A contribuição Pt-O encontrada para o Pt/C pode estar relacionada com a presença dos grupo funcionais oxigenados presentes na superfície do carbono Vulcan (por exemplo hidroquinonas e/ou quinonas). No caso dos materiais Pt/C-MOx, uma pequena quantidade de oxigênio presente na superfície, provavelmente procedente dos óxidos usados nos suportes híbridos, estaria interagindo com os sítios de platina.

Visto que a presença do óxido no suporte pode levar a uma transferência parcial de elétrons da Pt, incrementando o número de estados eletrônicos 5d desocupados, como evidenciado pelo aumento da linha branca, esse efeito é aparentemente oposto ao observado na área Lorentziana obtida da região XANES das Figuras 5b-c. Para os materiais Pt/C- $M_2O_3$  ( $M = Sb, In, Bi$ ) aparece um pico adicional em torno de 1,3 Å, não sendo identificada a natureza de sua contribuição.



**Figura 7** - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

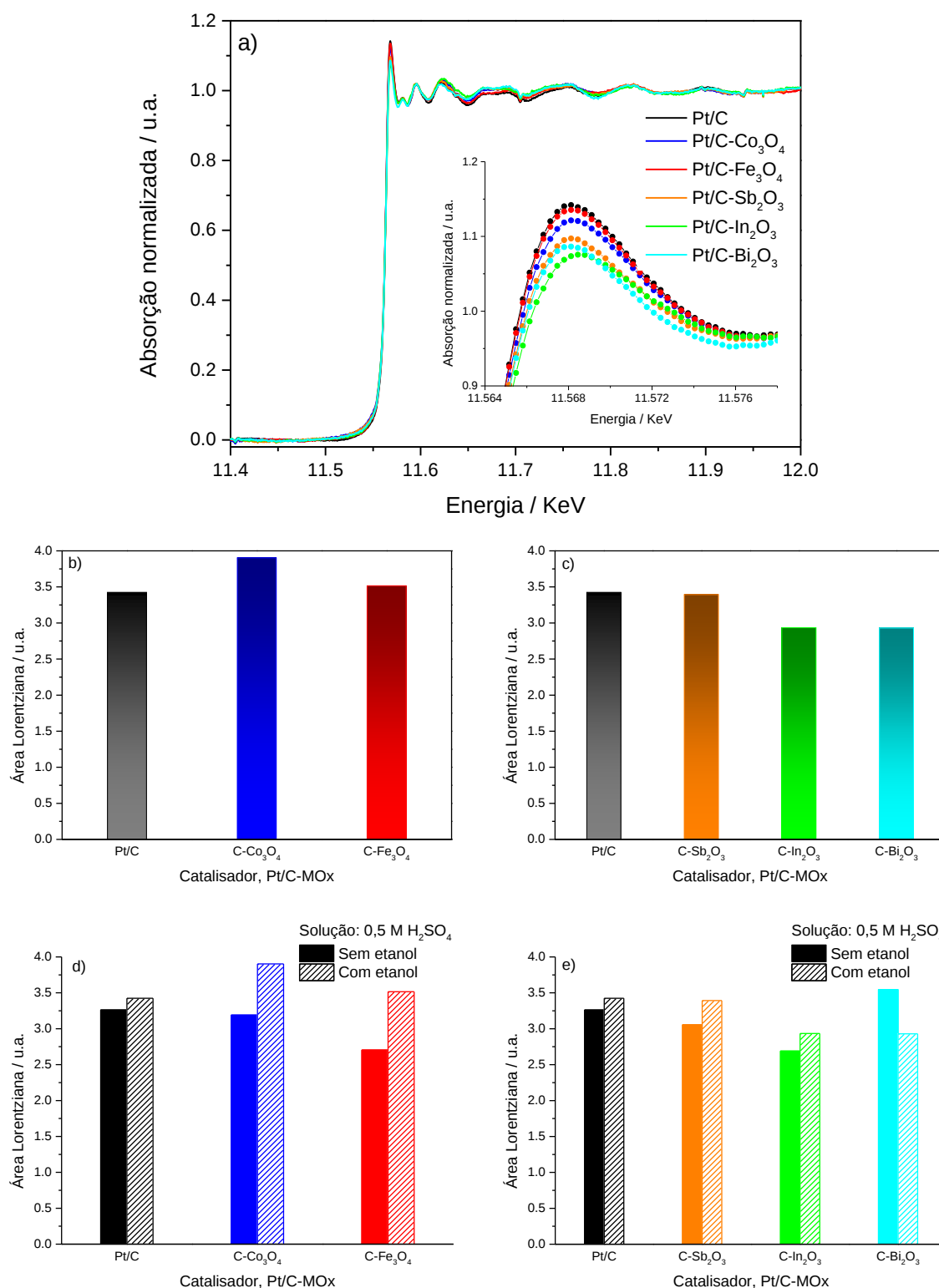
A pesar de que as diferenças do espectro XANES poderiam estar influenciadas pelas diferenças nos parâmetros estruturais encontrados das oscilações EXAFS<sup>202</sup>, outros fatores poderiam estar contribuindo à intensidade da linha branca, como a adsorção de ions  $\text{HSO}_4^-$ <sup>201</sup>.

### **Análise da região XANES em solução com etanol**

O efeito da adsorção de etanol nos catalisadores de Pt nos espectros de absorção de raios X da borda  $L_{III}$  da Pt foi estudado em uma solução de etanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com o eletrodo de trabalho polarizado em  $0,5 \text{ V vs ERH}$ . As Figuras 8a-c mostram os espectros de absorção de raios X normalizados e as áreas Lorentzianas, obtidas dos espectros, determinadas pelo procedimento descrito em solução ácida sem etanol para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx. As Figuras 8d-e mostram as comparações das áreas Lorentzianas dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx calculadas dos espectros obtidos em solução ácida com e sem etanol.

Observa-se que a adsorção de etanol em solução ácida nos materiais Pt/C- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Pt/C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 8b) promoveu um aumento das áreas Lorentzianas em comparação com Pt/C. Esse fato indica que a banda 5d da Pt desses materiais possui uma menor densidade eletrônica. Para os materiais com suporte híbrido da Figura 8c, a menor área Lorentziana obtida pode ser interpretada como associada a um maior número de estados eletrônicos 5d ocupados, comparando com o estado eletrônico da Pt no material Pt/C.

Dos resultados encontrados em solução ácida com e sem etanol se pode observar que a presença de etanol no meio promove um incremento da área Lorentziana do Pt/C (Figura 8d), e pode-se inferir que por conta da adsorção de etanol nesse potencial há um incremento de estados vazios na banda 5d da Pt nesse material. Esse fenômeno é semelhante para os materiais Pt/C- $\text{Co}_3\text{O}_4$  e Pt/C- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 8d) e para Pt/C- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e Pt/C- $\text{In}_2\text{O}_3$  (Figura 8e), sendo esse incremento de estados desocupados mais pronunciado nos materiais da Figura 8d. Não obstante, um efeito inverso foi encontrado para o Pt/C- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Figura 8e), onde a adsorção de etanol promove o incremento da densidade eletrônica 5d da Pt neste material.

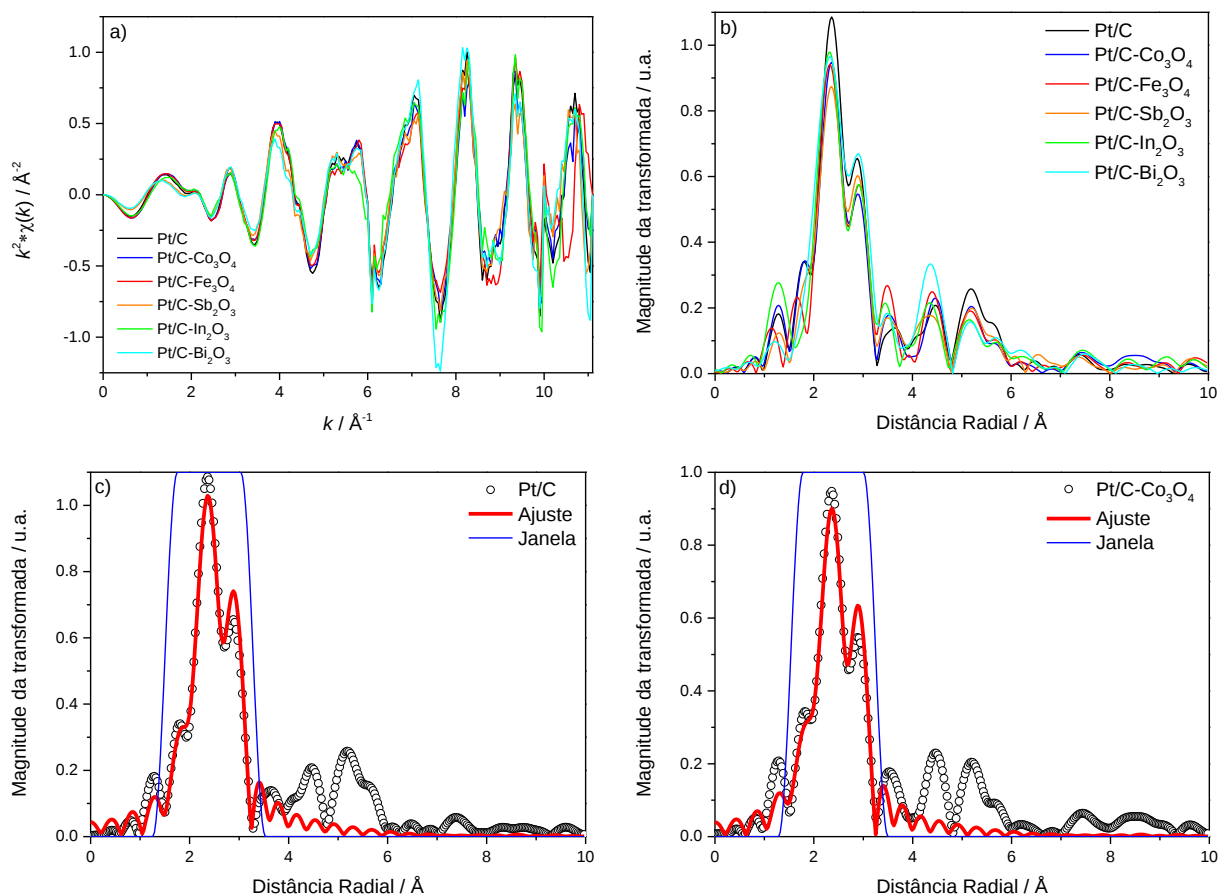


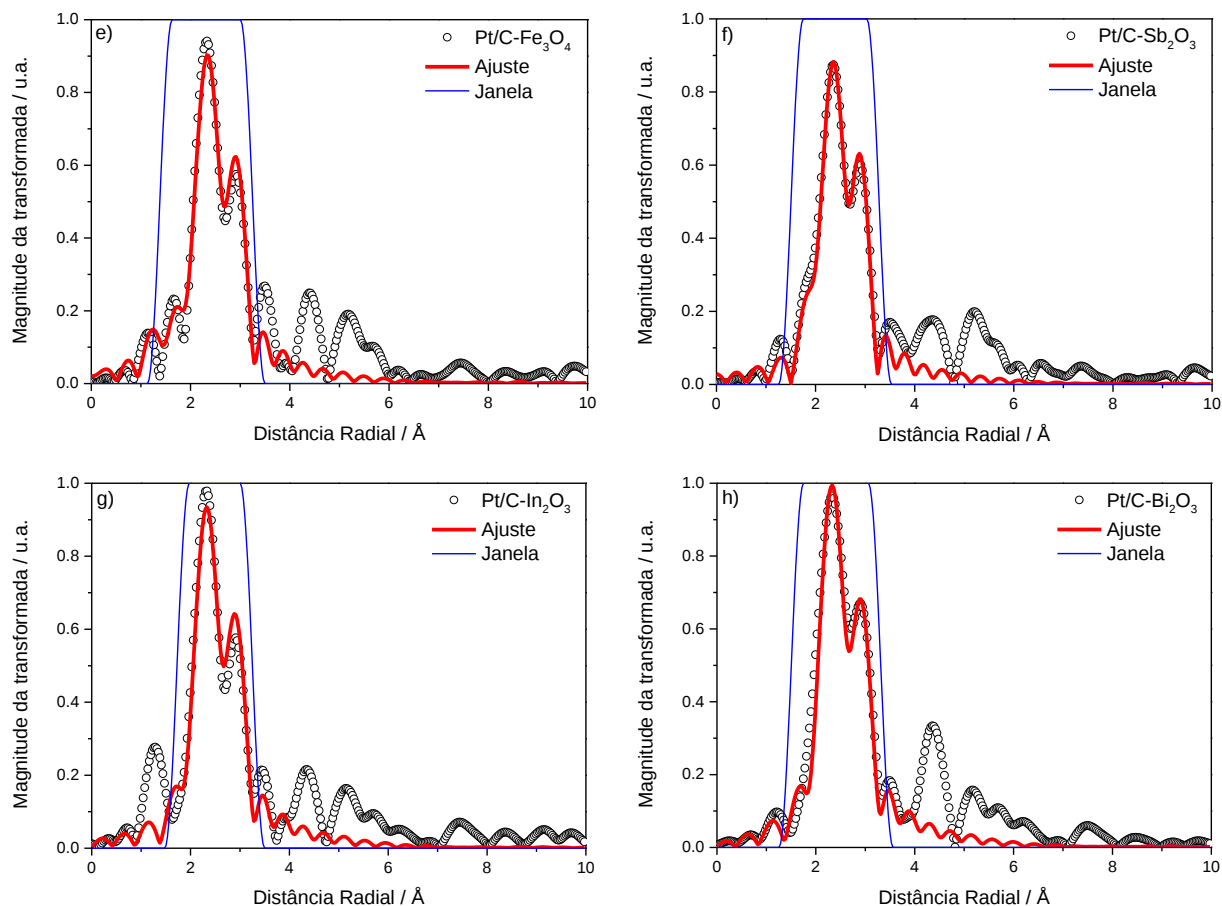
**Figura 8 - a)** Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, **b-c)** Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx, **d-e)** Comparação das áreas Lorentzianas para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em ausência e presença de etanol.

## Análise da região EXAFS em solução com etanol

A seguir se mostram os espectros EXAFS com peso  $k^2$  na Figura 9a, a magnitude da transformada aplicada nos espectros EXAFS (Figura 9b) e os respectivos ajustes à primeira esfera de coordenação Pt-Pt (Figura 9c-h). Os intervalos de ajuste estão contidos na Tabela 4, onde também se inclui a informação estrutural dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx obtida nas condições operacionais descritas para a região XANES.

Na Figura 9b se observa a redução da amplitude da primeira esfera de coordenação como observado nos resultados sem etanol. O ajuste do modelo da Pt utilizado para os cálculos teóricos tem concordância com os resultados da magnitude como observado nas Figuras 9c-h e pelo menor valor do fator R, sendo exceção o material de platina suportado em C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cujo valor excede o valor da técnica de 0,02). Para esse ajuste foi adicionado a interação Pt-O nos cálculos, porém essa contribuição foi mínima para os materiais de Pt/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Sb, In, Bi), e não contribuiu a melhorar os resultados.





**Figura 9 - a)** Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, **b)** Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, **c-h)** Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente.

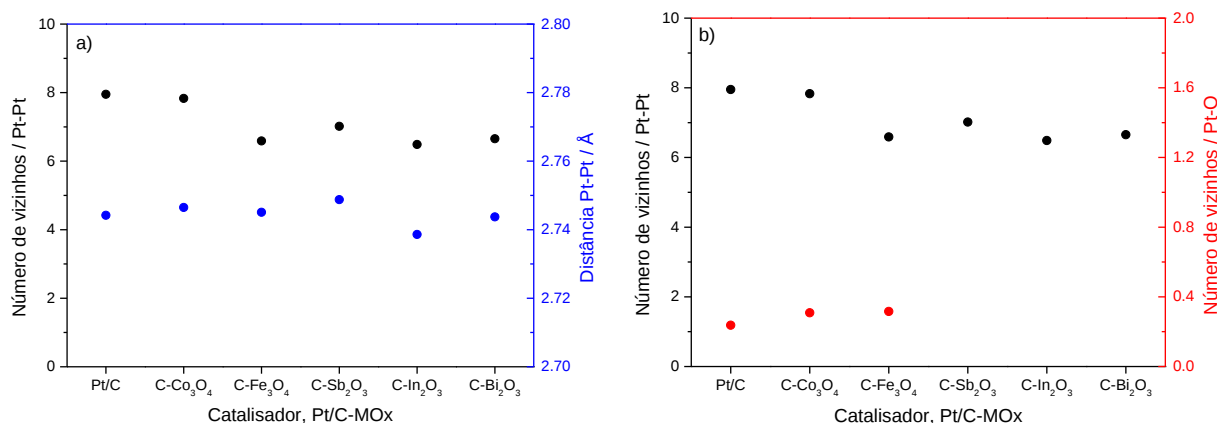
Em geral, os resultados obtidos para o número de átomos vizinhos ao absorvedor, Pt-Pt, dos materiais Pt/C-MOx (Tabela 4) são menores que para Pt/C, enquanto os materiais de Pt suportados em C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem uma maior e menor separação de átomos de Pt, respectivamente.

Uma representação gráfica dos resultados se mostra na Figura 10. Observa-se que conforme a interação de número de átomos vizinhos Pt-Pt diminui (Pt/C > Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), aumenta a interação desses átomos com os oxigênios circundantes. Já para o grupo Pt/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Sb, In, Bi) a interação entre átomos de platina decresce na sequência dos suportes C > C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 4** - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

| Parâmetro                                 | Catalisador de Pt/C-MOx |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|-------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                           | Pt/C                    | C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Número de vizinhos Pt-Pt</b>           | 7,95 ± 0,86             | 7,83 ± 0,9                       | 6,59 ± 0,81                      | 7,02 ± 0,65                      | 6,49 ± 1,17                      | 6,65 ± 1,76                      |
| <b>Distância Pt-Pt / Å</b>                | 2,744 ± 0,006           | 2,746 ± 0,006                    | 2,745 ± 0,006                    | 2,749 ± 0,005                    | 2,739 ± 0,009                    | 2,744 ± 0,013                    |
| <b>Número de vizinhos Pt-O</b>            | 0,24 ± 0,22             | 0,31 ± 0,24                      | 0,32 ± 0,16                      |                                  |                                  |                                  |
| <b>Distância Pt-O / Å</b>                 | 1,983 ± 0,006           | 1,985 ± 0,006                    | 1,876 ± 0,006                    |                                  |                                  |                                  |
| <b>ΔE<sub>0</sub> / eV</b>                | 7,19 ± 0,73             | 7,31 ± 0,76                      | 7,33 ± 0,83                      | 6,44 ± 0,62                      | 6,79 ± 1,18                      | 6,68 ± 1,77                      |
| <b>Fator Debye-Waller / σ<sup>2</sup></b> | 0,0054 ± 0,0009         | 0,0064 ± 0,001                   | 0,0045 ± 0,001                   | 0,0055 ± 0,0008                  | 0,004 ± 0,0015                   | 0,0036 ± 0,0022                  |
| <b>Intervalo - k</b>                      | 2,5 - 10,78             | 2,5 - 10,82                      | 2,5 - 10,26                      | 2,5 - 10,67                      | 2,5 - 10,1                       | 2,5 - 10                         |
| <b>Intervalo - R</b>                      | 1,5 - 3,28              | 1,53 - 3,25                      | 1,38 - 3,25                      | 1,5 - 3,28                       | 1,73 - 3,25                      | 1,5 - 3,31                       |
| <b>Fator de ajuste-R</b>                  | 0,0104                  | 0,0117                           | 0,0115                           | 0,0087                           | 0,0168                           | 0,0448                           |

Considerando que quando o eletrólito contém etanol e o eletrodo de trabalho se encontra polarizado em 0,5 V, ocorre a adsorção e oxidação de etanol, a perda de interação de átomos de platina com o oxigênio (Pt-O), que se traduz em um aumento da interação Pt-Pt e o aumento da distância Pt-Pt em relação aos resultados sem etanol da Tabela 3, sugere que houve uma mudança nas interações da superfície com novas espécies adsorvidas (etanol adsorvido e espécies adsorvidas produzidas pela oxidação, como acetaldeído, ácido acético, além de quantidades pequenas de CO) que contribuiriam a uma interação platina-carbono (Pt-C). Não obstante, para considerar esta interação seria necessário incluir também o par Pt-C no ajuste, aumentando a complexidade do processo. Como este par não foi considerado, provavelmente seja a causa do elevado fator R encontrado.



**Figura 10** - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

### Caracterização eletroquímica em meio ácido

As curvas obtidas por voltametria cíclica em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> para os materiais de Pt/C e Pt/C-MOx são mostradas na Figura 11. Na Figura 11a, que compara as curvas obtidas para todos os materiais, se observa, de modo geral, o perfil típico da voltametria cíclica da platina em solução de ácido sulfúrico, caracterizado pelos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio (faixa de potencial de 0,05 até ~0,35 V)<sup>203</sup> bem como a formação e redução de óxidos superficiais na platina (faixa de potencial de ~0,6 até 1,0 V). As reações que ocorrem nessas regiões de potencial são as seguintes:

*Faixa de potencial de 0,05 a ~0,35 V:*

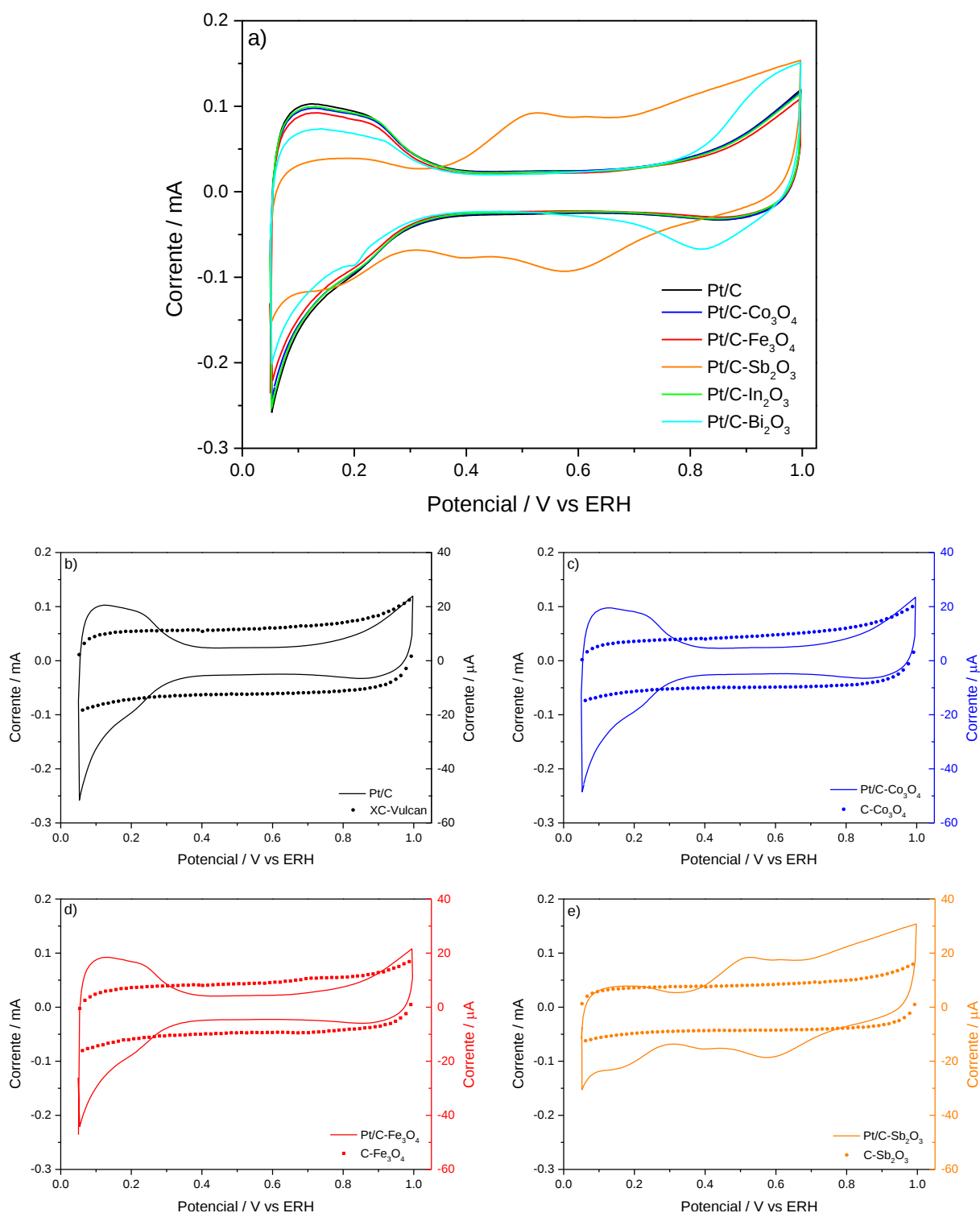


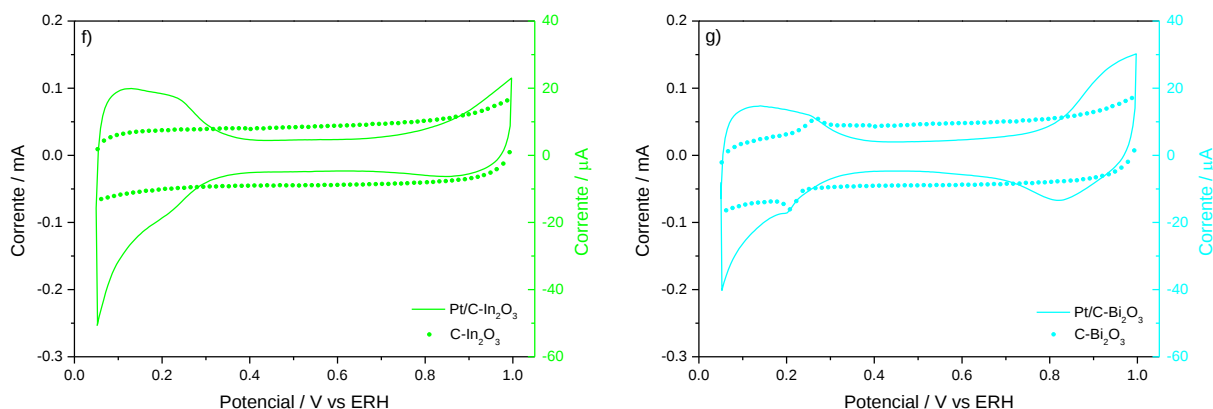
*Faixa de potencial de ~0,60 a 1,00 V:*



No entanto, algumas diferenças são claras. Observa-se na figura que as voltametrias dos materiais Pt/C-MOx (MOx= Co, Fe, In) possuem perfis de corrente-potencial mais semelhantes ao de Pt/C, indicando que o óxido não produziu variações significativas nos processos eletroquímicos típicos da Pt. Diferentemente, as curvas corrente-potencial dos materiais de Pt com suportes híbridos C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam picos de corrente adicionais. Nas Figuras 11b-g são comparadas as curvas de voltametria de cada catalisador com as curvas obtidas para os

respectivos suportes. Os picos de corrente adicionais observados nas curvas corrente-potencial dos materiais de Pt com suportes híbridos C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser atribuídos a processos que envolvem mudança no estado de oxidação do cátion nos óxidos ou que envolvem a lixiviação do óxido, na presença de Pt.



