

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DO TIPO NANOFIOS PARA
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E METANOL**

Autor: Gláucia Regina de Oliveira Almeida

Orientadores: Prof^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

21 de junho de 2017

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DO TIPO NANOFIOS PARA A
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E METANOL

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

Aprovada por:

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

Eliana Midori Sussuchi, D.Sc.

Elayne Emília Santos Souza, D.Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Luiz Fernando Romanholo Ferreira, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JUNHO de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Almeida, Gláucia Regina de Oliveira.

Síntese de nanocatalisadores do tipo nanofios para a oxidação eletroquímica de etanol e metanol / Gláucia Regina de Oliveira Almeida; orientadores Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Giancarlo Richard Salazar Banda. – Aracaju, 2017.

104 p.: il.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2017.

1. Nanocatalisadores. 2. Nanofios. 3. Oxidação de etanol e metanol. 4. Eletroquímica. 5. Engenharia de processos. I. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios (orient.). II. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Síntese de nanocatalisadores do tipo nanofios para a oxidação eletroquímica de etanol e metanol.

CDU: 543.555

665.6

Dedicatória

...primeiramente a **Deus**.

Agradecimentos

Primeiramente e principalmente ao meu Deus todo-poderoso pelo dom da vida e pelo infinito amor. Senhor Jesus toda Honra e toda Glória pertence a Ti. Sem a Tua presença em minha vida nada seria possível. Tu és meu tudo.

Aos meus pais Anailde e Alfredo que mesmo enfrentando as batalhas da vida nunca mediu esforços. Por todo amor incondicional, dedicação, respeito e por sempre acreditar nos meus sonhos. Mainha sei que a vitória é nossa para Honra e Glória do Senhor. Vocês são os MEUS MEGA, SUPER, HIPER PAIS. Amo vocês infinitamente.

Ao meu esposo Alisson Alex por todo amor dispensado, amizade, compreensão nos momentos de ausência e por sempre está do meu lado sonhando junto comigo para a concretização dos nossos sonhos.

Aos meus irmãos Glessiane e Argemiro por todo amor, carinho, atenção, amizade, socorro nos momentos de desespero e desabafo e por me incentivarem sempre. Amo vocês demais.

Ao meu voinho Ivo do Prado (in memoriam) e a minha voinha Neusa Meneses (in memoriam) por acreditarem sempre em mim e se dedicarem exclusivamente para que eu tivesse sempre um estudo de qualidade. Sem dúvida essa vitória eu devo a vocês. Realizei o seu sonho meu avô e minha avó de ter uma neta doutora.

Aos demais membros da família Almeida e Oliveira que, além da amizade, me ajudaram de uma forma ou de outra durante essa jornada, em especial a minha prima Alayse e minha tia Ivone por todo apoio recebido.

À minha amiga Lucileide pela amizade, cuidado, carinho e por cada palavra de incentivo.

Aos meus queridos orientadores Dr^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda pela confiança, amizade, dedicação, orientação e contribuição à minha formação por sempre buscar os meios necessários para a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!!!!

Ao Dr. Álvaro Silva Lima pela disponibilidade em nos atender, pelo apoio e empenho em manter a infra-estrutura do programa de mestrado e doutorado em Engenharia de Processos.

A Dr^a. Eliana Midori Sussuchi por toda atenção, apoio e contribuições nas análises de Fluorescência de raios X em seu laboratório na UFS de São Cristovão.

Ao Dr. Cristiano Teles de Meneses pelo apoio dispensado durante as análises de DRX e por ter aberto as portas do seu laboratório na UFS de Itabaiana-Se.

A professora Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti e a Dr^a Elayne Emília Santos Souza por incansavelmente participar com as suas contribuições para a melhoria do meu trabalho.

A todos os professores do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, em especial a professora Dra. Manuela Leite que sempre me incentivava a não desistir nos momentos difíceis e aos professores do programa PEP-UNIT que me auxiliaram durante a minha formação.

A Universidade Tiradentes pela bolsa concedida.

Aos meus amigos que o doutorado me deu para vida toda, em especial a Fabiane, Ana Cláudia, Ingrid, Tarciso, João, Douglas, Jaci, Marluce. Obrigada pelo ombro amigo por enxugar as minhas lágrimas em um dos momentos mais difíceis que enfrentei. Não tenho palavras para agradecer cada oração.

A toda família do Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia – LEN pela companhia, diversão, amizade, choros nos momentos de desespero quando os experimentos insistiam em dar errado, em especial a Gêssica Santiago, Lays, e Isabelle pela companhia até altas horas de experimento e pela amizade.

Aos amigos que conquistei ao longo desses anos na Unit, especialmente a Ricardo Porto por me socorrer num momento em que mais precisei para a conclusão dessa tese. Quanto desespero, hein Ricardo? Obrigada por tudo.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DO TIPO NANOFIOS PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E METANOL

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as reações de oxidação de metanol e etanol utilizando catalisadores do tipo nanofios de Pt-Ru e Pt-Ir suportados em pó de carbono. Para os catalisadores de Pt-Ru/C a proporção foi mantida constante (Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C) com variação da carga metálica em 20, 30 e 40% para o estudo da oxidação de metanol. No caso dos nanofios de Pt-Ir/C foi estudado o efeito da composição e variação da carga para o melhor catalisador previamente obtido nas análises de Pt-Ru/C frente à oxidação de metanol e etanol. Os nanocatalisadores foram preparados pelo método de redução química utilizando ácido fórmico como agente redutor e sem a adição de surfactantes. Para o crescimento dos nanofios a solução ficou armazenada por um período de 72 horas a temperatura ambiente. A caracterização das propriedades físicas foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão para todos os nanofios. O comportamento eletroquímico dos nanocatalisadores Pt-Ru/C foi avaliado por voltametria cíclica em solução ácida, oxidação de metanol, cronoamperometria e curvas de polarização. Já os nanofios Pt-Ir/C foram estudados por voltametria cíclica, oxidação de metanol e etanol, cronoamperometria e a oxidação do CO_{ads} (monóxido de carbono adsorvido) pela técnica de *stripping*. Os resultados obtidos com os nanofios Pt-Ru/C mostram claramente que a presença de espécies oxidadas de Ru é necessária para melhorar a atividade electrocatalítica frente à reação de oxidação de metanol. Os nanofios Pt-Ir/C apresentaram uma melhor atividade frente a reação de oxidação de etanol em comparação com metanol e a composição Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C mostrou um melhor desempenho eletroquímico que as outras composições de nanofios e estes, por sua vez, foram melhores do que o Pt/C Alfa Aesar.

Palavras-chave: nanocatalisadores, nanofios, oxidação de etanol e metanol, eletroquímica.

Abstract of thesis submitted to the Process Engineering Graduate Program of University Tiradentes as part of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF NANOWIRE TYPE NANOCATALYSTS FOR THE
ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ETHANOL AND METHANOL

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

ABSTRACT

In this present work were studied methanol and ethanol oxidation reactions on Pt-Ru and Pt-Ir nanowires supported on carbon powder. For Pt-Ru/C nanowires the ratio of the electrocatalyst was kept constant (Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C) with variable metallic loading of 20, 30 and 40% for the study of methanol oxidation. For Pt-Ir/C nanowires was investigated the effect of the composition and the variation of loading for the better catalyst previously obtained in the analysis of Pt-Ru/C towards ethanol and methanol oxidation. The nanocatalysts were prepared by chemical reduction method using formic acid as the reducing agent and without the addition of surfactants. For the growth of the nanowires, the solution was stored for 72 hours at room temperature. The physical characterization was carried out by X-ray diffraction and transmission electron microscopy for all nanowires. The electrochemical behavior of nanocatalysts Pt-Ru/C was studied by cyclic voltammetry in an acid solution containing sulfuric acid, methanol oxidation, chronoamperometry and polarization curves. Regarding to the Pt-Ir/C nanowires, was performed cyclic voltammetry methanol and ethanol oxidation, chronoamperometry and CO_{ads} oxidation (carbon monoxide adsorbed) by stripping technique. The results obtained with the Pt-Ru/C nanowires clearly show that the presence of Ru oxidized species is necessary to improve the electrocatalytic activity towards methanol oxidation. The Pt-Ir / C nanowires showed better activity versus an oxidation of ethanol compared to methanol, the nanocomposites Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C showed a better electrochemical performance than the other nanowire compositions and these, in turn, were better than the Pt/C Alfa Aesar.

Keywords: nanocatalysts, nanowire, ethanol oxidation of, methanol oxidation, electrochemistry, fuel cells.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	5
2. OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO III	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	6
3.2 OXIDAÇÃO DE METANOL	10
3.3 OXIDAÇÃO DE ETANOL.....	17
3.4. NANOFIOS.....	21
CAPÍTULO IV	25
INFLUENCE OF THE METALLIC LOAD OF PT/C AND PT_{0.6}-RU_{0.4}/C NANOWIRES ON THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF METHANOL IN ACID MEDIUM ..	25
ABSTRACT	26
1. INTRODUCTION	27
2. EXPERIMENTAL PROCEDURE	28
2.1. PT AND PT-RU NANOWIRES PREPARATION.....	28
2.2. ELECTROCHEMICAL EXPERIMENTS	29
2.3. PHYSICAL CHARACTERIZATION	30
3. RESULTS	30
3.1 PHYSICAL CHARACTERIZATION	30
3.2 ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	35
3.3 CO STRIPPING.....	36
3.4 METHANOL ELECTROCHEMICAL OXIDATION	38
3.5 CHRONOAMPEROMETRY.....	40
3.6 POLARIZATION CURVES	41
4. CONCLUSIONS	43
ACKNOWLEDGEMENTS	43
REFERENCES	44
CAPÍTULO V	47
INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DOS NANOFIOS PT-IR/C NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE METANOL E ETANOL EM MEIO ÁCIDO	47
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1. INTRODUÇÃO	50

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	53
3.1.1 Caracterização por difratometria de raios X (DRX).....	53
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	55
3.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	56
3.3 STRIPPING DE CO.....	57
3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL E METANOL.....	60
3.4 CRONOAMPEROMETRIA	63
4. CONCLUSÃO	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CAPÍTULO VII	70
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	70
CAPÍTULO VIII.....	71
8. PRODUÇÕES TÉCNICAS E BIBLIOGRÁFICAS.....	71
CAPÍTULO IX.....	73
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE ABREVIACÕES

AAO - Aluminum Anodic Oxide

AFC - Alkaline Fuel Cell

AIE - Agência Internacional de Energia

ANP - Agência Nacional do Petróleo

DAFCs - Direct Alcohol Fuel Cell

DEFCs - Direct Ethanol Fuel Cell

DGFCs - Direct Glycerol Fuel Cell

DMFCs - Direct Methanol Fuel Cells

DRX - Difractometria de Raios X

EHMS - Eletrodo de Hidrogênio na mesma solução

JCPDS - Joint Committee of Power Diffraction Standards

MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell

ROE - Reação de Oxidação de Etanol

RRO - Reação de Redução de Oxigênio

SOFC - Solid Oxide Fuel Cell

WEC - World Energy Council

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO III

- FIGURA 1.** Tipos de células a combustível: (A) Alcalina, (B) Ácido fosfórico e Membrana trocadora de prótons, (C) Carbonato fundido e (D) Cerâmica.....09
- FIGURA 2.** Vias reacionais na oxidação de metanol no ânodo de uma célula a combustível de metanol direto.....12
- FIGURA 3.** Diagrama esquemático de uma célula a combustível de metanol direto..... 13
- FIGURA 4.** Esquema de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC).....19
- FIGURA 5.** Mecanismo de eletrooxidação de etanol sobre a superfície da platina em meio ácido.....21

CAPÍTULO IV

- FIGURE 1.** X-ray diffraction patterns obtained for the electrocatalysts prepared by chemical reduction method. CuK α radiation with continuous scanning. Red dashed lines correspond to the position of the pure polycrystalline Pt peaks.....32
- FIGURE 2.** TEM micrographs of the nanowires Pt/C (A) (40%), Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C (20%) (B) and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C (40%) determined by chemical reduction method.....34
- FIGURE 3.** Cyclic voltammograms (second cycle) performed on the nanowires of: Pt/C 20%, Pt/C30%, Pt/C40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C30%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C40% in the supporting electrolyte (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄) at $v = 20$ Mv s⁻¹.....37
- FIGURE 4.** Cyclic voltammograms for CO oxidation on the electrodes: Pt/C Alfa Aesar, Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30% and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% in acid medium (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄) at $v = 10$ mV s⁻¹.....39
- FIGURE 5.** Cyclic voltammograms (second cycle) of the electrochemical oxidation of methanol (0.5 mol L⁻¹) on the nanowires-based electrodes: (a) Pt/C 20%, (b) Pt/C

30%, (c) Pt/C 40%, (d) Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, (e) Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30%, (f) Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% as well as (g) Pt/C Alfa Aesar in acid medium (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄) at $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 41

FIGURE 6. Chronoamperometric curves made in 0.5 mol L⁻¹ methanol solutions in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ taken by applying an anodic potential of 0.6 V during 1800 s on the nanowires Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40%, as well as commercial Pt/C42

FIGURE 7. Polarization curves in stationary state for electrochemical oxidation of 0.5 mol L⁻¹ methanol in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ obtained on nanowires: Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30% and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40%44

CAPÍTULO V

FIGURA 1. Padrões de difração de raios X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução química. Radiação CuK α , varredura contínua57

FIGURA 2. Micrografia obtida por MET dos nanofios Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C (A) e Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C (B) com 20% de carga metálica pelo método de redução química59

FIGURA 3. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 60

FIGURA 4. Voltamogramas cíclicos para oxidação de CO sobre os eletrodos: Pt/C Alfa Aesar; nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 61

FIGURA 5. Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica de etanol (A) e metanol (B) sobre os eletrodos: Pt/C Alfa Aesar; nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 64

FIGURA 6. Curvas cronoamperométricas de etanol (A) e metanol (B) sobre os eletrodos: Pt/C da Alfa Aesar; nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) em potencial anódico de 0,5 V durante 3600 segundos68

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO IV

TABLE 1. Structural parameters obtained by XRD and XRF techniques for electrocatalysts.....	33
TABLE 2. Onset potentials and methanol oxidation current peaks taken for all synthesized electrocatalysts.....	41
TABLE 3. Parameters obtained in the polarization curves of Figure 7: Onset potential of the electrochemical oxidation of methanol and current pseudo-density for the electrocatalysts.....	45

CAPÍTULO V

TABELA 1. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX e FRX para os eletrocatalisadores.....	58
TABELA 2. Potenciais de início e picos de corrente de oxidação de metanol dos eletrocatalisadores.....	65

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria, novos produtos passaram a ser fabricados contribuindo assim, para que os subprodutos gerados durante o processo de produção fossem descartados no meio ambiente de forma irregular colaborando para a sua degradação e ameaçando a qualidade de vida das pessoas. O incremento no processo industrial associado ao modelo capitalista fez com que o consumo de energia aumentasse exponencialmente necessitando de novas fontes de energia para a sobrevivência humana. Em relatório realizado pelo Conselho Mundial de Energia (WEC do inglês: *World Energy Council*) pode-se determinar que o crescimento da demanda energética somente no setor de transportes deve aumentar em torno de 60% até os anos de 2050 (WEC, 2014); sendo que a estimativa da demanda por combustíveis no Brasil para o ano de 2025 $5,44 \times 10^8$ litros/dia em comparação com $4,04 \times 10^8$ litros/dia do ano de 2015 (ANP, 2015). Atualmente, a maior fonte de energia deriva-se dos combustíveis fósseis, os quais são altamente poluentes ao meio ambiente e a sua combustão completa gera o dióxido de carbono (CO_2), um dos responsáveis pelo efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento do planeta.

Diante deste contexto, várias pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de desenvolver novas formas de geração de energia renováveis e menos poluentes. As células a combustível surgem como uma nova tecnologia para o aproveitamento como fonte de energia eficiente, pois são dispositivos eletroquímicos bastante estudados e que convertem a energia química de combustíveis diretamente em energia elétrica e térmica. As células a combustível são geralmente caracterizadas por ser um dispositivo ideal para armazenamento e conversão de energia, devido às suas vantagens de baixa emissão de poluentes e de eficiência energética elevada em comparação com as fontes de energia habituais (MEKHILEF *et al.*, 2012).

Entre as várias células a combustível, as células a combustível de álcool direto (DAFC – do inglês: *direct alcohol fuel cell*) aparecem como as mais promissoras, pois utilizam como combustíveis substâncias orgânicas de cadeias curtas (metanol e etanol), baixa temperatura de funcionamento, alta densidade energética e fácil armazenamento (HUANG *et al.*, 2013). Atualmente, a baixa atividade dos catalisadores no ânodo é uma das principais causas de limitação da sua aplicação.

As nanopartículas de platina (NPs-Pt) vêm sendo utilizadas como eletrocatalisadores em várias reações químicas e/ou eletroquímicas. Estas são geralmente sintetizadas pelo método de impregnação ou redução química (KIM *et al.*, 2010), codeposição (WANG *et al.*, 2012), eletrodeposição (RUAN *et al.*; 2014), método de redução por álcool (STEVANOVIĆ *et al.*, 2012). Estas nanopartículas de Pt altamente dispersas (2 e 5 nm) suportadas em carvão de alta área são amplamente utilizadas como eletrocatalisadores em DAFCs. No entanto, a morfologia dimensional-zero (0D) das nanopartículas resulta em uma elevada energia superficial, um elevado número de locais com defeitos e átomos de baixa coordenação na superfície. Estas características induzem à maturação de Ostwald (partículas pequenas se tornam menores e as partículas grandes se tornam maiores a depende da solubilidade) e/ou à aglomeração das nanopartículas e, conseqüentemente, a uma baixa atividade do catalisador para a reação de redução de oxigênio juntamente com as questões de envenenamento do catalisador pelas espécies adsorvidas de CO, em sua superfície, durante a oxidação do metanol (LIU *et al.*, 2010). Assim, é de grande interesse para o desenvolvimento de novos catalisadores, um ânodo que efetivamente possa melhorar a cinética e a atividade eletrocatalítica de eletro-oxidação do etanol e metanol e a tolerância para com o envenenamento por CO, sendo este um desafio fundamental voltado para a comercialização sustentável de células a combustível de metanol direto (DMFCs – do inglês: *direct methanol fuel cells*).

Algumas nanoestruturas de metais nobres com morfologias 1D estão emergindo como novos materiais, devido às suas propriedades estruturais e eletroquímicas exclusivas, que são altamente relevantes para os dispositivos de armazenamento de energia e de conversão em catálise industrial e tecnologia de célula a combustível (SUN *et al.*, 2011; YIN e ZHENG, 2012; LIN *et al.*, 2016). Entre essas nanoestruturas de metais nobres 1D, os nanofios de Pt, com sua estrutura única e excelente atividade catalítica, são reconhecidos como candidatos promissores para eletrocatalisadores utilizados em células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC– do inglês: *proton Exchange membrane fuel cell*) devido também à sua elevada estabilidade (DU e POLLET, 2012).

Numerosas estratégias têm sido utilizadas numa tentativa de melhorar o desempenho de catalisadores frente à reação de oxidação de álcoois, mediante o desenvolvimento de materiais com a eficiência melhorada, estabilidades operacionais e envenenamento por CO diminuído (HUANG *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2014; ARULMANI *et al.*, 2014). Além disso, a redução do custo do sistema de DMFCs, minimizando a grande dependência de catalisadores com um elevado teor de Pt, é essencial. Esforços de pesquisa significativos têm sido realizados em busca desses objetivos com foco em catalisadores de

platina com um segundo elemento, ou por meio do controle da nanoestrutura, a fim de melhorar as atividades catalíticas baseadas na diminuição da massa de Pt por ser um metal nobre e com um alto custo.

As ligas de Pt com rutênio (Ru) têm se mostrado promissoras no que diz respeito a materiais catalíticos para a reação de oxidação de metanol. O Ru tem demonstrado melhorar as atividades catalíticas da Pt, devido ao aumento da tolerância às espécies de CO adsorvidas por meio de dois mecanismos principais: o mecanismo bifuncional (WATANABE e MOTOO, 1975) e o efeito eletrônico (MAVRIKAKIS *et al.*, 1998; DAVIES *et al.*, 2005). Na literatura, o emprego de diferentes morfologias e metodologias, resulta em materiais com características diferentes levando a resultados melhorados quando comparados com estudos anteriores (NETO *et al.*, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2007; SU *et al.*, 2015; GARRICK *et al.*, 2016). Sendo assim, as pesquisas atuais visam a preparação de eletrocatalisadores de Pt suportados em carbono modificados com outros elementos por diferentes metodologias, uma vez que além da natureza química dos componentes do eletrocatalisador, sabe-se que o método de preparação exerce um papel fundamental na atividade do mesmo.

No trabalho publicado por ZHANG *et al.*, 2016 Pt-Ru foram suportados em nanodiamantes (Pt-Ru/ND) não dopados com tamanho médio de partículas de 50 nm pelo método de redução assistido por microondas. Para comparação dos resultados o carbono acetileno foi introduzido ao Pt-Ru/ND em diferentes proporções (4:1, 3:1, 2:1 e 1:1) formando o Pt-Ru/ND + C para melhoria do desempenho eletrocatalítico aumentando a condutividade elétrica frente a oxidação de metanol. As duas funções do material de suporte convencional utilizado envolvem a dispersão dos eletrocatalisadores e a transferência de elétrons. No entanto, o ND com elevada resistência à oxidação foi utilizado como material de suporte, já o carbono acetileno foi adicionado somente para transferir elétrons e não participou do processo de síntese. De acordo com as análises eletroquímicas os Pt-Ru/ND + C exibiram uma atividade eletrocatalítica aumentada e estabilidade em comparação com Pt-Ru/ND o que pode ser atribuído a excelente estabilidade do suporte e da rede eletro-condutora formada resultante da introdução do carbono acetileno. O pico mais alto de densidade de corrente e o mais baixo potencial de início de oxidação foi observado em comparação com Pt-Ru/ND. O eletrocatalisador Pt-Ru/ND + C (4:1) apresentou melhor resultado exibindo uma densidade de corrente de pico anódico de 110,5 mA mg⁻¹ em comparação com o (5:1) que foi de 14,2 mA mg⁻¹.

Nos estudos publicados por FREITAS e PEREIRA (2010); FREITAS *et al.* (2011) resultados expressivos da atividade catalítica foram obtidos para a oxidação de metanol em

sistemas multicamadas Pt-Ir depositados em platina policristalina. Foi observado não somente um aumento de densidade de corrente, como também um deslocamento do potencial de 197 mV para sobrepotenciais menos anódicos. As ligas de Pt-Ir são altamente resistentes a desativação porque o irídio metálico oferece sítios para a hidrogenação, além de apresentarem um equilíbrio metal/ácido mais adequado para a abertura do anel naftênico do que os catalisadores monometálicos de Pt (MACLEOD *et al.*, 1998).

SAWY *et al.*, 2014 estudaram filmes finos e porosos de Pt-Ir para a oxidação de metanol com composições controladas (Pt, Ir, Pt₅₃Ir₄₂, Pt₃₃Ir₆₇, Pt₁₉Ir₈₁, Pt₁₀Ir₉₀) e eletrodepositados em ouro. A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X demonstrou que a composição da película de Pt-Ir é homogênea em todas as dimensões e que se aproxima da solução depositada, embora a superfície exterior do filme mostrou-se enriquecida de Pt. Os eletrodepósitos de Pt pura apresentaram uma atividade significativamente maior do Ir puro (~ 4 vezes mais elevada em 0,7 V e 8 vezes mais elevada em 0,8 V vs. ERH), enquanto que em potenciais mais baixos (~ 0,6 V) a atividade de Pt e Ir foram semelhantes. Portanto, um decréscimo significativo pode ser visualizado quando o Ir foi incorporado a Pt mostrando um efeito benéfico do Ir sobre a Pt. Os filmes de Pt₃₃Ir₆₇ (proporção atômica de Ir 3:1) mostraram uma melhor atividade frente à oxidação de metanol com base na estabilidade e na atividade.

Diante deste contexto, a proposta do trabalho consiste na preparação de nanocatalisadores (nanofios) com diferentes metais (platina, rutênio, irídio) suportados em pó de carbono para o estudo da oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido, já que na literatura não há estudo que relate a influência dos nanofios com estes metais mencionados para a oxidação destes álcoois. Os nanocatalisadores serão caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e voltametria cíclica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver nanocatalisadores do tipo nanofios de Pt/C, Pt-Ru/C e Pt-Ir/C com a finalidade de estudar a estabilidade dos mesmos, assim como, a sua eficiência frente à oxidação eletroquímica de álcoois em meio ácido, visando com estes estudos desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos ressaltam-se:

- Sintetizar nanofios contendo Pt, Pt-Ir e Pt-Ru suportados em pó de carbono, variando a carga de metal e utilizando um método de redução química dos precursores metálicos sem adição de surfactante.
- Realizar a caracterização física dos nanofios preparados utilizando as técnicas de DRX, EDX e MET.
- Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores preparados usando a técnica de voltametria cíclica.
- Estudar a influência na composição e na carga dos nanofios Pt-Ir e Pt-Ru suportados em pó de carbono para a oxidação de metanol e etanol em meio ácido.
- Estudar a oxidação eletroquímica de etanol e/ou metanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado quase estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.
- Avaliar a estabilidade eletroquímica dos catalisadores com suporte de carbono através da técnica do *stripping* de monóxido de oxigênio (CO).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a combustível

Devido às crescentes preocupações sobre o esgotamento dos recursos energéticos à base de petróleo e às mudanças climáticas, as tecnologias de células a combustível têm recebido muita atenção nos últimos anos, por causa da sua alta eficiência e baixa emissão de poluentes. As células a combustível, classificadas de acordo com o eletrólito empregado, são dispositivos eletroquímicos bastante conhecidos que convertem a energia química dos combustíveis diretamente em energia elétrica. O seu funcionamento é muito parecido com as pilhas, na qual as reações de oxirredução ocorrem no seu interior devido aos reagentes armazenados (MILEY *et al.*, 2007). Sua eficiência pode atingir até 60% na conversão de energia elétrica e, em geral de 80% na co-geração de energia elétrica e térmica, com redução maior do que 90% nos principais poluentes ambientais (GARLAND *et al.*, 2012).