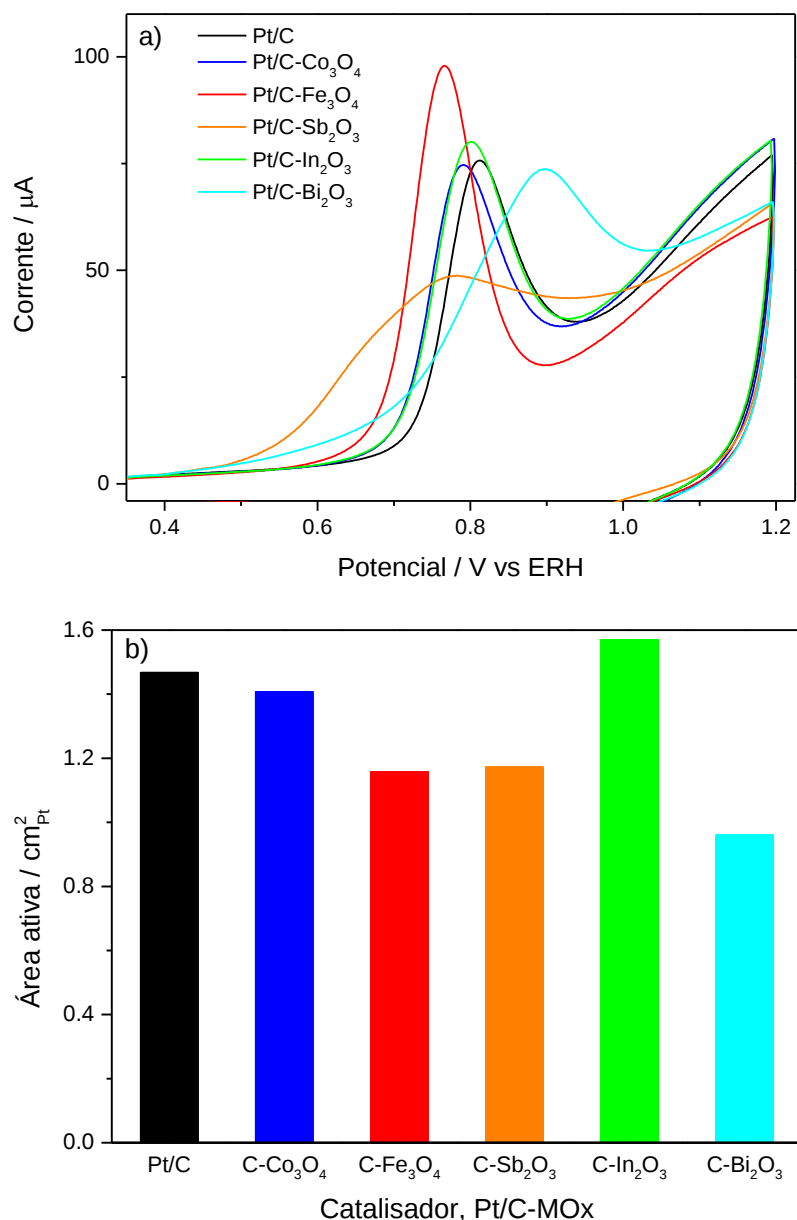


**Figura 11 - a)** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx, **b-g)** Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio. Velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por outro lado, sabe-se que as cargas de dessorção de hidrogênio adsorvido podem ser empregadas para determinar a área eletroquimicamente ativa da platina. No entanto, temos observado que para determinados materiais Pt/C- $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Sb}$  e  $\text{Bi}$ ), a região de potencial das reações (21) e (22) é muito afetada pelos processos faradaicos dos óxidos e, portanto, a carga envolvida nas curvas poderá, em alguns casos, ter uma contribuição das correntes dos processos da Pt e dos processos do óxido e em outros casos ser significativamente influenciada pelas propriedades eletrônicas da Pt. Portanto, se considerou uma melhor alternativa estimar a área da Pt eletroquimicamente ativa pela oxidação de CO adsorvido (stripping de CO) e os resultados se apresentam a continuação.

### Oxidação de uma monocamada de CO adsorvido

Os experimentos de oxidação de monóxido de carbono adsorvido foram realizados com o intuito de determinar a área eletroquimicamente ativa de Pt para os materiais de Pt/C e Pt/C-MOx e para avaliar eventuais diferenças de atividade para esta reação. As curvas foram obtidas em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e são mostradas na Figura 12.



**Figura 12 - a)** Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com argônio. Velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , **b)** Área de Pt ativa obtida das curvas de oxidação de CO adsorvido para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx.

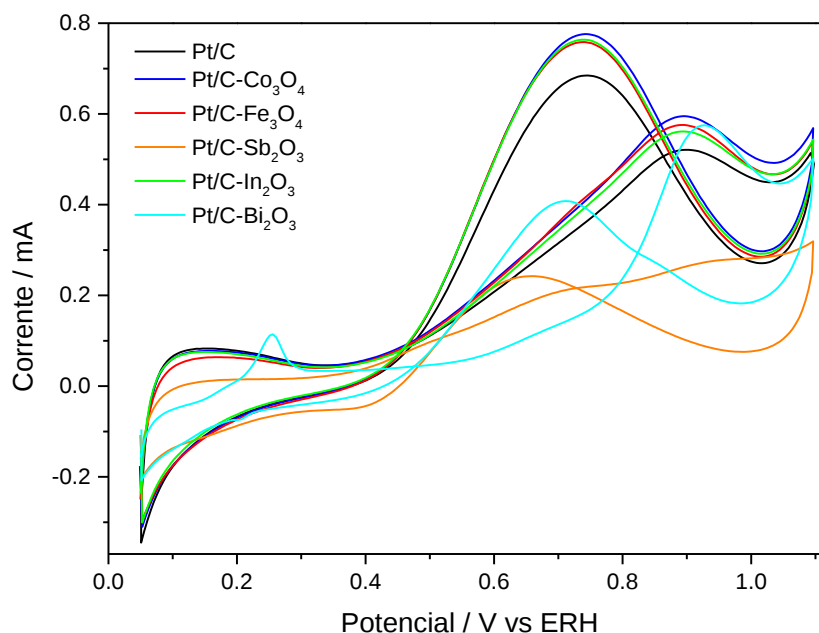
Nestas curvas, e tomando como referência o Pt/C, observa-se mudanças significativas no potencial de início da reação e no potencial do pico de corrente de oxidação de CO para os materiais de Pt/C-MOx. Dentre desses materiais, aqueles que contêm óxido de antimônio e óxido de bismuto mostram que o CO começa a se oxidar em potencial de  $\sim 0,45 \text{ V}$ , valor menor que o observado para os materiais com suportes híbridos contendo óxido de ferro ( $\sim 0,57 \text{ V}$ ), óxido de cobalto e óxido de índio ( $\sim 0,65 \text{ V}$ ). As diferenças observadas nas curvas da Figura 12a podem ser atribuídas às distintas capacidades dos óxidos metálicos, devido a sua natureza

química, em formar espécies hidroxiladas adsorvidas ( $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) através da adsorção dissociativa de moléculas de água da solução e gerar diferentes graus de cobertura na superfície do óxido com  $\text{OH}_{\text{ads}}$  em função do potencial. Estas espécies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  atuam como fonte de oxigênio para a oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nos sítios ativos da platina por meio do mecanismo bifuncional<sup>204</sup>, iniciando-se esse processo em menor potencial<sup>205</sup> ao registrado para Pt/C.

As áreas de Pt eletroquimicamente ativa de Pt/C e Pt/C-MOx estão apresentadas Figura 12b. Observa-se que a área ativa de Pt aumenta na ordem  $\text{Pt/C-Bi}_2\text{O}_3 < \text{Pt/C-Fe}_3\text{O}_4 < \text{Pt/C-Sb}_2\text{O}_3 < \text{Pt/C-Co}_3\text{O}_4 < \text{Pt/C} < \text{Pt/C-In}_2\text{O}_3$ . Estas áreas foram empregadas para obter as densidades de corrente de oxidação de etanol nos experimentos de cronoamperometria descritos abaixo.

### Atividade para a oxidação de etanol em meio ácido

As voltametrias cíclicas dos materiais de Pt/C e Pt/C-MOx obtidas em solução ácida contendo etanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  são mostradas na Figura 13. Em geral, os voltamogramas apresentam correntes anódicas nos dois sentidos da varredura linear de potencial. Durante a varredura positiva (de 0,05 a 1,10 V), conforme se aumenta o potencial as moléculas de etanol adsorvidas nos sítios ativos da platina são oxidadas e como resultado se observa um aumento de corrente. Em potencial de aproximadamente 0,9 V, a queda de corrente é devida ao bloqueio dos sítios ativos da platina por óxidos superficiais ( $\text{Pt-O}_{\text{ads}}$ ). Na varredura em sentido negativo (de 1,10 a 0,05 V), o aumento brusco de corrente é atribuído à liberação dos sítios ativos da Pt (os óxidos de Pt formados são reduzidos), o etanol presente na solução é adsorvido e a reação de oxidação ocorre<sup>206</sup>. Ademais, observa-se que as correntes de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 - -0,35 V) não são completamente inibidas pela adsorção do etanol. Na figura se observa também que as correntes produzidas pelos materiais de Pt suportados em híbridos carbono-óxido são relativamente maiores (excetuando C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para os quais as correntes são menores) e não apresentaram mudança significativa no potencial de início de reação de oxidação de etanol, comparado com Pt/C.

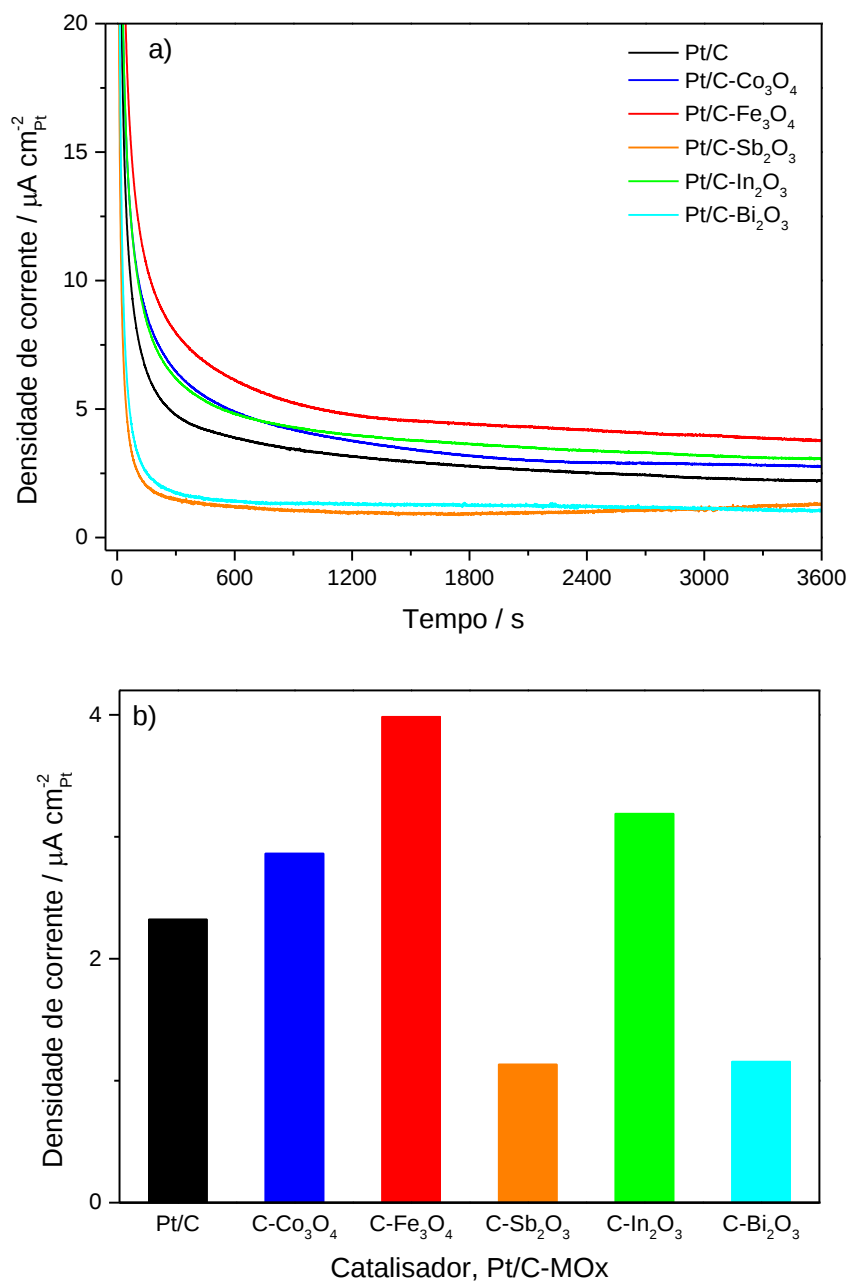


**Figura 13** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

A atividade eletrocatalítica dos materiais de Pt/C e Pt/C-MOx para a oxidação do etanol em solução ácida foi avaliada por cronoamperometria aplicando um potencial inicial de 0,05 V seguido de um salto de potencial até 0,5 V, potencial que foi então mantido constante. As curvas obtidas são mostradas na Figura 14a.

Primeiramente, observa-se um aumento brusco da corrente após o salto de potencial devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Logo, a corrente de oxidação de etanol cai a medida que diminui a concentração de etanol na região da interface e se produz a acumulação de intermediários de reação.

A comparação das densidades de corrente de oxidação (corrente normalizada pela área de Pt eletroquimicamente ativa) registradas após 3000 segundos de polarização em 0,5 V é mostrada na Figura 14b, onde se observa que dentre os materiais Pt/C-MOx, aqueles com suporte de C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram maior densidade de corrente de oxidação de etanol em comparação com Pt/C.



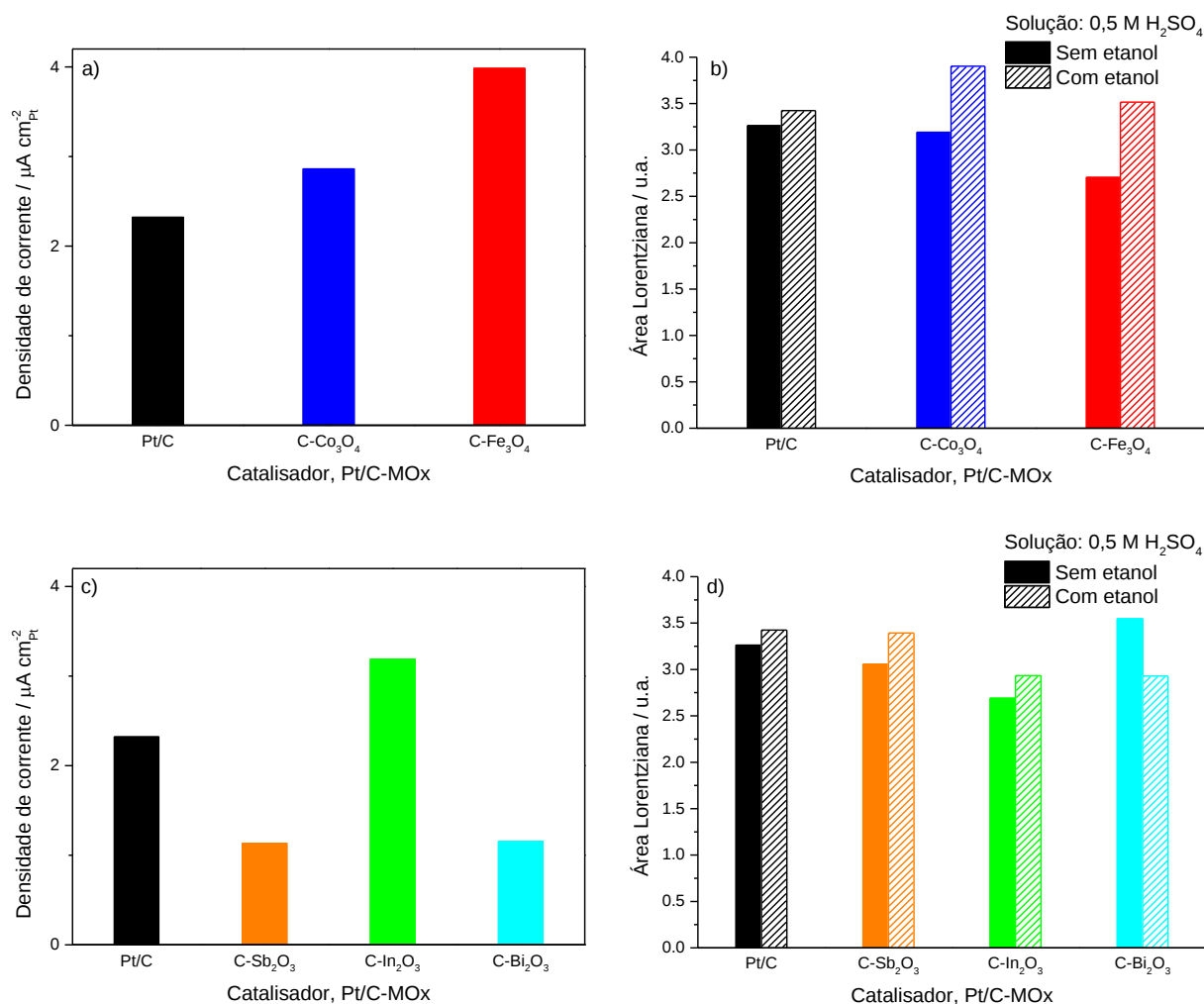
**Figura 14 - a)** Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. **b)** Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização.

### Atividade eletrocatalítica em função das propriedades eletrônicas e estruturais

O desempenho eletrocatalítico dos catalisadores de Pt para a oxidação de etanol em solução ácida pode ser analisado no contexto dos resultados obtidos para o estado eletrônico da banda 5d da Pt (resultados apresentados nas Figuras 8d-e). Na Figura 15 são apresentadas as comparações das densidades de corrente de oxidação e da área Lorentziana para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx.

Nas Figuras 15a-b e 15c-d, são mostrados os dados para os catalisadores com suportes contendo óxidos  $M_3O_4$  e  $M_2O_3$ , respectivamente. Observa-se que para os suportes  $C-M_3O_4$  a densidade de corrente de oxidação de etanol aumenta na sequência  $Pt/C < Pt/C-Co_3O_4 < Pt/C-Fe_3O_4$ , enquanto a ocupação de estados eletrônicos aumenta na mesma ordem e sugere que a reação seria favorecida por uma banda 5d com maior ocupação eletrônica. Já no caso da área Lorenziana obtida dos espectros medidos em solução contendo etanol, há uma aparente inversão na tendência para  $Pt/C-Fe_3O_4$ . No entanto, neste caso deve-se lembrar que na solução com etanol a reação já está ocorrendo no potencial aplicado (0,50 V) e que os estados eletrônicos aparentes resultariam da interação do metal com outras espécies adsorvidas (etanol, acetadeído, CO, OH) que, muito provavelmente, não se encontram na mesma proporção na superfície da Pt dos diferentes catalisadores. Por outro lado, os resultados obtidos no tratamento dos espectros EXAFS (Tabela 3) mostram que para  $Pt/C-Fe_3O_4$  o número de vizinhos Pt-Pt é menor enquanto a distância Pt-Pt é maior que para os outros dois catalisadores deste conjunto. Já solução contendo etanol, há um número maior de vizinhos Pt-O para  $Pt/C-Co_3O_4$ . Assim, não pode ser descartado que estes parâmetros possam também ter um papel na atividade catalítica.

No caso dos suportes  $C-M_2O_3$  (Figuras 15c e 15d), a maior densidade de corrente de oxidação se observa para o catalisador  $Pt/C-In_2O_3$  que tem, como no caso anterior, mais estados ocupados na banda 5d da Pt. Uma situação diferente se verifica para os catalisadores  $Pt/C-Sb_2O_3$  e  $Pt/C-Bi_2O_3$  que apresentam densidades de corrente muito menores que  $Pt/C$ , sendo que um mostra uma banda 5d da Pt com maior ocupação eletrônica e outro com mais estados eletrônicos vazios. Na presença de etanol na solução, há um aumento dos estados eletrônicos vazios, exceto para o catalisador  $Pt/C-Bi_2O_3$  que mostra uma diminuição, sendo estas variações provavelmente associadas às diferentes proporções das espécies adsorvidas quando o etanol está sendo oxidado. Não obstante, percebe-se que a maior densidade de corrente produzida pelo catalisador  $Pt/C-In_2O_3$  pode ser correlacionada a uma menor vacância de estados eletrônicos e a uma menor distância Pt-Pt, o que sugere que não há uma propriedade específica que domine o desempenho catalítico destes materiais.



**Figura 15** - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio ácido para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx.

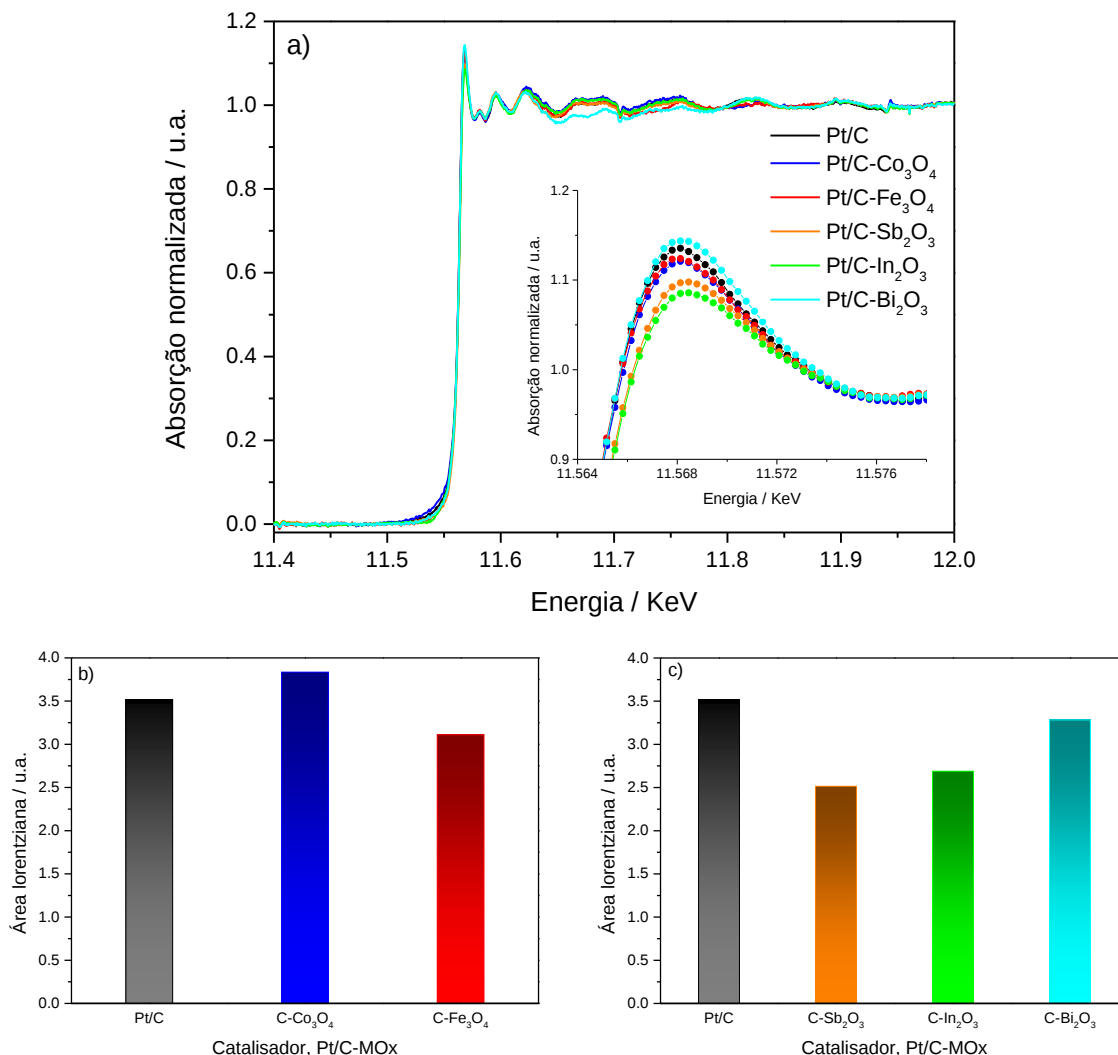
#### 4.1.4. Estudos em meio alcalino

##### Espectroscopia de absorção de raios X

##### Análise da região XANES

Os resultados do estudo das propriedades eletrônicas dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em meio alcalino são apresentados na Figura 16, que mostram os espectros de absorção de raios X normalizados (Figura 16a) e as áreas Lorentzianas extraídas dos espectros medidos em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com o eletrodo de trabalho polarizado em 0,5 V vs ERH (Figuras 16b-c). Observa-se que as áreas Lorentzianas para os catalisadores de Pt/C-MOx são menores em comparação com Pt/C, exceto o catalisador Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que mostra uma área

Lorentziana maior. Assim, os dados indicam um decréscimo de estados eletrônicos ocupados na banda 5d da Pt para o Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e um incremento para os demais materiais em relação ao material de referência.