O conceito de células a combustível existe a mais de 175 anos, a primeira célula a combustível foi inventada em 1839 pelo advogado e cientista inglês William Robert Grove. Seu uso prático só foi desenvolvido depois de um século da sua descoberta. A empresa General Electric (GE) começou a desenvolver as células a combustível na década de 1950 e foi premiada com o contrato para a missão espacial Gemini e Apollo da NASA (do inglês *National Aeronautics and Space Administration*) em 1962, utilizando as células a combustível como fontes de energia para foguetes com a finalidade de gerar eletricidade e água potável (MINTEER, 2006). O sistema da Gemini de 1 kW tinha uma carga de platina de 35 mg Pt cm⁻² e desempenho de 37 mA cm⁻² em 0,78 V. Esta melhoria foi feita através da incorporação de teflon na camada do catalisador diretamente adjacente ao eletrólito, tal como foi feito com a célula a combustível da GE no momento. Outra melhoria considerável foi introduzida a partir da década de 1970 em diante, a membrana de Nafion[®] totalmente fluorada, desta forma a mesma quantidade de energia era produzida utilizando-se uma menor quantidade de catalisador (BOCKRIS e KHAN, 1993).

Durante as últimas cinco décadas, vários tipos de células a combustível vêm sendo pesquisadas, tipicamente categorizadas pelo material do eletrodo, eletrólito e combustível utilizado além da temperatura de operação (WONGYAO *et al.*, 2011; TAHERIAN, 2014).

Embora as células a combustível atuais provassem serem úteis para os fins pretendidos, todas elas sofrem de deficiências inerentes, prejudicando a sua utilidade e conveniência.

Atualmente, existem vários tipos de células a combustível (Figura 1) em desenvolvimento, as células a combustível de baixa temperatura (que operam entre 80°C a 200°C) e as de alta temperatura (temperatura de operação superior a 200°C), sendo as principais descritas a seguir (LIM *et al.*, 2014):

- Células alcalinas conhecidas como AFC (do inglês – *alkaline fuel cell*) – operam numa faixa de temperatura de 60–90°C e utilizam como eletrólito o hidróxido de potássio (KOH). Apresentam alta eficiência de conversão em torno de 70% e têm sido utilizadas em espaçonaves e em aplicações militares.
- Células com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC – *proton Exchange membrane fuel cell*) – a membrana de Nafion[®] é utilizada como eletrólito, opera numa temperatura de 80–90°C sendo muito utilizada em espaçonaves, veículos e aplicações portáteis.
- Células a ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*) – utiliza o ácido fosfórico (H₃PO₃) como eletrólito. Apresenta como desvantagens sensibilidade ao CO e sua eficiência é limitada pela corrosão, além de controle da porosidade do eletrodo. A temperatura de operação está na faixa de 160–200°C.
- Células a carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*) – operam as altas temperaturas em torno de 650–750 °C. Esta célula, em princípio, pode ser alimentada diretamente com hidrocarbonetos, convertidos a hidrogênio pelo processo de reforma interna.
- Células cerâmicas (SOFC – *solid oxide fuel cell*) – apresentam como vantagens a alta eficiência, pois a cinética é bastante favorável e a reforma do combustível pode ser feita na célula. Operam numa faixa de temperatura variando de 800–900 °C e são utilizadas em unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW.

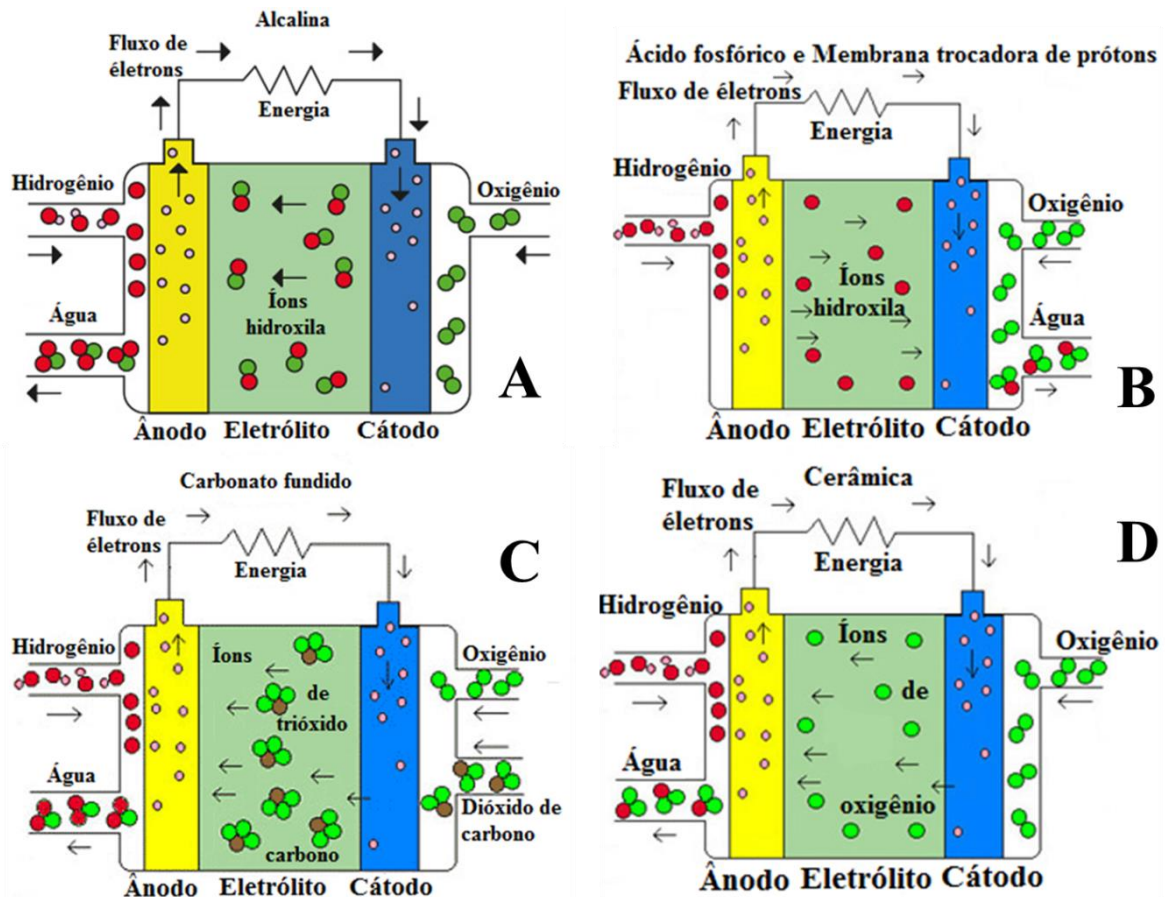


Figura 1: Tipos de células a combustível: (A) alcalina, (B) ácido fosfórico e membrana trocadora de prótons, (C) carbonato fundido e (D) cerâmica. Fonte: Adaptado de *Museum of American History*.

É importante mencionar que as células a combustível apresentam várias vantagens relacionadas a outras fontes de energia, tais como: alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído e baixa emissão de poluentes (SHLAPBACH e ZUETTELL, 2001). Uma das principais limitações desta nova tecnologia está relacionada com a limitada estabilidade funcional e estrutural dos catalisadores de metais nobres e caros, por exemplo, a platina e grupos deste metal (DEMIRCI e MIELE, 2009; ZHOU *et al.*, 2011). Estes catalisadores são facilmente envenenados por diferentes produtos químicos tais como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o monóxido de carbono (CO), mesmo a concentrações muito baixas, de algumas partes por milhão, o que limita inerentemente o bom funcionamento das células a combustível. Assim, o estudo de catalisadores estáveis, com baixo custo e eficientes tornou-se essencial (FILANOVSKY *et al.*, 2011).

Além disso, o combustível que desperta interesse prático na tecnologia atual é o hidrogênio, pois não é tóxico, é não poluente, possui alta densidade de energia, disponibilidade

em várias matérias primas, mas apresenta desvantagens como, por exemplo, a necessidade de compressão, assim como, o armazenamento e a distribuição necessitam de tecnologias sofisticadas e de alto custo, dificultando o uso, além de ser altamente explosivo (XU *et al.*, 2010).

Devido a estas dificuldades, surgiu a necessidade de se buscar uma alternativa para a substituição do hidrogênio. As células a combustível de álcool direto, (DAFC – do inglês: *direct alcohol fuel cell*) operam diretamente com combustíveis líquidos (álcoois).

Os combustíveis à base de álcool têm sido importantes fontes de energia desde o começo do século XX. Ao longo dos anos, estes combustíveis tiveram aumento em uso de curto prazo, dependendo da situação estratégica ou econômica atual na época no país de interesse. Álcoois têm sido usados como combustíveis de três maneiras principais: como combustível para um motor de combustão (substituindo a gasolina), como um aditivo de combustível para alcançar octanagem e impulsionar efeitos (ou antidetonantes) semelhantes aos aditivos à base de petróleo e aditivos metálicos como o tetraetilchumbo ($Pb(C_2H_5)_4$), e como combustível para a conversão direta de energia química em energia elétrica em uma célula a combustível (MINTEER, 2006).

Álcoois, tais como metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol exibem alta densidade de energia volumétrica, o seu armazenamento e transporte são muito mais fáceis, em comparação com o hidrogênio (GARRICK *et al.*, 2016). Neste contexto, surgem as células a combustível alimentadas diretamente com metanol (DMFC – *direct metanol fuel cell*) e as alimentadas diretamente com etanol (DEFC – *direct etanol fuel cell*) (LI *et al.*, 2012).

A célula a combustível de metanol direto operam em meio ácido com catalisadores anódicos contendo Pt e faz uso de eletrólitos constituídos por membranas trocadoras de prótons da família do Nafion[®]. Estas DMFCs, no entanto, sofrem algumas desvantagens, como o envenenamento dos catalisadores à base de Pt pelo CO, degradação da membrana e corrosão dos materiais de carbono e equipamentos da célula (SIEBEN e DUARTE, 2012).

Como resultado, a utilização do combustível e a tensão da célula são menores do que o esperado, e assim, um excesso de carga de Pt, muitas vezes misturada com Ru ou Sn, é necessária para aplicações de longa duração. Em geral, estes inconvenientes, em conjunto com a relativa toxicidade do metanol, estão impulsionando a investigação na utilização de outros álcoois como combustíveis em DAFCs (CUNHA *et al.*, 2011).

De fato, vários álcoois do grupo dos poliálcoois são caracterizados por alta solubilidade em água, baixa toxicidade, ponto de ebulição elevado, alta energia específica e a capacidade, de alguns deles, para ser renovável. Estão incluídos neste grupo o etanol,

etilenoglicol e glicerol. O primeiro pode ser maciçamente produzido a partir de fontes de biomassa provenientes da agricultura (bioetanol de primeira geração), e da silvicultura e resíduos urbanos (de bioetanol de segunda geração).

Etilenoglicol pode ser produzido por hidrogenação heterogênea de celulose, enquanto que o glicerol é um subproduto da produção de biodiesel e, como tal, é de baixo custo e grande disponibilidade. Estes álcoois, no entanto, são difíceis de oxidar em platina ou ligas de platina. Em particular, nenhum catalisador à base de platina utilizado como ânodo tem demonstrado a capacidade de produzir densidades de potência aceitáveis em qualquer uma DEFC ou em uma célula de combustível de glicerol direto (DGFC– *direct glycerol fuel cell*), a menos que um eletrólito sólido parcialmente inorgânico seja utilizado em temperaturas maiores do que 130 °C (SIEBEN e DUARTE, 2011).

Esforços notáveis são, portanto realizados para projetar novas estruturas com composição, morfologia, tamanho de partículas diferentes tentando elucidar correlações com as metodologias empregadas e a atividade eletrocatalítica para ânodos em DAFCs que contenham pequenas quantidades de platina e, acima de tudo, capazes de oxidar álcoois primários e secundários com cinética rápida e desativação tolerável.

3.2 Oxidação de metanol

O metanol (CH₃OH) é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois. Apresenta como características ser líquido a temperatura ambiente, solubilidade infinita em água, ponto de fusão a -98 °C e ponto de ebulição de 65 °C, dentre outras. Antigamente, o metanol era obtido exclusivamente pela destilação da madeira a seco e sem a presença do oxigênio, hoje ele é obtido sinteticamente a partir do processo carboquímico (através do carvão) e pelo processo petroquímico (gás natural) através da oxidação controlada do metano.

Devido ao seu processo de produção ser bastante conhecido e não apresentar desvantagens no armazenamento e distribuição, como é o caso do hidrogênio, ele vem sendo utilizado em DMFC. As DMFCs tornaram-se um dos principais dispositivos de conversão de energia, devido a sua alta eficiência de conversão, alta densidade de energia, menos impactante ao meio ambiente, longa vida útil, entre outras (ASENSIO *et al.*, 2011; RADENAHMAD *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Segundo BATISTA *et al.*, (2004) a reação de eletro-oxidação completa do metanol a CO₂ envolve 6 elétrons e o processo de oxidação total apresenta várias reações paralelas (Figura 2) sendo muito improvável que estes elétrons sejam transferidos de

forma simultânea comprometendo a cinética de reação a uma velocidade bastante lenta com a formação de intermediários que se adsorvem na superfície dos catalisadores (LIMA *et al.*, 2010).

As reações que ocorrem em células a metanol direto são:

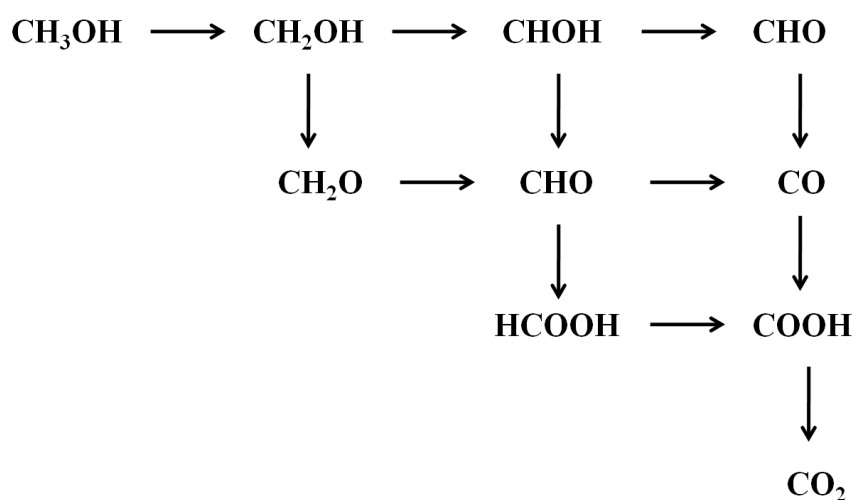
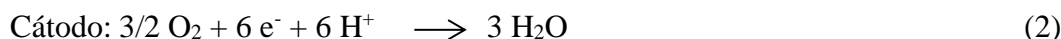
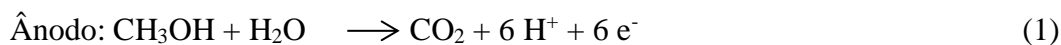


Figura 2: Vias reacionais na oxidação de metanol no ânodo de uma célula a combustível de metanol direto. Fonte: Adaptado de BATISTA *et al.*, (2004).

Segundo BAHRAMI e FAGHRI (2013), o princípio de funcionamento de uma DMFCs é constituído por cinco camadas porosas principais: ânodo (composto pela camada de difusão de gás e a camada do catalisador), membrana impermeável polimérica para elétrons e espécies gasosas de Nafion[®] da Dupont, camada de catalisador do cátodo e a camada de difusão do cátodo (Figura 3). O metanol alimentado no ânodo difundiu-se através da camada de difusão de gás até encontrar a superfície do catalisador. De acordo com a equação 1 o metanol na presença de água produz dióxido de carbono, prótons e elétrons. A transferência destes elétrons é produzida através do suporte de carbono até atingir a camada de difusão do gás no ânodo e o coletor de corrente. Os prótons gerados são transferidos através da membrana impermeável e no cátodo o ar difundiu-se através da camada de difusão do gás até a camada de catalisador e o oxigênio é reduzido à água e calor na presença de prótons e elétrons.

Embora a tecnologia das DMFCs seja definitivamente promissora, as células que são produzidas atualmente sofrem altos custos de produção e baixas eficiências. Em princípio, as DMFCs possuem um potencial máximo teórico de 1,20 V, chegando bem perto do potencial

de operação das células a combustível de hidrogênio que é de 1,23 V (LIMA *et al.*, 2010). Entretanto, as DMFCs mantêm um potencial de meia célula de aproximadamente 0,3 V e 0,7 V no ânodo e no cátodo respectivamente, conferindo assim uma redução dramática no potencial prático da célula para 0,4 V. Os eletrocatalisadores utilizados como ânodo e cátodo nas DMFCs possuem baixa cinética e requerem altas cargas de metal entre 2 e 4 mg cm⁻² necessitando de custos necessários para uma comercialização efetiva ao redor do mundo. Adicionalmente, os eletrocatalisadores típicos também não possuem estabilidade em longo prazo para aplicações em células a combustível devido ao envenenamento por intermediários, à dissolução do metal e à oxidação da superfície, além da corrosão do carbono quando este é utilizado como substrato.

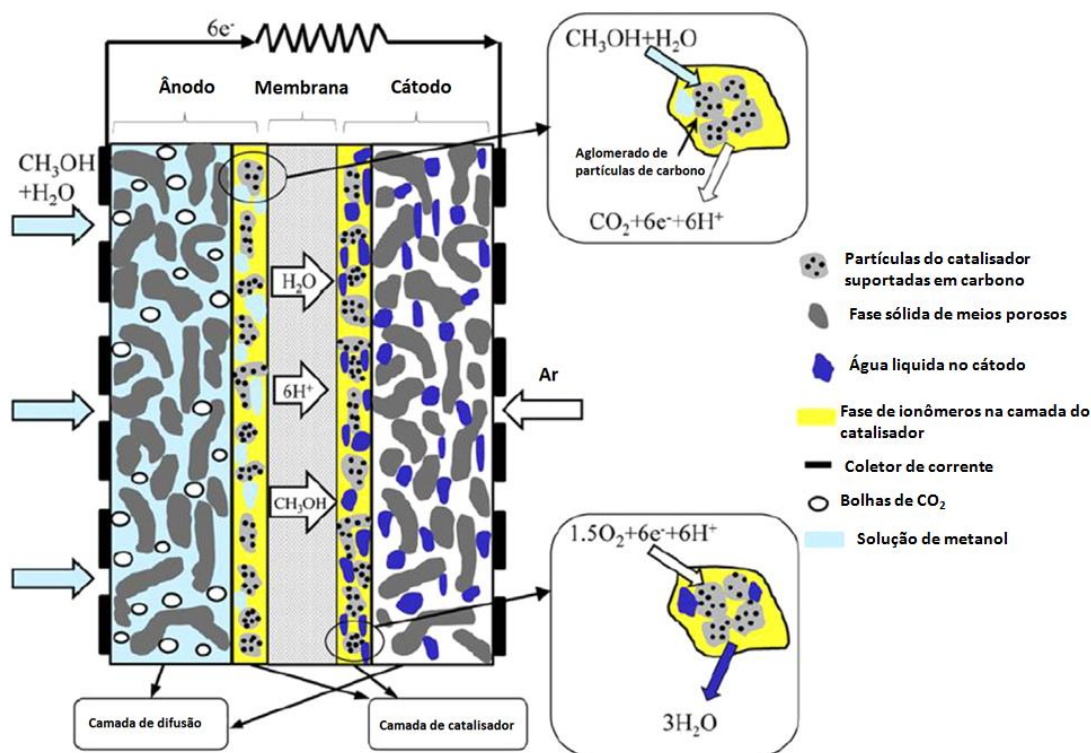


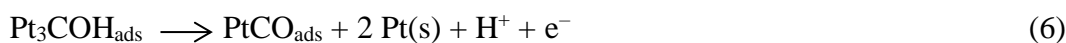
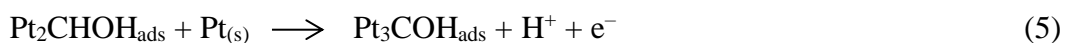
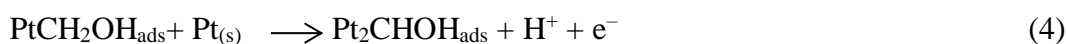
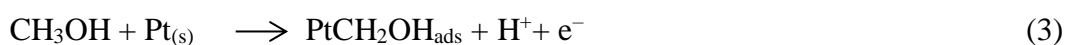
Figura 3: Diagrama esquemático de uma célula a combustível de metanol direto. Fonte: Adaptado de BAHRAMI e FAGHRI, 2013.

Os eletrocatalisadores baseados em platina são caracterizados por apresentarem uma baixa cinética de redução de oxigênio devido a um elevado sobrepotencial catódico. Entretanto, existem dois problemas associados ao uso da platina, primeiramente a afinidade do oxigênio nas nanoestruturas de platina é muito elevada. Segundo, a superfície catalítica ativa da platina forma camadas de O-H coordenados e espécies de O sobre potenciais que podem ser comparados aos potenciais de trabalho (0,7–0,9 V) associados aos cátodos das DMFCs, isto resulta em uma diminuição nos números de sítios catalíticos da platina. Adicionalmente, o alto

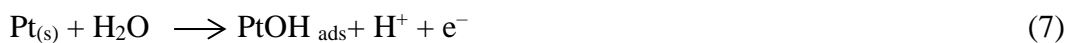
custo da platina irá requerer, em um futuro próximo, que um material de substituição adequado seja encontrado. Porém, um primeiro esforço a ser realizado deve ser no sentido de aumentar a tolerância ao monóxido de carbono (CO) dos materiais catalíticos para os cátodos, para assim minimizar o efeito deletério do transporte de metanol do ânodo para o cátodo.

No ânodo, um dos principais intermediários formados durante a oxidação de metanol em metais nobres é o monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) que provoca uma rápida desativação do catalisador bloqueando os sítios ativos fazendo com que o catalisador tenha uma perda na sua eficiência. A oxidação deste intermediário na oxidação do metanol a dióxido de carbono (CO₂) requer a participação de espécies que contém oxigênio (OH, H₂O), que devem ser adsorvidas também nos sítios ativos do catalisador. Como o CO₂ não se adsorve na superfície do catalisador, é possível deixar os sítios ativos da platina disponíveis rapidamente após a reação. O mecanismo básico da oxidação do metanol em catalisadores a base de Pt pode ser resumido da seguinte forma: (UMEDA *et al.*, 2003; BOCK *et al.*, 2004; BATISTA *et al.*; 2004)

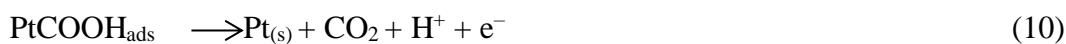
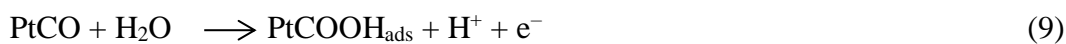
- Adsorção das moléculas de metanol sobre o substrato da platina contendo carbono intermediário formando hidrogênios adsorvidos por Eletrossorção e desidrogenação do metanol (equação de 3 a 6);
- A adição de oxigênio para os intermediários adsorvidos que contém carbonos para gerar CO₂ através da dissociação da água.



Oxidação:



Ou



De acordo com o mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood (ERTL, 1994) o grupo OH que se encontra disponível no eletrólito é adsorvido pelos sítios ativos da platina reagindo assim com o CO_{ads} formando o CO_2 como mostra a equação 7, 8 e 10, ou ainda de acordo com as equações 9 e 10 o CO_{ads} reage com a molécula de H_2O gerando o CO_2 .

Acredita-se que a equação 3 é a etapa determinante para a oxidação de metanol (UMEDA *et al.*, 2003). Quando o metal utilizado é somente a Pt, a reação 4 começa em 0,7 V *versus* eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS), pois a camada de adsorvato não apresenta boa reatividade abaixo deste valor resultando num potencial de oxidação relativamente positivo (alto) sem interesse para ser utilizado em células a combustível. Em contraste, quando a Pt está ligada ao Ru o potencial de início de oxidação ocorre em cerca de 0,2 V, um potencial mais negativo em comparação à Pt sozinha. Com base neste fato, o eletrodo de Pt pode ser melhorado com a adição de um segundo metal na composição do mesmo (KABBABI *et al.*, 1998).

UMEDA *et al.*, (2010) estudaram que a adição de oxigênio (O_2) ao eletrodo de Pt/C, contendo até 23% de carbono, obteve um bom desempenho na densidade de corrente para oxidação de metanol. O resultado pode ser explicado pelo ponto de vista da morfologia e energia de ligação da Pt, pois com o aumento da quantidade de carbono o processo de oxidação de metanol é sensibilizado pelo O_2 . Este mecanismo foi investigado levando em consideração a reação de redução de oxigênio e pode ser observado que com o aumento da quantidade de carbono, uma maior quantidade de espécies adsorvidas eram criadas o que não foi observado no eletrodo de Pt, no entanto, os potenciais de início da oxidação nos eletrodos de Pt/C não são muito negativos na presença de O_2 para o funcionamento eficaz das DMFCs.

No estudo realizado por SHIRONITA *et al.*, (2013) foram desenvolvidos catalisadores contendo Pt, $\text{Pt}_{0,78}\text{Ru}_{0,22}$ e $\text{Pt}_{0,56}\text{Ru}_{0,38}\text{C}_{0,06}$ para serem utilizados como ânodo na oxidação de metanol direto. Os eletrodos foram preparados pela técnica de pulverização catódica. Para investigar a eficiência do Ru e C sobre a Pt, os voltamogramas de oxidação de metanol foram medidos em nitrogênio (N_2) e O_2 saturados em solução de ácido sulfúrico. Para o eletrodo de Pt o início da oxidação de metanol é observada em 0,55 V *vs.* ERH sob uma atmosfera de N_2 e em 0,66 V *vs.* ERH sob o O_2 apresentando uma densidade de corrente de oxidação inferior a atmosfera de N_2 em torno de $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$. O eletrodo $\text{Pt}_{0,78}\text{Ru}_{0,22}$ teve uma corrente de oxidação melhorada ~ 20 vezes devido a adição do Ru sob atmosfera de N_2 devido a formação de espécies oxigenadas. A degradação da oxidação de metanol em $\text{Pt}_{0,56}\text{Ru}_{0,38}\text{C}_{0,06}$ foi melhor em atmosfera de O_2 devido à ocorrência simultânea da oxidação de metanol e

redução de O₂ apresentando uma corrente de oxidação maior que N₂ o que pode ser explicado devido a um aumento no número de elétrons que passam através de Pt-Ru/C na presença de O₂.