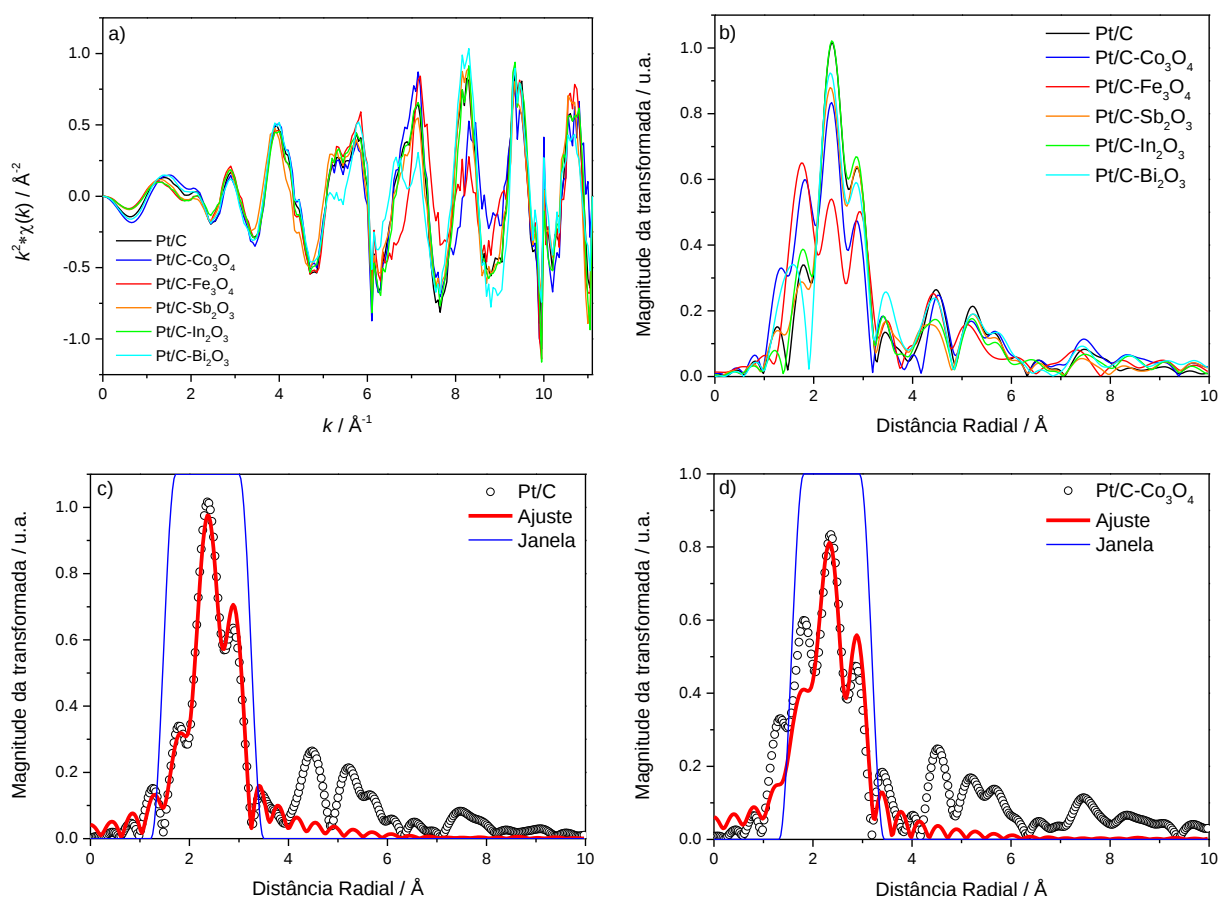
**Figura 16 - a)** Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **b-c)** Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx.

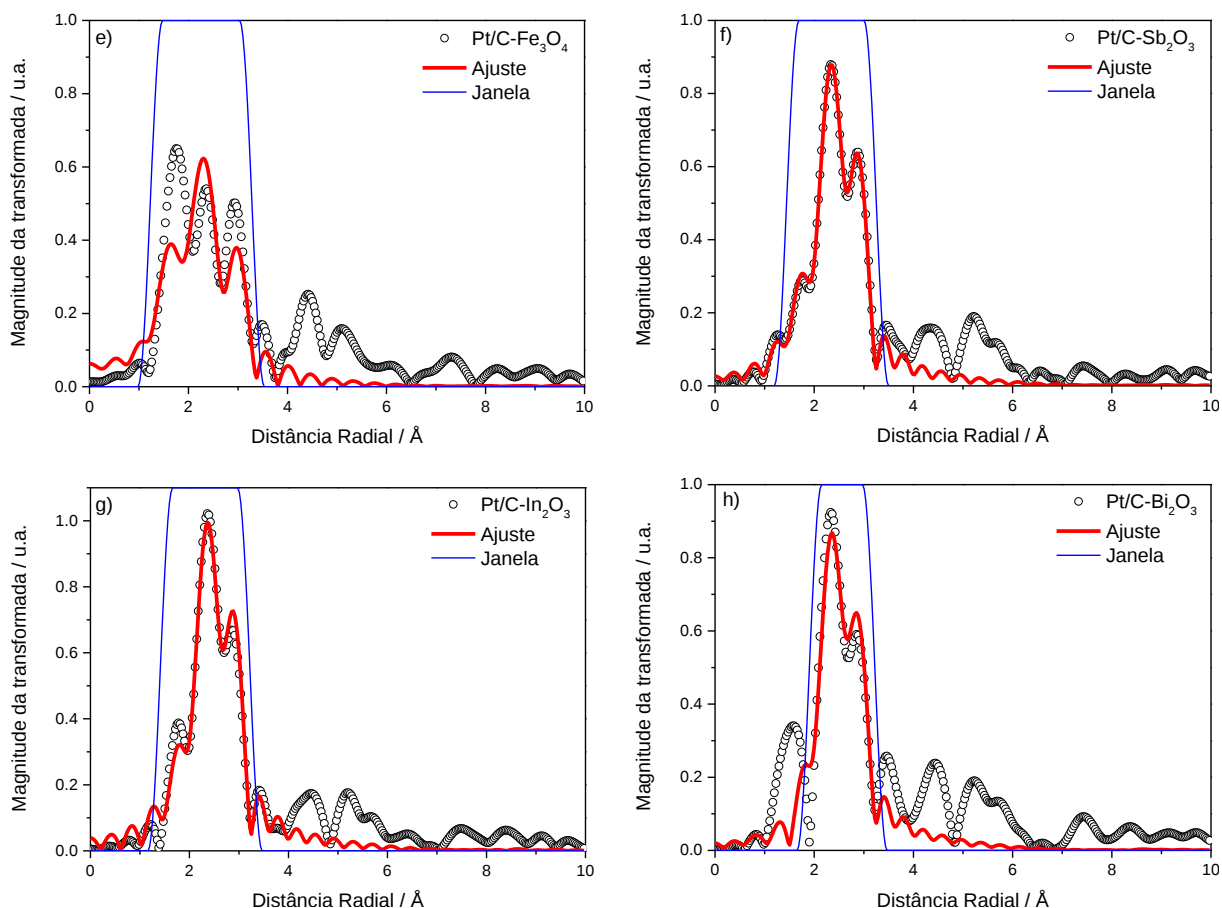
## Análise da região EXAFS

O procedimento para a obtenção da informação estrutural dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em solução alcalina foi realizado de forma semelhante à descrita para solução ácida. As oscilações EXAFS foram extraídas dos espectros XANES da Figura 16a, e são mostradas na Figura 17a. Nesses resultados foi aplicada a técnica de transformada de Fourier e os resultados são mostrados na Figura 17b como a magnitude da transformada para todos os materiais. Observa-se a forte diminuição

do pico duplo em torno de 2,7 Å acompanhado de outro próximo de 1,8 Å para o catalisador Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de menor intensidade para Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Um caso similar foi encontrado para o sistema Pt/NbOx suportado em carbono amorfo polarizado em 1,1 V, no qual a presença do pico em menor distância radial (1,5 Å) foi atribuído à ligação Pt-O<sup>207</sup>.

O ajuste dos resultados experimentais mostrados nas Figuras 17c-g foi realizado à primeira esfera de coordenação com a aplicação dos cálculos FEFF do caminho de espalhamento simples Pt-Pt e Pt-O. Os parâmetros e resultados de ajuste são mostrados na Tabela 5.





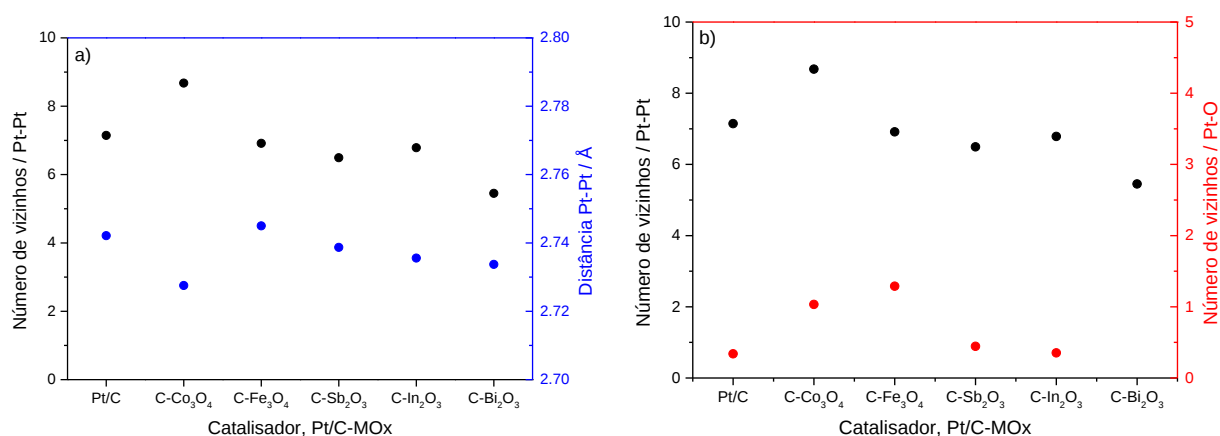
**Figura 17 - a)** Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, **b)** Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **c-h)** Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente.

Observa-se que o ajuste não foi adequado para os materiais de Pt que contêm óxido de cobalto e óxido de ferro no suporte, baseado no fator R que é maior do estabelecido pela técnica. Não obstante, os resultados para o grupo Pt/C-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Fe) mostram que a interação entre átomos de platina aumenta na ordem, em termos de suporte, C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < C < C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enquanto a distância cresce na sequência C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < C < C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Também mostram um aumento da interação Pt-O na sequência C < C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 18b). Para o último material, o maior número de Pt-O foi por conta da perda de interação entre os átomos de Pt (Figura 18a), porém deve-se apontar que não tem concordância com o resultado obtido da área Lorentziana. Ao contrário do suporte C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o suporte C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possui maior número de Pt-O e área Lorentziana, inferindo que há transferência de elétrons da Pt para O. Os materiais Pt/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Sb, In, Bi) apresentam menor distância e

número de átomos vizinhos Pt-Pt se comparado com a amostra de referência (Pt/C). Esse fato se reflete no maior número de Pt-O encontrado.

**Tabela 5** - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

| Parâmetro                                 | Catalisador de Pt/C-MOx |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|-------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                           | Pt/C                    | C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Número de vizinhos Pt-Pt</b>           | 7,15 ± 0,73             | 8,68 ± 2,97                      | 6,91 ± 5,14                      | 6,49 ± 0,3                       | 6,79 ± 0,74                      | 5,45 ± 1,12                      |
| <b>Distância Pt-Pt / Å</b>                | 2,742 ± 0,005           | 2,728 ± 0,02                     | 2,745 ± 0,046                    | 2,739 ± 0,002                    | 2,736 ± 0,005                    | 2,734 ± 0,01                     |
| <b>Número de vizinhos Pt-O</b>            | 0,34 ± 0,17             | 1,03 ± 0,86                      | 1,29 ± 1,07                      | 0,45 ± 0,07                      | 0,35 ± 0,16                      |                                  |
| <b>Distância Pt-O / Å</b>                 | 1,981 ± 0,005           | 2,033 ± 0,077                    | 2,007 ± 0,079                    | 1,977 ± 0,002                    | 1,974 ± 0,005                    |                                  |
| <b>ΔE<sub>0</sub> / eV</b>                | 7,54 ± 0,7              | 6,75 ± 2,32                      | 9,89 ± 5,65                      | 5,82 ± 0,33                      | 7,33 ± 0,76                      | 6,12 ± 1,49                      |
| <b>Fator Debye-Waller / σ<sup>2</sup></b> | 0,0049 ± 0,0008         | 0,0083 ± 0,0031                  | 0,0081 ± 0,007                   | 0,0048 ± 0,0004                  | 0,0044 ± 0,0008                  | 0,0035 ± 0,0016                  |
| <b>Intervalo - k</b>                      | 2,5 - 10,77             | 2,6 - 10,87                      | 2,92 - 10                        | 2,5 - 10,59                      | 2,5 - 10,74                      | 2,7 - 10,65                      |
| <b>Intervalo - R</b>                      | 1,47 - 3,25             | 1,57 - 3,19                      | 1,23 - 3,28                      | 1,44 - 3,25                      | 1,41 - 3,22                      | 1,9 - 3,22                       |
| <b>Fator de ajuste-R</b>                  | 0,0081                  | 0,0618                           | 0,2107                           | 0,0017                           | 0,0090                           | 0,0184                           |



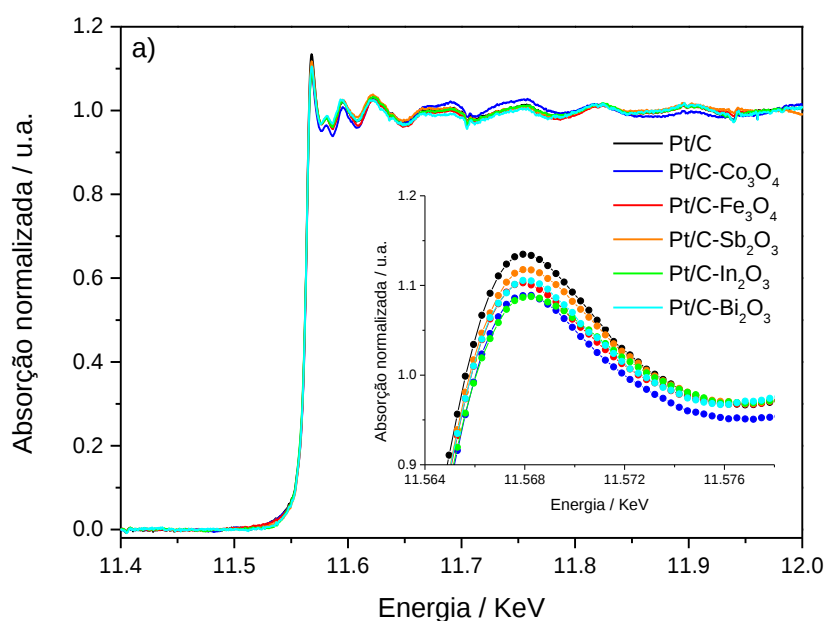
**Figura 18** - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

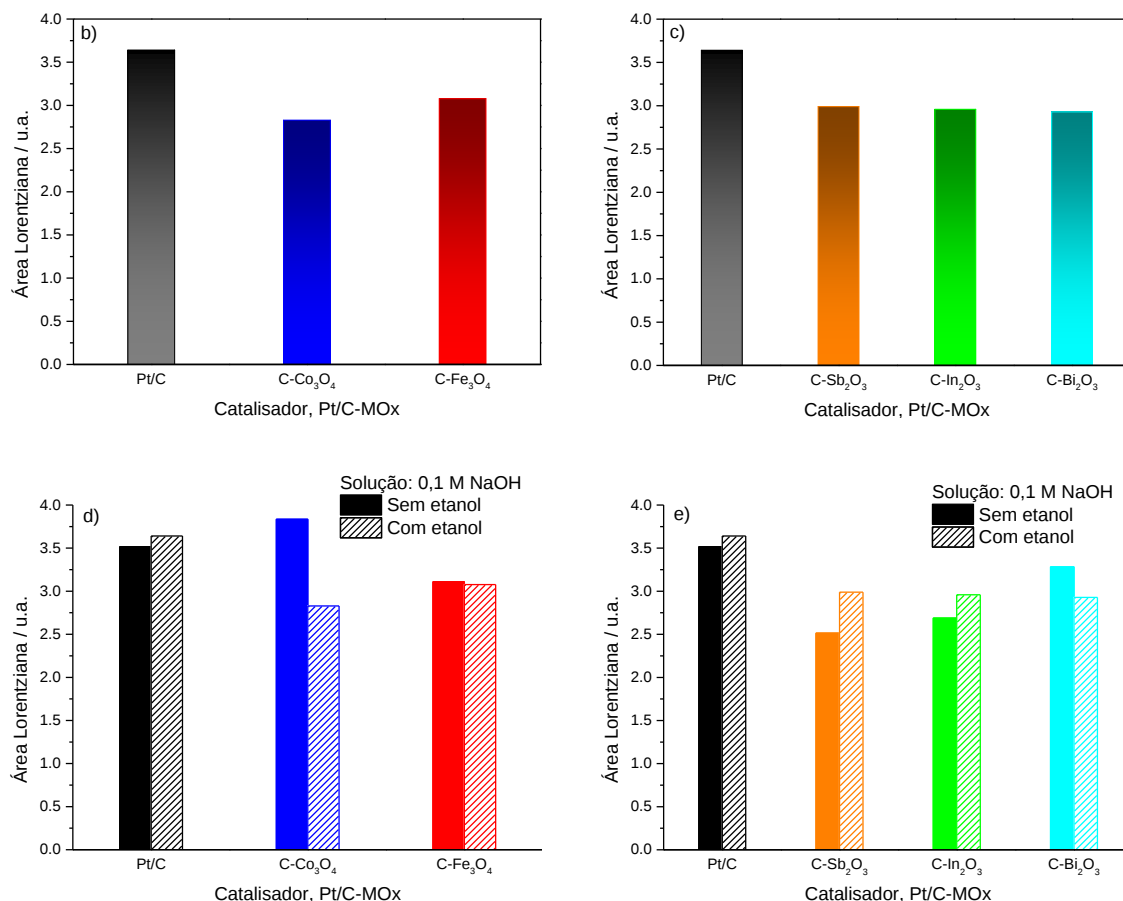
## Análise da região XANES em solução com etanol

Os espectros de absorção de raios X obtidos para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V vs ERH em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> são apresentados na Figura 19a. As Figuras 19b-d mostram os valores das áreas Lorentzianas obtidas do ajuste dos espectros e as comparações das áreas Lorentzianas obtidas em solução alcalina com e sem etanol para os catalisadores mencionados, respectivamente.

Nas Figuras 19b e 19c se observa que as áreas Lorentzianas dos catalisadores Pt/C-MOx são menores que a área obtida para o catalisador Pt/C. Esse fato é interpretado como um aumento da ocupação nos estados eletrônicos 5d da Pt nos catalisadores que contêm suporte híbrido (C-MOx).

A comparação dos resultados obtidos em meio alcalino com e sem etanol (Figura 19d), mostra que a adição de etanol no eletrólito alcalino promove o aumento de estados eletrônicos vazios na banda 5d da Pt do material Pt/C, aumento que pode ser atribuído ao efeito da adsorção de etanol e espécies resultantes da sua oxidação. Este resultado é semelhante ao observado em meio ácido. A aparente promoção de estados vazios na solução de etanol é observada, também, nos catalisadores Pt/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 19e) sendo a variação mais pronunciada que para o material Pt/C. Porém, para os catalisadores Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 19d) e Pt/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 19e), observa-se um incremento da ocupação de estados eletrônicos da banda 5d da Pt na solução de etanol.



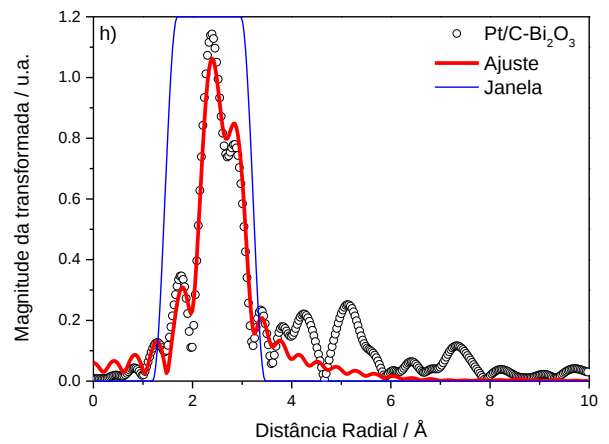
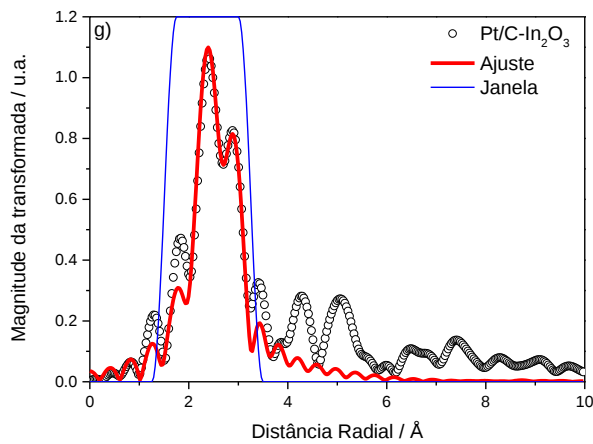
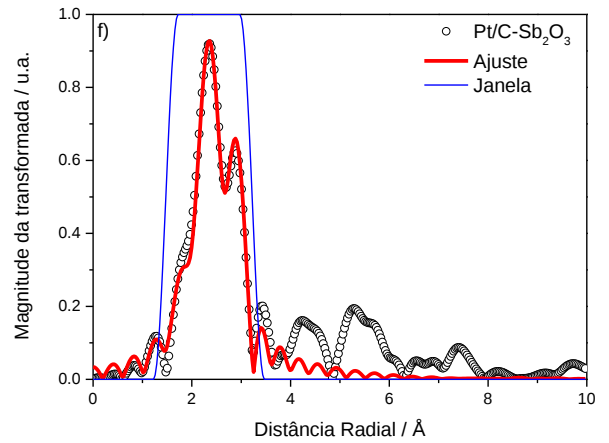
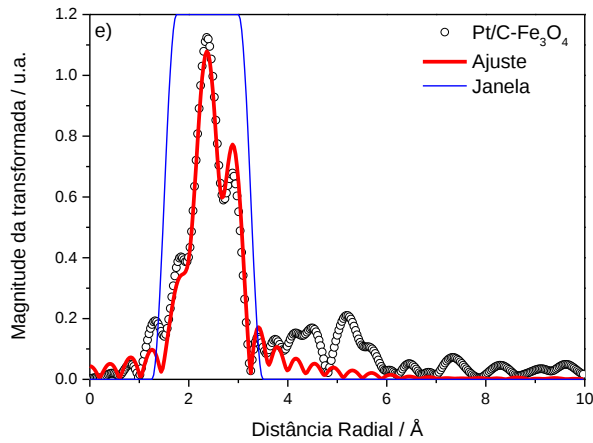
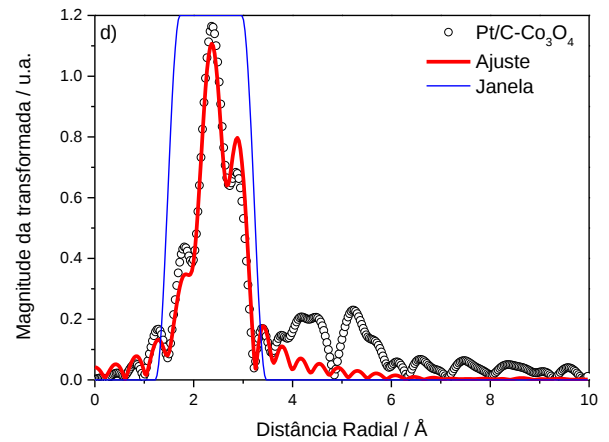
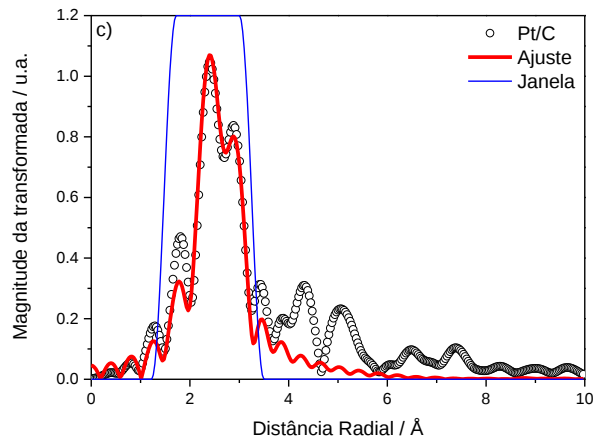
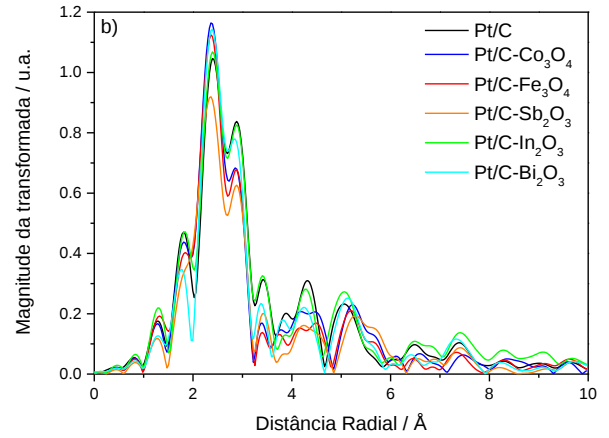
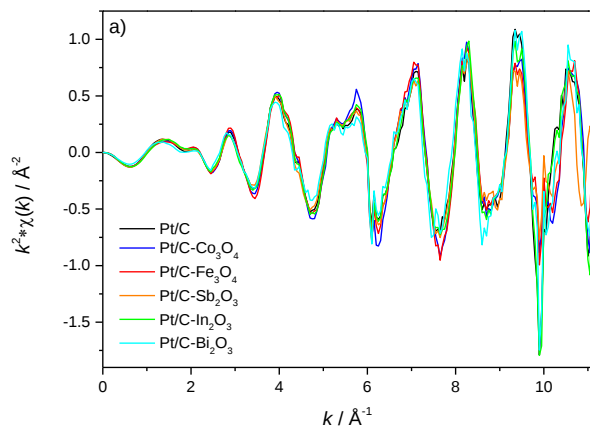


**Figura 19 - a)** Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V obtidos em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **b-c)** Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx, **d-e)** Comparação das áreas lorentzianas para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx em presença e ausência de etanol.

### Análise da região EXAFS em solução alcalina com etanol

A Figura 20 mostra os espectros EXAFS com peso  $k^2$  (Figura 20a), a magnitude da transformada de Fourier (Figura 20b), extraída tratando os espectros XAS da Figura 19a, para os materiais de Pt/C e Pt/C-MOx. A priori, a adição de etanol na solução alcalina parece promover um aumento na amplitude da esfera de coordenação principal (Figura 20b), além da redução do pico em torno de 1,8 Å em relação ao observado nas magnitudes no caso da solução alcalina sem etanol da Figura 17b.

O ajuste das curvas (Figuras 20c-h), com a contribuição Pt-Pt e Pt-O foi realizado baseado no procedimento já descrito para o tratamento dos espectros. Os resultados estão resumidos na Tabela 6.



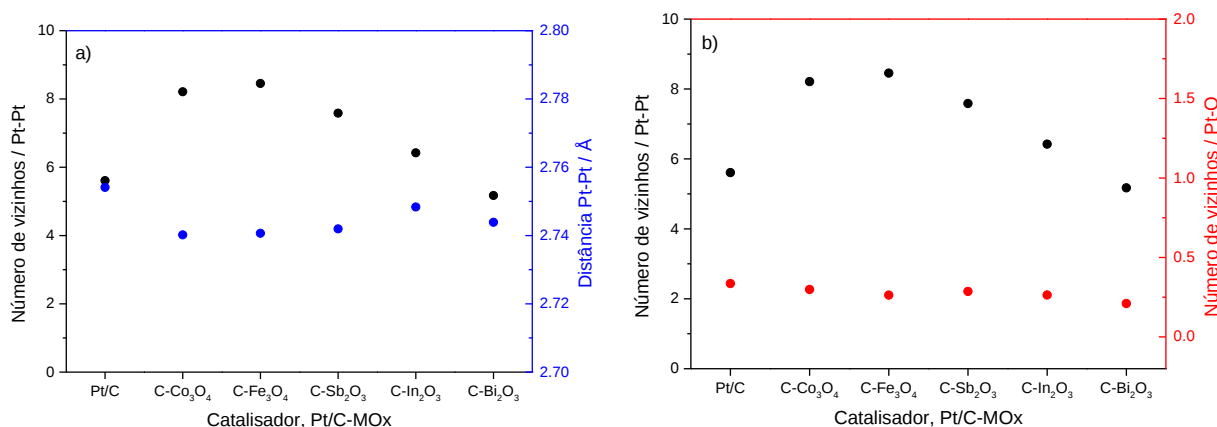
**Figura 20 - a)** Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, **b)** Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **c-h)** Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente.

**Tabela 6** - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

| Parâmetro                                 | Catalisador de Pt/C-MOx |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|-------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                           | Pt/C                    | C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Número de vizinhos Pt-Pt</b>           | 5,61 ± 1,22             | 8,21 ± 1,24                      | 8,45 ± 1,13                      | 7,58 ± 0,71                      | 6,42 ± 1,32                      | 5,17 ± 0,94                      |
| <b>Distância Pt-Pt / Å</b>                | 2,754 ± 0,011           | 2,74 ± 0,008                     | 2,741 ± 0,007                    | 2,742 ± 0,005                    | 2,748 ± 0,01                     | 2,744 ± 0,008                    |
| <b>Número de vizinhos Pt-O</b>            | 0,34 ± 0,3              | 0,3 ± 0,29                       | 0,26 ± 0,29                      | 0,29 ± 0,17                      | 0,26 ± 0,33                      | 0,21 ± 0,23                      |
| <b>Distância Pt-O / Å</b>                 | 1,993 ± 0,011           | 1,979 ± 0,008                    | 2,058 ± 0,103                    | 1,98 ± 0,005                     | 1,987 ± 0,01                     | 1,982 ± 0,008                    |
| <b>ΔE<sub>0</sub> / eV</b>                | 8,35 ± 1,71             | 7,23 ± 1,03                      | 7,33 ± 0,89                      | 6,48 ± 0,64                      | 7,75 ± 1,46                      | 6,13 ± 1,38                      |
| <b>Fator Debye-Waller / σ<sup>2</sup></b> | 0,0019 ± 0,0016         | 0,0051 ± 0,0012                  | 0,0056 ± 0,0011                  | 0,0058 ± 0,0008                  | 0,0029 ± 0,0015                  | 0,0015 ± 0,0013                  |
| <b>Intervalo - k</b>                      | 2,7 - 10,62             | 2,5 - 10,73                      | 2,5 - 10,75                      | 2,5 - 10,69                      | 2,5 - 10,63                      | 2,5 - 10,75                      |
| <b>Intervalo - R</b>                      | 1,47 - 3,25             | 1,47 - 3,22                      | 1,5 - 3,25                       | 1,47 - 3,22                      | 1,5 - 3,25                       | 1,44 - 3,22                      |
| <b>Fator de ajuste-R</b>                  | 0,0241                  | 0,0167                           | 0,0101                           | 0,0066                           | 0,0253                           | 0,0200                           |

Observa-se um aumento do número de vizinhos Pt-Pt para os catalisadores Pt/C-MOx, para o catalisador com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no suporte foi menor, em comparação com o obtido para o Pt/C. A distância Pt-Pt foi menor para todos os materiais suportados em híbridos C-MOx (Figura 21a). Na comparação dos materiais Pt/C-MOx e Pt/C, embora o número de vizinhos Pt-O obtido para os materiais suportados em híbridos C-óxido seja menor (Figura 21b) e possa ter pouca influência na banda 5d da Pt, esses valores são acompanhados de baixa precisão e pode-se inferir que o modelo teórico usado não representa adequadamente as interações Pt-O. Levando em conta que o eletrólito contém etanol e que a oxidação eletroquímica deste na

superfície da Pt gera espécies que resultam numa interação Pt-C, como mencionado nos resultados em ácido, esta interação deveria ser considerada para melhorar os ajustes.



**Figura 21** - Número de vizinhos Pt-Pt obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx polarizados em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### Caracterização eletroquímica em meio alcalino

Voltamogramas cíclicos dos materiais de Pt/C e Pt/C-MOx (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos em solução de hidróxido de sódio são mostrados na Figura 22. Uma comparação das curvas obtidas para todos os materiais é mostrada na Figura 22a. Em geral, os voltamogramas apresentam os sinais característicos da voltametria da Pt em meio alcalino. Como observado para o catalisador Pt/C, o processo de adsorção e dessorção de hidrogênio ocorre na região de potencial de 0,05 a ~0,45 V e a formação e redução de óxidos de platina (Pt-O<sub>ads</sub>) nos potenciais entre ~0,75 e 1,00 V. As reações em meio alcalino são as seguintes:

*Faixa de potencial de 0,05 a ~0,45 V:*

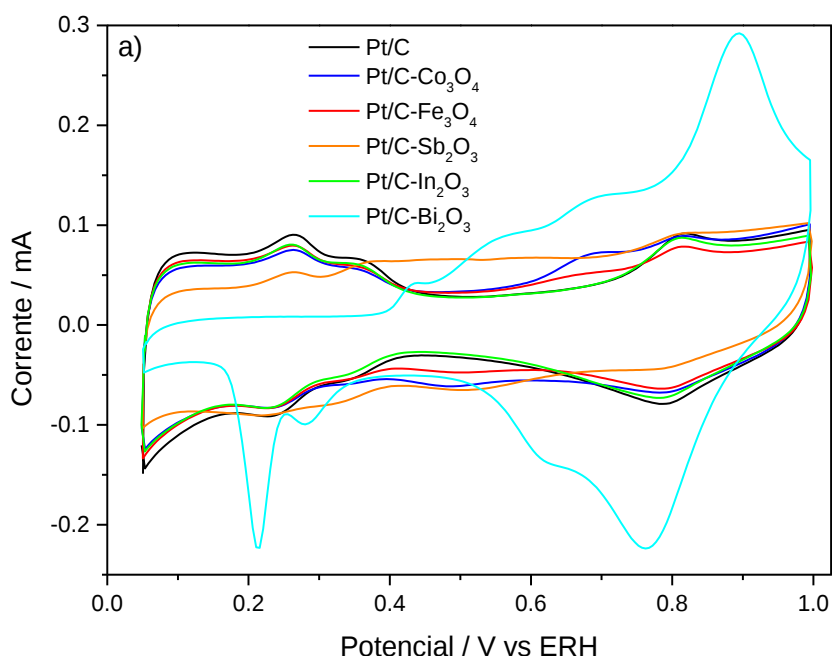


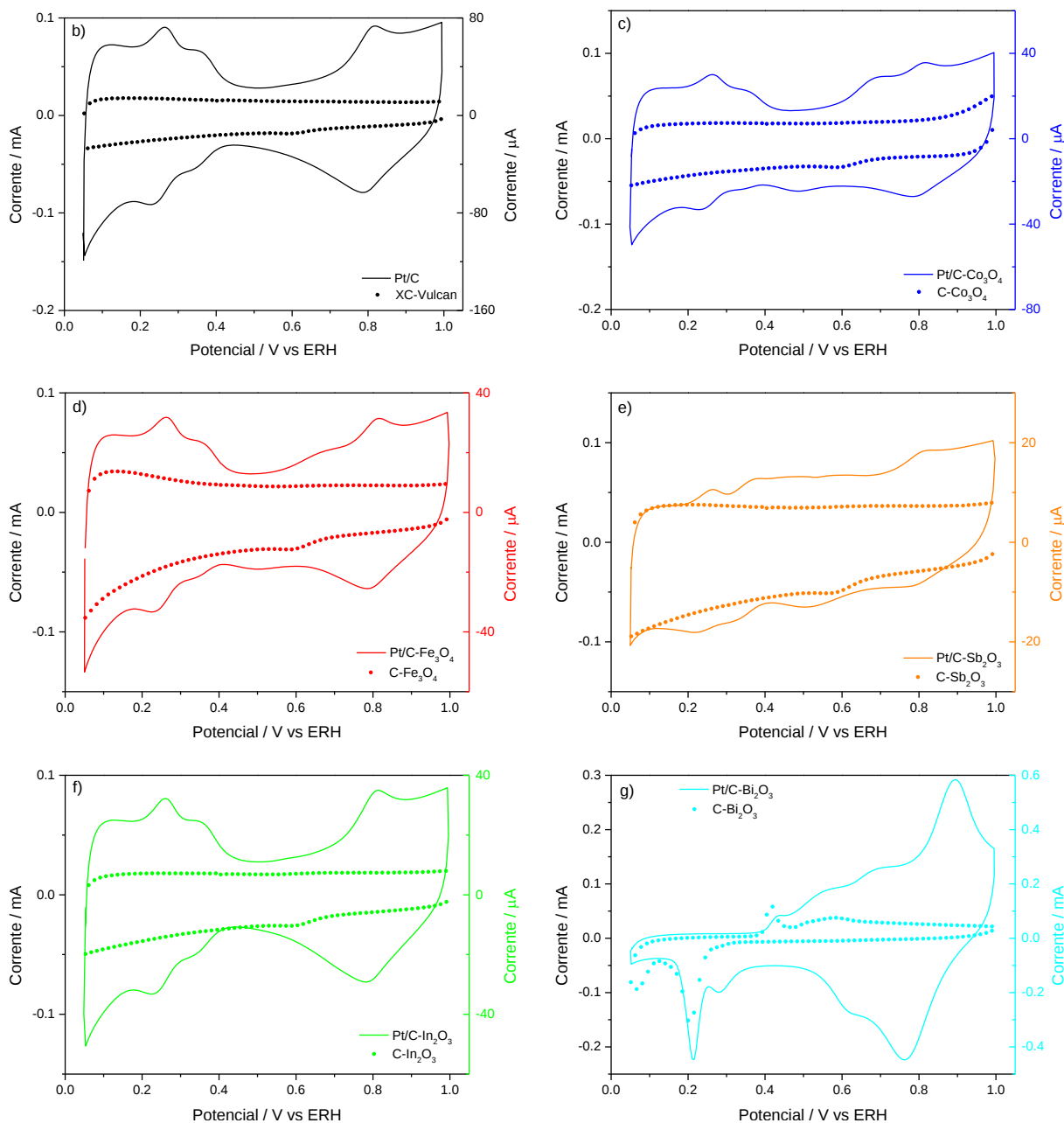
*Faixa de potencial de ~0,75 a 1,00 V:*



Percebe-se na figura que o voltamograma do material Pt/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é semelhante ao da Pt/C, enquanto para os materiais restantes se observam picos de corrente adicionais que podem ser atribuídos aos processos envolvidos na variação de estado de oxidação do cátion metálico dos óxidos formando compostos hidroxilados (Figuras 22c-g). Esses processos envolvendo o óxido do suporte híbrido são mais evidentes para o catalisador Pt/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para o qual observa-se que o pico em torno de 0,45 V da região anódica (Figura 22g) corresponde à pequena fração de sítios de metal bismuto perto da interface catalisador-solução<sup>208,209</sup>. A seguir, o pico ao redor de 0,55 V está relacionado com a oxidação de bismuto metálico para Bi (III)<sup>208</sup>. Na região catódica, o pequeno pico observado por volta de 0,28 V está relacionada com a redução das espécies BiO<sub>2</sub><sup>-</sup> adsorvidas<sup>208</sup>. O pico catódico cerca de 0,21 V corresponde à redução das espécies BiO<sub>2</sub><sup>-</sup> dissolvidas em BiO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, que após desproporcionamento forma Bi(0) e logo bismuto metálico<sup>208</sup>.

O óxido de bismuto tem influência significativa no perfil voltamétrico das nanopartículas de Pt, semelhante ao observado em ligas de platina-bismuto<sup>75</sup> avaliadas em meio alcalino.



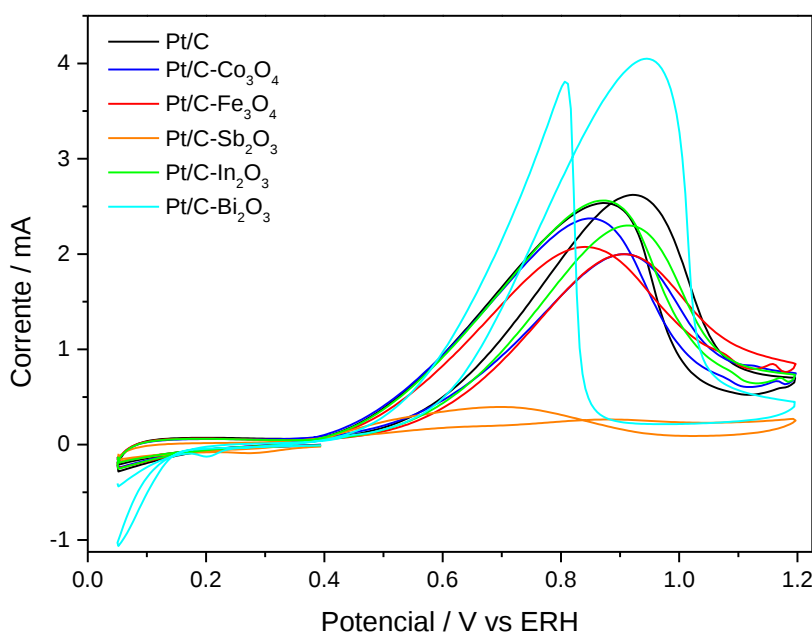


**Figura 22 - a)** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx, **b-g)** Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

### Atividade para a oxidação de etanol em meio alcalino

As voltametrias cíclicas de oxidação de etanol nos materiais de Pt/C e Pt/C-MOx obtidas em solução alcalina são mostradas na Figura 23. As voltametrias mostram, como em solução ácida, correntes de oxidação de etanol nas varreduras de potencial positiva e negativa. Em suma, na varredura positiva (de 0,05 a 1,20 V), o decréscimo de corrente após atingir um máximo valor é atribuído à perda de sítios

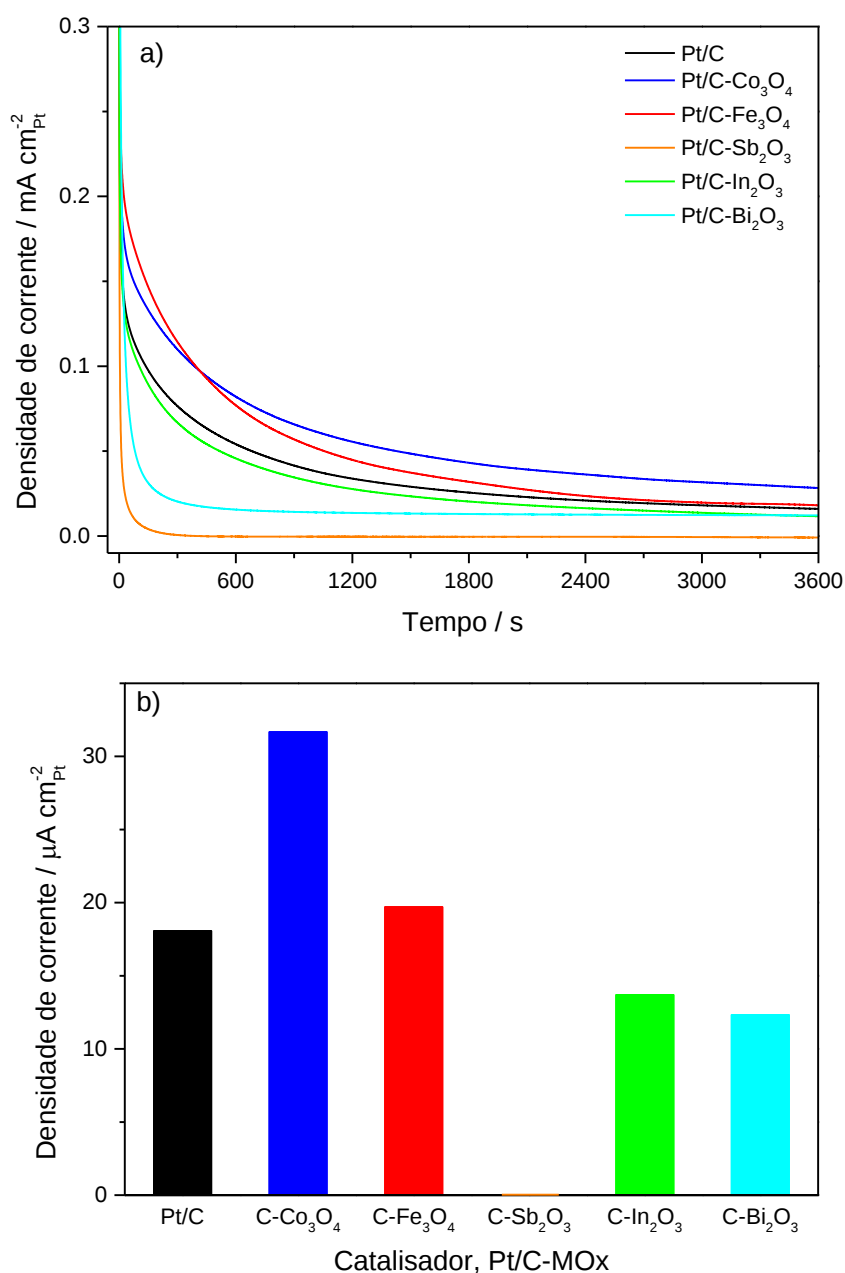
ativos pela oxidação da superfície da Pt inibindo a adsorção de moléculas de etanol. Na varredura negativa (de 1,20 a 0,05 V), o surgimento da corrente ocorre pela oxidação de etanol adsorvido nos átomos de Pt disponíveis como resultado da redução dos óxidos de Pt formados. Também se observa, que as voltametrias dos catalisadores Pt/C-MOx apresentaram menores correntes que para o Pt/C e os diferentes óxidos usados nos suporte não promoveram mudança no potencial de início da reação de oxidação de etanol, sendo a exceção o catalisador Pt/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que mostrou maiores correntes.



**Figura 23** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

A atividade catalítica para o processo de eletro-oxidação de etanol nos catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx em solução de hidróxido de sódio foi estudada por cronoamperometria e as curvas corrente-tempo registradas durante 3600 s de polarização constante em 0,5 V são mostradas na Figura 24a. Observa-se na figura uma queda de corrente de oxidação para todos os materiais em estudo, atribuída à acumulação de intermediários de reação (acetaldeído, íon acetato ou CO) que bloqueiam os sítios de Pt. A queda de corrente é muito pronunciada para o catalisador Pt/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sugere uma completa inibição da adsorção de etanol em solução alcalina.

As densidades de corrente de oxidação de etanol após 3000 s de polarização são apresentadas na Figura 24b, onde se percebe que o catalisador de Pt que contem óxido de cobalto no suporte gera a maior corrente dentre os 6 catalisadores em estudo. Além disso, e em contraste com os resultados obtidos em meio ácido (Figura 14b), o catalisador Pt/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não mostra atividade para oxidar etanol em meio alcalino, visto que não produz nenhuma corrente ( $0 \mu\text{A cm}^{-2}$ ).