ARULMANI *et al.*, (2014) investigaram nanocatalisadores de Pt e Pt-Ru suportados em carbono com e sem dióxido de titânio (TiO₂) e na presença e ausência de radiação com luz visível e relataram que nanomateriais contendo Pt e Pt-Ru suportados em carbono tem sua atividade eletroquímica aprimorada frente a reação de oxidação de metanol tanto na presença, como na ausência de TiO₂ devido a irradiação com luz visível conduzir a uma melhoria a atividade de oxidação do ácido fórmico, indicando a remoção das espécies adsorvidas de intermediários, tais como o CO na reação de oxidação de metanol. Para Pt/C a presença de irradiação teve um aumento de aproximadamente cinco vezes a corrente de pico de oxidação e um potencial de início reduzido em mais de 150 mV comparado com Pt/C sem irradiação que apresentou valores de 20 mA cm⁻² (corrente de pico) e 816 mV (potencial de início da oxidação). A atividade catalítica foi aumentada em três vezes o valor da corrente e um potencial de início de oxidação reduzido em 343 mV para Pt + TiO₂ irradiado em comparação com a Pt +TiO₂ sem radiação onde apresentou valores de 31 mA cm⁻² e 1040 mV, respectivamente. Pode-se observar também que a presença de TiO₂ não conduziu a uma melhoria substancial sobre a atividade fotoeletroquímica do nanocatalisador, fato este que pode ser atribuído a uma redução na área eletroquimicamente ativa (AEA) com a adição do TIO₂ (21 m² g⁻¹) *versus* 45 m² g⁻¹ para a Pt/C reduzindo o desempenho máximo do eletrodo.

Os nanocatalisadores Pt-Ru apresentaram um potencial de oxidação inferior em todos os casos (Pt-Ru (592 mV); Pt-Ru irradiado (451 mV); Pt-Ru + TIO₂ (651 mV) e Pt-Ru + TIO₂ irradiado (436 mV). De igual modo, a presença de TiO₂ fez mudar o potencial de início da ROM para valores mais baixos, mas não resultou em maiores correntes. No entanto, a presença de TiO₂ diminui, sem dúvida, a AEA em comparação com o catalisador Pt-Ru/C (ARULMANI *et al.*, 2014).

Nanocatalisadores Pt-Ru/C foram modificados por óxido de tungstênio (WO_x) e ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀PW₁₂). O WO_x é tipicamente usado para modificar os nanocatalisadores a base de Pt, devido à sua boa dispersão, excelente caráter redox e versatilidade eletrônica. Sua adição melhora a distribuição das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono e contribui para elevadas atividades catalíticas dos nanocatalisadores em relação à oxidação de metanol (PAPAKONSTANTINO *et al.*, 2011). Já o ácido fosfotúngstico também é utilizado para modificar os eletrocatalisadores a base de Pt, devido à sua capacidade de formar monocamadas sobre as superfícies catalisadoras apresentando algum grau de efeito eletrostático e estérico (WANG *et al.*, 2011A).

GARRICK *et al.*, (2016) estudaram a influência da composição de catalisadores bimetalicos contendo Ru preparados pelo método de deposição química sobre a superfície de Pt/C com 20% de peso do metal para a oxidação de metanol. A quantidade de Ru depositada sobre a superfície da Pt (1:1) foi conseguido controlando o pH e a temperatura do banho de deposição química. De acordo com o resultado de voltametria cíclica pode-se observar que a atividade de oxidação de metanol foi de 7 vezes mais elevada para os catalisadores preparados pelo método de deposição química em comparação a Pt pura comercial e de 3,5 vezes em relação ao Pt-Ru na proporção de 1:1. O método mostrou que pode ser utilizado para controlar com precisão a composição da superfície em um catalisador bimetalico contendo Pt-Ru.

No trabalho desenvolvido por ZHU *et al.*, (2015) nanofios de silício (NWsSi) foram modificados com nanopartículas de Ru (NWsSi/Ru) pelo método de redução íons. Os diferentes nanofios com variado teor de rutênio (NWsSi/Ru-5,8 e NWsSi/Ru-42,9) foram investigados para a reação de desprendimento de hidrogênio em comparação com nanopartículas de Ru e Pt/C a 20%. Os NWsSi mostraram insignificante atividade frente a reação de desprendimento de hidrogênio, já as nanopartículas de Ru, NWsSi/Ru-5,8 e NWsSi/Ru-42,9 são todos ativos a reação necessitando de 185 mV, 312 mV e 200 mV, respectivamente, para proporcionar uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Pode-se observar consideravelmente que uma maior atividade catalítica e um potencial mais negativo levam a uma subida acentuada da intensidade de corrente catódica. NWsSi/Ru-42,9 apresentou sobrepotencial de 258 mV, para se obter uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻², em comparação com 332 mV das nanopartículas de Ru puro. A melhor atividade de NWsSi/Ru-42,9 é devido a seus locais de superfície sólida serem mais ativos, capaz de fornecer mais locais para que a reação de desprendimento de hidrogênio aconteça. As nanopartículas de Ru puro, sem o apoio de NWsSi claramente enfraquece o seu desempenho em função da atividade catalítica ficar instável pela aglomeração das nanopartículas.

O irídio quando é utilizado como um segundo metal adicionado à platina não leva vantagem com relação ao custo por ser também um metal nobre, mas apresenta uma eficiência em termos de diminuição de potencial de início de reação de oxidação de álcoois, estabilidade e atividade catalítica melhorando o desempenho do catalisador (RAMOS *et al.*, 2012).

Ainda segundo RAMOS *et al.*, (2012) o catalisador ternário utilizando Pt-Sn-Ir sintetizados pelo método Pechini aumentou a oxidação de metanol e etanol quando comparados com Pt-Sn e Pt-Ru. As análises físicas indicaram que Ir e Sn se apresentavam na forma de óxidos e estes fornecem átomos de oxigênio facilitando a oxidação dos álcoois através do mecanismo bifuncional, pois atuam como fontes de oxigênio para a oxidação do Co_{ads}. Outro

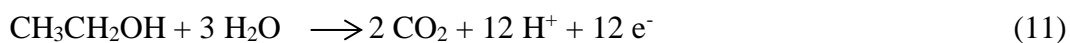
fator determinando pode estar vinculada ao tamanho da partícula reduzida, mas em quantidade elevada disponibilizando assim, mais sítios ativos para a oxidação do álcool.

3.3 Oxidação de etanol

O etanol é o combustível que vem sendo utilizado em células a combustível como nova fonte de energia renovável. É um hidrocarboneto líquido, como a gasolina, não é tóxico e não necessita de recipientes de armazenamento avançados como é o caso do hidrogênio. Além disso, pode ser produzido por vias sustentáveis como, por exemplo, através da cana de açúcar, beterraba, milho, trigo (HELMOLT e EBERLE, 2007). É de fácil transporte e pode ser distribuído fazendo uso da infraestrutura de rodovias existente no país.

O efeito estrutural da atividade catalítica da platina na reação de oxidação de etanol também tem sido amplamente estudado (AKHAIRI e KAMARUDIN, 2016), tanto na sua forma bem estruturada como nas superfícies nano estruturadas, onde o papel dos átomos de baixa coordenação teve destaque nesses estudos. Esses locais são geralmente reconhecidos por favorecer o rompimento da ligação C-C. Entretanto, foi observado que a reação de oxidação de etanol é complicada e compreende múltiplas etapas, onde cada etapa pode apresentar uma sensibilidade estrutural diferente. Diferentemente do metanol a molécula de etanol apresenta dois carbonos e o rompimento da ligação C-C e a adsorção de OH na superfície do eletrodo durante a oxidação de CO foram relatados como sendo etapas que favorecem a reação de oxidação de etanol. Contudo, nanoestruturas de platina que apresentam uma alta densidade de átomos de baixa coordenação, podem não necessariamente levar a uma elevada atividade catalítica, principalmente devido a preferências locais que estão associadas aos diferentes passos que existem na reação de oxidação de etanol (ZHOU *et al.*, 2005; ANTOLINI e GONZALEZ, 2010).

Sabe-se que a reação de oxidação de etanol segue um mecanismo de vários passos, com um número de intermediários da reação adsorvida e uma possível formação de subprodutos que reduzem o rendimento de 12 elétrons e levam a formação de substâncias indesejadas (SONG *et al.*, 2005). A completa reação de oxidação de etanol e redução de oxigênio, resultando na formação de CO₂ e água em condições normais de temperatura e pressão (equações 11, 12 e 13) (LAMY *et al.*, 2001), envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, com um potencial padrão igual a 1,145 V.



A reação de oxidação eletroquímica de etanol no ânodo, em uma célula combustível do tipo DAFC operando com etanol direto (Figura 4) é dada pela equação (11), a reação no cátodo de redução de oxigênio é apresentado pela equação (12) e a reação global do sistema é a equação (13). Porém, a oxidação eletroquímica de etanol e a redução de oxigênio podem seguir complexos mecanismos e ainda, existem algumas controvérsias com diferentes etapas que geram subprodutos e intermediários adsorvidos, como o acetaldeído (CH_3CHO) e o ácido acético (CH_3COOH), levando o potencial padrão a valores inferiores a 0,9 V (PRAMANIK *et al.*, 2008). Normalmente a reação de formação de acetaldeído ocorre em potenciais altos ($E^\circ > 0,8 \text{ V vs. ERH}$ - eletrodo reversível de hidrogênio), já o ácido acético é gerado em potenciais baixos ($E^\circ < 0,6 \text{ V vs. ERH}$) (LAMY *et al.*, 2004).

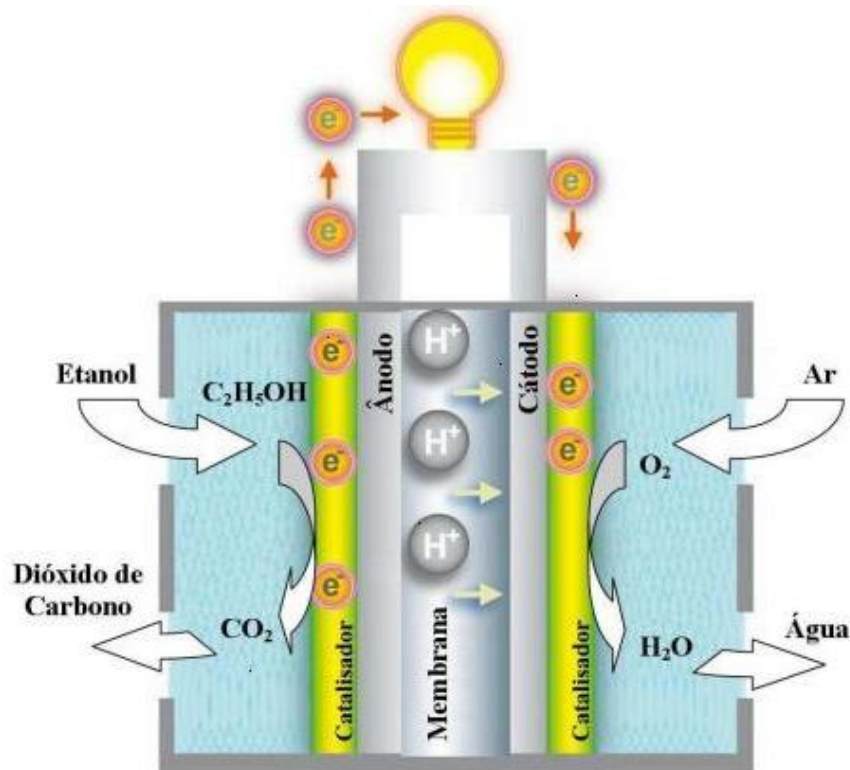


Figura 4: Esquema de uma célula a combustível de etanol direto (DEFC). Fonte: Adaptado de FERNANDES *et al.*, (2012).

De acordo com o estudo de VIGIER *et al.*, 2006 através de estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos dependendo do potencial aplicado ao eletrodo, acetaldeído, ácido acético, dióxido de carbono e traços de metano podem ser encontrados, sendo que o ácido acético pode ser considerado um produto final, pois não é oxidado em condições suaves. A Figura 5 mostra o mecanismo de oxidação de etanol sobre a platina onde proveniente da adsorção dissociativa da molécula de etanol o primeiro produto a ser formado é o acetaldeído requerendo apenas a transferência de dois elétrons para cada molécula de etanol. Em baixos potenciais (em torno de 0,2 V vs. ERH) o acetaldeído tem que se reabsorver para sua completa oxidação seja em ácido acético, dióxido de carbono com produção de metano. Para sua completa oxidação é necessário a presença de oxigênio provenientes das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície da platina.

WANG *et al.*, 2014A investigaram a influência da composição em catalisadores bimetalicos de Pt-Sn suportados em grafeno sintetizados por um método de poliálcool utilizando diferentes misturas de etilenoglicol e água a fim de comparar o efeito do teor da água sobre a composição destes catalisadores. Com a realização da análise microestrutural percebeu-se que com o aumento do teor de água as partículas do catalisador se agregaram. O aumento na quantidade de estanho melhorou a atividade eletrocatalítica para a oxidação de etanol devido ao efeito ligante e ao mecanismo bifuncional. A atividade de água foi maximizada em 5% de volume, para teores acima deste valor a superfície eletroquímica ativa foi diminuída devido ao bloqueio dos sítios ativos dos óxidos de estanho e a agregação das partículas do catalisador.

Segundo TAYAL *et al.*, 2011 a combinação de catalisadores bimetalicos e trimetalicos de Pt, Ir, Sn pelo método de redução por impregnação em carbono Vulcan XC-72 pode melhorar a eletrooxidação de etanol em células a combustível. As análises de DRX pode-se perceber que o parâmetro de rede da Pt diminui com a adição do Ir, já para os catalisadores Pt-Ir com a adição de Sn este parâmetro é aumentado. As análises de voltametria cíclica revelaram que a adição de uma pequena quantidade de Ir na Pt-Sn/C, o eletrocatalisador apresentou uma atividade mais elevada para oxidação de etanol em comparação ao Pt-Sn/C (20% de peso de metal). O primeiro pico de eletrooxidação do etanol sobre Pt-Sn/C (20:20) é de 830 mV (vs. Ag/AgCl), que é de 80 mV mais elevado do que o de Pt-Ir-Sn/C (10:15:15), além disso Pt-Ir-Sn/C (20:5:15) mostrou o pico mais alto de densidade de corrente (32 mA cm⁻²) a 761 mV potencial de pico, e, portanto, possui maior atividade catalítica para a oxidação de etanol. Os testes na célula a combustível de etanol direto a 90°C e pressão de 1 bar com carga de catalisador de 1 mg cm⁻² e 2 M de etanol para alimentação no ânodo foi possível visualizar

um aumento da atividade catalítica na seguinte ordem: Pt-Ir-Sn/C (20:5:15 em peso) > Pt-Ir-Sn/C (20:10:10) > Pt-Sn/C (20:20) > Pt-Ir-Sn/C (10:15:15) > Pt-Ir/C (20:20) > Pt/C (40).

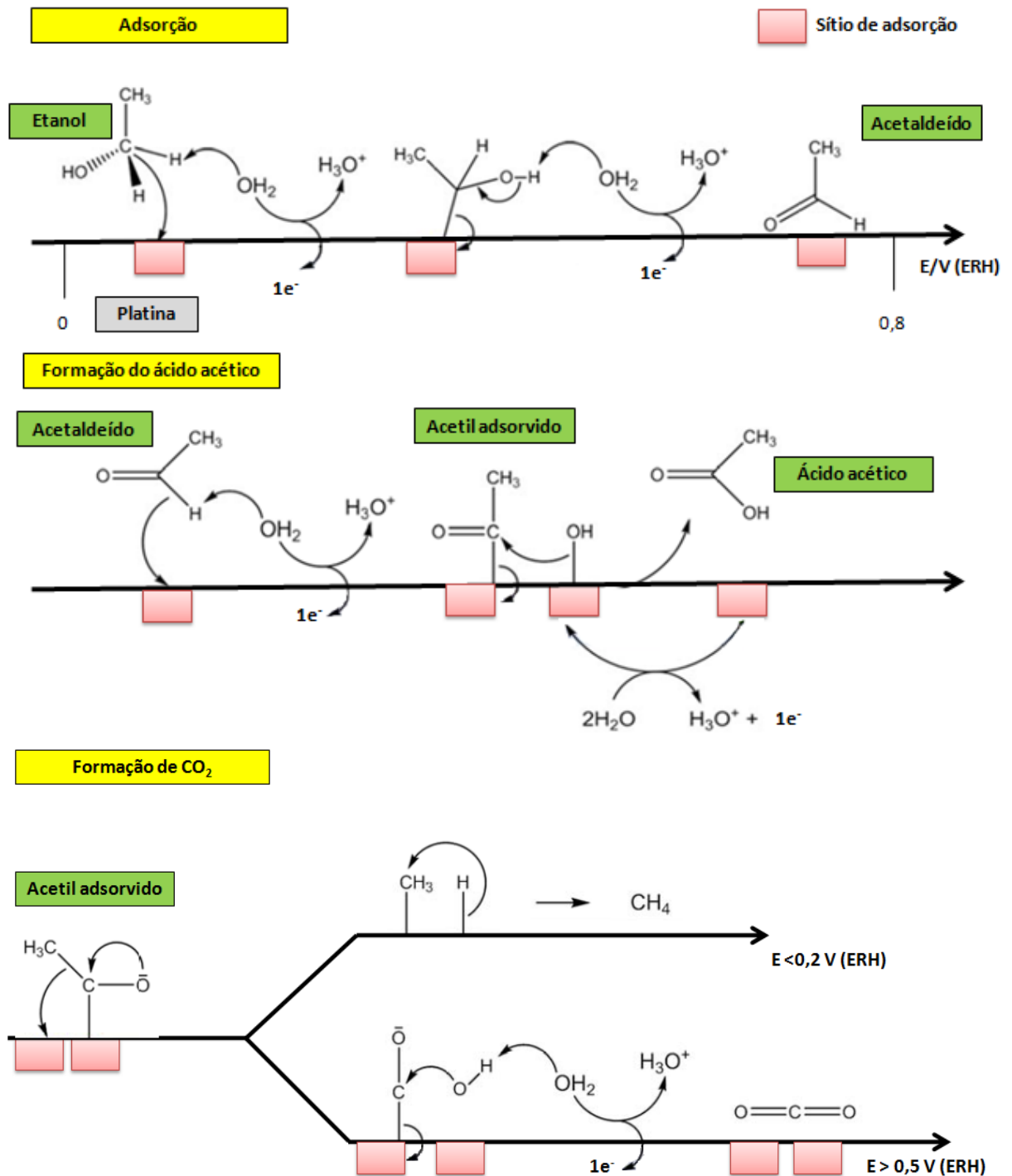


Figura 5: Mecanismo de eletrooxidação de etanol sobre a superfície da platina em meio ácido.
 Fonte: Adaptado de VIGIER *et al.*, (2006).

3.4. Nanofios

A nanociência tem ganhado bastante destaque nos dias atuais devido a sua alta empregabilidade em diversos ramos das ciências tais como: medicina, energia, química, entre outras. A nanotecnologia refere-se ao estudo de estruturas que apresentam um tamanho reduzido, em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm) e corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo (FERREIRA e RANGEL, 2009).

A platina nanoestruturada é um dos materiais eletrocatalíticos mais estudados em todo o mundo, e uma das suas principais características é a sua atividade eletrocatalítica que por sua vez é dependente de sua morfologia. As nanopartículas de Pt vêm sendo utilizadas como catalisadores em várias reações químicas/eletroquímicas, geralmente preparadas pelo método de impregnação química ou por métodos de redução (WANG *et al.*, 2011A; WANG *et al.*, 2014).

Os eletrocatalisadores de platina com morfologia 0D (nanopartículas) geralmente apresentam um grande número de átomos de baixa coordenação, apresentando assim um grande número de defeitos na sua superfície. Entretanto, pesquisadores tem mostrado que nanoestruturas de platina com morfologia 1D (nanofios) mantêm segmentos cristalinos individuais alongados com planos cristalinos que são por sua vez conectados pelos contornos dos grãos formam uma estrutura com formato de nanofios. A forma estrutural e as propriedades eletrônicas dos eletrocatalisadores 1D de platina podem estar diretamente ligadas a um aumento considerável no desempenho catalítico da reação de redução do oxigênio, assim como também da reação de oxidação de etanol (ZHOU *et al.*, 2011).

Nanofios de platina foram sintetizados por SUN *et al.*, (2011), pelo método da redução química sem adição de surfactante utilizando ácido fórmico como agente redutor em solução aquosa sob temperatura e atmosfera ambiente. As propriedades eletroquímicas de dois catalisadores foram estudadas em meio ácido para a reação de redução de oxigênio. Um catalisador contendo nanopartículas de Pt comercial (E-Tek, 30% em peso de platina) e outro contendo nanofios de platina (40% em peso de platina) ambos suportados em carbono foram comparados. De acordo com as curvas de polarização na reação de redução de oxigênio utilizando um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo a 1600 rpm, os potenciais de meia-onda foram de 0,848 V para os nanofios e de 0,813 V para a Pt comercial, indicando que a atividade catalítica dos nanofios foi maior. Segundo os autores a melhoria na atividade para os nanofios em comparação com as nanopartículas de Pt pode ser devida a vários fatores, como, por exemplo, à mudança na morfologia, o que poderia facilitar a cinética da reação melhorando

a difusão de O₂ da superfície da Pt. A rede de fios interconectados em forma de estrela torna a platina menos vulnerável a dissolução, além disso, esta estrutura reduz o número de sítios ativos do catalisador embutidos nos poros do suporte de carbono.

No trabalho publicado por SU *et al.*, (2014), nanofios de Pt foram sintetizados *in-situ* em matriz de carbono. Foram avaliados os desempenhos das camadas do catalisador com várias cargas e espessuras da matriz de carbono. Os resultados mostraram que uma maior carga de Pt causou uma grande agregação dos nanofios resultando numa menor área da superfície eletroquímica e um aumento na limitação do transporte de massa. Para uma matriz de carbono mais fina, os nanofios apresentaram uma distribuição uniforme em toda seção transversal da camada do catalisador. A carga de Pt de 0,30 mg cm⁻² e a carga de pó de carbono de 0,10 mg cm⁻² mostraram um desempenho ideal para as células a membrana polimérica trocadora de prótons para reação de redução de oxigênio (RRO).

A espessura das camadas do catalisador nas PEMFCs tem influência sobre a transferência de massa e a carga em operação (SU *et al.*, 2010). A camada de catalisador convencional é normalmente feita a partir de nanopartículas esféricas suportadas em pó de carbono e sua espessura depende da quantidade de platina utilizada na faixa de 10-20 μm (SRINIVASARAO *et al.*, 2010). A espessura da camada do catalisador aumenta com a carga de platina e essa camada espessa prolonga o transporte de massa, aumenta a resistência na condução dos prótons limitando o transporte na camada do catalisador tornando-se dominante, surgindo de imediato uma diminuição no desempenho das células a combustível. Já os nanofios de Pt apresentam uma vantagem em relação aos catalisadores convencionais, pois a espessura depende da carga de pó de carbono e é independente da carga de platina (SU *et al.*, 2014).

ZHANG *et al.* (2011B) sintetizaram matrizes de nanofios de Pt com diâmetros de 25 e 60 nm por eletrodeposição numa solução mista contendo ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) e ácido bórico (H₃BO₃) com óxido anódico de alumínio (AAO do inglês: *aluminum anodic oxide*) e estudaram a atividade para a reação de redução de oxigênio em comparação com uma catalisador comercial com carga de Pt 20% da Johnson Matthey. Os resultados mostraram que a densidade de corrente da Pt/C comercial foi de 0,09 mA cm⁻² enquanto que os nanofios com diâmetros de 60 e 25 nm apresentaram uma densidade de 0,54 e 0,74 mA cm⁻², que são de 6 a 8 vezes maiores, respectivamente, do que o catalisador Pt/C comercial. As atividades melhoradas dos nanofios foram atribuídas à sua estrutura altamente ordenada, que promoveu a transferência de massa e condutividade de elétrons. Além disso, os nanofios com o diâmetro menor apresentaram um melhor desempenho e uma elevada área de superfície eletroquímica.

No trabalho desenvolvido por LI *et al.* (2012), foram sintetizados nanofios de Pt–Ru nas proporções (4:1), (1:1) e (1:4) utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, livre de surfactante, na tentativa de se obter um eletrocatalisador com elevada atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol. Através da técnica de voltametria cíclica, foi observado que quando a quantidade de Ru é muito alta (1:4), a atividade catalítica do material se torna baixa, por outro lado, quando a razão atômica dos metais é de 1:1 os catalisadores possuem elevada corrente, indicando a melhor atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol.