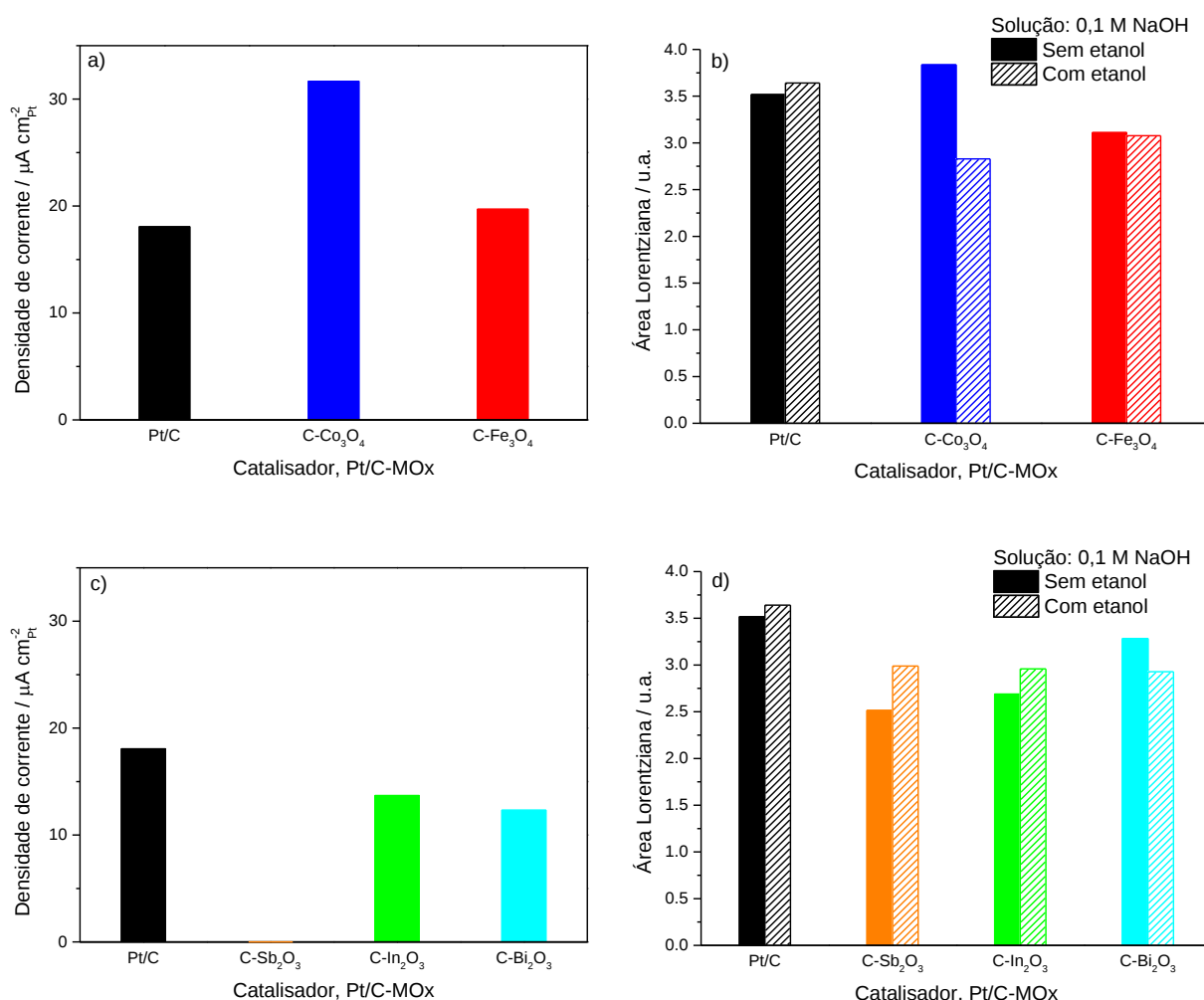


**Figura 24 - a)** Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx. Solução de etanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , saturada com argônio. **b)** Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização.

## Atividade eletrocatalítica em função das propriedades eletrônicas e estruturais

As diferentes atividades catalíticas para a eletro-oxidação de etanol nos catalisadores Pt/C-MOx podem ser interpretadas com base na modificação da ocupação eletrônica da banda 5d da Pt promovida pelos óxidos do suporte.

Observa-se nas Figuras 25a e 25b que as maiores densidades de corrente de oxidação produzidas pelos materiais de Pt com suportes de C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem ser relacionadas com o aumento da ocupação eletrônica da banda 5d de Pt se comparado com o material de referência (Pt/C). Considerando os resultados da análise EXAFS, observa-se que as densidades de corrente aumentam na sequência Pt/C < Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a medida que a distância Pt-Pt e os estados eletrônicos desocupados da banda 5d da Pt incrementam na ordem Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pt/C.



**Figura 25** - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio alcalino para os catalisadores de Pt/C e Pt/C-MOx.

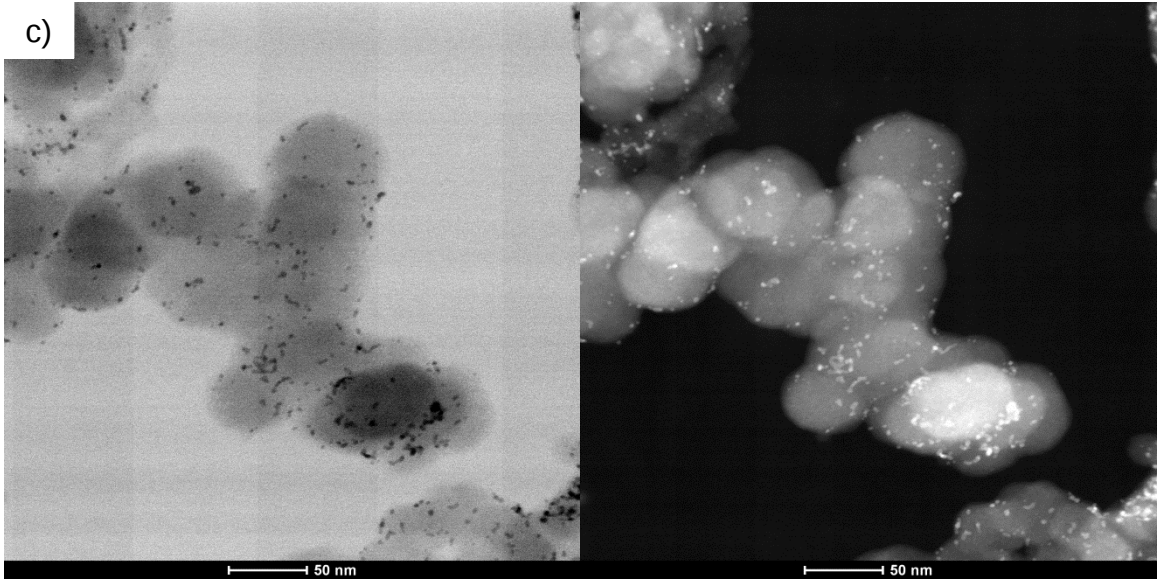
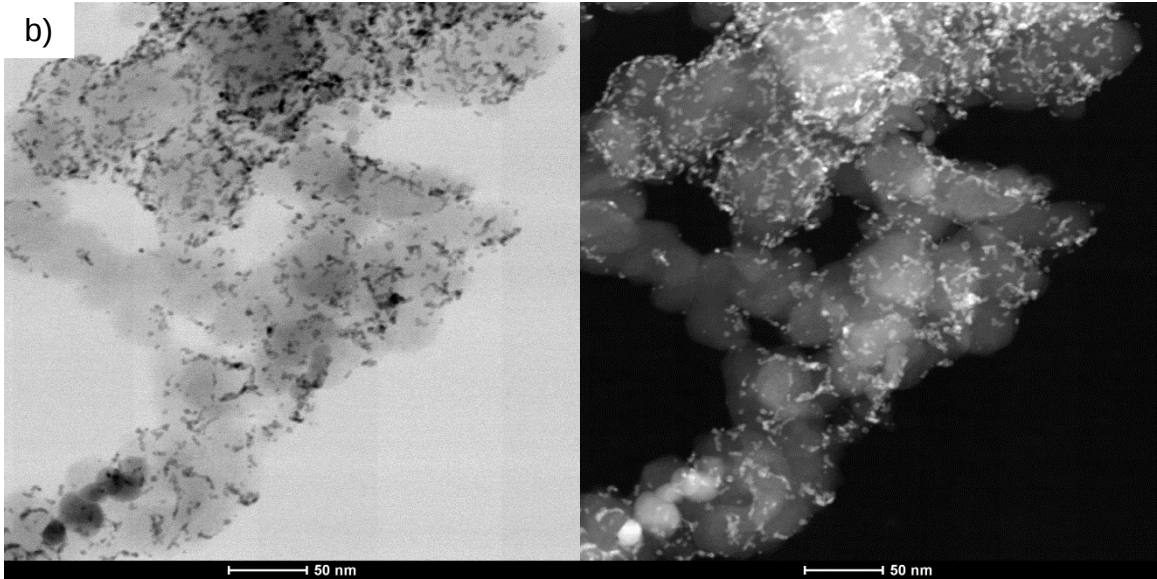
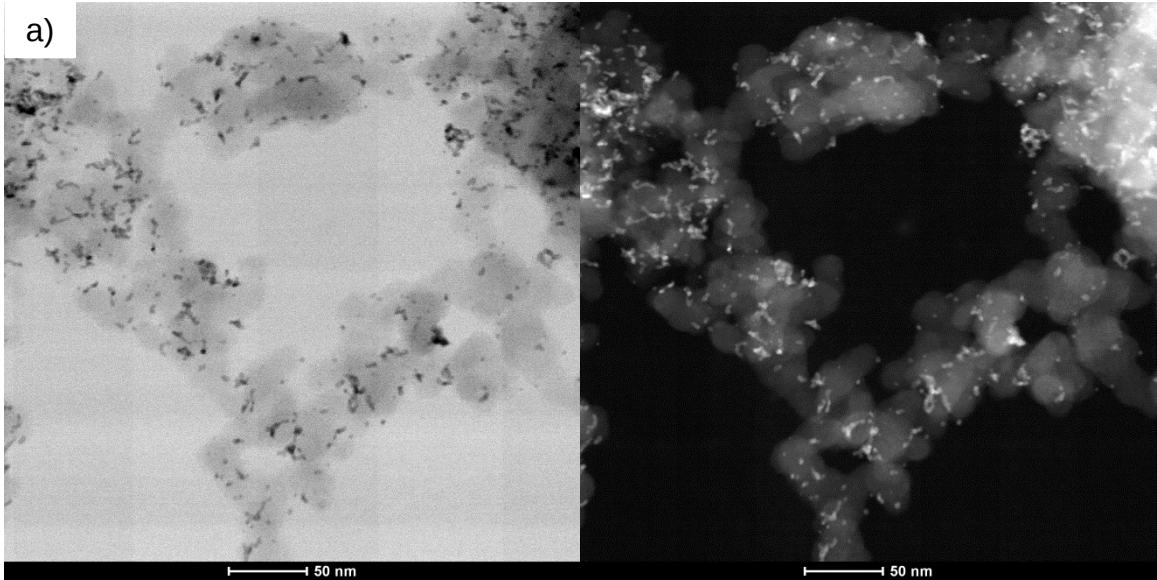
Para os catalisadores Pt/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 25c e 25d), as baixas densidades de corrente produzidas poderiam ser associadas a um maior número de estados 5d ocupados. Nas figuras se observa que a densidade de corrente decresce na sequência Pt/C > Pt/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que a ocupação eletrônica da banda 5d da Pt é maior para os catalisadores com suporte híbrido. Pode-se inferir que a menor vacância de elétrons na banda 5d da Pd limitaria a adsorção de etanol nestes catalisadores. Por outro lado, a densidade de corrente aumenta a medida que cresce a distância Pt-Pt, sugerindo que durante a oxidação de etanol nestes catalisadores o aumento na separação entre átomos metálicos poderia ser favorável para a reação. Porém, quando se consideram em conjunto as áreas Lorentzianas e o número de vizinhos de platina, os dados sugerem novamente que fatores eletrônicos e geométricos afetam a atividade catalítica, sem que um deles se mostre dominante.

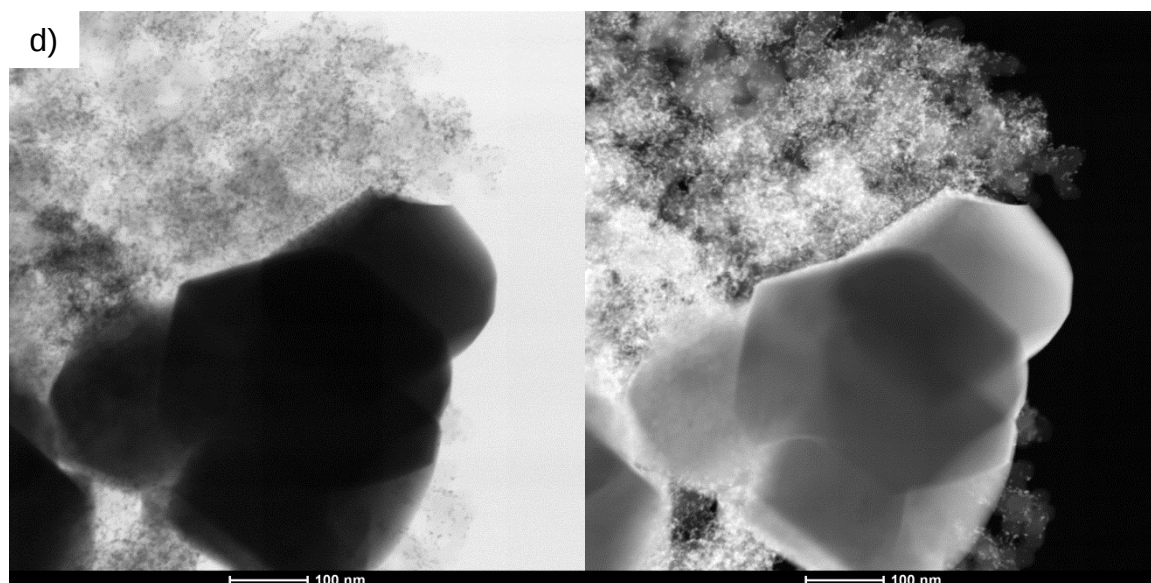
Salienta-se que as densidades de corrente obtidas em meio alcalino são maiores que as obtidas em meio ácido. Os catalisadores Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se destacam como os materiais que possuem a maior atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol em ambos os meios.

## **4.2. CATALISADORES Pd/C-MOx e Pd/C**

### **4.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

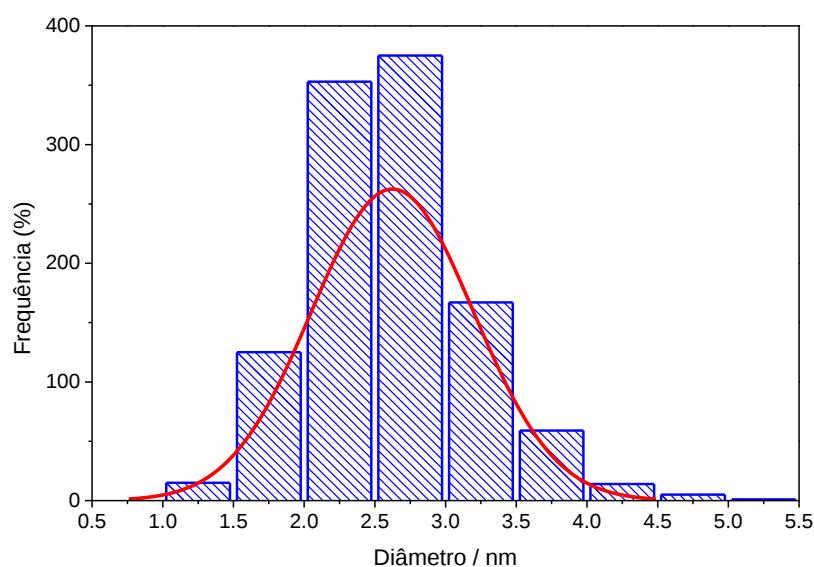
Micrografias em campo claro e campo escuro obtidas para os materiais Pd/C, Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostradas na Figura 26. Observa-se para Pd/C que as nanopartículas de Pd estão bem distribuídas no suporte de carbono, e que há pequenas formações de aglomerados. No entanto, para os materiais com suportes híbridos carbono-óxido, há uma maior concentração de nanopartículas de Pd suportadas sobre o carbono que no óxido.





**Figura 26** - Micrografias TEM obtidas em campo claro e campo escuro dos catalisadores a) Pd/C, b) Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c) Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, d) Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O histograma da Figura 27 mostra a distribuição de tamanho de nanopartículas de Pd obtida para o catalisador Pd/C (Figura 26a), sendo o tamanho médio as partículas de  $2,6 \pm 0,6$  nm. O tamanho medio encontrado é menor se comparado com o tamanho obtido por Alvarenga<sup>182</sup>, 3,3 nm, sob condições experimentais semelhantes.

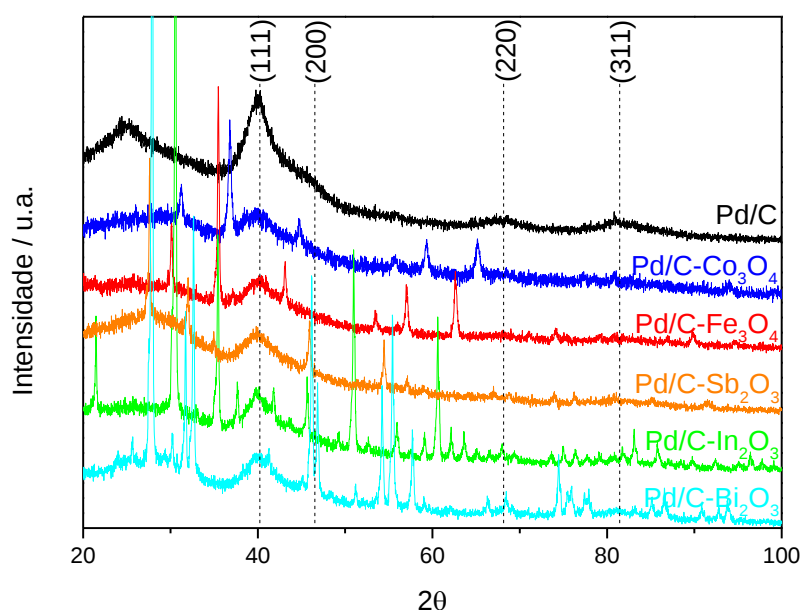


**Figura 27** - Histograma de distribuição de tamanho de partícula de Pd do catalisador Pd/C.

#### 4.2.2. Difractometria de raios X

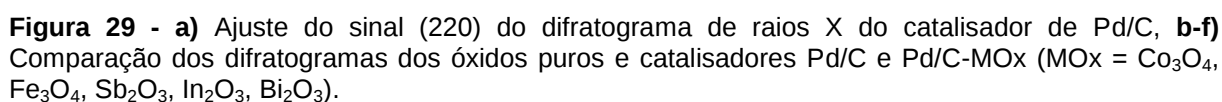
A Figura 28 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais Pd/C e Pd/C-MOx. O difratograma do Pd/C apresenta os picos de difração típicos da estrutura cúbica de face centrada do paládio puro (grupo espacial Fm3m) com os planos cristalográficos de (111), (200), (220) centrados nos ângulos de difração 40,10°, 46,40°, 68,08° respectivamente (JCPDS nº 46 - 1043).

Os difratogramas dos materiais Pd/C-MOx mostrados na Figura 29 apresentam os picos de difração atribuídos ao Pd, além de exibir os picos estreitos que correspondem aos picos de difração dos óxidos metálicos usados nos suportes. As comparações dos difratogramas de cada catalisador e do óxido correspondente são mostradas nas Figuras 29b-f.



**Figura 28** - Difratogramas de raios X dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx (MOx = Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

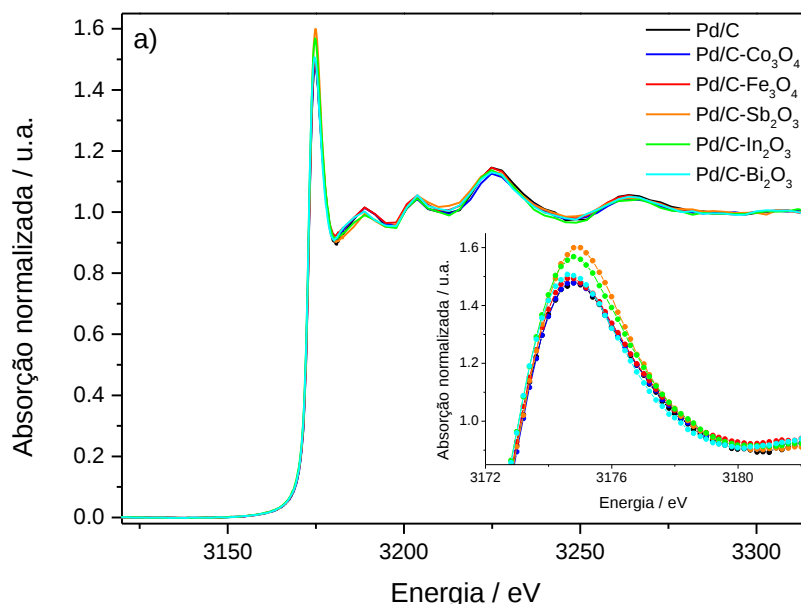
A semelhança dos picos de difração (111), (200) e (220) do Pd nos difratogramas dos materiais Pd/C-MOx e Pd/C indica que a estrutura cristalina das partículas de Pd não apresenta nenhuma mudança aparente, permitindo descartar a formação de liga de Pd com os componentes dos suportes. Visto que os valores 2θ permanecem invariantes para todos os casos, o tamanho médio do cristalito foi estimado a partir do plano (220) do difratograma do Pd/C mostrado na Figura 29a

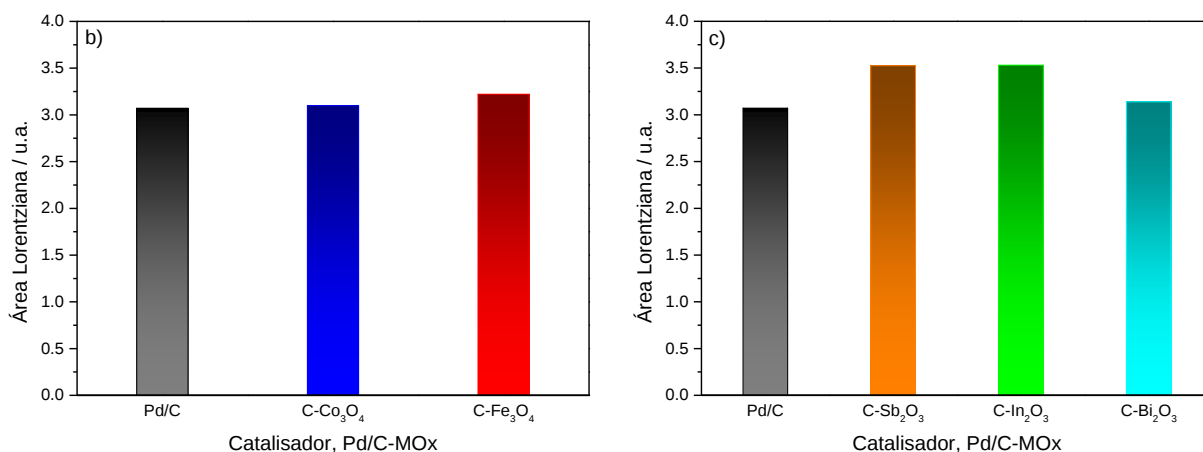


### 4.2.3. Estudos em meio alcalino

#### Espectroscopia de absorção de raios X

O estudo das propriedades eletrônicas dos materiais de Pd/C e Pd/C-MOx foi realizado através da espectroscopia de absorção de raios X moles. Os espectros obtidos *in situ*, em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e com o eletrodo polarizado em 0,6 V vs ERH, são mostrados na Figura 30a. As áreas Lorentzianas ilustradas na Figura 30b-c foram extraídas dos espectros anteriores utilizando o procedimento já descrito para os materiais de platina. Como a energia da borda L<sub>III</sub> do Pd (3173,3 eV) é próxima à borda M<sub>3</sub> do Bi (3176,9 eV), o sinal no espectro para o catalisador Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ter uma contribuição das duas bordas. As áreas Lorentzianas obtidas para os materiais Pd/C-MOx (Figura 30b-c) são um pouco maiores que a obtida para Pd/C, indicando que o óxido no suporte híbrido promoveu um incremento de estados eletrônicos desocupados da banda 4d do Pd, sendo esse incremento mais pronunciado para os materiais Pd/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 30c). Assim, os dados permitem inferir que o óxido metálico no suporte promoveu o incremento de estados eletrônicos vazios.