De acordo com SCOFIELD *et al.*; 2015 nanofios ternários de Pt-Ru-Fe com diferentes composições (Pt₇Ru₂Fe, Pt₇Ru_{1.5}Fe_{1.5}, Pt₇RuFe₂, e Pt₇Ru_{0.5}Fe_{2.5}) foram investigados a fim de avaliar a tolerância ao CO frente a reação de oxidação de metanol (ROM) e reação de oxidação de ácido fórmico (ROAF). Para a síntese dos nanofios ternários uma mistura aquosa estequiometricamente determinada foi preparada com os precursores metálicos (ácido hexacloroplatínico hidratado, cloreto de rutênio hidratado e nitrato de ferro hidratado), estas soluções foram então combinadas com uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio e em clorofórmio sob agitação. Os nanofios ternário Pt₇Ru₂Fe exibiram uma maior atividade catalítica frente a ROM exibindo uma densidade de corrente de 2,27 mA cm⁻² a 0,8 V vs. ERH em comparação com os nanofios de Pt₇Ru_{1.5}Fe_{1.5}, Pt₇RuFe₂, Pt₇Ru_{0.5}Fe_{2.5}Pt, Pt₇Ru₃ e Pt₇Fe₃ que apresentaram notadamente valores inferiores de densidade de corrente de 1,86 1,46; 1,35; 1,46; 0,67 mA cm⁻², respectivamente.

Não foi evidenciado na literatura artigos que se reportassem a síntese de nanofios Pt-Ir suportados em carbono, por este motivo não foi contemplado na revisão deste trabalho.

A utilização da anisotropia em estruturas tridimensionais (1D) tais, como os nanofios e os nanotubos conduz em melhorias significativas no desempenho eletrocatalítico em comparação com as morfologias tradicionais de dimensão zero (0D), tais como as nanopartículas. Estas nanoestruturas cristalinas apresentam longos segmentos de planos cristalinos lisos, um baixo número de locais com defeitos na superfície, alta razão de aspecto, os quais são atributos desejáveis para as células a combustível.

INTRODUÇÃO AOS CAPÍTULOS IV e V

A apresentação desta tese está dividida em capítulos. Os capítulos IV e V serão mostrados em estrutura de artigo de acordo com as normas da revista na qual o artigo será submetido.

No capítulo IV - Influência na carga dos nanofios $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ para oxidação de metanol em meio ácido (primeiro artigo), foram estudados a influência na variação da carga de metal (20, 30 e 40%) para os nanofios Pt e $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}$ suportados em pó de carbono para a oxidação eletroquímica de metanol. Este artigo foi aceito na revista *International Journal of Electrochemical Science*.

No capítulo V - Influência na composição dos nanofios Pt-Ir/C na oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido. Este artigo será submetido à revista *Fuel Cells*.

Capítulo IV

Influence of the Metallic Load of Pt/C and Pt_{0.6}-Ru_{0.4}/C Nanowires on the Electrochemical Oxidation of Methanol in Acid Medium

Gláucia R. O. Almeida^{1,2}, Eliana M. Sussuchi³, Cristiano T. de Meneses⁴, Giancarlo R. Salazar-Banda^{1,2}, Katlin I. B. Eguiluz^{1,2,*}

¹ *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 49032–490, Aracaju, SE, Brasil.*

² *Laboratório de Eletroquímica e nanotecnologia. Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), 49032–490, Aracaju, SE, Brasil*

³ *Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristovão, SE, Brasil.*

⁴ *Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49506-036, Itabaiana, SE, Brasil.*

* Corresponding Author: Tel: +55 79 3218 2190 R 2548, fax: +55 79 3218 2190.

E-mail: katlinbarrios@gmail.com (K. I. B. Eguiluz)

Abstract

This work aimed on the development of platinum and platinum-ruthenium nanowires supported on carbon powder, via chemical reduction using formic acid as a reducing agent, and the study of electrooxidation of methanol in acidic medium on these catalysts. The metal load of the nanowires in relation to the substrate was varied from 20, 30 and 40% and their composition for the Pt–Ru/C nanowires was maintained at 60:40. The nanocatalysts were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry, showing that the nanowires have the cubic face-centered structure of platinum. The chemical composition of the catalysts is close to nominal. The TEM images showed that Pt/C and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires were successfully synthesized by the chemical reduction method presenting nanowires with a diameter between 4 and 13 nm and a length between 15 and 20 nm. The Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% catalytic composite exhibit the lowest CO oxidation onset potential (0.34 V) which is 0.3 V more negative than the obtained for a commercial Pt/C catalyst. The current density of the CO-stripping peak at the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% catalytic composite is also 3 times higher than for the commercial Pt/C. The incorporation of ruthenium in the Pt/C nanowires and their decrease in metallic loading increased their efficiency towards the electrooxidation of methanol. The nanowires Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C are thus promising materials as anodes for use in direct methanol fuel cells.

Keywords: nanowires; methanol electrooxidation; direct methanol fuel cell; Pt-Ru electrocatalysts.

1. INTRODUCTION

In a society where oil is the main source of energy, the great demand combined with a decreasing supply makes the price of this fuel fluctuate almost permanently, which is further impaired by the gases generated from the burning of this fuel. The concept of sustainable development widely discussed in recent years *versus* an exponential growth in energy demand, which is mostly supplied by fossil fuels, causes high amounts of pollutants to be released into the atmosphere due to the burning of these fuels directly contributing for global warming. Facing the current problem, several research groups around the world are developing new sources of energy capable of minimizing environmental pollution, thus minimizing the impact on future generations. In this context, hydrogen is a promising fuel that can be used in fuel cells [1]. However, it is known that the logistics of its use is a problem for commercialization and industrial application.

Among the alternative technologies being developed, direct alcohol fuel cells have become a highly interesting energy option, and one of the major challenges in using methanol (CH_3OH) as a fuel is to achieve high anodic catalytic performance of the alcohol oxidation reaction [2]. This kind of fuel cells is basically electrochemical devices that directly convert the chemical energy stored in the fuel into electricity and have several advantages such as: high efficiency (40-60%), easy operation and are considered environment friendly systems, despite its slow reaction kinetics in the oxidation of methanol [3].

Platinum has been used as a catalyst for direct methanol fuel cells (DMFCs), which are promising sources of energy for portable electronic devices and electric vehicles [4]. However, the cost and the lack of metal supply have hampered its commercial utilization. Another important point is that the formation of intermediate products, such as CO, during the oxidation reaction, significantly reduced the performance of this metal as anodic catalysts [5]. To solve this problem, the substitution of nanostructured materials from 0D to 1D, such as nanowires (NWs) [1,6], the insertion of several more active elements [7–9], the use of different support materials and the use of different catalysts synthesis method [10–13] have been investigated to improve catalytic activity towards methanol oxidation.

Electrochemical characteristics of the nanostructured electrode materials are strongly dependent on their grain size, texture, surface area and morphology [14,15]. In this sense, the ordered structure and high surface area of the nanowires can improve the electrochemical properties and the electrocatalytic activity of nanocatalysts [16]. In addition, they can improve the mass and electron transport due to their distinct morphology and structural properties [17], reducing the amount of electrocatalysts incorporated in the electrodes [18].

The Pt nanoelectrocatalysts associated with ruthenium has a high tolerance to CO, since Ru provides oxygenated species (OH_{ads}) at lower potentials than Pt, known as bifunctional mechanism [19,20]. On the other hand, the tolerance to CO in materials containing Pt–Ru can also be associated to the electronic effect that decreases the adsorption energy of the CO at the surface of the catalyst [21].

The atomic ratio of Pt–Ru has an important influence on the performance of the DMFCs catalysts, where the ratio 1:1 provides a greater activity considering the oxidation reactions of CO and methanol [22]. However, previous studies carried out in our group showed that the nanowires with the 60:40 (Pt:Ru) atomic ratio are more catalytic towards methanol oxidation than the other studied compositions (50:50, 70:30, 80:20 and 90:10) [23].

Different methodologies have been studied to synthesize Pt–Ru catalysts using a variety of reducing agents for metal precursors, such as sodium borohydride [24] and formic acid [25,26]. The utilization of surfactants during the synthesis process is generally used to prevent the agglomeration of the colloids during the metal precursors phase reduction [27]. To the best of knowledge, this paper is the first attempt to the develop Pt–Ru nanowires by chemical reduction without the use of surfactants during the synthesis. In addition, the influence of different metallic loads of nanowires on the methanol oxidation activity is also unavailable in literature.

Therefore, in the present report, Pt and Pt–Ru nanowires supported on carbon powder have been developed varying the metal loading between 20, 30 and 40%. These materials are shown to be highly active for the electro-oxidation of methanol in acidic medium. The nanocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry. It was observed that the variation in the metallic loading of the precursor salts is a determining factor for the increase in the catalytic activity of the nanowires.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Pt and Pt–Ru nanowires preparation

The Pt/C and $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ nanowires were synthesized according to the chemical reduction method [28–30]. The metal loading was varied, in the proportions of 40%, 30%, 20% relative to the carbon substrate (Vulcan[®] XC72). Formic acid (Sigma-Aldrich[®], 98-100% purity) was used as a reducing agent. All experiments were performed at room temperature in

aqueous solution free of surfactants.

For the growth of the Pt and Pt–Ru metals on the carbon substrate, the synthesis was performed using hexachloroplatinic acid (Sigma-Aldrich[®], 37.5% Pt) and/or ruthenium chloride (Sigma-Aldrich[®], 45.55% Ru) dissolved in an aqueous solution. After the initial dispersion, an amount of carbon was added under stirring at 100 rpm for 30 minutes and finally the formic acid was inserted to reduce the metal ions onto the carbon substrate. The solution was then stored at room temperature for 72 hours. The synthesis product was filtered using a vacuum pump model PRISMATEC 131 and membrane in cellulose esters (with pores of 47 μm) from Millipore and the obtained powder was washed several times with ultrapure water for later drying at 60°C for 30 minutes in an oven. All aqueous solutions were prepared with ultrapure water obtained by a Gehaka model MS 2000 system.

2.2. Electrochemical Experiments

For the nanocatalyst fixation on the glassy carbon electrode of 5 mm in diameter, it was previously polished in 0.3 μm α -alumina suspension, then washed with ethanol and water in an ultrasonic bath to remove any alumina residues and finally dried at room temperature. For deposition of an ultrafine layer on the glassy carbon electrode, 0.0032 g of the synthesized composites was added to 30 μL of a solution of 0.5% Nafion[®] (Aldrich[®], solution at 5% in aliphatic alcohols) and 1000 μL of isopropyl alcohol. This mixture was then subjected to an ultrasonic agitation (Ultronique QR500) for 30 minutes for complete homogenization. After this, 5 μL of this produced ‘ink’ was transferred to the electrode for complete coating of the glassy carbon and left at room temperature to dry.

Electrochemical measurements were performed on a potentiostat/galvanostat (Autolab model PGSTAT302N) coupled to a computer, operating with GPES Software version 4.9. The voltammetric profiles of the different electrocatalysts were obtained in a Pirex[®] glass one compartment electrochemical cell of, containing a reference electrode of hydrogen prepared in the same solution, a platinum counter electrode of 1 cm^2 and the glassy carbon electrode. As support electrolyte, a 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 solution was prepared with ultrapure water, and previously saturated with nitrogen (N_2). All measures were taken with a scanning speed of 20 mV s^{-1} . All potentials are referred to the reversible hydrogen electrode (RHE). The cyclic voltammetry methanol oxidation studies were carried out in 0.5 mol L^{-1} methanol solution in 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 , as well as the chronoamperometric curves applying a potentiostatic jump from 0.05 V to 0.60 V, maintaining the potential for 3600 s.

The CO stripping voltammograms were obtained after bubbling the CO gas in the electrochemical cell for 5 minutes applying 0.1 V followed by bubbling with N₂ to remove the dissolved CO. Two voltammograms were recorded between 0.05 and 1.0 V at 10 mV s⁻¹. The analyses were performed to evaluate the catalysts tolerance to CO, as well as for the calculation of the electrode electroactive area used to normalize the currents. Pt/C (10 wt% of Pt) from Alfa Aesar commercial electro-catalyst was used as reference material for comparison purposes in the methanol oxidation experiments.

2.3. Physical Characterization

TEM analyses were performed using an electronic microscope JEOL 2100 HTP JEM at 200 kV. The XRD analyses were performed using a diffractometer (PANalytical EMPYREAN), operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) and maximum power of 1600 W, generated in 40 kV and 40 mA. The parameters used (range angles $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, with $\nu = 2^\circ \text{ min}^{-1}$) were kept constant throughout the analysis. Analyzes of the XRD patterns were performed using Philips X'pertHighScore Plus. The Scherrer equation was used to calculate the mean crystallite size of the peak height (220) with $2\theta = 67.68^\circ$. The network parameters were obtained using Bragg's law. The Pt:Ru ratios of the prepared nanowires were determined from the deposited amounts of Pt and Ru by XRF analysis on a S4PIONNER by Bruker-AXS2010.

3. RESULTS

3.1 Physical characterization

The XRD patterns of the Pt/C and PtRu/C nanowires, in Figure 1, display a characteristic diffraction peak (002) at $2\theta \approx 24^\circ$ attributed to the diffraction of the carbon support used, with a hexagonal structure. The three Pt/C electrocatalysts (20, 30 and 40 wt%) exhibited Pt diffraction peaks (111), (200), (220) and (311) (vertical dashed lines) at $2\theta = 39.87^\circ, 46.13^\circ, 67.30^\circ$ and 81.10° , respectively, characteristic of Pt with face-centered cubic structure (JCPDS-004-802).

The peaks of the Pt–Ru nanocatalysts are similar to those of Pt/C, except that the 2θ values are slightly shifted to more positive values ($2\theta = 40.07^\circ, 46.38^\circ, 67.68^\circ$ and 81.59°). The change is attributed to the contraction of the lattice parameter, when smaller size Ru atoms substitute larger atoms of Pt followed by the formation of Pt–Ru alloy [10,31]. Moreover, in the pattern of Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40wt%, three peaks corresponding to Ru (JCPDS: 06-0663) at $2\theta =$

27.35, 34.68 and 54.0° appear, where the two last peaks were also observed by Kim *et al.* [10] for Pt–Ru nanowires synthesized by electrospinning method.

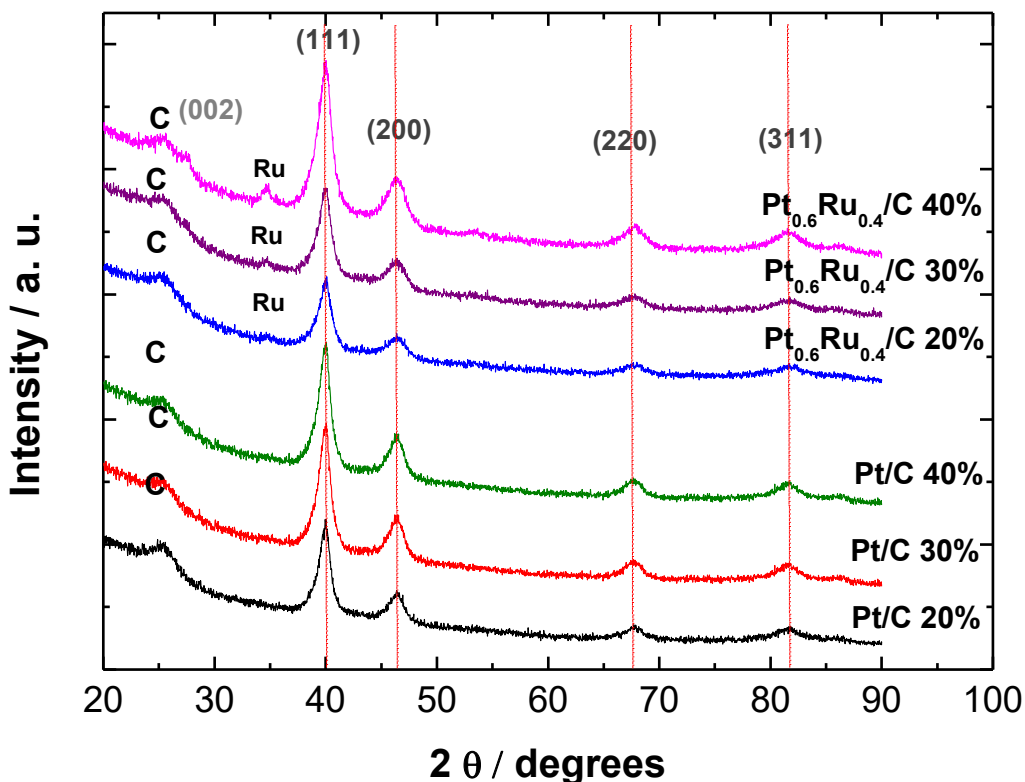


Figure 1. X-ray diffraction patterns obtained for the electrocatalysts prepared by chemical reduction method. CuK α radiation with continuous scanning. Red dashed lines correspond to the position of the pure polycrystalline Pt peaks.

Lattice parameters values of Pt–Ru/C nanowire structures were calculated according to the Bragg’s law using the diffraction peak (220) of Pt, which was not affected by the carbon support interaction. The values found were 0.3891, 0.3887 and 0.3879 nm for Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C at 20, 30 and 40% respectively, compared to the lattice parameters of the platinum electrocatalysts (0.3914nm) for 20% and 30% Pt/C and (0.3915 nm) for Pt/C 40%, the lattice parameter values of the Pt–Ru nanowires decreased with the compression of the Pt crystal lattice from the Ru insertion.

Table 1 contains the structural parameters of the mean crystallite size and the lattice parameter α determined for all developed catalysts. The average crystallite size ranged from 4.531, 4.874 and 4.566 nm for the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires with 20, 30 and 40%, respectively.

Pt/C nanowires values varied from 5.2112, 5.3124 and 5.3224 nm for 20, 30 and 40%. For Calderón *et al.* [13] Pt–Ru nanocatalysts supported on carbon nanofibers, 20 wt% and 1:1 Pt–Ru atomic ratio, by impregnation and subsequent reduction by sodium borohydride or by the reduction method by formate ions and commercial Pt–Ru/C showed mean crystallite sizes of 4.0, 4.8 and 4.4 nm, respectively. The values presented by Calderón *et al.* [13] were close to the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires analyzed in this work; thus demonstrating a similar crystal grown by reduction.

Table 1. Structural parameters obtained by XRD and XRF techniques for electrocatalysts.

Electrocatalysts	Crystallite size (nm)	Lattice parameter (nm)	Pt–Ru ratio (at.%) (by XRF)
Pt/C 20%	5.2112	0.3914	-
Pt/C 30%	5.3124	0.3914	-
Pt/C 40%	5.3224	0.3915	-
Pt _{0.6} Ru _{0.4} /C 20%	4.531	0.3891	63.54:36.46
Pt _{0.6} Ru _{0.4} /C 30%	4.874	0.3887	61.26:38.74
Pt _{0.6} Ru _{0.4} /C 40%	4.566	0.3879	65.66:34.34

Furthermore, according to Table 1, the Pt–Ru ratios were quantified by XRF and presented results of 63.54:36.46, 61.26:38.74 and 65.66:34.34 for the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, 30% and 40% nanowires, respectively, close to nominal values. On the other hand, the representative TEM images of the Pt/C (40%) and the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C electrocatalysts with metal load of 20 and 40% are shown in Figure 2. Note that the method used in the preparation of the catalysts is efficient for the production of nanowires.

The Pt/C nanowires (40%) had lengths and diameters of approximately 15 nm and 5 nm, and the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C (20% and 40%) 20 nm and 6 nm, as well as 13 nm and 4 nm, respectively. The Pt–Ru nanowires synthesized by Li *et al.* [30] by reduction with sodium borohydride in solution containing the cetyltrimethylammoniumbromide surfactant presented a uniform distribution and diameter of 3 ± 0.5 nm. Where as the nanowires synthesized in this work by chemical reduction and without surfactant presented diameters somewhat higher.

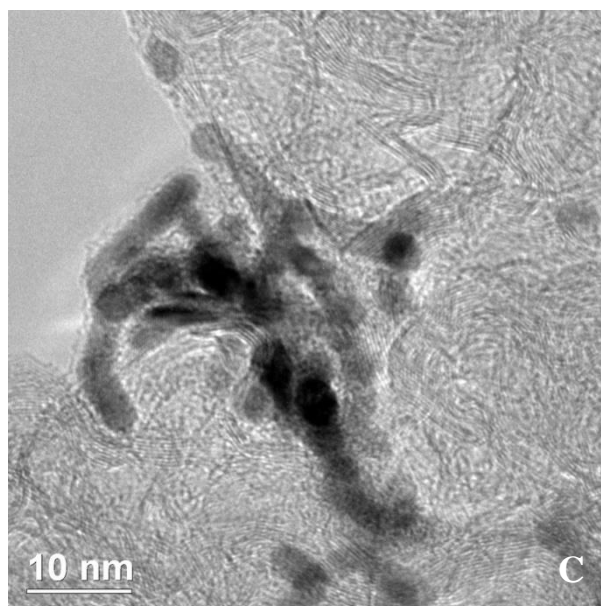
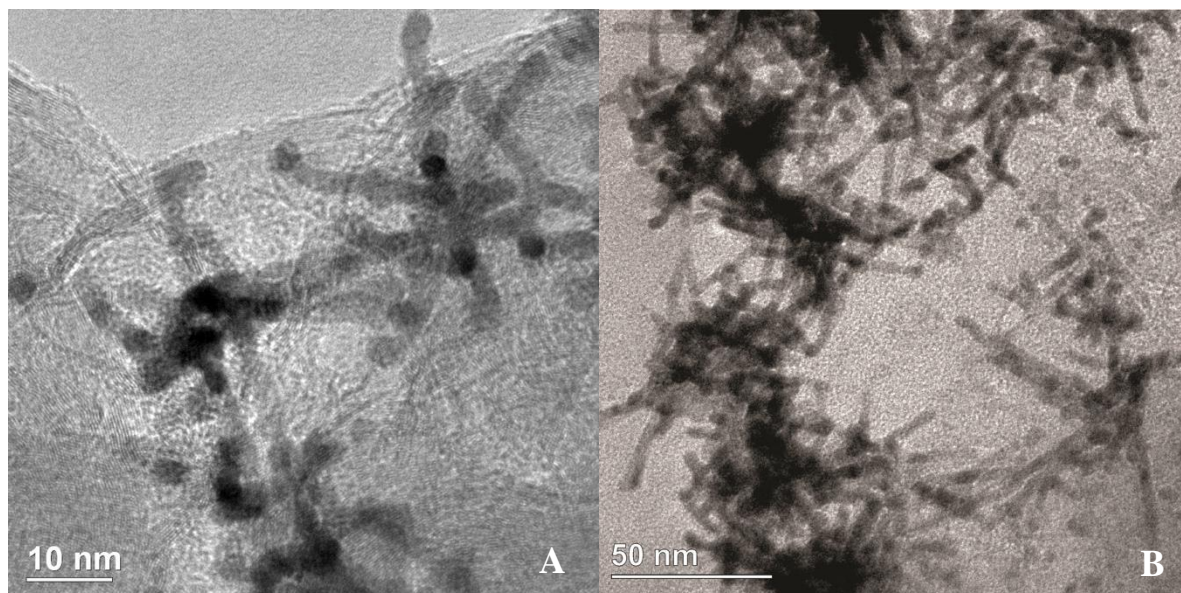


Figure 2. TEM micrographs of the nanowires Pt/C (A) (40%), Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C (20%) (B) and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C (40%) determined by chemical reduction method.

Zhang *et al.* [32] synthesized Pt nanowire matrices with diameters of 25 and 60 nm by electrodeposition from solution containing hexachloroplatinic and boric acid with anodic aluminum oxide as template. They also studied nanowires activities towards the oxygen reduction reaction in comparison with the Pt/C 20% commercial catalyst from Johnson Matthey. The current density of the commercial Pt/C was limited to around 0.09 mA/cm², while for the nanowires of 60 and 25 nm it was 0.54 and 0.74 mA/cm², which are 6 and 8 times higher, respectively, than the commercial catalyst. The improved activities of the Pt/C nanowires were

attributed to their highly ordered structure which promoted increase in the electron and mass transfer rate. In addition, smaller diameter Pt/C nanowires exhibit better performance because the electrochemical surface area is higher.

Pt nanowires prepared by the electrodeposition method and further annealing at different temperatures (200, 400 and 600 °C) were studied for the oxygen reduction reaction (ORR) and methanol oxidation reaction (MOR) compared with commercial carbon supported catalysts [33]. All nanowires exhibited superior electrocatalytic activities for the two reactions. The activity of the MOR increased considerably with the increase of temperature while for the ORR the reverse happened. This phenomenon can be attributed to the rearrangement of the nanowires at the surface during the annealing. The nanowires were uniformly distributed with a length of approximately 10 nm. Since more atoms are deposited when the deposition time is expanded, hence the length of the nanowires can be controlled by varying the time of electrochemical deposition.

According to Koenigsmann *et al.* [34] metallic ruthenium nanowires with further Pt deposition presented average diameters varying from 44 to 280 nm. The commercial Pt–Ru nanoparticles yielded mass activity of (0.61 A/mg of Pt) almost twice as higher than the Pt–Ru nanowires (0.36 A/mg Pt). Long-term durability tests demonstrated that due to the anisotropic nature of the Pt–Ru nanowires, it is less susceptible toward structural reconfiguration, while Pt–Ru nanoparticles suffered significant performance losses due to particle aggregation and ripening. With respect to methanol oxidation reaction, the Ru nanowires showed an improved catalytic activity compared to the Pt/C and Pt–Ru/C nanoparticles.

Scofield *et al.* [35] synthesized Pt–Ru–Fe nanowires by a solution technique based on the growth of the metal into a template consisting of a network of micelles with addition of a surfactant (hexadecyl trimethyl ammonium bromide) dissolved in chloroform. The nanowires presented an average diameter in the range of 1.9 to 2.2 nm.

Note that the nanowires developed in our study have a smaller wire diameter than the Ru nanowires with posterior Pt deposition [34], albeit are larger than the Pt–Ru–Fe trimetallic nanowires [35]. They are crystalline, in addition to being synthesized by a rapid and easily extended methodology by chemical reduction, at room temperature and surfactant free, presenting significant results towards methanol oxidation and representing a crucial step for the practical incorporation of 1D nanostructures.

3.2 Electrochemical Characterization

The electrochemical characterization of the catalyst was carried out in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Figure 3) showed that all catalysts exhibited hydrogen adsorption and desorption peaks between 0.05 and 0.30 V. This finding is consistent with previous reports of homogeneous alloys of Pt–Ru [34,35], demonstrating that polycrystalline Pt was deposited successfully on the nanowires synthesized by the chemical reduction method. In addition, the electric double layer loading region is wider for all the ruthenium-containing nanowires due to the presence of the alloy phase (Ru at the surface), and/or to the presence of ruthenium secreted (in metallic or oxide form) [34].