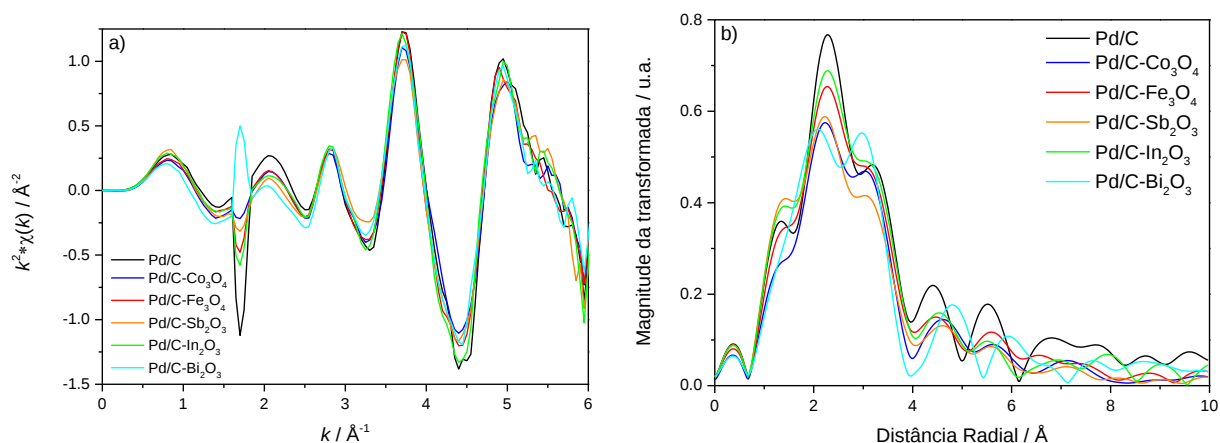


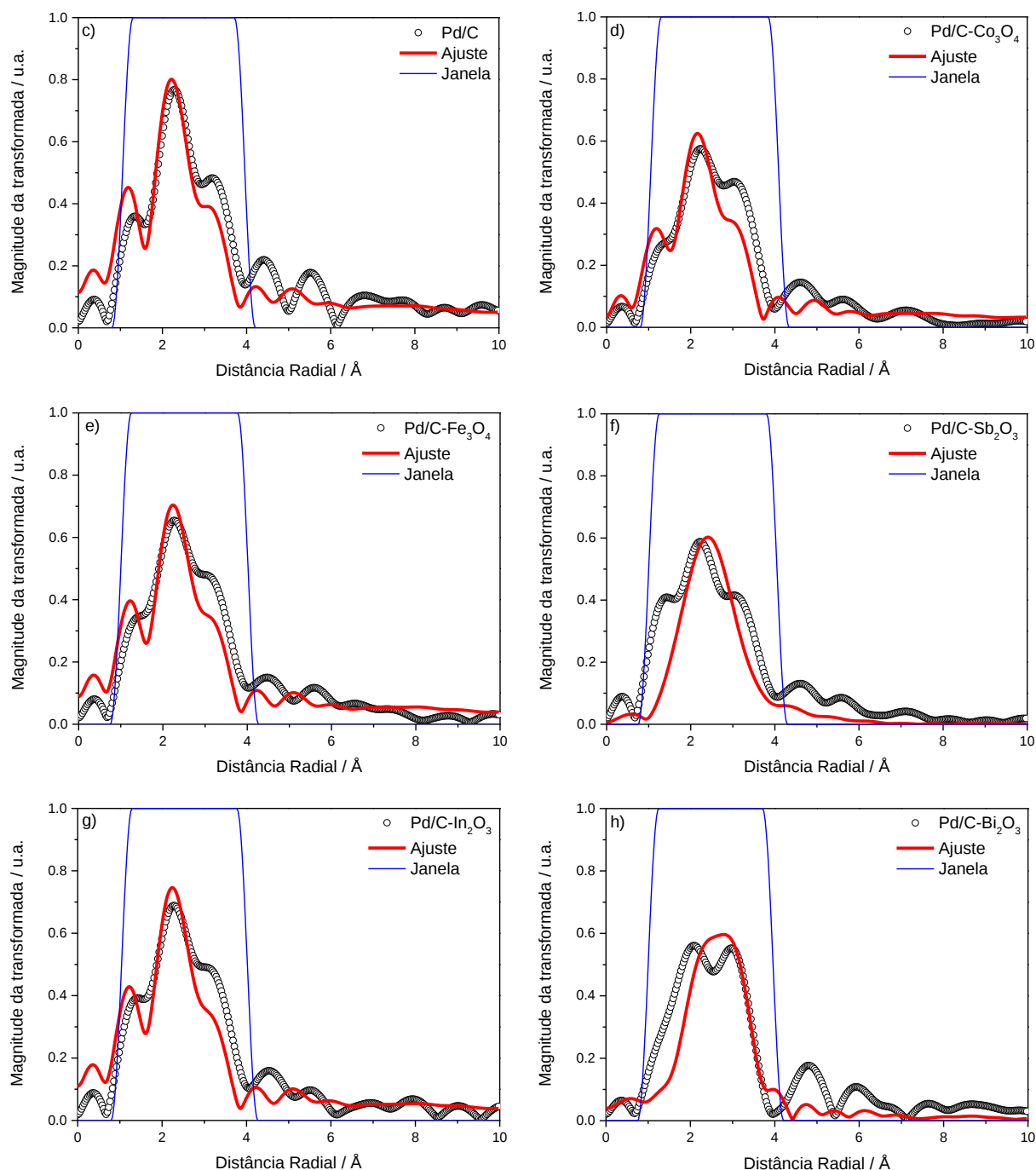


**Figura 30 - a)** Espectros de absorção de raios X normalizados para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V obtidos em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **b-c)** Valores da área Lorentziana dos catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx.

O tratamento das oscilações EXAFS dos espectros XANES (Figura 31a) assim como da magnitude da transformada (Figura 31b) foi realizado como já descrito para os materiais de platina. Utilizou-se o modelo teórico de estrutura cúbica de face centrada do paládio para os cálculos FEFF, com o valor de  $S_0^2$  de 0,80<sup>210</sup>. O ajuste foi realizado para a primeira esfera de coordenação Pd-Pd, cujos intervalos são mostrados na Tabela 7. As Figuras 31c-h mostram os resultados experimentais e o ajuste do modelo, e os parâmetros obtidos do ajuste são apresentados na Tabela 7.

Primeiramente, na Figura 31b se observa uma redução da amplitude assim como o deslocamento da distância radial da esfera de coordenação de Pd em análise, sugerindo a redução do número de átomos vizinhos de Pd-Pd e/ou o aumento do fator de Debye-Waller<sup>199</sup>, ademais da presença do oxigênio na superfície proveniente da adsorção da água por conta da polarização do eletrodo.





**Figura 31 - a)** Oscilações EXAFS com peso  $k^2$  isoladas dos espectros XANES, **b)** Magnitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, **c-h)** Ajustes respectivos da magnitude da transformada referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt. Os resultados experimentais e ajustes são representados por pontos e linhas vermelhas contínuas, respectivamente.

A baixa qualidade do ajuste aos resultados experimentais da Figura 31c-h sugere que o modelo teórico de Pd tem pouca concordância com os dados experimentais, constatada pelo elevado valor do fator R, sobressaindo para os materiais de Pd suportados em C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A inadequada qualidade de

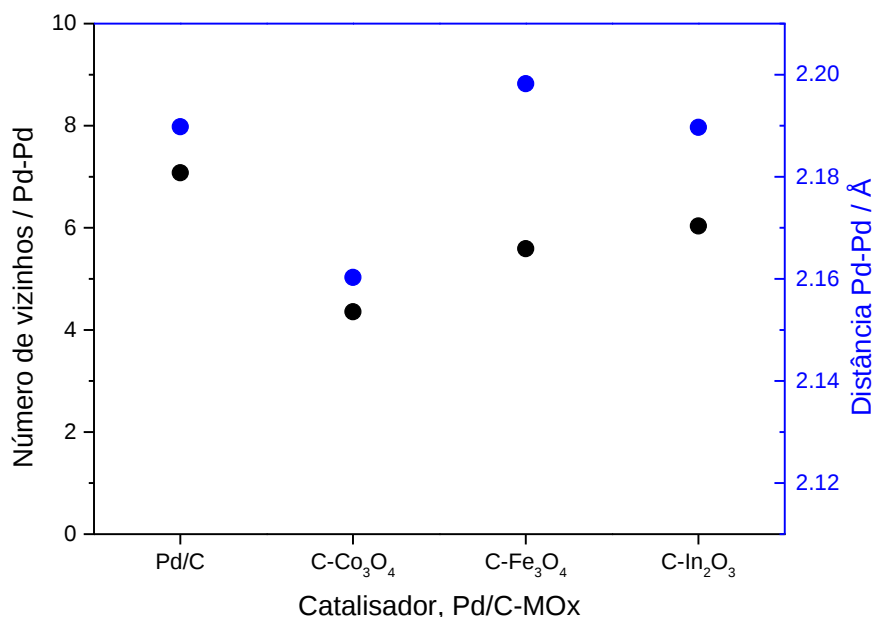
ajuste, também, é refletida pelo elevado valor de  $E_0$ , como observado no trabalho de Ziegelbauer e colaboradores<sup>211</sup>.

Sabe-se dos dados de microscopia que o diâmetro médio das nanopartículas de Pd é de 2,6 nm, e que há uma forte relação do fator de Debye-Waller com o número de coordenação<sup>199</sup>. Então, por serem partículas pequenas, as partículas de paládio suportadas em C-MOx teriam maior desordem estrutural e não seriam adequadamente representadas pelo modelo teórico para um paládio massivo com 12 átomos coordenados.

**Tabela 7** - Parâmetros e resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

| Parâmetro                                         | Catalisador de Pd/C-MOx |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|---------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                                   | Pd/C                    | C-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | C-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Número de vizinhos Pd-Pd</b>                   | 7,08 ± 2,73             | 4,36 ± 2,22                      | 5,59 ± 2,72                      | 3,96 ± 5,09                      | 6,04 ± 3,06                      | 12,06 ± 9,45                     |
| <b>Distância Pd-Pd / Å</b>                        | 2,19 ± 0,017            | 2,16 ± 0,024                     | 2,198 ± 0,044                    | 2,595 ± 0,131                    | 2,19 ± 0,05                      | 2,756 ± 0,064                    |
| <b><math>\Delta E_0</math> / eV</b>               | 14,49 ± 0,02            | 13,04 ± 0,02                     | 14,4 ± 2,45                      | -2,89 ± 7,33                     | 13,94 ± 2,82                     | 4,89 ± 3,07                      |
| <b>Fator Debye-Waller / <math>\sigma^2</math></b> | 0,0154 ± 0,0102         | 0,0086 ± 0,0134                  | 0,0114 ± 0,0127                  | -0,0096 ± 0,0273                 | 0,0123 ± 0,0134                  | 0,0131 ± 0,0189                  |
| <b>Intervalo - k</b>                              | 1 - 5,5                 | 1 - 5,5                          | 1 - 5,5                          | 1 - 5,5                          | 1 - 5,5                          | 1 - 5,5                          |
| <b>Intervalo - R</b>                              | 1,05 - 3,96             | 1,05 - 4,09                      | 1 - 4,02                         | 1 - 4,05                         | 1,04 - 4,02                      | 1 - 3,96                         |
| <b>Fator de ajuste-R</b>                          | 0,0831                  | 0,1096                           | 0,1183                           | 0,2403                           | 0,1211                           | 0,1316                           |

No obstante, exceto os resultados dos catalisadores Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por apresentarem um fator  $\sigma^2$  negativo e por proximidades entre bordas de absorção, respectivamente, os números de átomos vizinhos Pd-Pd para os 4 materiais restantes são mostrados na Figura 32. Observa-se que os materiais possuem um número de coordenação menor a 12 átomos se comparado a uma amostra de paládio massivo, o que é resultante do tamanho nanométrico das partículas. Os valores obtidos para a distância Pd-Pd são menores que para uma amostra de paládio massiva ( $d_{\text{Pd-Pd}} = 2,757$  Å), sendo atribuídos à contração da rede cristalina como consequência do tamanho pequeno das partículas<sup>212</sup>.



**Figura 32** - Número de vizinhos Pd-Pd obtidos no tratamento da transformada dos espectros EXAFS dos catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx polarizados em 0,6 V em solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

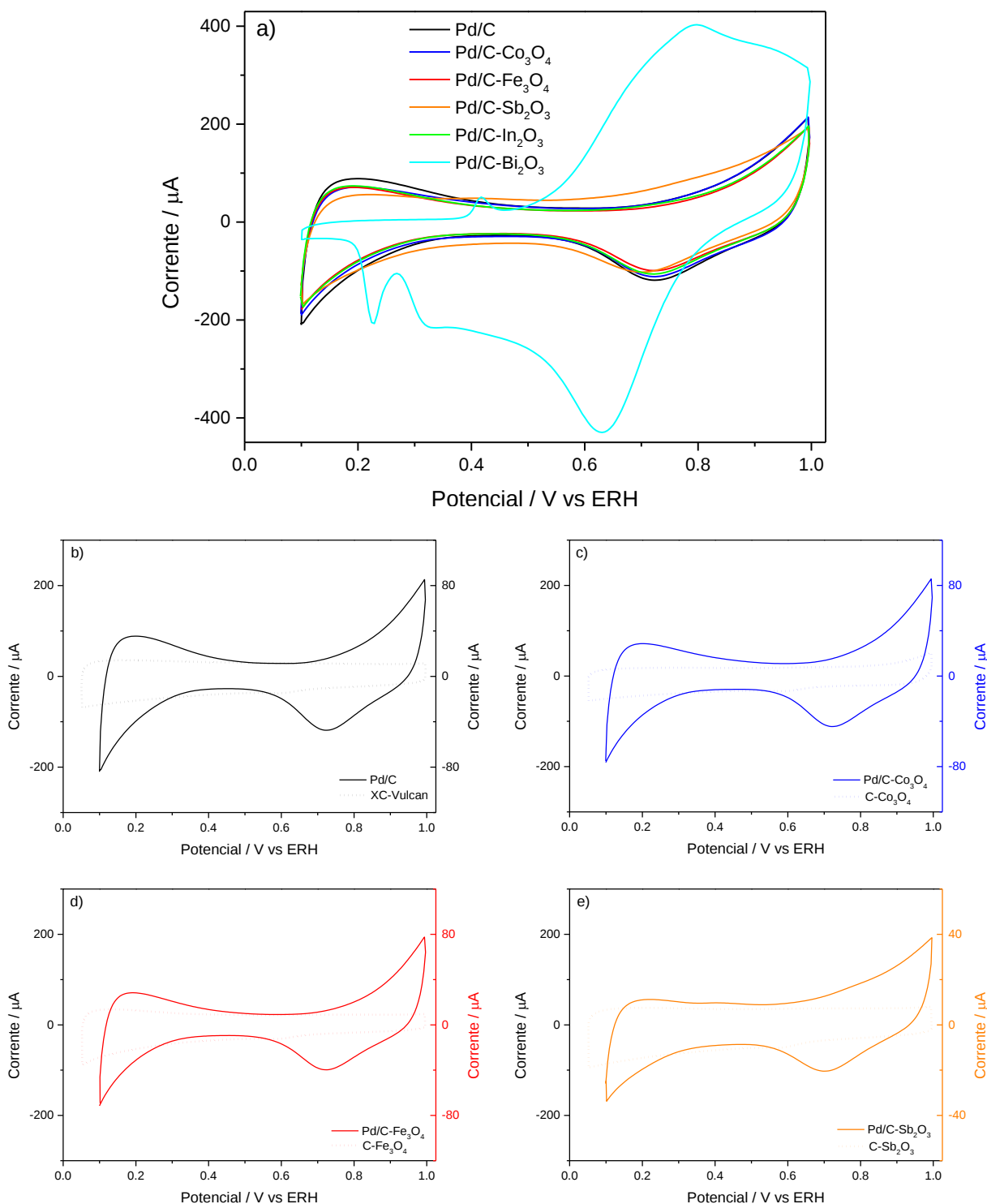
### Caracterização eletroquímica em meio alcalino

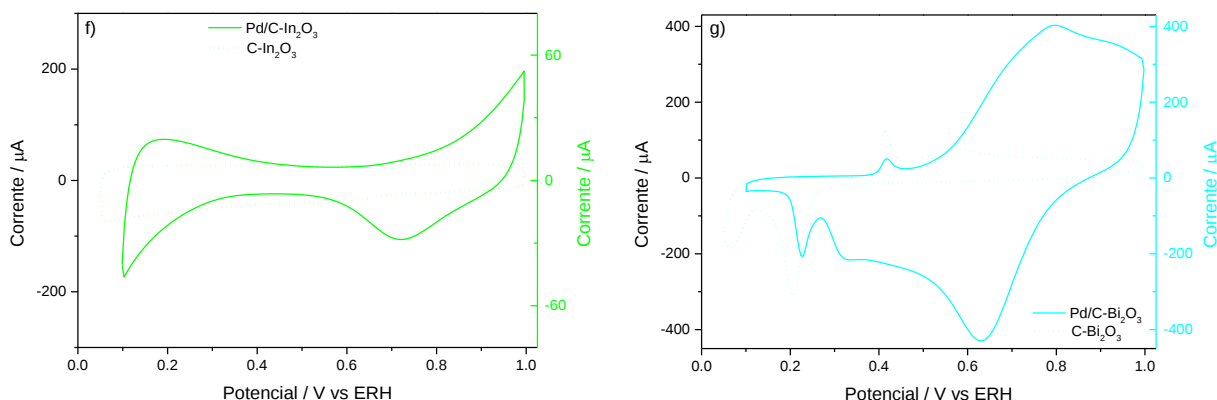
As curvas da caracterização eletroquímica por voltametria cíclica em solução de hidróxido de sódio para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx são apresentadas na Figura 33. Na Figura 33a, observa-se que os voltamogramas dos catalisadores Pd/C-MOx apresentam um perfil voltamétrico semelhante ao Pd/C, excetuando o material Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na faixa de potenciais de 0,1 V até ~0,45 V ocorrem os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio; o carregamento da dupla camada elétrica é o único processo entre ~0,45 e ~0,65 V. Acima do potencial 0,65 V até 1,00 V as correntes anódica/catódica correspondem os processos de oxidação/redução do Pd pela adsorção/remoção de espécies hidroxiladas da solução, segundo a seguinte reação<sup>213,214</sup>.



Entretanto, o perfil corrente-potencial observado para o catalisador Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> difere significativamente do perfil do Pd/C. Neste material, os picos que a voltametria apresenta em torno de 0,21 V e 0,45 V correspondem aos processos faradaicos que envolvem o óxido de bismuto e tem semelhança com as curvas de

voltametria observadas para Pt/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 22) que, pela sua vez, são similares às reportados na literatura para ligas de paládio-bismuto<sup>152,214</sup>, e que apresentam também a inibição dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, atribuída à presença do Bi<sup>214</sup>. Para os materiais restantes (Figuras 33c-f) não se observou a presença de picos de corrente adicionais nos voltamogramas, sugerindo que os suportes não influenciam o comportamento voltamétrico do paládio.



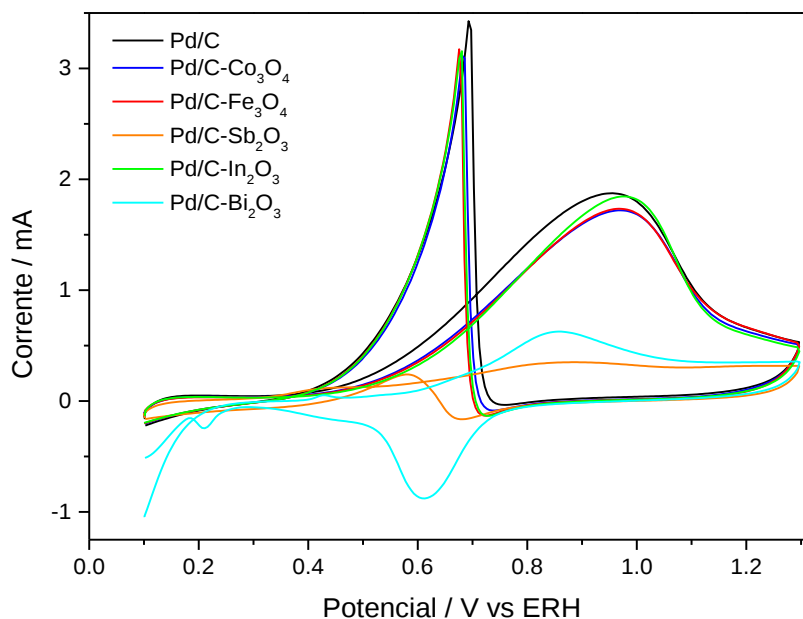


**Figura 33 - a)** Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx, **b-g)** Comparação de voltamogramas dos suportes C-MOx e catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

### Atividade para a oxidação de etanol em meio alcalino

A Figura 34 mostra as voltametrias cíclicas de oxidação de etanol obtidas em meio alcalino para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. A presença de picos de corrente nas varredura positiva e negativa indica a natureza irreversível do processo de oxidação de etanol. No sentido positivo, a corrente aumenta e após 0,95 V diminui devido à formação de óxido de paládio (PdO<sub>ads</sub>) na superfície que bloqueia os sítios ativos do paládio e inibe a adsorção das moléculas de etanol. No sentido inverso, a redução da camada de óxido formada permite a liberação dos sítios de Pd. Imediatamente ocorre a adsorção/oxidação de etanol assim como das espécies intermediárias<sup>38</sup>, observando como resultado desse processo um pico de corrente em torno de 0,65 V.

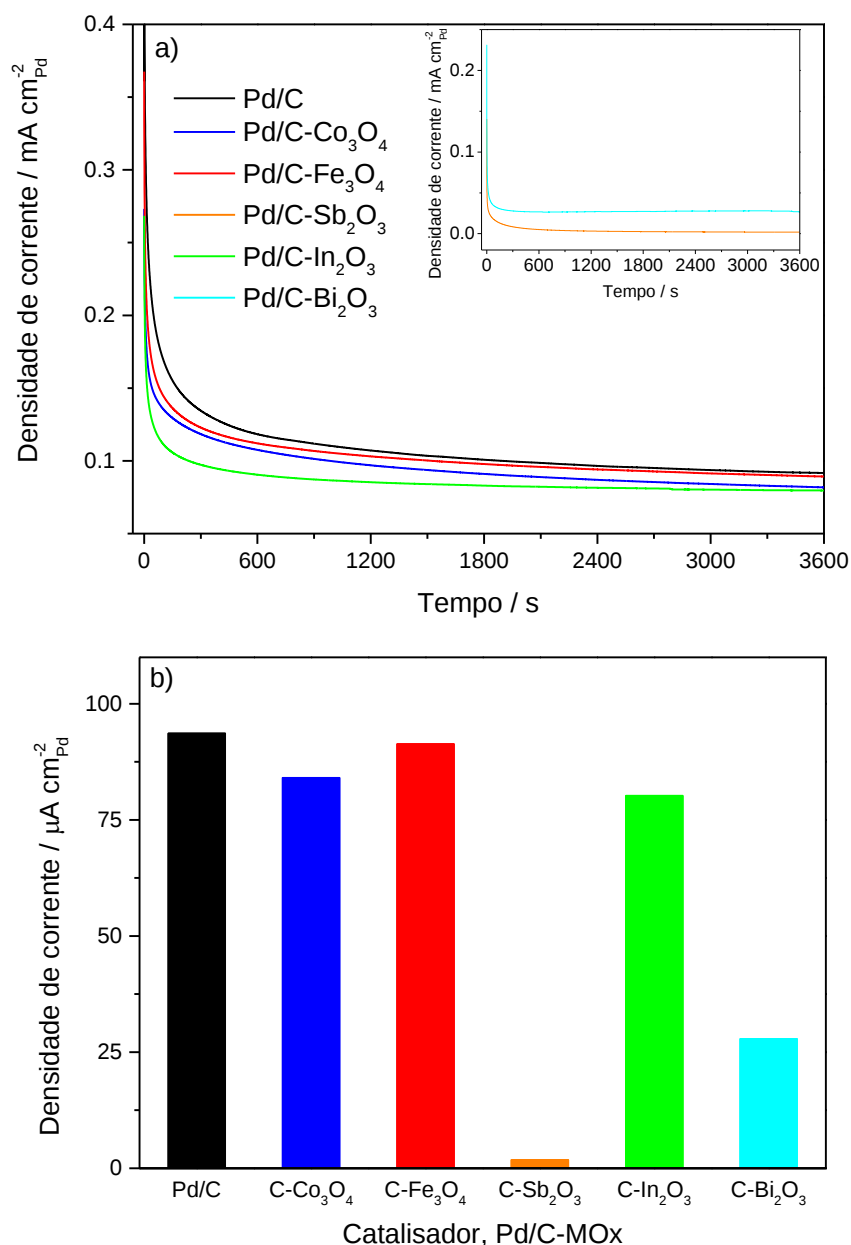
Diferentemente, os voltamogramas registrados para os catalisadores Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram correntes menores e a presença de picos de redução (corrente negativa) que sugerem que estes materiais tem baixa ou nenhuma atividade para oxidar etanol. Na curva registrada para Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa um pequeno pico de corrente na verredura negativa enquanto a curva do catalisador Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é semelhante à voltametria da Figura 33g obtida sem etanol, sugerindo que esse material é inativo para oxidar etanol.



**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

A atividade catalítica dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx para a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino avaliada por cronoamperometria é mostrada na Figura 35a. Esse processo foi estudado aplicando um potencial inicial de 0,1 V seguido de um salto de potencial até 0,6 V. Em geral, os resultados mostram um rápido decréscimo da densidade de corrente de oxidação do etanol após do incremento de potencial, fato atribuído à formação e acumulação dos subprodutos da oxidação de etanol fortemente adsorvidos na superfície do Pd.

Do grupo de materiais suportados em híbridos carbono-óxido destacam os catalisadores Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que produziram a menor e a maior densidade de corrente, respectivamente. Portanto, pode-se inferir que densidade de corrente de oxidação de etanol é afetada pela presença do óxido no suporte. Apesar disso, o efeito dos óxidos estudados não foi benéfico já que todos os catalisadores Pd/C-MOx tem atividades menores que o Pd suportado em carbono, como mostrado na Figura 35b, onde estão apresentadas as densidades de correntes de oxidação de etanol após de 50 minutos de polarização do eletrodo em 0,6 V vs ERH.



**Figura 35 - a)** Curvas de densidade de corrente de oxidação de etanol vs tempo obtidas em 0,5 V para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx. Solução de etanol 0,5 mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, saturada com argônio. **b)** Densidade de corrente registrada após de 3000 segundos de polarização.