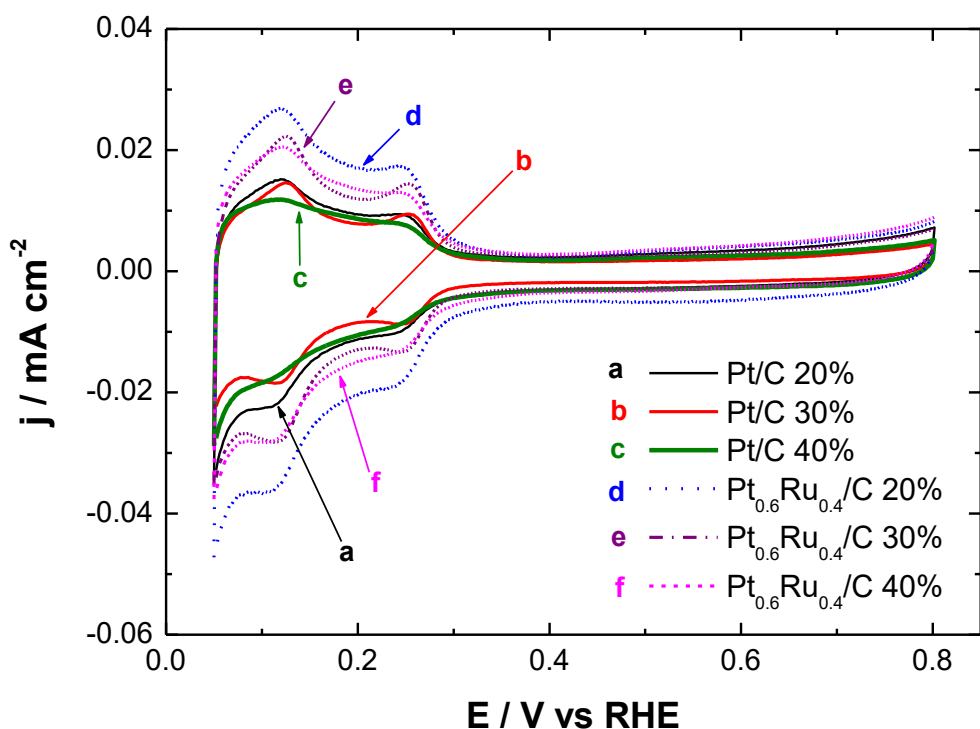
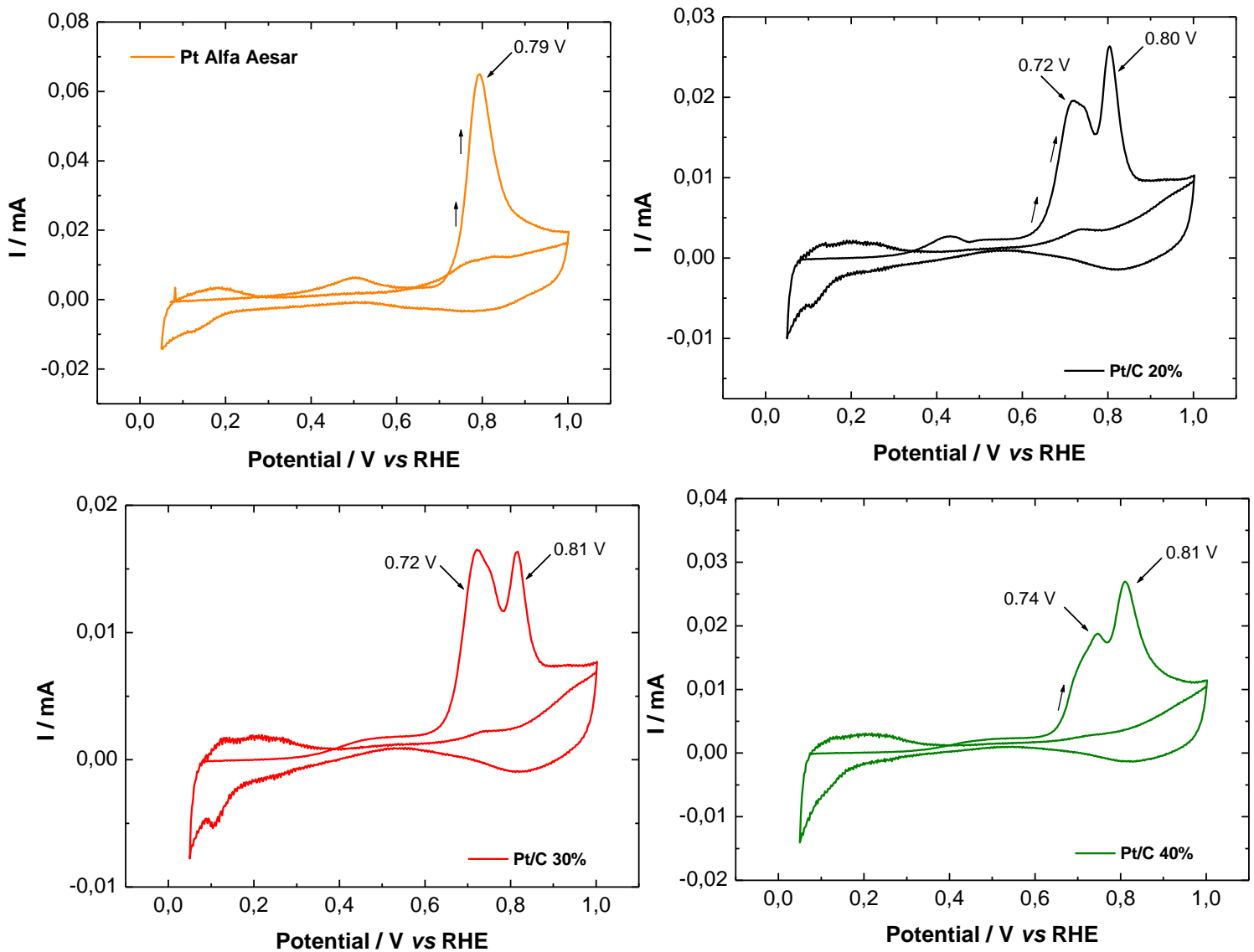


Figure 3. Cyclic voltammograms (second cycle) performed on the nanowires of: Pt/C20%, Pt/C30%, Pt/C40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C30%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C40% in the supporting electrolyte ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) at $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3 CO Stripping

The onset potential in the voltammograms of CO stripping is generally used to discern the CO tolerance of one nanocatalysts, in which, more negative potentials are related to higher CO tolerances. The area of the CO oxidation peak was also used to determine the electroactive area of the nanocatalysts, assuming a load of $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ on the oxidation of a monolayer of CO adsorbed on the surface, Figure 4. The current densities in this work were calculated taking into account this electroactive area.



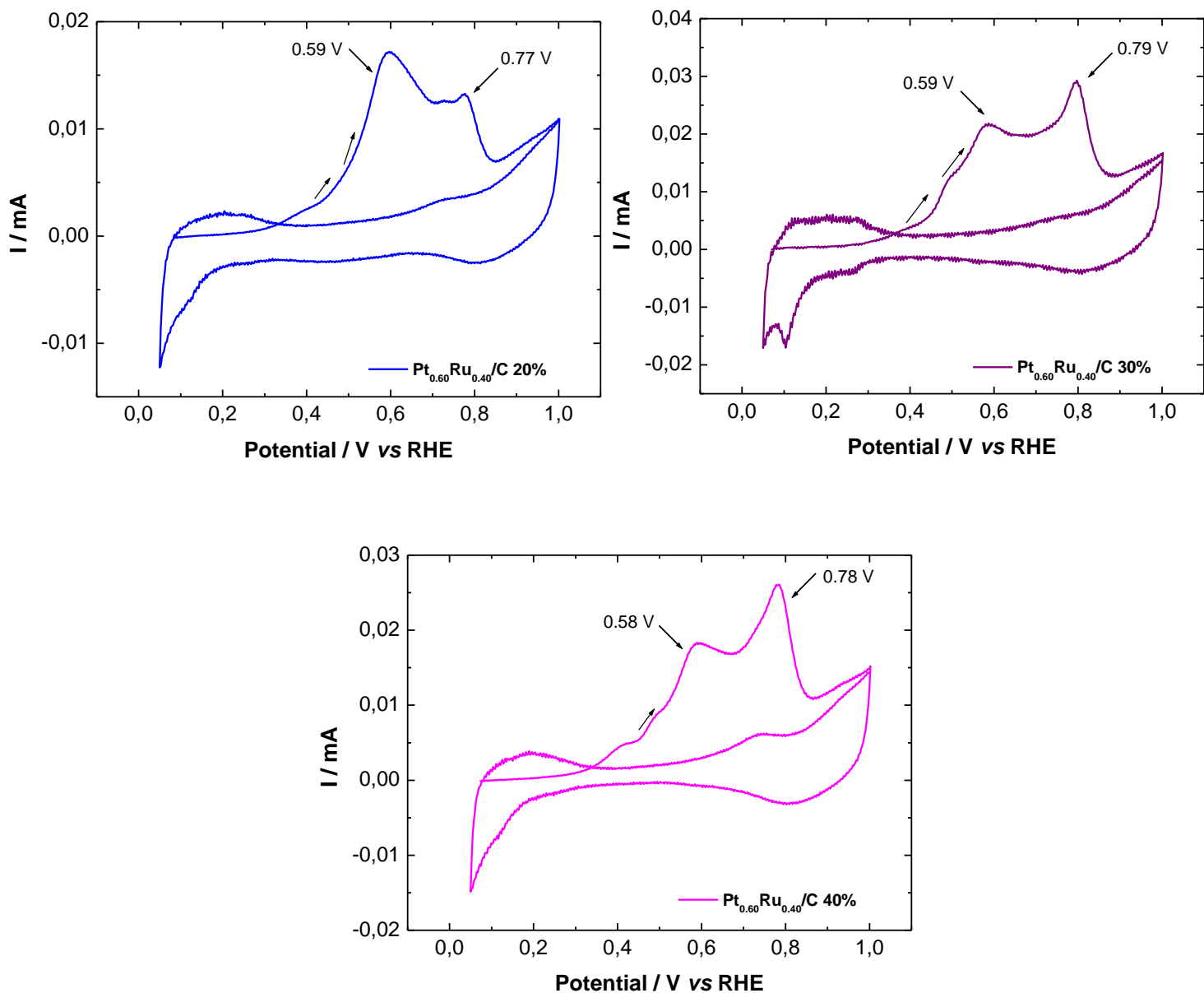


Figure 4. Cyclic voltammograms for CO oxidation on the electrodes: Pt/C Alfa Aesar, Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30% and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% in acid medium (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄) at $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

The onset of CO oxidation as well as the peak removal potential ($\approx 0.8 \text{ V}$) of the reference nanoparticles (Pt/C Alfa Aesar) agrees favorably with the literature data [36]. For Ru-containing nanowires, CO oxidation occurred at lower potentials when compared to commercial Pt and Pt nanowires. The Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% exhibited the lowest CO oxidation onset potential (0.34 V), while the location of the first oxidation peak was 0.59 V. The initial and

peak oxidation potentials depend on the material and are presented in the following order: Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% (0.339 V) < Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% (0.359 V) < Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30% (0.378 V) < Pt/C 20% (0.606 V) < Pt/C 30% (0.611V) < Pt/C 40% (0.615 V) < Pt/C Alfa Aesar (0.725 V). Regarding the oxidation peak, it coincides partially with the onset of oxidation: Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% < Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% < Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30% < Pt/C 20% < Pt/C 30% < Pt/C 40% < Pt/C Alfa Aesar. The differences observed in the voltammograms of CO removal to the Ru-containing could be associated to the surface motility of the CO adsorbed on the various crystalline faces [37]. In addition, increased CO tolerance by Ru insertion is regularly attributed to the bifunctional mechanism [19,20,38,39].

3.4 Methanol Electrochemical Oxidation

Methanol electrooxidation was studied by cyclic voltammetry in 0.5 mol L⁻¹ of methanol in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Figure 5). It is possible to observe an irreversible anode current during the direct scanning; being its value exceeded during the cathodic sweep and this can be associated to the intermediates in the surface of the electrocatalyst [40]. The adsorbed CO and CH_x species are formed during the anodic scanning. Hence, a lower stream is achieved compared to the cathodic sweep where the surface is almost free of adsorbed residues (at elevated potentials, the adsorbed methanolic fragments can oxidize) [19].

The electrooxidation of methanol started around 0.56 V for Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C with 20 wt%, displacing about 0.10 V in the negative direction compared to Pt/C Alfa Aesar. It can be observed that the addition of Ru to the NW allowed a decrease in the oxidation initiation potential (all the onset potentials were obtained using a fixed value of $j = 0.02 \text{ mA cm}^{-2}$) in relation to the Pt/C and Pt/C Alfa Aesar (Table 2). For instance, it is worthwhile noticing that the onset potential of 0.56 V seen for Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C with 20 wt% developed in this work is ~20 mV more negative than the seen for carbon supported PtRu core-shell catalysts using microwave-assisted method, followed by the in-situ reduction of Pt on Ru nanoparticles [41]. It is also ~40 mV more negative than the observed for Ru@Pt_{1.0}/C, Ru@Pt_{1.5}/C and ~10 mV than the Ru@Pt_{0.5}/C, catalyst, all synthesized by microwave-assisted method [42]. Further, onset potential seen for Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20 wt% is ~10-20 mV lower than the ones taken for PtRu nanoparticles supported onto graphene and nitrogen-doped graphene [43]. Finally, the onset potential of the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20 catalyst is ~110 mV more negative than the one for a PtRu/C commercial catalyst (Johnson Matthey) [41]; thus demonstrating the role of the nanowire morphology in the catalyst performance, compared with state-of-the-art catalysts recently

developed.

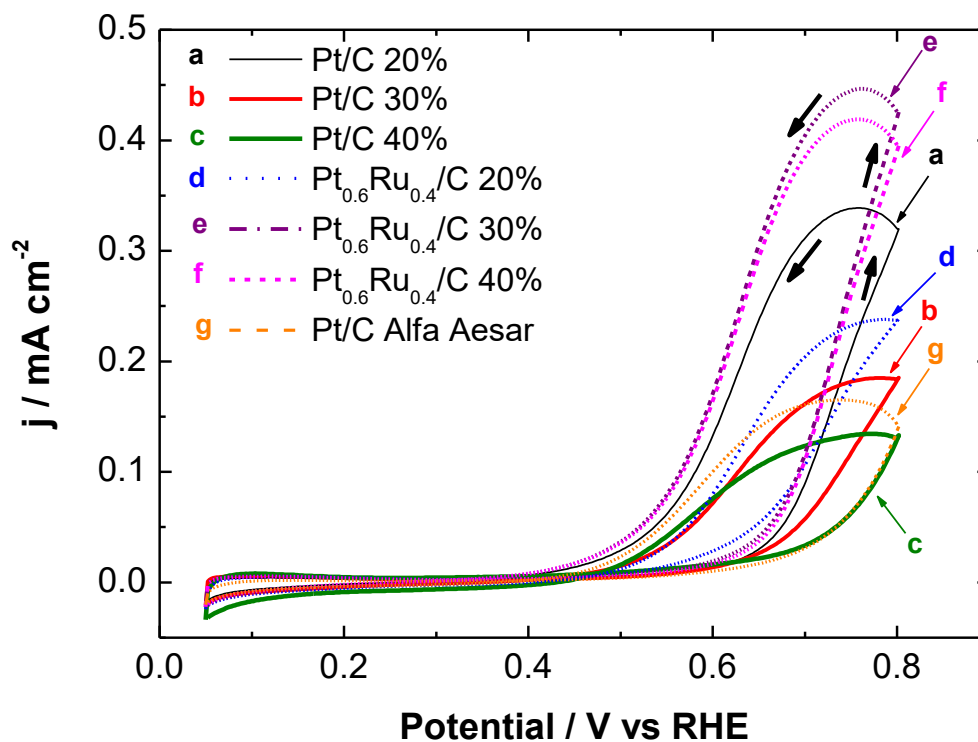


Figure 5. Cyclic voltammograms (second cycle) of the electrochemical oxidation of methanol (0.5 mol L^{-1}) on the nanowires-based electrodes: (a) Pt/C 20%, (b) Pt/C 30%, (c) Pt/C 40%, (d) $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 20%, (e) $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 30%, (f) $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 40% as well as (g) Pt/C Alfa Aesar in acid medium ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) at $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Table 2. Onset potentials and methanol oxidation current peaks taken for all synthesized electrocatalysts.

Catalyst	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	$^*j / \text{mA cm}^{-2}$
Pt/C 20%	0.63	0.31
Pt/C 30%	0.63	0.18
Pt/C 40%	0.64	0.13
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 20%	0.56	0.23
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 30%	0.60	0.42
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 40%	0.61	0.39
Pt/C Alfa Aesar	0.66	0.14

* Current density measured at 0.8 V vs RHE.

3.5 Chronoamperometry

The catalytic activity of the nanoelectrocatalysts was studied by measuring the current as a function of time using chronoamperometry and applying a potential of 0.6 V *versus* RHE for 1800 s in acid medium ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) and 0.5 mol L^{-1} methanol. Figure 6 shows the chronoamperometric curves normalized by the electroactive area.

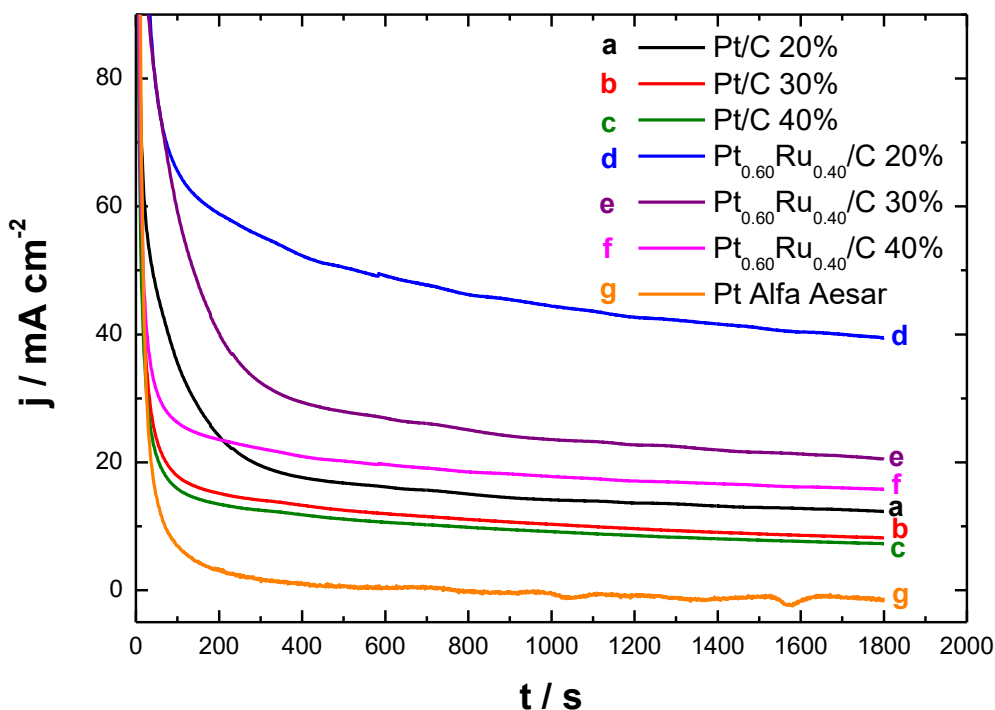


Figure 6. Chronoamperometric curves made in 0.5 mol L^{-1} methanol solutions in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ taken by applying an anodic potential of 0.6 V during 1800 s on the nanowires Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40%, as well as commercial Pt/C.

After applying 0.6 V the capacitive current decays rapidly due to the double layer loading and other processes on the surface of the electrode. At the end of the 1800 s experiment, the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% nanowires showed a high current density $j = 39.57 \text{ mA cm}^{-2}$ compared to Pt/C Alfa Aesar with $j = -1.47 \text{ mA cm}^{-2}$. This catalyst obtained a pseudo-current density twenty-six times greater compared to Pt/C Alfa Aesar. This increased catalytic activity may be due to the modified bifunctional mechanism when the water molecule required for complete methanol oxidation originates from the Ru surface. The Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 30%

and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 40% nanowires at the end of the experiment presented current density values of about 12.29, 8.59, 7.12, 20.71 and 15.95 mA cm⁻², respectively.

The performance of the developed PtRu nanowire catalysts is higher than the reported for un doped nanodiamond supported Pt-Ru catalysts, in which a current density decays rapidly in the initial period because the electrocatalysts were poisoned due to the formation and gradual accumulation of intermediates such as CO_{ads}, CH₃OH_{ads} and CHO_{ads} on the surface of the catalyst during a methanol oxidation reaction preventing further reactions at active sites [44]. Similarly, the current density observed for the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C 20% nanowires (39.57 mA cm²) is almost 500-fold higher than the observed for unsupported RuPt nanowire networks (Ru₅₆Pt₄₄) after 1800 s applying 0.6 V in 1.0 mol L⁻¹ methanol in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ [45].

For a better comparison of the catalytic performance of the nanocatalysts synthesized in this work, polarization curves were performed in a quasi-stationary state. These curves are used for the study of the electrochemical oxidation of methanol, since these provide a direct comparison between electrochemical activity of the nanocatalysts and initial oxidation potentials, meanwhile only the faradaic currents are considered to diminish the contribution of the capacitive processes.

3.6 Polarization Curves

Figure 7 shows the comparison between the polarization curves of the Pt/C and Pt–Ru/C nanowires with different metal loads. The data were obtained in potentiostatic mode after 300 s of polarization at each potential. The electrocatalytic activity improved for the oxidation of methanol on the nanowires Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C with 20% metallic load.

The polarization curves indicate that the methanol oxidation process starts at 0.59; 0.60; 0.61; 0.47; 0.58; 0.59; 0.61 V *versus* RHE on the Pt/C, Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires with 20, 30 and 40% metallic load and Pt/C Alfa Aesar, respectively, as shown in Table 3. Values of methanol oxidation on set potential were measured at 0.01 mA cm⁻². The table shows that the nanowires Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C with 20% of metallic load presented a decrease in the beginning of the oxidation reaction of methanol in 0.12, 0.13 and 0.14 V when compared with Pt/C 20, 30, 40% and commercial Pt, respectively. The Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires with 30 and 40% of metallic load presented the oxidation reaction onset in more positive potentials (approximately 0.11 and 0.12 V *versus* RHE) in comparison to the Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires with 20% metal load. The addition

of ruthenium to the electrocatalyst produces a very active material, reducing the initial reaction potential for nanowires. The current density values determined at 0.6 V are also shown in Table 3.

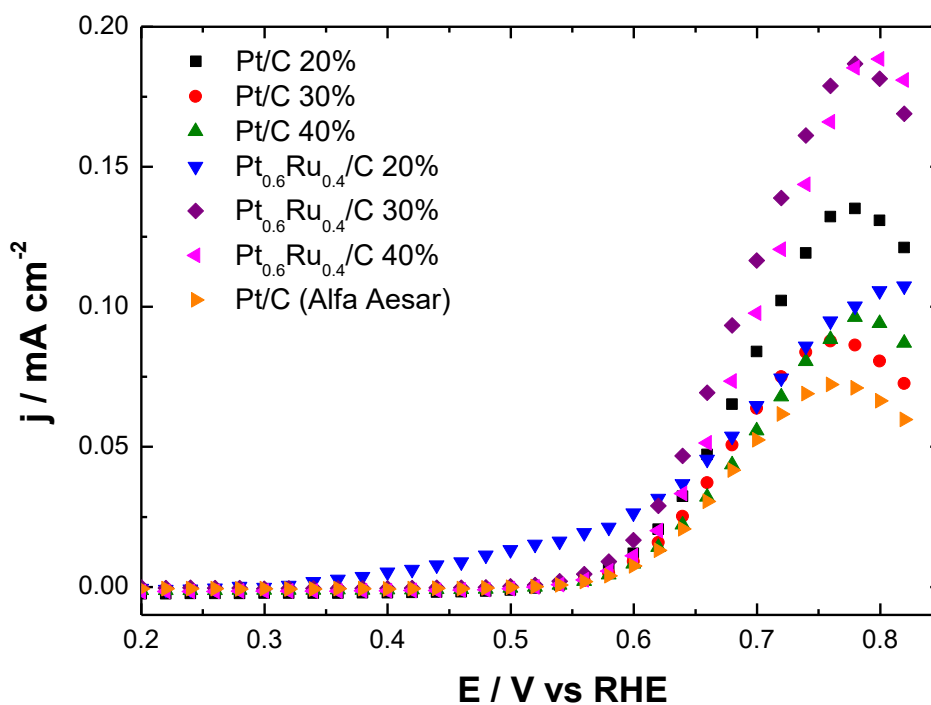


Figure 7. Polarization curves in stationary state for electrochemical oxidation of 0.5 mol L^{-1} methanol in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ obtained on nanowires: Pt/C 20%, Pt/C 30%, Pt/C 40%, $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 20%, $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 30% and $\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 40%.

Table 3. Parameters obtained in the polarization curves of Figure 7: Onset potential of the electrochemical oxidation of methanol and current pseudo-density for the electrocatalysts.

Nanowire	Onset potential of reaction <i>versus</i> RHE	Current density (mA cm^{-2}) determined at 0.6 V
Pt/C 20%	0.59	0.012
Pt/C 30%	0.60	0.008
Pt/C 40%	0.61	0.008
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 20%	0.47	0.025
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 30%	0.58	0.016
$\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}/\text{C}$ 40%	0.59	0.012
Pt/C Alfa Aesar	0.61	0.008

The nanowires Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C with 20% metal loading showed a current density ~3.2 times higher than the observed for Pt/C Alfa Aesar; whereas Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires with 30 and 40% metal loading the increase in current density was ~2 and 1.5 times, respectively. However, carbon oxidation in potential fuel cell operations limits long-term stability of the supported catalysts on carbon [46]. In this context, if the catalyst particles do not retain their structure over the life of the cell, the change in the morphology of the catalyst may result in the loss of the electrochemical activity of the catalyst [47] that is more difficult for nanowires.

4. CONCLUSIONS

The chemical reduction method used in the synthesis process of the Pt/C and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires using formic acid as a reducing agent proved to be efficient for the formation of Pt/C and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires at different loads. According to the electrochemical analyzes, methanol oxidation in ruthenium-containing nanowires occurred at lower values than the Pt/C nanowires; in addition, it can be observed that the catalyst with a lower deposited metallic loading was the one with the highest performance for the electrooxidation of methanol.

Crystalline Pt was successfully reduced in both Pt/C and Pt_{0.6}Ru_{0.4}/C nanowires, indicating the formation of both PtRu alloy and Ru islands for nanowires containing ruthenium in its composition. The nanowires yield better catalytic activity towards the electrooxidation of methanol. The values of current density found in the electrochemical studies for the electrooxidation of methanol in acid medium are higher for the ruthenium-containing electrocatalysts, indicating that the kinetic of reaction is faster. The results found in the CO removal studies indicated that addition of a second metal (Ru) to the Pt/C nanowire synthesis process increased the tolerance for the poisoning of synthesized nanocatalysts. Pt–Ru/C nanowires proved to be highly active electrocatalytic materials for the oxidation of methanol using a fairly simple set-up methodology that could be used as anodes in DMFCs.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thanks to CNPq (grants: 303630/2012-4, 474261/2013-1, 407274/2013-8, 402243/2012-9, 400443/2013-9 and 310282/2013-6), to CAPES and to FAPITEC for the

scholarships and financial support for this work.

REFERENCES

1. L. Zhu, Q. Cai, F. Liao, M. Sheng, B. Wu and M. Shao, *Electrochem. Commun.*, 52(2015) 29.
2. F.J.R. Varela, A.A.G. Coronado, J.C. Loyola, Q.-Z. Jiang and P.B. Perez, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 14 (2011) 75.
3. J.M. Andújar and F. Segura, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13 (2009) 2309.
4. C.K. Dyer, *J. Power Sources*, 106 (2002) 31.
5. R. Kannan, K. Karunakaran and S. Vasanthkumar, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 15 (2012) 249.
6. Y. Lu, S. Du and R. Steinberger-Wilckens, *Appl. Catal. B – Environ.*, 164 (2015) 389.
7. K.I.B. Eguiluz, G.R.P. Malpass, M.M.S. Pupo, G.R. Salazar-Banda and L.A. Avaca, *Energy & Fuels*, 24 (2010) 4012.
8. H.-Y. Chou, C.-K. Hsieh, M.-C. Tsai, Y.-H. Wei, T.-K. Yeh and C.-H. Tsai, *Thin Solid Films*, 584 (2015) 98.
9. G.R. Salazar-Banda, K.I.B. Eguiluz, M.M.S. Pupo, H.B. Suffredini, M.L. Calegario and L.A. Avaca, *J. Electroanal. Chem.*, 668 (2012) 13.
10. Y.S. Kim, S.H. Nama, H.-S. Shim, H.-J. Ahn, M. Anand and W.B. Kim, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1016.
11. C. Li, V. Malgras, S.M. Alshehri, J.H. Kim and Y. Yamauchi, *Electrochim. Acta*, 183 (2015) 107.
12. K. I. B. Eguiluz, G. R. Salazar-Banda, D. Miwa, S. A. S. Machado and L. A. Avaca, *J. Power Sources*, 179 (2008) 42.
13. J.C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J. L. Rodríguez, M. J. Lázaro and E. Pastor, *Appl. Catal. B- Environ.*, 165 (2015) 676.
14. S.-B. Han, Y.-J. Song, J.-M. Lee, J.-Y. Kim and K.-W. Park, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1044.
15. M.-C. Tsai, T.-K. Yeh and C.-H. Tsai, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1445.

16. W.C.Choi and S. I. Woo, *J. Power Sources*, 124 (2003) 420.
17. S.Sun, G. Zhang, D.Geng, Y.Chen, R.Li, M.Cai and X. Sun, *Angew.Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 422.
18. S.M.Choi, J.H.Kim, J.Y.Jung, E.Y. Yoon and W.B. Kim, *Electrochim.Acta*, 53 (2008) 5804.
19. S. Motoo and T. Okada, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 139.
20. M.Watanabe, M.Shibata and S. Motoo, *J. Electroanal.Chem.*, 187 (1985) 161.
21. F. B.Mongeot, M.Scherer, M.Gleich, E.Kopatzki and R. J. Behm, *Surf. Sci.*, 411 (1998) 249.
22. J.C. Calderón, G. García, A. Querejeta, F. Alcaide, L. Calvillo, M.J. Lázaro, J.L. Rodríguez and E. Pastor, *Electrochim. Acta*, 186 (2015) 359.
23. G.R.O. Almeida, L.S.R. Silva, G.F. Pereira, A. Bueno-López, F.E. López-Suárez, K.I.B.Eguiluz and G.R. Salazar-Banda, *J. SolidStateElectrochem.*, submitted.
24. M. Harada and H. Einaga, *J. Colloid Interface Sci.*, 308 (2007) 568.
25. J.R.C. Salgado, J.C.S. Fernandes, A.M.B. Rego, A.M. Ferraria, R.G. Duarte and M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8509.
26. J.R.C. Salgado, V.A.Paganin, E.R. Gonzalez, M.F.Montemor, I. Tacchini, A. Ansón, M.A. Salvador, P. Ferreira, F.M.L Figueiredo and M.G.S. Ferreira, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 910.
27. X. Wang and I-M.Hsing, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2981.
28. S.H.Sun, D.Q. Yang, G.X.Zhang, E.Sacher and J.P.Dodelet, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 6376.
29. S.Sun, G. Zhang, D.Geng, Y.Chen, R. Li, M.Cai and X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 422.
30. B. Li, D.C. Higgins, S.Zhu, H.Li, H. Wang, J.Ma and Z. Chen, *Catal. Commun.*, 18 (2012) 51.
31. A.L.Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J.A. Montoya and P.J. Sebastian, *J. Power Sources*, 160 (2006) 915.
32. M. Zhang, J.-J.Li, M. Pan and D.-S.Xu, *ActaPhysico-ChimicaSinica*, 27 (2011) 1685.
33. Y. Su, M. Feng, C. Zhang, Z. Yan, H. Liu, J. Tang and H. Du, *Electrochim. Acta*, 164 (2015) 182.

34. C. Koenigsmann, D.B.Semple, E. Sutter, S.E. Tobierre and S.S. Wong, *Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 5518.
35. M.E. Scofield, C. Koenigsmann, L. Wang, H. Liu and S.S. Wong, *Energy Environ.Sci.*, 8 (2014) 350.
36. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross and E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 617.
37. F. Maillard, M. Eikerling, O.V.Cherstiuk, S. Schreier, E. Savinova and U. Stimming, *Faraday Discuss.*, 125 (2004) 357.
38. M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 60 (1975) 267.
39. A. A. Siller-Ceniceros, M. E. Sánchez-Castro, D. Morales-Acosta, J. R. Torres-Lubian, E. Martínez G., F.J. Rodríguez-Varela, *Appl. Catal. B-Environ.*, 209 (2017) 455.
40. O. Guillén-Villafuerte, G. García, R. Guil-López, E. Nieto, J.L. Rodríguez, J.L.G. Fierro and E. Pastor, *J. PowerSources*, 231 (2013) 163.
41. Y. Hu, A. Zhu, Q. Zhang and Q. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11359.
42. J. Xie, Q. Zhang, L. Gu, S. Xu, P. Wang, J. Liu, Y. Ding, Y. F. Yao, C. Nan, M. Zhao, Y. You and Z. Zou, *Nano Energy*, 21 (2016) 247.
43. Z. Yang, S. Xu, J.Xie, J. Liu, J. Tian, P. Wang and Z. Zou, *J. Appl. Electrochem.*, 46 (2016)895.
44. Y. Zhang, Y. Wang, L. Bian, R. Lu and J. Zang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 4624.
45. W. Zhao, D. Huang, Q. Yuan and X. Wang, *Nano Res.*, 9 (2016) 3066.
46. K.-W. Park, Y.-W.Lee, J.-K. Oh, D.-Y. Kim, S.-B.Han, A-R.Ko, S.-J. Kim and H.-S.Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17 (2011) 696.
47. E. Antolini, *Appl.Catal. B-Environ.*, 88(2009) 1.

Capítulo V

Influência da composição dos nanofios Pt-Ir/C na oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido

Gláucia R. O. Almeida^{1,2}, Eliana M. Sussuchi³, Cristiano T. de Meneses⁴, Giancarlo R. Salazar-Banda^{1,2}, Katlin I. B. Eguiluz^{1,2,*}

¹ *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 49032–490, Aracaju, SE, Brasil.*

² *Laboratório de Eletroquímica e nanotecnologia. Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), 49032–490, Aracaju, SE, Brasil.*

³ *Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristovão, SE, Brasil.*

⁴ *Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49506-036, Itabaiana, SE, Brasil.*

* Corresponding Author: Tel: +55 79 3218 2190 R 2548, fax: +55 79 3218 2190.
E-mail: katlinbarrios@gmail.com (K. I. B. Eguiluz)

Resumo

Eletrocatalisadores suportados em carbono contendo platina com 20% de carga metálica foram sintetizados pelo método de redução química utilizando ácido fórmico como agente redutor e testados frente à oxidação de etanol e metanol em meio ácido. Os eletrocatalisadores estudados foram sintetizados na forma de nanofios com as seguintes composições $Pt_{0,9}Ir_{0,1}/C$; $Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C$; $Pt_{0,7}Ir_{0,3}/C$; $Pt_{0,6}Ir_{0,4}/C$ e $Pt_{0,5}Ir_{0,5}/C$ utilizando para comparação o catalisador comercial Pt/C Alfa Aesar. A caracterização física foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fluorescência de raios X (FRX) (composição química). A partir das análises de DRX foi possível calcular o tamanho do cristalito e o parâmetro de rede dos eletrocatalisadores estudados. Todos os nanofios apresentaram uma estrutura cristalina cúbica de face centrada da platina com modificações no parâmetro de rede devido à adição do segundo metal (Ir). As análises de FRX mostraram que as composições teóricas das sínteses foram bem próximas dos valores experimentais. As análises de MET mostraram a formação dos nanofios pelo método de síntese utilizado. Os resultados eletroquímicos frente à oxidação de etanol e metanol mostraram que a adição de um segundo metal à platina na composição dos nanofios aumentou a atividade catalítica do eletrodo e os nanofios $Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C$ apresentaram o melhor resultado nas condições analisadas.

Palavras chave: nanofios; eletroxidação de metanol e etanol; células a combustível; eletrocatalisadores Pt-Ir.

Abstract

Carbon supported electrocatalysts containing platinum with 20% metallic loading were synthesized by chemical reduction method using formic acid as a reducing agent and tested towards the oxidation of ethanol and methanol in acidic medium. The studied electrocatalysts were synthesized in the form of nanowires with the following compositions: Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C and Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C using for comparison the commercial Pt/C Alfa Aesar catalyst. Physical characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray fluorescence (XRF) (chemical composition) techniques. From the XRD analyzes it was possible to calculate the crystallite size and the network parameter of the studied electrocatalysts. All the nanowires presented a cubic crystalline structure with face centered of the platinum with modifications in the network parameter due to the addition of the second metal (Ir). The XRF analyzes showed that the theoretical compositions of the synthesized catalysts were very close to the experimental values. TEM analyzes showed the formation of nanowires by the synthetic method used. The electrochemical results on the oxidation of ethanol and methanol showed that the addition of a second metal to the platinum in the composition of the nanowires increased the catalytic activity of the electrode and the Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C nanowires presented the best result under the analyzed conditions.

Keywords: nanowires; ethanol and methanol electrooxidation; fuel cell; Pt-Ir electrocatalysts.

1. Introdução

O desenvolvimento sustentável tornou-se um dos assuntos mais discutidos atualmente devido ao modelo capitalista adotado e ao consumismo desenfreado da sociedade. Essa explosão, juntamente com o crescimento demográfico faz com que a demanda pelos recursos naturais cresça de forma exponencial prejudicando assim à qualidade de vida das pessoas. Outro ponto forte seria a destinação dos resíduos gerados durante o processo de produção dos bens de consumo e no pós-consumo contribuindo assim para um descarte irregular, comprometendo o meio ambiente (SARON, 2010).

Os combustíveis fósseis são ainda a principal fonte de energia utilizados nos mais diversos tipos de máquinas, atividades industriais e motores a combustão interna (MOGHADDAM *et al.*, 2015). Esses combustíveis são um dos principais degradadores ambientais associados com a emissão de gases de efeito estufa, principalmente o CO₂, produzido durante a queima para a geração de energia, pois correspondem a cerca de 80% do consumo global, sendo 58% desse total consumido pelo setor de transportes (DISANO, 2001). Do período da revolução industrial até os dias atuais os níveis de CO₂ aumentaram de 280 ppm para uma concentração diária de 400 ppm (NOAA, 2013).

As células a combustível surgem como uma fonte alternativa para a substituição de fontes de energia baseadas nos combustíveis fósseis. Sua operação depende da utilização de um combustível que converte a energia química em energia elétrica. Nos dias atuais, várias células a combustível são propostas incluindo as células a combustível de metanol direto (DMFCs) (KARIN *et al.*, 2017), etanol direto (DEFCs) (ALTARAWNEH *et al.*, 2017), óxido sólido (SOFCs) (AHN *et al.*, 2017), alcalinas (BORGHEI *et al.*, 2017), etc. Elas apresentam diversas vantagens, dentre elas baixas emissões de poluentes durante a geração de eletricidade e proporcionam maior segurança energética (ABDULLAH e KAMARUDIN, 2015; NIZ'ETIC' *et al.*, 2015). Todo o avanço atual em que se emprega a tecnologia das células a combustível é devido aos diversos estudos na área de eletrocatalise (BROUZGOU *et al.*, 2013). O hidrogênio é um combustível que tem sido bastante utilizado nesse tipo de tecnologia devido à sua flexibilidade de obtenção, mas seu uso se torna limitado devido a problemas relacionados com os sistemas operacionais e de infraestrutura por ser um gás altamente explosivo e de difícil manipulação (SHLAPBACH E ZUETTEL, 2001).

Diante dessa problemática cresce o interesse em utilizar álcoois diretamente como combustíveis, sendo que o uso de etanol tem recebido grande atenção nos últimos anos por ser um combustível renovável, com características de baixa emissão de poluente, facilidade de

obtenção (com possibilidade de produção em grande quantidade através da biomassa) (LIMAYEM e RICK, 2012). O metanol por sua vez tem sido amplamente empregado, pois apresenta alta solubilidade em eletrólitos aquosos, densidade de energia teoricamente alta (6 kWh Kg⁻¹) quando comparada à gasolina (10-11 kWh Kg⁻¹), é fácil de transportar e fornecer para o mercado consumidor sem precisar de mudança na infraestrutura como no caso do hidrogênio (SCHULT *et al.*, 2007).

Em processos de eletro-oxidação de álcoois, o aumento do número de átomos de carbono resulta no aumento dos fenômenos de oxidação, de forma que estes fenômenos se tornam cada vez mais complexos diminuindo a cinética de oxidação do álcool devido à formação de vários intermediários que são formados e adsorvidos na superfície do catalisador (BONNET *et al.*; 2010; PRIETO e TREMILIOSE-FILHO, 2011).

O maior desafio no desenvolvimento das células a combustível de etanol e metanol direto é desenvolver catalisadores que melhorem a cinética de reação e minimizem a formação de intermediários. A platina é o principal catalisador utilizado nesse tipo de células a combustível, mas é altamente contaminada durante a oxidação dos álcoois.

Em catalisadores contendo Pt-Ir, durante a adsorção dissociativa de etanol e metanol nos sítios ativos da Pt, o Ir promove espécies de O₂ para espécies semelhantes ao CO (ANTOLINI, 2007). Lei *et al.*, (2007) estudaram a eletrooxidação de etanol utilizando Ir e Sn e mostraram que Ir₃Sn/C obteve uma taxa mais elevada de oxidação de etanol em comparação ao Pt₃Sn/C em baixos potenciais a uma temperatura de 90° C isso pode ser explicado devido ao Sn e Ir promoverem a eletrooxidação de espécies adsorvidas na superfície do catalisador a CO.

Chen *et al.*, (2004) apresentaram uma maior taxa de oxidação de metanol utilizando IrO₂ em Pt. Tayal *et al.*, (2011) estudaram a combinação de nanocatalisadores bimetálicos e trimetálicos de Pt, Ir, Sn preparados pelo método de redução por impregnação em carbono Vulcan XC-72 para melhorar a eletrooxidação de etanol. Os nanocatalisadores Pt-Ir-Sn/C exibiram o maior desempenho entre todos os catalisadores preparados com densidade de potência de 29 mW cm⁻² em células a combustível de etanol direta operando a 90° C.

Neste contexto, os materiais nanométricos 1D (tais como: nanofios, nanotubos) apresentam um comportamento diferenciado e suas propriedades são fortemente modificadas dependendo do material, composição química (bimetálicos, trimetálicos), tamanho e forma. Estas características podem melhorar a sua utilização em diferentes aplicações, tais como electrocatalisadores para sistemas de células a combustível para conversão de energia com aplicações estacionárias, móveis e portáteis (KAMARUDIN e HASHIM, 2012).

Assim, neste trabalho foram sintetizados nanofios de Pt–Ir suportados em carbono em diferentes proporções pelo método de redução química sem adição de surfactantes, para estudar a reação de eletrooxidação de etanol e metanol em meio ácido. A eletrooxidação de metanol e etanol foi estudada utilizando voltametria cíclica, cronoamperometria e stripping de CO.

2. Procedimento Experimental

O substrato utilizado na síntese dos nanofios de Pt–Ir foi o carbono (Vulcan[®]). O ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich[®], 37,5% de Pt) e cloreto de irídio hidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich[®]) foram utilizados como precursores metálicos. Os nanofios (20% de carga metálica) e diferentes composições foram sintetizados de acordo com o método de redução química (SUN *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012). O ácido fórmico (Vetec, 98–100% de pureza) foi utilizado como agente redutor. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (24°C) em solução aquosa e livre de surfactantes.

Para o crescimento dos catalisadores Pt–Ir no substrato de carbono, o $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em água ultra pura obtida por um sistema Gehaka modelo MS 2000 para posterior adição do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após a dispersão inicial uma quantidade de carbono (Vulcan[®] XC72) foi adicionado sob agitação de 100 rpm por 30 minutos e por último o ácido fórmico (HCOOH , 98–100 %) foi inserido com agente redutor dos íons metálicos sobre o substrato de carbono. Após o procedimento inicial, a solução fica armazenada por 72 horas a temperatura ambiente. Após esse tempo o sólido resultante foi filtrado e lavado várias vezes com água ultrapura com o auxílio de uma bomba a vácuo modelo PRISMATEC 131 utilizando membrana em ésteres de celulose (com poros de 47 μm) da Millipore. Posteriormente levado à estufa para secagem a 60 °C por 30 minutos.

As análises de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico JEOL 2100 HTP JEM em 200 kV. As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro (PANalytical EMPYREAN), operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) e potência máxima de 1600 W, gerado em 40 kV e 40 mA. Os parâmetros utilizados (ângulo de alcance $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, com $\nu = 2^\circ \text{ min}^{-1}$) foram mantidos constantes durante todas as análises. As análises dos difratogramas foram realizadas utilizando o programa Philips X'pertHighScore Plus.

As análises eletroquímicas foram realizadas em um postenciostato/galvanostato modelo (Autolab PGSTAT302N) acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento com o corpo confeccionado em vidro Pirex[®], contendo um eletrodo de referência de hidrogênio preparado na mesma solução (EHMS), um contra eletrodo de platina de 1 cm² e o eletrodo de carbono vítreo. Os experimentos foram realizados em solução ácida de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com nitrogênio (N₂). O eletrodo de trabalho para cada teste foi preparado a partir de uma camada ultrafina de suspensão sobre um eletrodo de carbono vítreo. Para isso, foi utilizada uma suspensão contendo 0,0032 g do catalisador, 1000 µL de álcool isopropílico e 30 µL de náfion em solução (Aldrich Chemical, solução a 0.05 wt% em álcoois alifáticos).

A mistura resultante foi levada ao banho de ultrassom (Ultracleaner 1450 A) até se tornar homogênea e, em seguida, uma camada de 5 µL foi depositada no eletrodo de carbono vítreo. Em seguida seco ao ar ambiente e hidratado com água ultrapura durante 1 min, obtendo-se assim um filme fino de catalisador. Todos os potenciais dos eletrodos de trabalho obtidos foram referenciados aos eletrodos EHMS.

Os testes de atividades catalíticas para a eletroxidação de metanol e etanol foi realizado em meio ácido (H₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹ saturado com nitrogênio (N₂) e com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. As análises da eletroxidação de etanol e metanol foram comparadas com a Pt/C comercial da Alfa Aesar. Todas as análises foram realizadas em triplicata e com um volume da célula eletroquímica de 64 mL.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização física

3.1.1 Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

Os padrões de difração de Pt–Ir/C são mostrados na Figura 1, a identificação das fases foi realizada comparando os picos obtidos com os padrões presentes no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). O pico de difração que aparece próximo a $2\theta = 25^\circ$ é proveniente do carbono Vulcan[®] XC72R e é atribuído ao plano (002) da estrutura hexagonal do suporte sendo este observado em todos os difratogramas de raios X. Os picos de difração em 40° , 46° , 67° e 80° referentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e

(311) (linhas tracejadas verticais) correspondentes da estrutura cúbica da platina (JCPDS – 01-087-0636). Os picos de difração aproximadamente em 41°, 47°, 69° e 84° são referentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) correspondentes à estrutura do irídio (JCPDS – 001-1212), que assim como a da platina também possui estrutura cúbica. Devido aos picos característicos de ambos serem muito próximos leva a formação de picos sobrepostos. A partir da análise dos padrões de difração pode-se dizer que há um indicativo da formação da liga Pt–Ir/C já que há um deslocamento para ângulos maiores com relação dos picos principais da platina, indicando que houve uma mudança na estrutura cristalina da Pt e a incorporação do irídio, pois o irídio e a platina são isomórficos. Os picos encontrados foram condizentes com aqueles relatados por Tayal *et al.*, (2011).

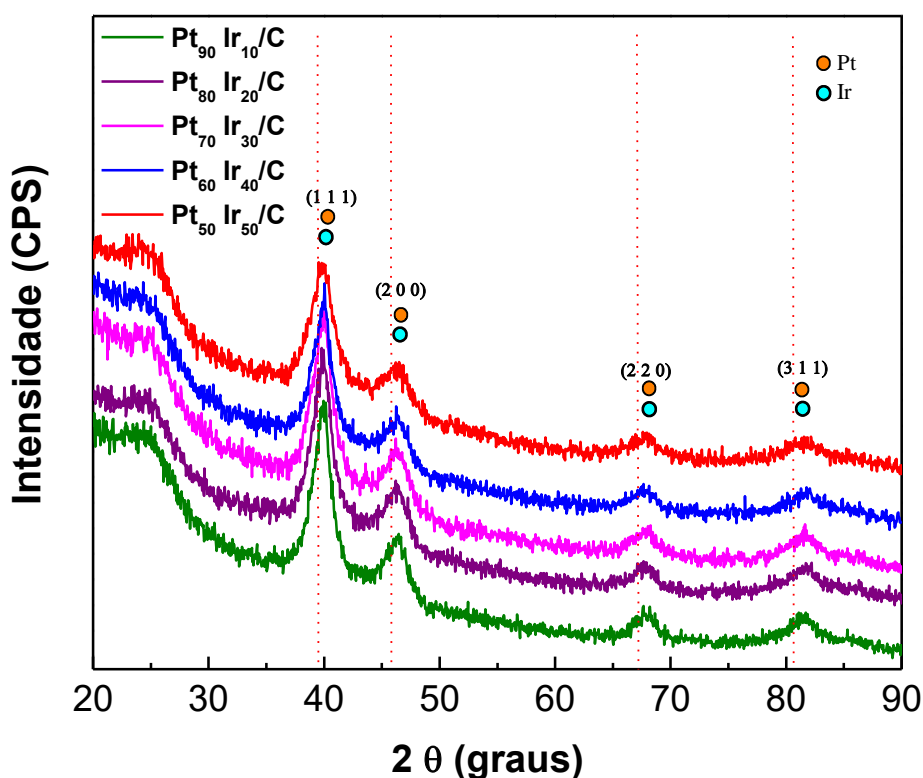


Figura 1: Padrões de difração de raios X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução química. Radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura contínua.

O tamanho médio do cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer (CULLITY e STOCK, 2001) utilizando o pico de reflexão correspondente ao plano (220), pois não há contribuições do carbono (WENDT *et al.*, 2005). Os parâmetros de rede foram

calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação (λ) usada e do ângulo de Bragg (θ) (WEST, 2007). Os valores dos tamanhos dos cristalitos, os parâmetros de rede são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX e FRX para os eletrocatalisadores.

Eletrocatalisadores	Tamanho do cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)	Pt-Ir
			Experimental (%) (FRX)
Pt _{0.9} Ir _{0.1} /C	4,6	0.3978	91.48:08.52
Pt _{0.8} Ir _{0.2} /C	4,1	0.3954	82.33:17.66
Pt _{0.7} Ir _{0.3} /C	4,1	0.3942	72.58:27.42
Pt _{0.6} Ir _{0.4} /C	4,6	0.3923	61.36:38.64
Pt _{0.5} Ir _{0.5} /C	4.3	0.3893	53.42:46.58

Os parâmetros de rede cristalina foram 0.3978, 0.3954, 0.3942, 0.3923 e 0.3893 nm nos nanofios de Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C, respectivamente. Os tamanhos dos cristalitos variaram de 4,1 a 4,6 nm.