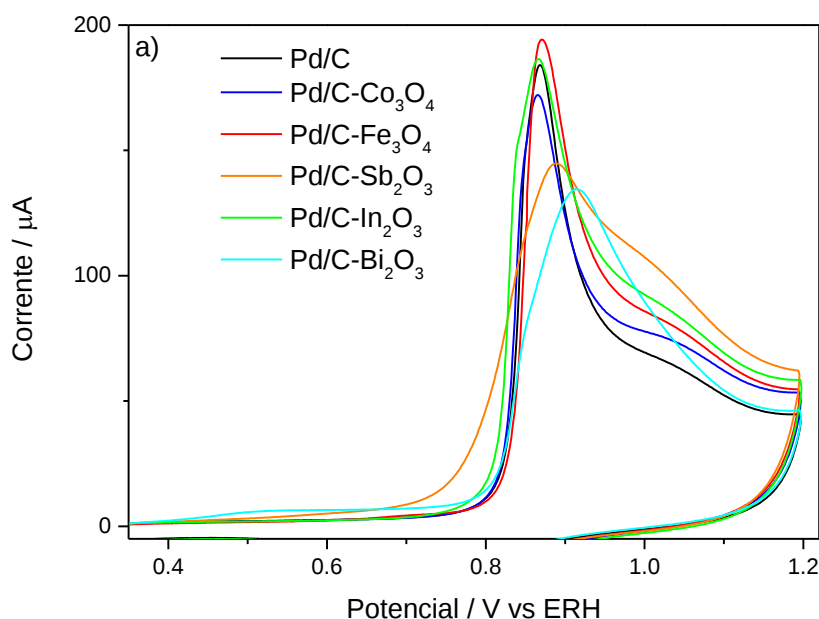
As áreas eletroativas de Pd dos catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx utilizadas para obter as densidades de corrente foram determinadas com base na carga de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido. Por conveniência, os experimentos foram realizados em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e as curvas corrente-potencial registradas são mostradas na Figura 36.

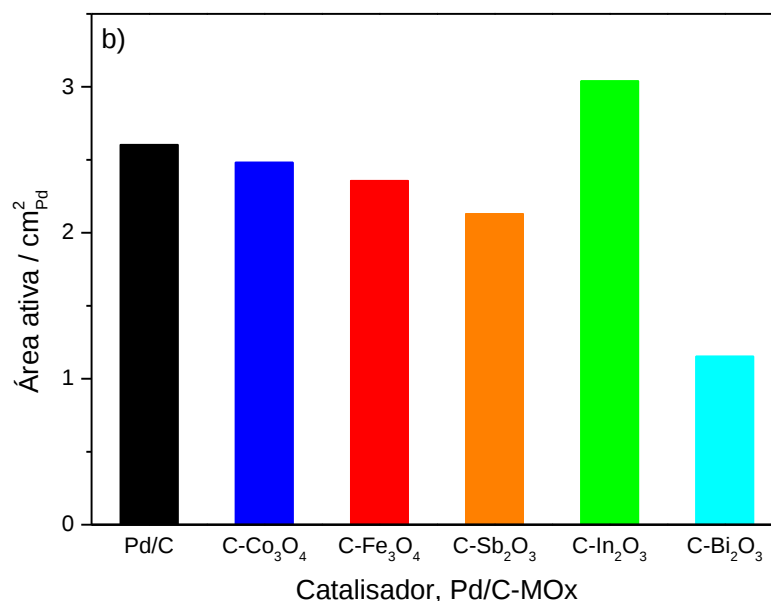
Os resultados evidenciam que houve um deslocamento dos potenciais de início e dos potenciais dos picos de correntes de oxidação de CO para os catalisadores Pd/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Sb, In e Bi), que mostram um potencial de início de oxidação de CO menor que o Pd/C na ordem Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o potencial de início observado para Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o menor de todos os materiais. No entanto, os potenciais dos picos de oxidação de CO desse grupo se observam na sequência inversa (Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Segundo os resultados da literatura para a oxidação de CO em ligas de PdSb<sup>149</sup> e PdBi<sup>151</sup>, a adição dos metais do grupo 15 aumenta a concentração de OH na superfície de Pd e promove a oxidação CO<sub>ads</sub> liberando os sítios ativos. Dos resultados obtidos para Pd/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é razoável inferir que os óxidos possam fornecer espécies oxigenadas pela presença de hidroxilas adsorvidas.

Para os materiais restantes o potencial de início e o potencial de pico de oxidação de CO são semelhantes ao Pd/C. Esse fato sugere que os óxidos incorporados nos suportes híbridos não modificam as propriedades de adsorção/oxidação de CO.

A área ativa de Pd calculada para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx é apresentada na figura 36b. Observa-se que a área aumenta na ordem Pd/C-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pd/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pd/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < Pd/C < Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, como dito acima, estes valores foram usados para determinar a densidade de corrente de oxidação de etanol.



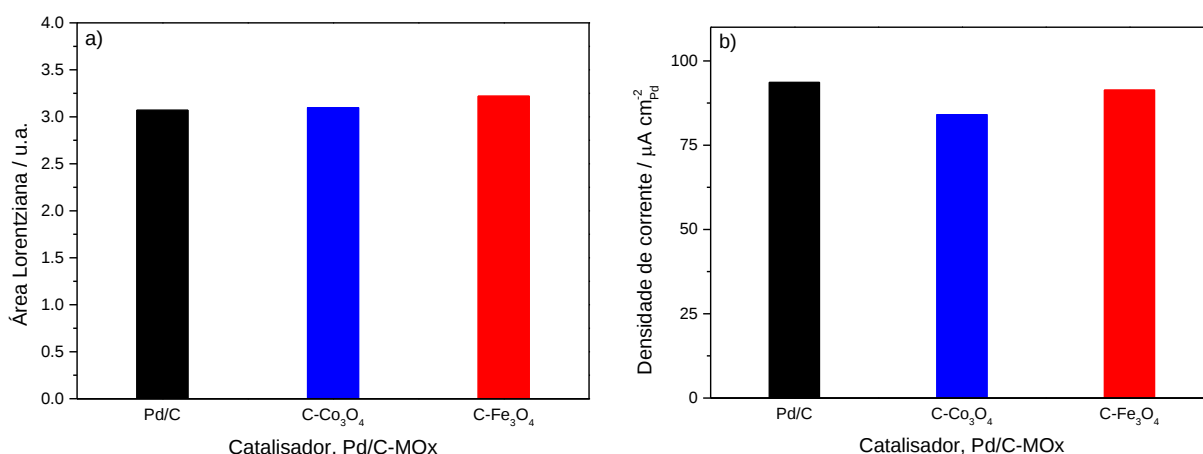


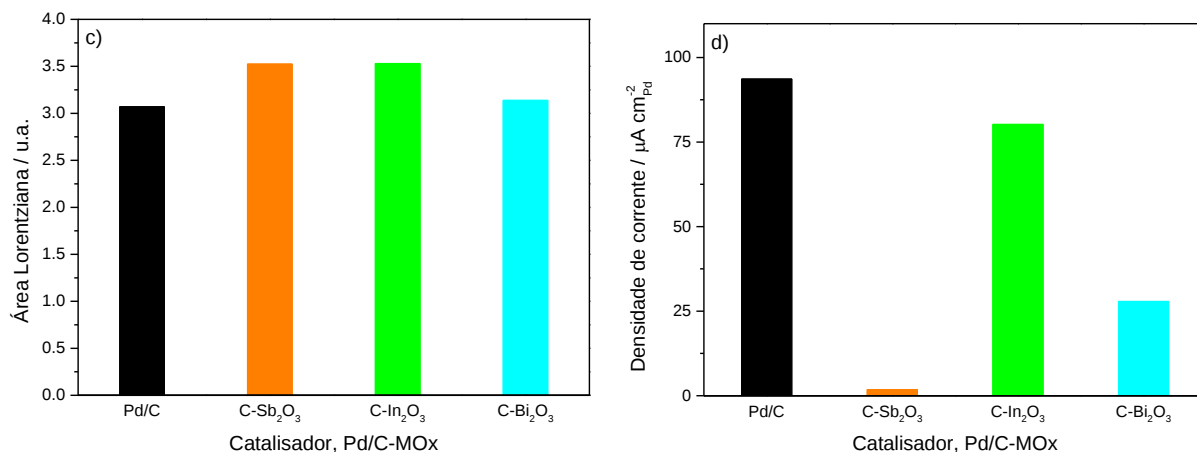
**Figura 36 - a)** Curvas de oxidação de CO adsorvido dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com argônio. Velocidade de varredura de 10  $\text{mV s}^{-1}$ , **b)** Área de Pt ativa obtida das curvas de oxidação de CO adsorvido para os catalisadores Pd/C e Pd/C-MOx.

### Atividade eletrocatalítica em função das propriedades eletrônicas e estruturais

No intento de verificar se haveria alguma correlação entre as atividades catalíticas e características eletrônicas dos catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx, a Figura 37 mostra as comparações das densidades de corrente de oxidação e as áreas Lorentzianas.

Para o grupo Pd/C-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Fe) (Figura 37 a-b), a atividade catalítica é menor que para Pd/C enquanto o número de estados eletrônicos 4d do Pd desocupados apresenta um aumento muito pequeno, sem mostrar uma tendência que acompanhe a atividade.





**Figura 37** - Comparação das densidades de corrente de oxidação de etanol e da área Lorentziana obtidas em meio alcalino para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-MOx.

Para o grupo Pd/C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Sb, In, Bi) (Figura 37 c-d), há um aumento dos estados eletrônicos desocupados da banda 4d de Pd para Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação ao Pd/C, mas as propriedades eletrônicas não mostram tendência que possa ser correlacionada com as atividades catalíticas, destacando-se nesse grupo a baixa atividade catalítica para a oxidação de etanol do catalisador Pd/C-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A densidade de corrente de oxidação de etanol produzida pelo Pd/C deste trabalho é maior que o relatado por Alvarenga<sup>182</sup>, e pode-se inferir que o menor tamanho das nanopartículas obtidas pode ter exposto um número maior de sítios ativos para a oxidação. No entanto, dos resultados do autor se observa que o óxido de antimônio e estanho promove um aumento da ocupação eletrônica 4d do Pd e que se correlaciona com o incrementando da densidade de corrente. Os resultados apresentados aqui mostraram que o incremento da ocupação eletrônica promovida pelos óxidos no suporte não favorece à adsorção de etanol produzindo baixas densidades de corrente.

Finalmente, embora não haja evidências de uma correlação entre a atividade e os estados eletrônicos, é evidenciado pelos resultados que os óxidos metálicos incorporados nos suportes híbridos afetam o desempenho eletrocatalítico do paládio, provavelmente envolvendo vários efeitos combinados (eletrônicos, geométricos e presença de hidroxilas adsorvidas na superfície).

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos das caracterizações mostraram que:

Os óxidos metálicos utilizados em suportes híbridos C-MOx promoveram uma mudança nas atividades catalíticas para a reação de oxidação de etanol em meio ácido e alcalino tanto para as nanopartículas de Pt quanto para as de Pd.

Os resultados de difração de raios X mostraram que o parâmetro de rede e a distância interatômica Pt-Pt dos catalisadores Pt/C-MOx são semelhantes aos de Pt/C, assim como dos Pd/C-MOx para o Pd/C.

Os experimentos de absorção de raios X revelaram que os suportes podem afetar os estados eletrônicos da banda 5d da Pt nos catalisadores Pt/C-MOx e da banda 4d do Pd nos Pd/C-MOx. As variações aparentes na ocupação dos estados eletrônicos em soluções contendo etanol evidenciam as interações da superfície metálica com as espécies adsorvidas (etanol e subprodutos da sua oxidação).

A presença do óxido de antimônio e do óxido de bismuto no suporte híbrido modifica o perfil voltamétrico dos catalisadores de Pt e de Pd em meio ácido e alcalino porque são observadas correntes associadas a processos do óxido.

As densidades de corrente de oxidação de etanol obtidas em meio alcalino foram maiores às obtidas em meio ácido para os catalisadores Pt/C-MOx.

Os catalisadores de Pt/C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pt/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostraram os melhores desempenhos catalíticos para a oxidação de etanol em meio ácido e alcalino.

A atividade catalítica dos materiais Pd/C-MOx foi menor que para o catalisador Pd/C.

Embora não tenham sido observadas tendências que indiquem que efeitos eletrônicos promovidos pelos suportes híbridos afetam diretamente a atividade catalítica para a oxidação de etanol, é provável que os mesmos tenham um papel na eletrocatalise da reação, mas em conjunção com efeitos geométricos e com a presença de hidroxilas adsorvidas na superfície do óxido.

## REFERÊNCIAS

- 1 GOMES OLIVEIRA, J.F.; GUIMARÃES TRINDADE, T.C. **Sustainability performance evaluation of renewable energy sources: the case of Brazil**. Springer International Publishing, 2018.
- 2 HORE-LACY, I. **Nuclear energy in the 21st century**. London, UK: Academic Press; Elsevier, World Nuclear University Press, 2011.
- 3 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE 2021. **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. New York: Cambridge University Press, 2021.
- 4 INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2021. Disponível em: <http://www.iea.org>. Acesso em: 04 de novembro de 2021.
- 5 SHAKIL, M.H.; MUNIM, Z.H.; TASNIA, M.; SAROWAR, S. COVID-19 and the environment: a critical review and research agenda. **Science of the Total Environment**, v. 745, p. 141022, 2020.
- 6 RUME, T.; ISLAM, S. M. D. U. Environmental effects of COVID-19 pandemic and potential strategies of sustainability. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04965, 2020.
- 7 HOLLAWAY, L. C. Sustainable energy production: key material requirements. In: BAI, J. (Ed.). **Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications**. Woodhead Publishing Limited, 2013, p. 928.
- 8 WHITTINGHAM, M. S.; SAVINELL, R. F.; ZAWODZINSKI, T. Introduction: batteries and fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4243-4244, 2004.
- 9 WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245-4270, 2004.
- 10 SCHMIDT-ROHR, K. How batteries store and release energy: explaining basic electrochemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 10, p. 1801-1810, 2018.
- 11 LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164-169, 2014.
- 12 SIWAL, S. S.; THAKUR, S.; ZHANG, Q. B.; THAKUR, V. K. Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100182, 2019.
- 13 ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10142-10157, 2017.
- 14 FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3031-3054, 2019.
- 15 MIESSE, C. M.; JUNG, W. S.; JEONG, K. J.; LEE, J. K.; LEE, J.; HAN, J.; YOON,

S. P.; NAM, S. W.; LIM, T. H.; HONG, S. A. Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 532-540, 2006.

16 LIU, H. K. An overview - functional nanomaterials for lithium rechargeable batteries, supercapacitors, hydrogen storage, and fuel cells. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 12, p. 4968-4973, 2013.

17 ZÜTTEL, A.; SUDAN, P.; MAURON, P.; KIYOBAYASHI, T.; EMMENEGGER, C.; SCHLAPBACH, L. Hydrogen storage in carbon nanostructures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 2, p. 203-212, 2002.

18 SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. November, p. 353-358, 2001.

19 KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

20 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499-1528, 2010.

21 ABUIN, G. C.; FRANCESCHINI, E. A.; NONJOLA, P.; MATHE, M. K.; MODIBEDI, M.; CORTI, H. R. A high selectivity quaternized polysulfone membrane for alkaline direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 450-459, 2015.

22 ZAKRZEWSKA, B.; JAKUBÓW-PIOTROWSKA, K.; GRALEC, B.; KOWALEWSKA, B.; MIECZNIKOWSKI, K. Multifunctional material composed of cesium salt of Keggin-type heteropolytungstate and PtRh/Vulcan nanoparticles for electrochemical oxidation of 2-propanol in acidic medium. **Electrocatalysis**, v. 11, n. 4, p. 454-463, 2020.

23 BHAVANI, K. S.; ANUSHA, T.; BRAHMAN, P. K. Platinum nanoparticles decorated on graphitic carbon nitride-ZIF-67 composite support: an electrocatalyst for the oxidation of butanol in fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 13, p. 9199-9214, 2021.

24 ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S. K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109-118, 2015.

25 DALENA, F.; SENATORE, A.; MARINO, A.; GORDANO, A.; BASILE, M.; BASILE, A. Methanol production and applications: an overview. In: BASILE, A.; DALENA, F. (Ed.). **Methanol: science and engineering**. Elsevier, 2018, p. 3-28.

26 WANG, J.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4218-4224, 1995.

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

28 JABLONSKI, A.; LEWERA, A. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell-role of oxygen permeation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, p. 25-30, 2012.

- 29 ZAINOODIN, A. M.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. Electrode in direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4606-4621, 2010.
- 30 ZHOU, W. J.; ZHOU, B.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SONG, S. Q.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; GOULA, M.; TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p. 16-22, 2004.
- 31 WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985.
- 32 BITTINS-CATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid solution. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 92, n. 11, p. 1210-1218, 1988.
- 33 IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- 34 HITMI, H.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C.; LEZNA, R. O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 407-415, 1994.
- 35 GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996.
- 36 SCHMIDT, V. M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E.; GONZÁLEZ, S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1 M HClO<sub>4</sub>. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 45, p. 17901-17908, 1996.
- 37 WANG, H. F.; LIU, Z. P. Selectivity of direct ethanol fuel cell dictated by a unique partial oxidation channel. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 33, p. 12157-12160, 2007.
- 38 LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2203-2208, 2009.
- 39 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.
- 40 ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1-4, p. 797-803, 2004.
- 41 LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10446-10456, 2009.

- 42 LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001.
- 43 FRIEDL, J.; STIMMING, U. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 41–58, 2013.
- 44 LIMA OLIVEIRA, R.; BARBOZA PASSOS, F. Estudo da oxidação parcial do etanol em catalisadores de Rh por DRIFTS. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 375-381, 2013.
- 45 LIU, J.; YE, J.; XU, C.; JIANG, S.P.; TONG, Y. Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 9, p. 2334-2339, 2007.
- 46 KABIR, S.; SEROV, A. Anodic materials for electrooxidation of alcohols in alkaline media. In: BANKS, C.; MCINTOSH, S. (Ed.). **Electrochemistry: vol 14**. Royal Society of Chemistry, 2017, p. 61-101.
- 47 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, n. 3, p. 1507-1534, 2015.
- 48 ANTOLINI, E. Palladium in fuel cell catalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 915-931, 2009.
- 49 AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.
- 50 BURHAN, H.; YILMAZ, M.; CELLAT, K.; ZEYTUN, A.; YILMAZ, G.; SEN, F. Direct ethanol fuel cells (DEFCs). In: AKAY, R. G.; YURTCAN, A. B. (Ed.). **Direct liquid fuel cells: fundamentals, advances and future**. Academic Press, 2020, p. 328.
- 51 ZIGNANI, S. C.; BAGLIO, V.; LINARES, J. J.; MONFORTE, G.; GONZALEZ, E. R.; ARICÒ, A.S. Endurance study of a solid polymer electrolyte direct ethanol fuel cell based on a Pt-Sn anode catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 26, p. 11576-11582, 2013.
- 52 MONYONCHO, E. A.; NTAIS, S.; BRAZEAU, N.; WU, J. J.; SUN, C. L.; BARANOVA, E. A. Role of the metal-oxide support in the catalytic activity of Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. **ChemElectroChem**, v. 3, n. 2, p. 218-227, 2016.
- 53 YANG, G.; ZHANG, Q.; YU, H.; PENG, F. Platinum-based ternary catalysts for the electrooxidation of ethanol. **Particuology**, v. 58, p. 169-186, 2021.
- 54 MARKOVÍ, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, n. 4-6, p. 117-229, 2002.
- 55 JADALI, S.; KAMYABI, M. A.; SOLLA-GULLÓN, J.; HERRERO, E. Effect of Pd on the electrocatalytic activity of Pt towards oxidation of ethanol in alkaline solutions. **Applied Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1-15, 2021.

56 MIAO, R.; CHANG, F.; REN, M.; HE, X.; YANG, L.; WANG, X.; BAI, Z. Platinum-palladium alloy nanotetrahedra with tuneable lattice-strain for enhanced intrinsic activity. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 18, p. 6173-6179, 2020.

57 ZHENG, Y.; QIAO, J.; YUAN, J.; SHEN, J.; WANG, A. J.; HUANG, S. Controllable synthesis of PtPd nanocubes on graphene as advanced catalysts for ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p. 4902-4911, 2018.

58 CHANG, Q.; KATTEL, S.; LI, X.; LIANG, Z.; TACKETT, B. M.; DENNY, S. R.; ZHANG, P.; SU, D.; CHEN, J. G.; CHEN, Z. Enhancing C-C bond scission for efficient ethanol oxidation using PtIr nanocube electrocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 9, p. 7618-7625, 2019.

59 VALÉRIO NETO, E. S.; GOMES, M. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B. Pt and Pt-Rh nanowires supported on carbon and SnO<sub>2</sub>:Sb nanoparticles for ethanol electrochemical oxidation in acidic media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 178-188, 2018.

60 BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4396-4406, 2008.

61 LEÃO, E. P.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon-carbon bond break: a composition study. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1337-1343, 2011.

62 LI, P.; LIU, K.; YE, J.; XUE, F.; CHENG, Y.; LYU, Z.; LIAO, X.; WANG, W.; ZHANG, Q.; CHEN, X.; LIU, M.; XIE, S. Facilitating the C-C bond cleavage on sub-10 nm concavity-tunable Rh@Pt core-shell nanocubes for efficient ethanol electrooxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 30, p. 17987-17994, 2019.

63 ZHU, Y.; BU, L.; SHAO, Q.; HUANG, X. Subnanometer PtRh nanowire with alleviated poisoning effect and enhanced C-C bond cleavage for ethanol oxidation electrocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 8, p. 6607-6612, 2019.

64 SARKAR, S.; JANA, R.; VADLAMANI, H.; RAMANI, S.; MUMBARADDI, D.; PETER, S. C. Facile aqueous-phase synthesis of the PtAu/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalyst for efficient electro-oxidation of ethanol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 18, p. 15373-15382, 2017.

65 JIANG, M.; HU, Y.; ZHANG, W.; WANG, L.; YANG, S.; LIANG, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; JIN, Z. Regulating the alloying degree and electronic structure of Pt-Au nanoparticles for high-efficiency direct C<sub>2</sub>+alcohol fuel cells. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 10, p. 3767-3778, 2021.

66 ZHAI, X.; WANG, P.; WANG, K.; LI, J.; PANG, X.; WANG, X.; LI, Z. Facile synthesis of PtCo nanowires with enhanced electrocatalytic performance for ethanol oxidation reaction. **Ionics**, v. 26, n. 6, p. 3091-3097, 2020.

67 ZHANG, B. W.; SHENG, T.; WANG, Y. X.; QU, X. M.; ZHANG, J. M.; ZHANG, Z. C.; LIAO, H. G.; ZHU, F. C.; DOU, S. X.; JIANG, Y. X.; SUN, S. G. Platinum-cobalt

bimetallic nanoparticles with Pt skin for electro-oxidation of ethanol. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 892-895, 2017.

68 ANTOLINI, E. Iron-containing platinum-based catalysts as cathode and anode materials for low-temperature acidic fuel cells: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 4, p. 3307-3325, 2016.

69 GÓMEZ-MONSIVÁIS, A. C.; VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ, I.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; ARRIAGA, L. G.; ARJONA, N.; LEDESMA-GARCÍA, J. In situ surface-enhanced raman spectroscopy study of the electrocatalytic effect of PtFe/C nanocatalyst on ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Energies**, v. 10, n. 3, p. 1-19, 2017.

70 CASTAGNA, R. M.; SIEBEN, J. M.; ALVAREZ, A. E.; DUARTE, M. M. E. Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 12, p. 5970-5982, 2019.

71 MAYA-CORNEJO, J.; CARRERA-CERRITOS, R.; SEBASTIÁN, D.; LEDESMA-GARCÍA, J.; ARRIAGA, L.G.; ARICÒ, A. S.; BAGLIO, V. PtCu catalyst for the electro-oxidation of ethanol in an alkaline direct alcohol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 46, p. 27919-27928, 2017.

72 SULAIMAN, J. E.; ZHU, S.; XING, Z.; CHANG, Q.; SHAO, M. Pt-Ni octahedra as electrocatalysts for the ethanol electro-oxidation reaction. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 8, p. 5134-5141, 2017.

73 FETOHI, A. E.; AMIN, R. S.; HAMEED, R. M. A.; EL-KHATIB, K. M. Effect of nickel loading in Ni@Pt/C electrocatalysts on their activity for ethanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 187-201, 2017.

74 ALTARAWNEH, R. M.; BRUECKNER, T. M.; CHEN, B.; PICKUP, P. G. Product distributions and efficiencies for ethanol oxidation at PtNi octahedra. **Journal of Power Sources**, v. 400, n. August, p. 369-376, 2018.

75 TUSI, M. M.; POLANCO, N. S. O.; DA SILVA, S. G.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 2, p. 143-146, 2011.

76 YUAN, X.; JIANG, X.; CAO, M.; CHEN, L.; NIE, K.; ZHANG, Y.; XU, Y.; SUN, X.; LI, Y.; ZHANG, Q. Intermetallic PtBi core/ultrathin Pt shell nanoplates for efficient and stable methanol and ethanol electro-oxidation. **Nano Research**, v. 12, n. 2, p. 429-436, 2019.

77 ZHANG, B. W.; LAI, W. H.; SHENG, T.; QU, X. M.; WANG, Y. X.; REN, L.; ZHANG, L.; DU, Y.; JIANG, Y. X.; SUN, S. G.; DOU, S. X. Ordered platinum-bismuth intermetallic clusters with Pt-skin for a highly efficient electrochemical ethanol oxidation reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 10, p. 5214-5220, 2019.

78 JANA, R.; PETER, S. C. One-pot solvothermal synthesis of ordered intermetallic Pt<sub>2</sub>In<sub>3</sub> as stable and efficient electrocatalyst towards direct alcohol fuel cell application. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 242, p. 133-139, 2016.