A composição atômica dos nanofios preparados foi caracterizada por fluorescência de raios X a fim de determinar quantitativamente as proporções atômicas médias dos elementos presentes na amostra e assim verificar se as proporções sintetizadas estão conforme aquelas desejadas. Pode-se observar de acordo com essa técnica que os valores médios encontrados experimentalmente mostraram-se próximos aos das composições nominais (Tabela 1).

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão indicam a formação dos nanofios de Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C e Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C que estão uniformemente dispersos e com homogeneidade no suporte de carbono. Os nanofios de Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C apresentaram um diâmetro de 4 nm e um comprimento de 10 nm, já nos nanofios de Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C o diâmetro foi de 7 nm com um comprimento de 14 nm. Pode-se também observar que há pontos com poucos aglomerados e isso pode ser atribuído ao processo rápido de redução.

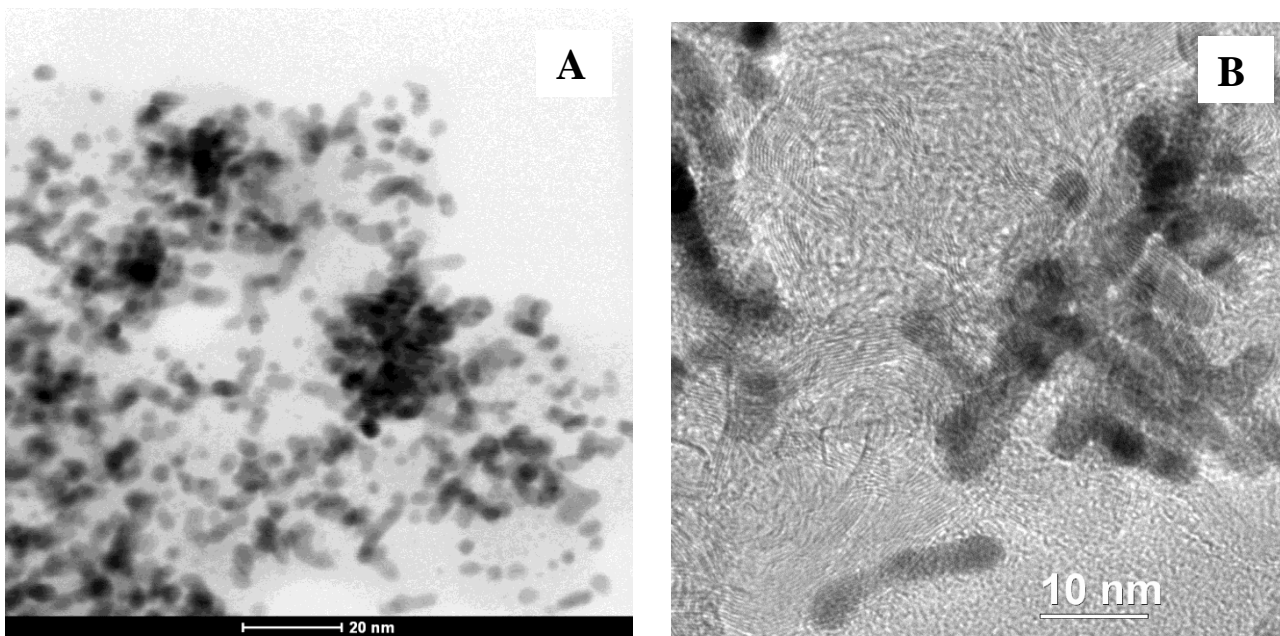


Figura 2: Micrografia obtida por MET dos nanofios Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C (A) e Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C (B) com 20% de carga metálica pelo método de redução química.

3.2 Caracterização eletroquímica

Voltamogramas cíclicos dos nanocatalisadores em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ foram obtidos para determinar o perfil voltamétrico dos nanocatalisadores. A Figura 3 mostra uma série de voltametrias cíclicas obtidas dos eletrodos modificados com os nanofios de Pt–Ir em solução de H₂SO₄ saturada em nitrogênio a 20 mVs⁻¹ em temperatura ambiente de 0,50 a 0,80 V *versus* EHMS. O perfil obtido se assemelha ao perfil da platina policristalina (DOS SANTOS e FILHO, 2001). Foram observados picos típicos redox, associados à adsorção/dessorção de H₂ que é formado pela oxidação do hidrogênio absorvido (varredura anódica) e redução de íons de H⁺ presentes na solução (varredura catódica) entre 0,05–0,3 V *vs.* EHMS. O eletrodo entre 0,3 e 0,7 V se comporta como idealmente polarizado apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação dos íons na dupla camada. Pode também se observar um ligeiro aumento na pseudo-densidade de corrente na região de dupla camada elétrica, onde não ocorre processos faradáicos de 0,3 a 0,7 V para os nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C, Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C e Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C quando comparados com Pt_{0.5}-Ir_{0.5}/C o que pode ser atribuído à formação das espécies oxigenadas provenientes da presença de Ir. Os nanofios

Pt_{0.5}-Ir_{0.5}/C mostraram picos de adsorção/dessorção de hidrogênio bastante reduzidos, fato que pode afetar significativa na atividade eletrocatalítica deste catalisador. Neste sentido, as medidas de DRX mostraram que este catalisador apresentou picos de difração com intensidades menores quando comparados com os outros nanofios. Este comportamento também pode ser atribuído com o recobrimento dos sítios ativos da platina pelo irídio, pois a platina pode ser reduzida numa velocidade maior que o irídio.

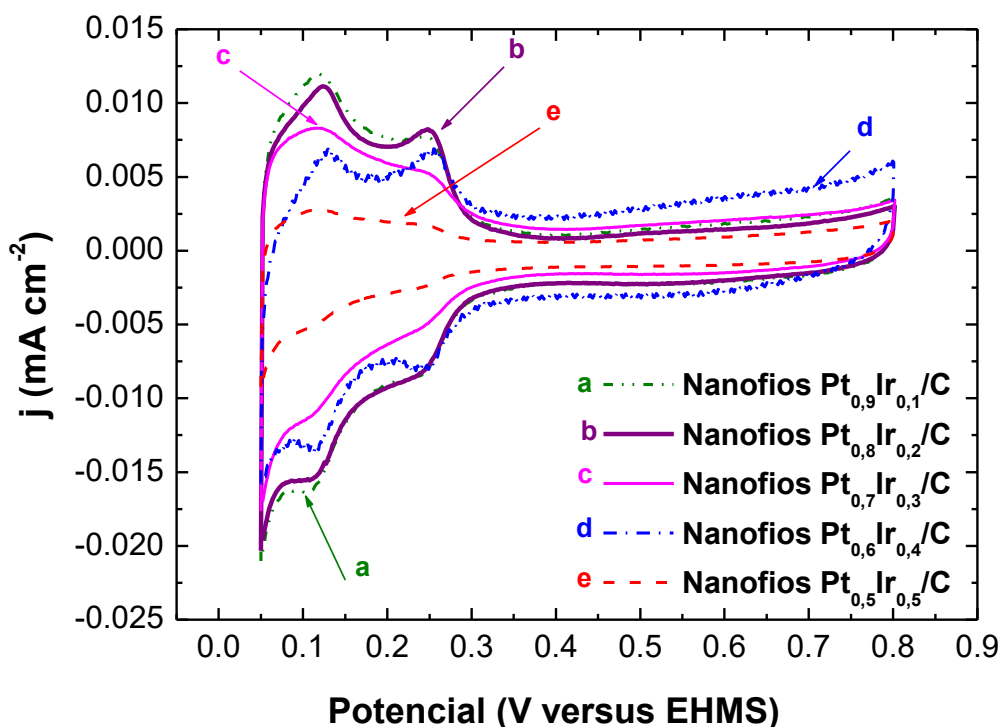


Figura 3: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3 Stripping de CO

A tolerância ao CO é normalmente estudada para saber quais valores de potenciais são mais negativos, pois isso está relacionado com uma maior tolerância ao CO. Uma carga de $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ na oxidação de uma monocamada de CO adsorvido na superfície foi utilizada para determinar a área eletroativa dos eletrocatalisadores. A oxidação de CO a platina obedece ao

modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, em que o mesmo sítio ativo é disputado pelo O_2 e CO, diminuindo a taxa de reação porque a quantidade de CO é aumentada. Quando um segundo metal é adicionado à platina geram dois sítios ativos fazendo com que seja minimizado esse efeito competitivo, pois o CO é oxidado no sítio da platina e o O_2 é adsorvido de forma dissociada no sítio do segundo metal (KOROTKIKH e FARRAUTO *et al.*, 2000).

A Figura 4 apresenta a remoção de CO das nanopartículas de referência (Pt/C, Alfa Aesar). O início da oxidação do CO, bem como o potencial de pico de remoção (≈ 0.8 V) esta de acordo com estudos prévios observados na literatura em meio de H_2SO_4 (GASTEIGER *et al.*, 1994). Para os nanofios $Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C$, $Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C$ e $Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C$ o início de oxidação de CO teve um deslocamento de aproximadamente 0,1 V para valores mais negativos quando comparado a Pt/C comercial, assim como o pico máximo também é negativamente deslocado pelo valor de 0,1 V.

A oxidação de CO para a Pt/C comercial apresenta dois picos de oxidação fato que não é verificado nos nanofios de Pt-Ir/C. Quando o CO é adsorvido na região de potenciais de absorção/dessorção de hidrogênio, um pré-pico de oxidação acontece em aproximadamente 0,5 V vs. EHMS sugerindo uma cobertura parcial da superfície do eletrodo com o CO adsorvido devido a traços de CO na solução. O segundo pico acontece em aproximadamente 0,8 V e corresponde ao restante da carga de oxidação. A ausência de uma resposta abaixo de 0,5 V sugere uma cobertura completa da superfície do eletrodo com o CO adsorvido, apresentando apenas um pico de oxidação como comprovado por Ochal *et al.*, (2011). Já os nanofios de Pt-Ir apresentaram pico de oxidação entre 0,78-0,80 V quando isso acontece pode ser explicado que o CO é adsorvido na região de potenciais de dupla camada elétrica, onde ocorre os processos predominantemente capacitivos e depois é eliminado da solução inexistindo a presença do pré-pico na região de adsorção/dessorção de hidrogênio (BATISTA *et al.*, 2004).

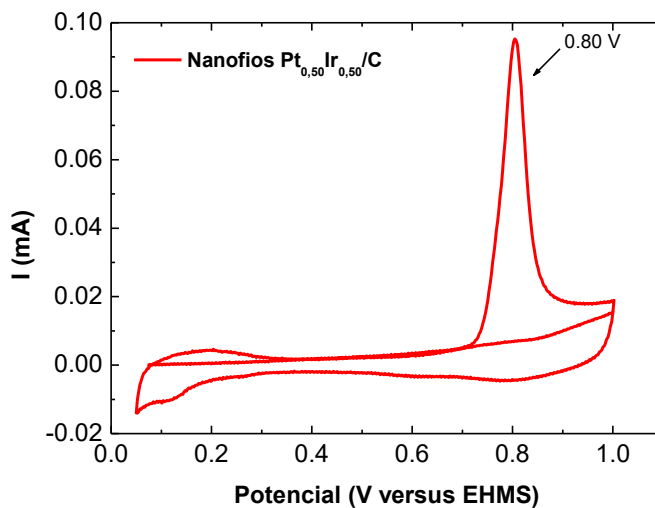
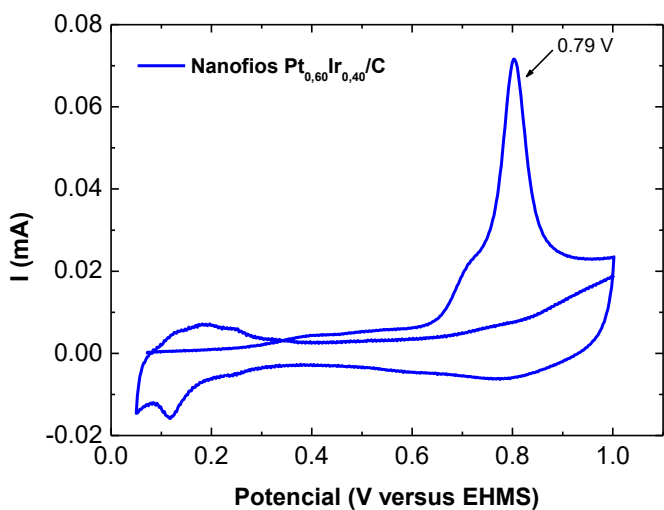
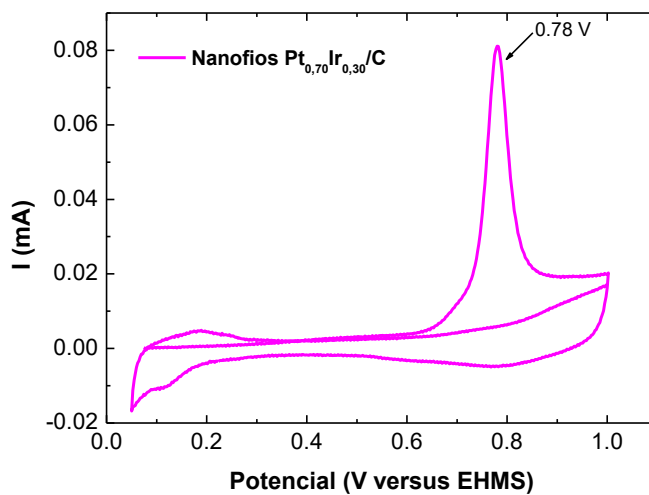
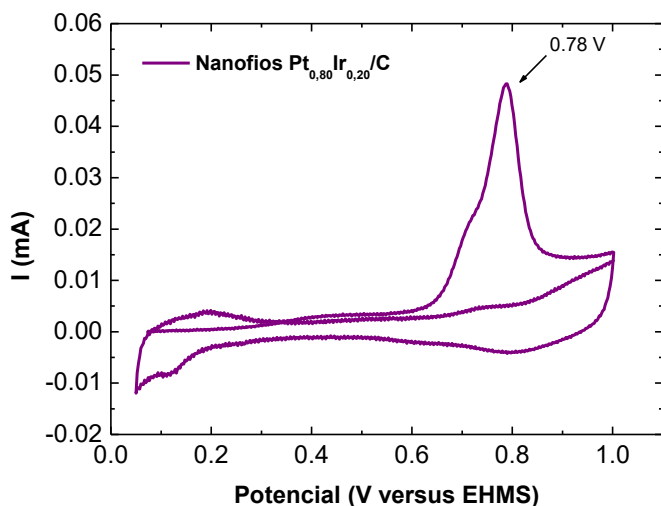
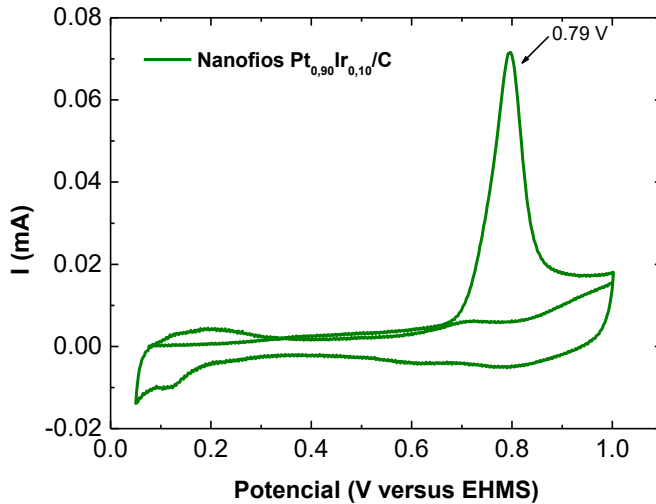
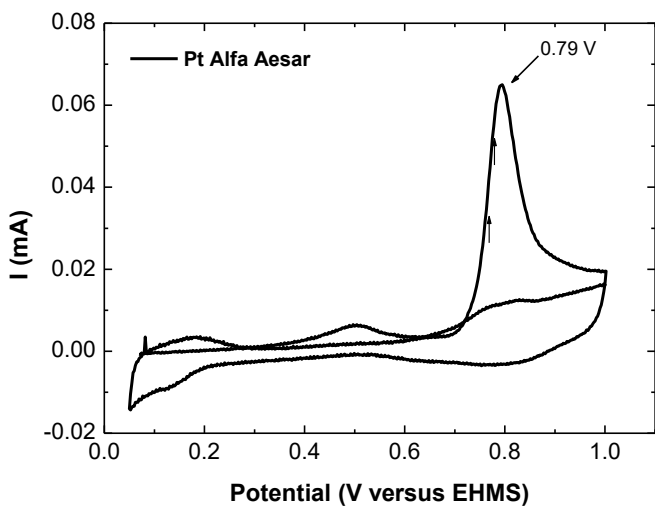


Figura 4: Voltamogramas cíclicos para oxidação de CO sobre os eletrodos: Pt/C Alfa Aesar; nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹) a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Em estudos realizados por Qu *et al.*, 2017 eletrocatalisadores com relação molar diferente para Pt e Ir (Pt/C, Pt₃Ir₁, Pt₁Ir₃/C e Ir/C) foram sintetizados pelo método de poliol modificado. Pode-se observar que o início do pico de oxidação do CO para a Pt/C e Ir/C foi em torno de 0,6 V. Embora o Ir apresente caráter oxófilico, ele não consegue obter uma cinética mais rápida em comparação a Pt/C para o potencial de desorção de CO. Já os eletrocatalisadores Pt₃Ir₁/C e Pt₁Ir₃/C exibiram um menor potencial de início de oxidação a 0,25 e 0,3 V, respectivamente. A cinética de remoção do CO em eletrocatalisadores à base de Pt pode ser determinada pela cobertura de dois intermediários adsorvidos durante a reação, o CO_{ads} e o OH_{ads} (RAU *et al.*, 2012). Uma explicação para a cinética mais rápida de remoção de CO em ligas bimetálicas de Pt-Ir pode ser deduzida através de um efeito ligante do Ir a estrutura eletrônica da Pt, a liga de Ir com a Pt provavelmente leva um deslocamento para baixo no centro da banda 5d da platina causado pelas interações na rede entre os átomos de Pt-Ir (YUAN *et al.*, 2012) resultando numa energia de adsorção mais fraca para ligação Pt e CO, levando assim à aceleração na cinética das ligas Pt-Ir.

De acordo com Shivhare *et al.*, (2005) em baixos potenciais grupos de -CO são adsorvidos na superfície da platina em quanto que em altos potenciais ocorre a quimissorção de grupos -OH durante a oxidação do álcool. Quando um segundo metal é adicionado a superfície da platina a quimissorção dos grupos -OH ocorre em potenciais mais baixos e se sobrepõe com a região da adsorção dos grupos -CO facilitando assim a oxidação do álcool.

3.4 Oxidação Eletroquímica de Etanol e Metanol

Na Figura 5 são apresentados os voltamogramas cíclicos da eletrooxidação de etanol e metanol em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄). Todos os valores obtidos foram normalizados pela área obtida por *stripping* de CO. Os resultados da eletrooxidação de etanol e metanol são mostrados na Tabela 2 incluindo os potenciais de picos positivos e as densidades de corrente no início da oxidação. Na oxidação de etanol os nanofios Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C apresentaram um início de oxidação em torno de 0,46 V comparado com 0,66 V da Pt/C Alfa Aesar descolando -se 0,20 V para potenciais negativos. Os nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C apresentaram o início de oxidação em 0,51; 0,55; 0,57 V respectivamente, valores esses com

descolamento para potenciais mais negativos em relação a Pt/C Alfa Aesar indicando que houve uma melhora catalítica em termos de diminuição do potencial *onset* para os nanofios. Somente os nanofios Pt_{0,5}Ir_{0,5}/C que o potencial de início de oxidação ocorreu em valor de potencial menos negativo em torno de 0,67 V, resultado esse que corrobora com o resultado apresentado no stripping de CO.

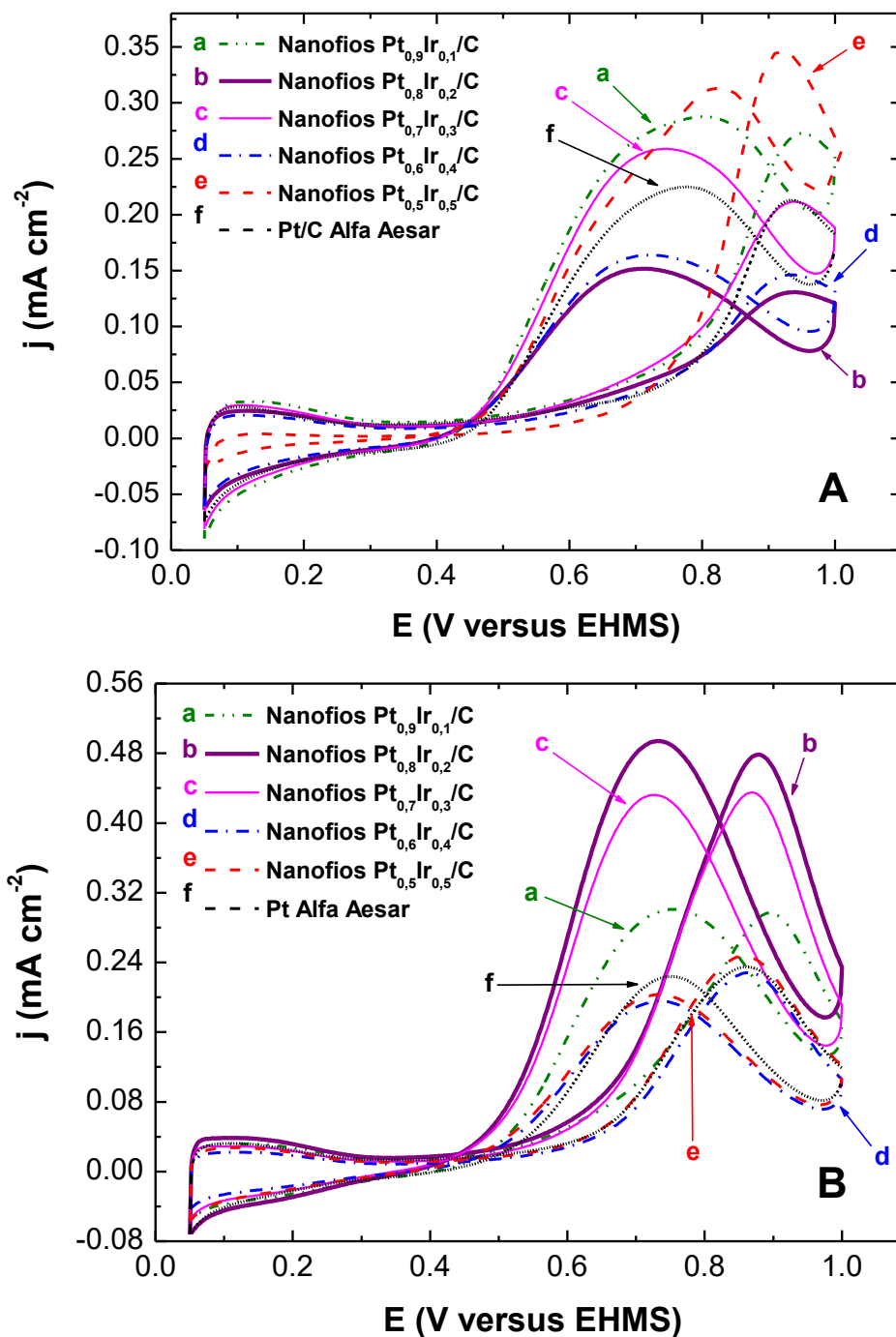


Figura 5: Voltamogramas cíclicos da oxidação eletroquímica de etanol (A) e metanol (B) sobre os eletrodos: Pt/C Alfa Aesar; nanofios Pt_{0,9}Ir_{0,1}/C; Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C; Pt_{0,7}Ir_{0,3}/C; Pt_{0,6}Ir_{0,4}/C; Pt_{0,5}Ir_{0,5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 2: Potenciais de início e picos de corrente de oxidação de metanol dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisadores	Etanol		Metanol	
	$E_{\text{onset}}/ \text{V}$	$^*j / \text{mA cm}^{-2}$	$E_{\text{onset}}/ \text{V}$	$^*j / \text{mA cm}^{-2}$
Pt _{0,9} Ir _{0,1} /C	0,51	0,27	0,61	0,29
Pt _{0,8} Ir _{0,2} /C	0,46	0,13	0,59	0,48
Pt _{0,7} Ir _{0,3} /C	0,55	0,21	0,61	0,43
Pt _{0,6} Ir _{0,4} /C	0,57	0,14	0,67	0,22
Pt _{0,5} Ir _{0,5} /C	0,67	0,34	0,64	0,24
Pt/C Alfa Aesar	0,66	0,21	0,64	0,23

* Densidade de corrente medida a 0,9 V.

Para a oxidação de metanol os perfis voltamétricos na varredura anódica são caracterizados por um pico entre 0,85-0,9 V que é atribuído a remoção das espécies adsorvidas originadas na oxidação de metanol, como, por exemplo, o CO. Na varredura catódica observa-se o pico em aproximadamente 0,7-0,75 V referente à re-oxidação de metanol adsorvido (BATISTA *et al.*, 2004). Os nanofios Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C apresentaram o início de oxidação em 0,59 V, um deslocamento de 0,05 V para valores mais negativos em comparação com a Pt/C Alfa Aesar. Nota-se que os potenciais de início de oxidação do etanol ocorreram em valores menos negativos quando comparado com a oxidação de metanol para os nanofios Pt_{0,9}Ir_{0,1}/C, Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C, Pt_{0,7}Ir_{0,3}/C e Pt_{0,6}Ir_{0,4}/C.

Ramos *et al.*, 2012 estudaram que o catalisadores ternários contendo Pt-Sn-Ir sintetizados pelo método de Pechini aumentam a oxidação de metanol e etanol, quando comparado com os catalisadores bimetalícos de Pt-Sn e Pt-Ru. As análises realizadas mostraram que o catalisador ternário continha óxidos de Sn e Ir e isso segundo os autores acaba fornecendo átomos de oxigênio que promove a oxidação dos intermediários dos álcoois, pois esse processo atua pelo mecanismo bifuncional onde os óxidos atuam como fontes de oxigênio contendo espécies para a remoção do CO oxidativo.