- 79 PECH-RODRÍGUEZ, W. J.; GONZÁLEZ-QUIJANO, D.; VARGAS-GUTIÉRREZ, G.; MORAIS, C.; NAPPORN, T. W.; RODRÍGUEZ-VARELA, F. J. Electrochemical and in situ FTIR study of the ethanol oxidation reaction on PtMo/C nanomaterials in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 654-662, 2017.
- 80 WEI, L.; MAO, Y. J.; LIU, F.; SHENG, T.; WEI, Y. S.; LI, J. W.; FAN, Y. J.; ZHAO, X. S. Concave cubic Pt-Sm alloy nanocrystals with high-index facets and enhanced electrocatalytic ethanol oxidation. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 10, p. 7204-7210, 2019.
- 81 CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry communications**, v. 6, p. 812-815, 2004.
- 82 ŞEN, S.; ŞEN, F.; GÖKAĞAÇ, G. Preparation and characterization of nano-sized Pt-Ru/C catalysts and their superior catalytic activities for methanol and ethanol oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 15, p. 6784-6792, 2011.
- 83 ZHAO, Y.; MASWADEH, Y.; SHAN, S.; CRONK, H.; SKEETE, Z.; PRASAI, B.; LUO, J.; PETKOV, V.; ZHONG, C.J. Composition-structure-activity correlation of platinum-ruthenium nanoalloy catalysts for ethanol oxidation reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 32, p. 17077-17087, 2017.
- 84 RODRÍGUEZ-GÓMEZ, A.; LEPRE, E.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-SALAS, N.; DE LA OSA, A. R. PtRu nanoparticles supported on noble carbons for ethanol electrooxidation. **Journal of Energy Chemistry**, v. 66, p. 168-180, 2022.
- 85 FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, n. 2, p. 120-125, 1999.
- 86 SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17-23, 2004.
- 87 ZOU, J.; WU, M.; NING, S.; HUANG, L.; KANG, X.; CHEN, S. Ru@Pt core-shell nanoparticles: impact of the atomic ordering of the Ru metal core on the electrocatalytic activity of the Pt shell. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 9, p. 9007-9016, 2019.
- 88 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273-285, 2003.
- 89 BEYHAN, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; NAPPORN, T. W.; KADIRGAN, F. Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönemann method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 16, p. 6830-6841, 2013.
- 90 ROMERO-CANO, L. A.; ROSADO-ORTIZ, G.; VALENZUELA-MUÑOZ, A. M.; ORDÓÑEZ, L. C.; GAUVIN, R.; VERDE GÓMEZ, Y. Solvent effect in the synthesis of nanostructured Pt-Sn/CNT as electrocatalysts for the electrooxidation of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 4, p. 12430-12438, 2019.

- 91 JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5384-5389, 2005.
- 92 COLMATI, F.; MAGALHÃES, M. M.; SOUSA, R.; CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. Direct ethanol fuel cells: the influence of structural and electronic effects on Pt-Sn/C electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 54, p. 28812-28820, 2019.
- 93 RIZO, R.; SEBASTIÁN, D.; LÁZARO, M. J.; PASTOR, E. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 246-254, 2017.
- 94 CALVILLO, L.; MENDEZ DE LEO, L.; THOMPSON, S. J.; PRICE, S. W. T.; CALVO, E. J.; RUSSELL, A. E. In situ determination of the nanostructure effects on the activity, stability and selectivity of Pt-Sn ethanol oxidation catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 819, n. September 2017, p. 136-144, 2018.
- 95 ZHU, Y.; BU, L.; SHAO, Q.; HUANG, X. Structurally ordered Pt<sub>3</sub>Sn nanofibers with highlighted antipoisoning property as efficient ethanol oxidation electrocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 5, p. 3455-3461, 2020.
- 96 ZHANG, S.; LIU, H.; ZHANG, N.; XIA, R.; KUANG, S.; YIN, G.; MA, X. Tuning the electronic structure of platinum nanocrystals towards high efficient ethanol oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 12, p. 1904-1911, 2019.
- 97 LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; CARVALHO-FILHO, C. T.; BUENO-LÓPEZ, A.; ARBOLEDA, J.; ECHAVARRÍA, A.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Platinum-tin/carbon catalysts for ethanol oxidation: influence of Sn content on the electroactivity and structural characteristics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 37, p. 12674-12686, 2015.
- 98 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22- 23, p. 3901-3908, 2004.
- 99 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.
- 100 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO<sub>2</sub> and (PtSnPd)alloy/SnO<sub>2</sub> catalysts with a fixed Pt/SnO<sub>2</sub> atomic ratio: effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 555-561, 2009.
- 101 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 98-103, 2006.
- 102 ANTOLINI, E. Effect of the structural characteristics of binary Pt-Ru and ternary Pt-Ru-M fuel cell catalysts on the activity of ethanol electrooxidation in acid medium. **ChemSusChem**, v. 6, n. 6, p. 966-973, 2013.

- 103 LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
- 104 BAI, J.; LIU, D.; YANG, J.; CHEN, Y. Nanocatalysts for electrocatalytic oxidation of ethanol. **ChemSusChem**, v. 12, n. 10, p. 2117–2132, 2019.
- 105 MARINKOVIC, N. S.; LI, M.; ADZIC, R. R. Pt-based catalysts for electrochemical oxidation of ethanol. **Topics in Current Chemistry**, v. 377, n. 3, p. 1-39, 2019.
- 106 CHOUDHARY, A. K.; PRAMANIK, H. Addition of rhenium (Re) to Pt-Ru/f-MWCNT anode electrocatalysts for enhancement of ethanol electrooxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 24, p. 13300-13321, 2020.
- 107 IMANZADEH, H.; HABIBI, B. Electrodeposition of ternary CuNiPt alloy nanoparticles on graphenized pencil lead electrode as a new electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. **Solid State Sciences**, v. 105, p. 106239, 2020.
- 108 HUANG, Y.; CAI, J.; LIU, M.; GUO, Y. Fabrication of a novel PtPbBi/C catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 1-6, 2012.
- 109 SELVARANI, V.; KIRUTHIKA, S.; GAYATHRI, A.; POURNAN, L.; V.SUDHA; MUTHUKUMARAN, B. Enhanced electrochemical performance of Pt-Sn-In/C nanoparticles for membraneless fuel cells. **Chemical Papers**, v. 75, n. 7, p. 3521-3533, 2021.
- 110 ZHANG, J.; ZHAO, T.; YUAN, M.; LI, Z.; WANG, W.; BAI, Y.; LIU, Z.; LI, S.; ZHANG, G. Trimetallic synergy in dendritic intermetallic PtSnBi nanoalloys for promoting electrocatalytic alcohol oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 602, p. 504-512, 2021.
- 111 DAI, S.; HUANG, T. H.; YAN, X.; YANG, C. Y.; CHEN, T. Y.; WANG, J. H.; PAN, X.; WANG, K. W. Promotion of ternary Pt-Sn-Ag catalysts toward ethanol oxidation reaction: revealing electronic and structural effects of additive metals. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 10, p. 2550-2557, 2018.
- 112 RIZO, R.; BERGMANN, A.; TIMOSHENKO, J.; SCHOLTEN, F.; RETTENMAIER, C.; JEON, H. S.; CHEN, Y. T.; YOON, A.; BAGGER, A.; ROSSMEISL, J.; ROLDAN CUENYA, B. Pt-Sn-Co nanocubes as highly active catalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 393, p. 247-258, 2021.
- 113 XIA, Q. Q.; ZHANG, L. Y.; ZHAO, Z. L.; LI, C. M. Growing platinum-ruthenium-tin ternary alloy nanoparticles on reduced graphene oxide for strong ligand effect toward enhanced ethanol oxidation reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 506, p. 135-143, 2017.
- 114 CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11034-11042, 2011.

- 115 WANG, K.; DU, H.; SRIPHATHOORAT, R.; SHEN, P. K. Vertex-type engineering of Pt-Cu-Rh heterogeneous nanocages for highly efficient ethanol electrooxidation. **Advanced Materials**, v. 30, n. 45, p. 1-7, 2018.
- 116 HANG, T. H.; BHALOTHIA, D.; LIN, S.; HUANG, Y. R.; WANG, K. W. The ethanol oxidation reaction performance of carbon-supported PtRuRh nanorods. **Applied sciences**, v. 10, n. 11, p. 3923, 2020.
- 117 ZHAO, L.; MITSUSHIMA, S.; ISHIHARA, A.; MATSUZAWA, K.; OTA, K.I. Pt-Ir-SnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts for ethanol oxidation in acidic media. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 11-12, p. 1856-1863, 2011.
- 118 RIBADENEIRA, E.; HOYOS, B. A. Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 238-242, 2008.
- 119 SUDACHOM, N.; WARAKULWIT, C.; PRAPAINAINAR, C.; WITOON, T.; PRAPAINAINAR, P. One step NaBH<sub>4</sub> reduction of Pt-Ru-Ni catalysts on different types of carbon supports for direct ethanol fuel cells: synthesis and characterization. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 5, p. 596-607, 2017.
- 120 WANG, Z. B.; YIN, G. P.; ZHANG, J.; SUN, Y. C.; SHI, P. F. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 1, p. 37-43, 2006.
- 121 PARREIRA, L. S.; ANTONIASSI, R. M.; FREITAS, I. C.; DE OLIVEIRA, D. C.; SPINACÉ, E. V.; CAMARGO, P. H. C.; DOS SANTOS, M. C. MWCNT-COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: low Pt content, selectivity and chemical stability. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1397-1405, 2019.
- 122 BEYHAN, S.; LÉGER, J. M.; KADIRGAN, F. Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 305-313, 2013.
- 123 BEYHAN, S.; LÉGER, J. M.; KADIRGAN, F. Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 66-74, 2014.
- 124 TREMILOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; MOTHEO, A. J.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 31-39, 1998.
- 125 CAO, X.; LI, C.; PENG, D.; LU, Y.; HUANG, K.; WU, J.; ZHAO, C.; HUANG, Y. Highly strained Au nanoparticles for improved electrocatalysis of ethanol oxidation reaction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 8, p. 3005-3013, 2020.
- 126 CAO, X.; PENG, D.; WU, C.; HE, Y.; LI, C.; ZHANG, B.; HAN, C.; WU, J.; LIU, Z.; HUANG, Y. Flexible Au micro-array electrode with atomic-scale Au thin film for enhanced ethanol oxidation reaction. **Nano Research**, v. 14, n. 1, p. 311-319, 2021.
- 127 MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J. L.; ARÉVALO, M. C.; PASTOR, E. Comparative

study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. **Langmuir**, v. 18, n. 3, p. 763-772, 2002.

128 ZHU, C.; LAN, B.; WEI, R. L.; WANG, C. N.; YANG, Y. Y. Potential-dependent selectivity of ethanol complete oxidation on Rh electrode in alkaline media: a synergistic study of electrochemical ATR-SEIRAS and IRAS. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, p. 4046-4053, 2019.

129 DE TACCONI, N. R.; LEZNA, R. O.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C. In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1-2, p. 329-337, 1994.

130 DU, W.; WANG, Q.; SAXNER, D.; DESKINS, N. A.; SU, D.; KRZANOWSKI, J. E.; FRENKEL, A. I.; TENG, X. Highly active iridium/iridium-tin/tin oxide heterogeneous nanoparticles as alternative electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 38, p. 15172-15183, 2011.

131 BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4183-4206, 2009.

132 ZHANG, F.; ZHOU, D.; ZHOU, M. Ethanol electrooxidation on Pd/C nanoparticles in alkaline media. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 71-76, 2016.

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

134 SANTASALO-AARNIO, A.; KWON, Y.; AHLBERG, E.; KONTTURI, K.; KALLIO, T.; KOPER, M. T. M. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 466-469, 2011.

135 SUN, S.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 122-133, 2013.

136 ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.; LI, W. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12686-12697, 2011.

137 XU, C.; SHEN, P. KANG; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 527-531, 2007.

138 HU, F.; CHEN, C.; WANG, Z.; WEI, G.; SHEN, P. K. Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 1087-1091, 2006.

139 XU, C.; CHENG, L.; SHEN, P.; LIU, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on

Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 997-1001, 2007.

140 SU, P. C.; CHEN, H. S.; CHEN, T. Y.; LIU, C. W.; LEE, C. H.; LEE, J. F.; CHAN, T. S.; WANG, K. W. Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4474-4482, 2013.

141 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.

142 LI, Y. S.; ZHAO, T. S. A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7707-7713, 2011.

143 SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; LI, Y. S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 4, p. 1001-1006, 2010.

144 WANG, L.; LIU, Z.; ZHANG, S.; LI, M.; ZHANG, Y.; LI, Z.; TANG, Z. In situ assembly of ultrafine AuPd nanowires as efficient electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 12, p. 8549-8556, 2021.

145 SILVA, L. S. R.; ALMEIDA, C. V. S.; MENESES, C. T.; BATISTA, E. A.; SANTOS, S. F.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. AuPd/C core-shell and alloy nanoparticles with enhanced catalytic activity toward the electro-oxidation of ethanol in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 251, p. 313-325, 2019.

146 FARD, L. A.; OJANI, R.; RAOOF, J. B.; ZARE, E. N.; LAKOURAJ, M. M. PdCo porous nanostructures decorated on polypyrrole @ MWCNTs conductive nanocomposite-Modified glassy carbon electrode as a powerful catalyst for ethanol electrooxidation. **Applied Surface Science**, v. 401, p. 40-48, 2017.

147 GENG, W.; ZHENG, M.; CHEN, D.; WANG, X.; ZHANG, Z.; LIN, Y.; CAI, D.; LI, H.; HUANG, G.; JIN, Y.; YU, B. The performance of a novel PdFe/B-N-G catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 3, p. 2528-2538, 2020.

148 ESHGHI, A.; SADATI BEHBAHANI, E.; KHEIRMAND, M.; GHAEDI, M. Pd, Pd-Ni and Pd-Ni-Fe nanoparticles anchored on MnO<sub>2</sub>/Vulcan as efficient ethanol electro-oxidation anode catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 52, p. 28194-28205, 2019.

149 CAI, J.; HUANG, Y.; GUO, Y. Facile synthesis of PdSbx/C nanocatalyst with high performance for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18256-18263, 2014.

150 SEROV, A.; MARTINEZ, U.; ATANASSOV, P. Novel Pd-In catalysts for alcohols

electrooxidation in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 185-188, 2013.

151 CAI, J.; HUANG, Y.; GUO, Y. Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 22-29, 2013.

152 NETO, A. O.; TUSI, M. M.; DE OLIVEIRA POLANCO, N. S.; DA SILVA, S. G.; COELHO DOS SANTOS, M.; SPINACÉ, E. V. PdBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10522-10526, 2011.

153 ZHU, F.; MA, G.; BAI, Z.; HANG, R.; TANG, B.; ZHANG, Z.; WANG, X. High activity of carbon nanotubes supported binary and ternary Pd-based catalysts for methanol, ethanol and formic acid electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 610-620, 2013.

154 CERMENEK, B.; RANNINGER, J.; FEKETEFÖLDI, B.; LETOFSKY-PAPST, I.; KIENZL, N.; BITSCHNAU, B.; HACKER, V. Novel highly active carbon supported ternary PdNiBi nanoparticles as anode catalyst for the alkaline direct ethanol fuel cell. **Nano Research**, v. 12, n. 3, p. 683-693, 2019.

155 ROSTAMI, H.; ABDOLLAHI, T.; MEHDIPOUR, P.; ROSTAMI, A. A.; FARMANZADEH, D. Effect of Ni addition on electrocatalytic activity of PdCu catalysts for ethanol electrooxidation: an experimental and theoretical study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 39, p. 24713-24725, 2017.

156 WANG, X.; ZHU, F.; HE, Y.; WANG, M.; ZHANG, Z.; MA, Z.; LI, R. Highly active carbon supported ternary PdSnPt<sub>x</sub> (x = 0.1-0.7) catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline and acid media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 200-210, 2016.

157 SOUZA, F. M.; BÖHNSTEDT, P.; PINHEIRO, V. S.; OLIVEIRA, L. A.; BATISTA, B. L.; PARREIRA, L. S.; ANTUNES, R. A.; SANTOS, M. C. Niobium increasing the electrocatalytic activity of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, p. 113824, 2020.

158 ZHANG, Z.; LIU, J.; GU, J.; SU, L.; CHENG, L. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2535-2558, 2014.

159 HAYDEN, B. E. Particle size and support effects in electrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1858-1866, 2013.

160 YU, E. H.; WANG, X.; LIU, X. T.; LI, L. Challenges and perspectives of nanocatalysts in alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells. In: LIANG Z. X.; ZHAO T. S. (Ed.). **Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, p. 227-249.

161 DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.

162 MONYONCHO, E. A.; WOO, T. K.; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation

reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. In: BANKS, C.; MCINTOSH, S. (Ed.). **Electrochemistry 15**. Royal Society of Chemistry, 2018, p. 1-47.

163 LV, H.; MU, S. Nano-ceramic support materials for low temperature fuel cell catalysts. **Nanoscale**, v. 6, n. 10, p. 5063-5074, 2014.

164 ANTOLINI, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 1-24, 2009.

165 ÇÖGENLİ, M. S.; YURTCAN, A. B. Carbon-based nanomaterials for alcohol oxidation. In: Dr. INAMUDDIN; RANGREEZ T. A.; SEN F. (Ed.). **Nanomaterials for alcohol fuel cells : 49**. Materials Research Foundations LLC, 2019, p. 398.

166 ELEZOVIC, N. R.; RADMILOVIC, V. R.; KRSTAJIC, N. V. Platinum nanocatalysts on metal oxide based supports for low temperature fuel cell applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 8, p. 6788-6801, 2016.

167 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 1-19, 2009.

168 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 9-10, p. 746-763, 2009.

169 NGUYEN, S.T.; YANG, Y.; WANG, X. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO<sub>2</sub> supported PdAg catalysts in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113-114, p. 261-270, 2012.

170 GWEBU, S. S.; MATTHEWS, T.; MAXAKATO, W. N. Pt nanoparticles on carbon nanodots-titania composite for enhanced electro oxidation of alcohol fuels. **Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage**, v. 19, n. 1, p. 1-8, 2022.

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

172 VENTURINI, S. I.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Effect of CeO<sub>2</sub> presence on the electronic structure and the activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 579, 2021.

173 TAUSTER, S.J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions: occurrence among the binary oxides of groups IIA-VB. **Journal of Catalysis**, v. 55, n. 1, p. 29-35, 1978.

174 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 170-175, 1978.

175 SANCHEZ, M. G.; GAZQUEZ, J. L. Oxygen vacancy model in strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 104, n. 1, p. 120-13, 1987.

176 TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; BAKER, R. T. K.; HORSLEY, J. A. Strong interactions in supported-metal catalysts. **Science**, v. 211, n. 4487, p. 1121-1125, 1981.

- 177 XU, C.; TIAN, Z.; SHEN, P.; JIANG, S. P. Oxide ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2610-2618, 2008.
- 178 SOLIS-TOBIÁS, J. E.; DÍAZ-GUILLÉN, J. A.; MELÉNDEZ-GONZÁLEZ, P. C.; SÁNCHEZ-PADILLA, N. M.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; ALONSO-LEMUS, I. L.; RODRÍGUEZ-VARELA, F. J. Enhanced catalytic activity of supported nanostructured Pd for the oxidation of organic molecules using  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as co-electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 51, p. 30301-30309, 2017.
- 179 CHU, D.; WANG, J.; WANG, S.; ZHA, L.; HE, J.; HOU, Y.; YAN, Y.; LIN, H.; TIAN, Z. High activity of Pd- $\text{In}_2\text{O}_3$ /CNTs electrocatalyst for electro-oxidation of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 955-958, 2009.
- 180 GONÇALVES, R. A.; BALDAN, M. R.; CIAPINA, E. G.; BERENGUE, O. M. Nanostructured Pd/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : a new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. **Applied Surface Science**, v. 491, n. February, p. 9-15, 2019.
- 181 SUN, S.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 182 ALVARENGA, G. M.; COUTINHO GALLO, I. B.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1-8, 2017.
- 183 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, 2007.
- 184 PIRES, F. I.; VILLULLAS, H. M. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17052-17059, 2012.
- 185 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; SANTIAGO, E. I.; VILLULLAS, H. M. The extent on the nanoscale of Pt-skin effects on oxygen reduction and its influence on fuel cell power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20267-20271, 2010.
- 186 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.
- 187 CHEN, M.; WANG, Z. B.; ZHOU, K.; CHU, Y. Y. Synthesis of Pd/C catalyst by modified polyol process for formic acid electrooxidation. **Fuel Cells**, v. 10, n. 6, p. 1171-1175, 2010.
- 188 MCBREEN, J.; GRADY, W. E. O.; PANYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel oxide electrode. **American Chemical Society**, v. 3, n. 7, p. 428-433, 1987.

- 189 VILLULLAS, H. M.; OMETTO, F. B.; ALVARENGA, G. M.; VICENTIN, F. C. A novel electrochemical cell for operando X-ray absorption measurements at low energies: probing electrochemically induced electronic changes in palladium. **Electrochemistry Communications**, v. 94, p. 14-17, 2018.
- 190 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 191 SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
- 192 GENTIL, R.; VILLULLAS, H. M. Oxygen reduction activity and methanol tolerance of carbon-supported PtV nanoparticles and the effects of heat treatment at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 1119-1129, 2015.
- 193 RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4613-4635, 2004.
- 194 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction-XRD,XAS and electrochemical studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4577-4589, 1995.
- 195 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 196 KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3-4, p. 143-155, 2000.
- 197 MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
- 198 BAZIN, D. C.; SAYERS, D. A.; REHR, J. J. Comparison between X-ray absorption spectroscopy, anomalous wide angle X-ray scattering, anomalous small angle X-ray scattering, and diffraction anomalous fine structure techniques applied to nanometer-scale metallic clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 51, p. 11040-11050, 1997.
- 199 ALONSO-VANTE, N.; BORTHEN, P.; FIEBER-ERDMANN, M.; STREHBLOW, H. H.; HOLUB-KRAPPE, E. In situ grazing incidence X-ray absorption study of ultra thin RuSe cluster-like electrocatalyst layers. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 25-26, p. 4227-4236, 2000.
- 200 JENSEN, K. D.; PEDERSEN, A. F.; ZAMBURLINI, E.; STEPHENS, I. E. L.; CHORKENDORFF, I.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M. X-ray absorption spectroscopy investigation of platinum–gadolinium thin films with different stoichiometry for the

oxygen reduction reaction. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 1-12, 2020.

201 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction: an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, 1995.

202 HENRY, C. R. Catalysis by nanoparticles. In: HEIZ, U.; LANDMAN, U. (Ed.). **Nanocatalysis**. New York: Springer, 2006, p. 504.

203 FRITZ, W. G. Hydrogen adsorption on platinum single crystal electrodes. **Journal of the electrochemical society**, n. 3, p. 2-6, 1965.

204 NOURALISHAHI, A.; RASHIDI, A. M.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. A.; CHOOLAEI, M. Enhanced methanol electro-oxidation reaction on Pt-CoOx/MWCNTs hybrid electro-catalyst. **Applied Surface Science**, v. 335, p. 55-64, 2015.

205 HUANG, H.; FAN, Y.; WANG, X. Low-defect multi-walled carbon nanotubes supported PtCo alloy nanoparticles with remarkable performance for electrooxidation of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 118-125, 2012.

206 ZHAO, Y.; LI, X.; SCHECHTER, J.M.; YANG, Y. Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 5384-5390, 2016.

207 JIA, Q.; GHOSHAL, S.; LI, J.; LIANG, W.; MENG, G.; CHE, H.; ZHANG, S.; MA, Z. F.; MUKERJEE, S. Metal and metal oxide interactions and their catalytic consequences for oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 23, p. 7893-7903, 2017.

208 VIVIER, V.; RÉGIS, A.; SAGON, G.; NEDELEC, J. Y.; YU, L. T.; CACHET-VIVIER, C. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 907-914, 2001.

209 VIVIER, V.; CACHET-VIVIER, C.; MEZAILLE, S.; WU, B. L.; CHA, C. S.; NEDELEC, J. Y.; FEDOROFF, M.; MICHEL, D.; YU, L. T. Electrochemical study of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by means of a cavity microelectrode I. Observed phenomena and direct analysis of results. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 11, p. 4252, 2000.

210 DANN, E. K.; GIBSON, E. K.; CATLOW, R. A.; COLLIER, P.; ERALP ERDEN, T.; GIANOLIO, D.; HARDACRE, C.; KRONER, A.; RAJ, A.; GOGUET, A.; WELLS, P. P. Combined in situ XAFS/DRIFTS studies of the evolution of nanoparticle structures from molecular precursors. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 17, p. 7515-7523, 2017.

211 ZIEGELBAUER, J. M.; MURTHI, V. S.; O'LAOIRE, C.; GULLÁ, A. F.; MUKERJEE, S. Electrochemical kinetics and X-ray absorption spectroscopy investigations of select chalcogenide electrocatalysts for oxygen reduction reaction applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 17, p. 5587-5596, 2008.

212 LIN, C. M.; HUNG, T. L.; HUANG, Y. H.; WU, K. T.; TANG, M. T.; LEE, C. H.;

CHEN, C. T.; CHEN, Y. Y. Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 12, p. 1-6, 2007.

213 SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Influence of bismuth on the structure and activity of Pt and Pd nanocatalysts for the direct electrooxidation of NaBH<sub>4</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 580-591, 2010.

214 ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA, K.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; ATANASSOV, P. B. Self-supported PdxBi catalysts for the electrooxidation of glycerol in alkaline media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 10, p. 3937-3945, 2014.