Ainda segundo esses autores o catalisador mais aceitável tecnologicamente foi aquele que apresentou o menor potencial de oxidação possível, embora não apresente o melhor desempenho na corrente de oxidação em potenciais mais elevados, fato este que pode ser visualizado com os nanofios Pt_{0,8}Ir_{0,2}/C que apresentaram uma densidade de corrente de 0,13

mA cm^{-2} comparados a $0,21 \text{ mA cm}^{-2}$ da Pt/C Alfa Aesar. Para a oxidação de metanol ocorreu o inverso a maior densidade de corrente foi dos nanofios $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}/\text{C}$ ($0,48 \text{ mA cm}^{-2}$) denotando uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas, como o CO, formadas no processo de oxidação do metanol, indicando que estes catalisadores apresentam uma alta atividade na eliminação destes compostos (TAYAL *et al.*, 2011).

3.4 Cronoamperometria

Na Figura 6 estão representadas as curvas cronoamperométricas dos nanofios. Uma diminuição das correntes em função do tempo é observada para todos os eletrocatalisadores. Imediatamente após a aplicação do potencial inicial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a ocorrência de outros processos sobre a superfície do eletrodo. Este decréscimo é seguido de mudanças em direção a um estado quase estacionário depois de aproximadamente 250 segundos para Pt Alfa Aesar e nanofios $\text{Pt}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}/\text{C}$ e 750 segundos para os nanofios $\text{Pt}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}/\text{C}$ tanto para etanol como para metanol. Quanto mais rápido o catalisador atingir o estado estacionário e quanto menor for a perda de corrente, mais estável será o catalisador. Pode-se observar que esse decaimento brusco seguido de um decaimento lento nos primeiros 500 segundos, pode-se ser provavelmente devido à eliminação de impurezas superficiais devido à eliminação de impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do álcool e alcançando uma estabilidade nos minutos finais (AYOUB *et al.*, 2011).

Os valores obtidos das pseudo-densidades de corrente de equilíbrio ao final de 3600 s para os eletrocatalisadores de $\text{Pt}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}/\text{C}$ e Pt/C Alfa Aesar durante a oxidação de etanol foram: 3,91; 3,91; 2,87; 1,61; 0,03 e $-0,23 \text{ mA cm}^{-2}$ respectivamente. Durante a oxidação de metanol as pseudo-densidades foram as seguintes: 10,42; 8,11; 3,43; 0,70; 0,002 e $-0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Constatando-se que o desempenho dos eletrocatalisadores sintetizados apresentaram um rendimento superior a Pt/C comercial (Alfa Aesar). Resultados semelhantes foram obtidos por AYOUB *et al.*, 2011 e SPINACÉ *et al.*, 2010.

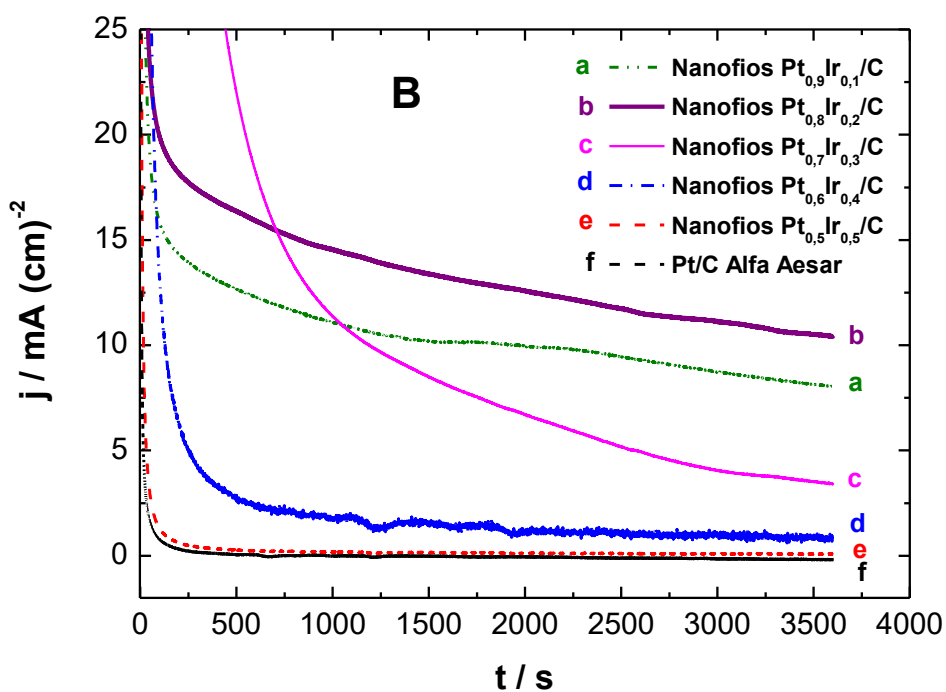
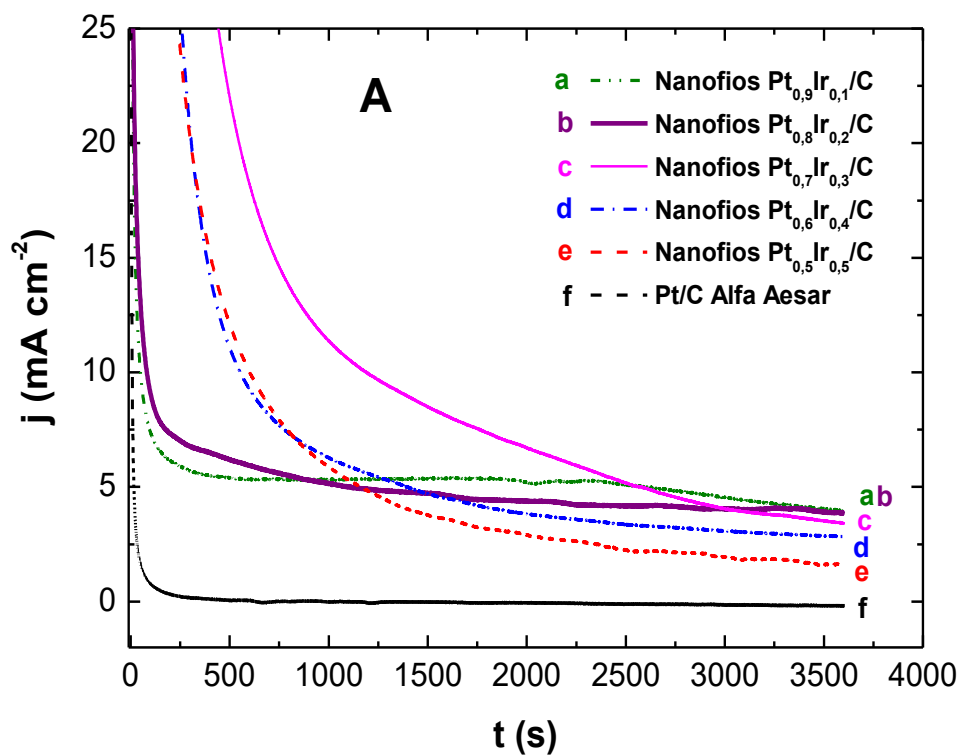


Figura 6: Curvas cronoamperométricas de etanol (A) e metanol (B) sobre os eletrodos: Pt/C da Alfa Aesar; nanofios Pt_{0.9}Ir_{0.1}/C; Pt_{0.8}Ir_{0.2}/C; Pt_{0.7}Ir_{0.3}/C; Pt_{0.6}Ir_{0.4}/C; Pt_{0.5}Ir_{0.5}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) em potencial anódico de 0,5 V durante 3600 segundos.

A capacidade anti-envenenamento dos eletrocatalisadores é um importante parâmetro a ser abordado antes da utilização em aplicações comerciais. Os eletrocatalisadores sintetizados neste estudo se mostraram eficientes frente à oxidação de etanol e metanol quando comparados com a Pt/C da Alfa Aesar. Antes da reação catalítica, os locais eletroquimicamente ativos são acessíveis para a adsorção das moléculas de metanol e etanol. Posteriormente, a adsorção de novas moléculas dependeria dos locais ativos liberados ocupados pelas espécies intermediárias do tipo CO geradas no processo de oxidação de etanol e metanol, afetando eventualmente a cinética da eletrocatalise.

4. Conclusão

Pode-se concluir que a rota de síntese empregada para os eletrocatalisadores do tipo nanofios Pt–Ir/C utilizando o método de redução dos íons precursores metálicos com ácido fórmico como agente redutor permitiu a formação dos nanofios mostrando-se eficientes para a oxidação eletroquímica de etanol e metanol.

Os resultados de FRX para os nanofios sintetizados por este método mostraram que os valores das proporções atômicas são similares as nominais. As variações nas proporções atômicas dos metais Pt e Ir (90:10), (80:20), (70:30), (60:40) e (50:50) foram fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios sintetizados neste trabalho quando comparados com a Pt comercial da Alfa Aesar em todos os casos. Os padrões de difração de raios X mostraram os planos cristalinos característicos da estrutura cúbica de faces centrada da platina e suas ligas, além disso, pode-se observar que há um indicativo da formação da liga Pt–Ir/C já que há um deslocamento para ângulos maiores com relação dos picos principais da platina, indicando que houve uma mudança na estrutura cristalina da Pt e a incorporação do irídio.

As análises de MET mostraram que através da rota de síntese empregada foi possível obter nanofios com diâmetros variando entre 4 e 7 nm e um comprimento dos fios de 10 a 14 nm. Com a formação dos nanofios interconectados, mais defeitos são gerados com locais de reação extra-ativos apresentando uma melhor tolerância ao CO_{ads}, pois o mesmo pode ser oxidado com maior facilidade.

As análises de *stripping* de CO apresentaram que os nanofios de Pt–Ir/C oxidaram o CO em potenciais mais negativos em comparação a Pt/C da Alfa Aesar e isso pode ser explicado devido ao CO ser oxidado em locais adjacentes. Assim, essa alta mobilidade dos

adsorventes (CO_{ads} e OH_{ads}) facilitaria a reação já que os nanofios apresentam uma ligação mais fraca com as espécies contendo oxigênio em relação aos nanopartículas.

Para a oxidação de etanol os nanofios apresentaram resultados mais significativos comparados a eletrooxidação de metanol em relação aos potenciais de início de oxidação apresentando valores mais negativos. Para os nanofios $\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}/\text{C}$ potencial de início de oxidação foi de 0,46 V na oxidação de etanol, já na de metanol o início se deu em 0,59 V com uma diferença de 0,13 V indicando que os nanofios Pt–Ir/C foram mais ativos na oxidação de etanol do que metanol em relação a Pt/C Alfa Aesar, mostrando que esse catalisador apresentou um maior número possível de sítios ativos disponíveis para a adsorção das moléculas de etanol.

Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram ativos em baixos potenciais para eletrooxidação de etanol e metanol, ou seja, potenciais dentro da faixa aceitável para aplicação tecnológica, podendo ser recomendado para aplicação prática em células unitárias.

5. Referências bibliográficas

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

ALTARAWNEH, R. M.; MAJIDI, P.; PICKUP, P. G. Determination of the efficiency of ethanol oxidation in a proton exchange membrane electrolysis cell, *Journal of Power Sources*, v. 351, p. 106–114, 2017.

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

AYOUB, J.M.S.; GERALDES, A.N.; TUSI, M.M.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A.O. Preparation of Pt-Sn-Sb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC), *Ionics*, v.17, p.559–564, 2011.

BATISTA, E. A.; IWASITA, T.; VIELSTICH W. Mechanism of Stationary Bulk CO Oxidation on Pt (111) Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 14216-14222, 2004.

BONNET, C.; FRANCK-LACAZE, L.; RONASI, S.; BESSE, S.; LAPICQUE, F. PEM fuel cell Pt anode inhibition by carbon monoxide: Non-uniform behaviour of the cell caused by the finite hydrogen excess, *Chemical Engineering Science*, v.65, p. 3050–3058, 2010.

- BORGHEI, M.; LAOCHAROEN, N.; KIBENA-PÖLDSEPP, E.; JOHANSSON, L.-S.; CAMPBELL, J.; KAUPPINEN, E.; TAMMEVESKI, K. ROJAS, O. J. Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 204, p. 394–402, 2017.
- BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIAKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 43, p. 119–136, 2013.
- CAO, L.; SUN, G.; HUANQIAO, L.; QIN, X. Carbon supported Ir-Sn catalysts for a direct ethanol fuel cell. *Fuel Cells Bulletin*, v. 11, p. 12-16, 2007.
- CHEN, A.; LA RUSSA, D. J.; MILLER, B. Effect of the iridium oxide thin film on the electrochemical activity of platinum nanoparticles, *Langmuir*, v. 20, p. 9695-9702, 2004.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- DISANO, J. Indicators of sustainable development: Guidelines and methodologies, 2001.
- IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663–3674, 2002.
- KAMARUDIN, S. K.; HASHIM N. Materials, morphologies and structures of MEAs in DMFCs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2494–2515, 2012.
- KARIM, N.A.; KAMARUDIN, S. K.; LOH, K. S. Performance of a novel non-platinum cathode catalyst for direct methanol fuel cells, *Energy Conversion and Management*, v. 145, p. 293–307, 2017.
- KOROTKIKH, O.; FARRAUTO, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications, *Catalysis Today*, v. 62, p. 249-254, 2000.
- LIMAYEM, A.; RICK, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Progress in energy and combustion science*, v. 38, p. 449–467, 2012.
- MINWOO AHN, JONGSEO LEE, WON YOUNG LEE, Nanofiber-based composite cathodes

for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, v. 353, p. 176–182, 2017.

MOGHADDAM, E. A.; AHLGREN, S.; HULTEBERG, C.; NORDBERG, A. Energy balance and global warming potential of biogas-based fuels from a life cycle perspective. *Fuel Processing Technology*, Vol. 132, p. 74–82, 2015.

NIZ'ETIC', S.; TOLJ, I.; PAPADOPOULOS, A. M. Hybrid energy fuel cell based system for household applications in a Mediterranean climate, *Energy Convers Manage*, v. 105, p. 1037–1045, 2015.

OCHAL, P.; LA FUENTE, J. L. G. D.; TSYPKIN, M.; SELAND, F.; SUNDE, S.; MUTHUSWAMY, N.; RØNNING, M.; CHEN, DE.; GARCIA, SERGIO.; ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B. CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@Pt core-shell catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 655, p. 140-146, 2011.

PRIETO, M. J.; TREMILIOSE-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electro-oxidation on a platinum electrode, *Electrochemistry Communications*, v. 13, p. 527–529, 2011.

RAU, M. S.; CHIALVO, M. R. G.; CHIALVO, A. C. Resolution of the mechanism of CO electrooxidation on steady state and evaluation of the kinetic parameters for Pt and Ru electrodes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 1893-1900, 2012.

SARON, C. Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia e células a combustível, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2.2, p.16–18, 2010.

SCHULTZ, T.; KREWER, U.; VIDAKOVIC, T.; PFAFFERODT, M.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. Systematic analysis of the direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 111, 2007.

SHIVHARE, M. R.; ALLEN, R. G.; SCOTT, K.; MORRIS, A. J.; MARTIN, E. B. A kinetic model for the direct methanol fuel cell anode based on surface coverage, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 595, p. 145-151, 2006.

SHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v. 414, p. 353–358, 2001.

SPINACÉ, E.V.; DIAS, R. R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Electro-oxidation

of ethanol using Pt-Sn-Rh/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *Ionics*, v.16, p.91–95, 2010.

TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell, *International journal of hydrogen energy*, v. 36, p. 14884–14897, 2011.

WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electrocatalysis 81 and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development, *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1066–1075, 2005.

WEST, A. R. “Solid state chemistry and its applications”, Editora Wiley, ed. p.744, 2007.

YUAN, J.; HE, B.; HONG, L.; LU, J.; MIAO, J.; NIU, L. Uniform PtIr catalysts supported on carbon nanotubes prepared with assistance from phosphomolybdic acid, and their enhanced performance in the oxidation of methanol, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 19658-19665, 2012.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho de tese apresenta ainda novas possibilidades que podem ser exploradas em trabalhos futuros, dentre os quais pode-se destacar:

1. Estudar a influência do substrato nos catalisadores através da variação do suporte utilizado;
2. Alterar a rota de síntese dos catalisadores tipo nanofios visando obter nanofios com um maior comprimento e um maior diâmetro. Fato que resultaria em uma maior eficiência da reação de oxidação de etanol e metanol;
3. Sintetizar nanofios do tipo casca-núcleo em diversos suportes e elucidar a influência frente à oxidação de metanol e etanol.
4. Estudar a influência do número de camadas da casca em nanofios Pt-Rh, Pt-Sn, Pt-Ru e Pt-Ir suportados em carbono na oxidação de metanol e etanol.
5. Avaliar a influência do substrato na atividade catalítica de nanofios frente à oxidação de metanol e etanol em meio ácido;

8. PRODUÇÕES TÉCNICAS E BIBLIOGRÁFICAS

➤ Artigo aceito

ALMEIDA, G. R. O.; SUSSUCHI, E. M.; MENESES, C. T.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B. Influence of the Metallic Load of Pt/C and Pt_{0.6}-Ru_{0.4}/C Nanowires on the Electrochemical Oxidation of Methanol in Acid Medium, *International Journal of Electrochemical Science*, 2017.

➤ Trabalhos completos publicados em anais de congressos

VALERIO NETO, E. S.; ALMEIDA, G. R. O.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K.I.B. Síntese de catalisadores tipo nanofio para a oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza, 2016. v. 1.

ALMEIDA, G. R. O.; SILVA, L. S. R.; PEREIRA, G. F.; COSTA, L. P.; SILVA, R. S.; G. R. SALAZAR-BANDA ; K.I.B. EGUILUZ. Efeito da variação da composição dos nanofios Pt-Ru/C na oxidação eletroquímica de metanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis: Centrosul, 2014. v. 23309. p. 1-8.

ALMEIDA, G. R. O.; SILVA, L. S. R.; VALERIO NETO, E. S.; COSTA, L. P.; MENESES, C. T.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K.I.B. Influência na carga metálica dos nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C na oxidação eletroquímica de metanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis: Centrosul, 2014. v. 23321. p. 1-8.

➤ Resumos publicados em anais de congressos

ALMEIDA, G. R. O. ; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K.I.B. Estudo da composição dos nanofios Pt-Ir/C para a oxidação de etanol. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica

e Eletroanalítica, 2017, Natal. Anais do XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Natal: UFRN, 2017. v. 1.

ALMEIDA, G. R. O. ; VALERIO NETO, E. S. ; PEREIRA, G. F. ; G. R. SALAZAR-BANDA; K.I.B. EGUILUZ . Síntese de nanofios de Pt e Pt-Ir suportados em carbono para oxidação de metanol em meio ácido. In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia. Anais do XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2015. v. 1.

ALMEIDA, G. R. O. ; PEREIRA, G. F. ; COSTA, L. P. ; MENESES, C. T. ; G. R. Salazar-Banda ; K.I.B. Eguiluz . Influência da carga metálica de nanofios $Pt_{0,60}Ru_{0,40}$ na eletrooxidação de etanol. In: 16^a SEMPESq - Ciência e Tecnologia para um Brasil sem Fronteiras, 2014, ARACAJU. Anais da 16^a SEMPESq, 2014. v. 1. p. 1-1.

ALMEIDA, G. R. O. ; SILVA, L. S. R. ; PEREIRA, G. F. ; COSTA, L. P. ; SILVA, R. S. ; G. R. Salazar-Banda ; K.I.B. Eguiluz . Síntese de nanofios de Pt e Pt-Ru para oxidação de metanol em meio ácido. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Resumos do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. São Paulo: UFABC, 2013. v. 1. p. 1-1.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.41, p. 4212-4228, 2016.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO). Acesso em 20 de fevereiro, 2016.

ANTOLINI, E. GONZALEZ, E. R. A simple model to assess the contribution of alloyed and non-alloyed platinum and tin to the ethanol oxidation reaction on Pt–Sn/C catalysts: Application to direct ethanol fuel cell performance, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 6485–6490, 2010.

ARULMANI, D. V.; EASTCOTT, J. I.; MAVILLA, S. G.; EASTON, E. B. Photo-enhanced activity of Pt and Pt-Ru catalysts towards the electro-oxidation of methanol, *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 890-895, 2014.

ASENSIO, J. A.; PEÑA, J.; PÉREZ-COLL, D.; RUIZ-MORALES, J. C.; MARRERO-LOPEZ, D.; NUÑEZ, P.; BALLESTEROS, B.; CANALES-VAZQUEZ, J.; BORRÓS, S.; GÓMEZ-ROMERO, P. Piles de combustible de membrana polimérica, *Afinidad*, v. 68, p. 246-258, 2011.

B

BAHRAMI, H.; FAGHRI, A. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation, *Journal of Power Sources*, v. 230, p. 303-320, 2013.

BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 571, p. 273-282, 2004.

BOCK, C.; MACDOUGALL, B.; LEPAGE, Y. Dependence of CH₃OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys: detailed analysis and e news views, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151, p. A1269-A1278, 2004.

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. Surface Electrochemistry: A molecular level approach, *Plenum Press*, New York, 1993.

C

CHEN, W.; WEI, X.; ZHANG, Y. A comparative study of tungsten-modified PtRu electrocatalysts for methanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 6995-7003, 2014.

CUNHA, E. M.; RIBEIRO, J.; KOKOH, K. B.; 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, p. 11034-11042, 2011.

D

DAVIES, J. C.; BONDE, J.; LOGADÓTTIR, Á.; NORSKOV, J.K.; CHORKENDORFF, I. The ligand effect: CO desorption from Pt/Ru catalysts, *Fuel Cells*, v. 05, p. 429-435, 2005.

DEMIRCI, U. B.; MIELE, P. Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications, *Energy & Environmental Science*, v. 2, p. 627-637, 2009.

DU, S.; POLLET, B. G. Catalyst loading for Pt-nanowire thin film electrodes in PEFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 17892-17898, 2012.

E

ERTL, G. Reactions at well-defined surfaces, *Surface Science*, v. 300, p. 742-754, 1994.

F

FERNANDES, V. C.; CUNHA, E. F.; BONIFÁCIO, R. N.; MAURO, A. D.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E. S.; LINARDI, M. Desenvolvimento para confecção de eletrodos e conjuntos MEA por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC, *Química Nova*, v. 35, p. 775-779, 2012.

FERREIRA, H.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise, *Química Nova*, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

FILANOVSKY, B.; GRANOT, E.; DIRAWI, R.; PRESMAN, I.; KURAS, I.; PATOLSKY, F. Nanotextured Metal Copper Substrates as Powerful and Long-Lasting Fuel Cell Anodes, *Nano Letters*, v. 11, p. 1727-1732, 2011.

FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C. Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructure electrodes towards CO and methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7622-7627, 2010.

FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C.; CHRISTENSEN, P. A. The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes, *Electrochimica Acta*, v. 13, p. 1147-1150, 2011.

G

GARLAND, N. L.; PAPAGEORGOPOULOS, D. C.; STANFORD, J. M. Hydrogen and fuel cell technology: Progress, challenges, and future directions, *Energy Procedia*, v. 28, p. 2-11, 2012.

GARRICK, T. R.; DIAO, W.; TENGCO, J. M.; STACH, E. A.; SENANAYAKE, S. D.; CHEN, D. A.; MONNIER, J.; WEIDNER, J. W. The Effect of the Surface Composition of Ru-Pt Bimetallic Catalysts for Methanol Oxidation. *Electrochimica Acta*, Accepted Manuscript, 2016.

H

HELMOLT, R. V.; EBERLE, U. Fuel cell vehicles: Status 2007, *Journal of Power Sources*, v. 165, p. 833-843, 2007.

HUANG, Y.; CAI, J.; GUO, Y. Facile synthesis of a Bi-modified PtRu catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 3250-3256, 2013.

K

KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, J.-M.; LAMY, C. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum–ruthenium bulk alloy electrodes, *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 444, p.41-53,1998.

KIM, J. M.; JOH, H.-I; JO, S. M.; AHN, D. J.; HA, H. Y.; HONG, S.-A.; KIM, S.-K. Preparation and characterization of Pt nanowire by electrospinning method for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4827-4835, 2010.

L

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, p. 799-809, 2001.

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, p. 3901-3908, 2004.

LI, B.; HIGGINS, D. C.; ZHU, S.; LI, H.; WANG, H.; MA, J.; CHEN, Z. Highly active Pt-Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction, *Catalysis Communications*, v.18, p. 51-54, 2012.

LIM, R. S.; XIE, M.; SK, M. A.; LEE, J.-M.; FISHER, A.; WANG, X.; LIM, K. H. A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular, *Catalysis Today*, v. 233, p. 169-180, 2014.

LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles, *Electrocatalysis*, v.1, p.72–82, 2010.

LIN, K.; LU, Y.; DU, S.; LI, X.; DONG, H. The effect of active screen plasma treatment conditions on the growth and performance of Pt nanowire catalyst layer in DMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, Article in press, p. 1-9, 2016.

LIU, Z. Y.; ZHANG, J. L.; YU, P. T.; ZHANG, J. X.; MAKHARIA R.; MORE, K. L.; STACH, E. A. Transmission electron microscopy observation of corrosion behaviors of platinized carbon blacks under thermal and electrochemical conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, p. B906-B913, 2010.

M

MACLEOD, N.; FRYER, J. R.; STIRLING, D.; WEBB, G. Deactivation of bi-and multimetallic reforming catalysts: influence of alloy formation on catalyst activity, *Catalysis Today*, v. 46, p. 37-54, 1998.

MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Physical Review Letters*, v. 81, p. 2819-2822, 1998.

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

MILEY, G. H.; LUOA, N.; MATHER, J.; BURTON, R.; HAWKINS, G.; GUA,L.; BYRD, E.; GIMLIN, R.; SHRESTHA, P. J.; BENAVIDES, G.; LAYSTROM, J.;CARROLL, D. Direct NaBH₄/H₂O₂ fuel cells, *Journal of Power Sources*, v. 165, p. 509–516, 2007.

MINTEER, S. Alcoholic Fuels, Saint Louis University Missouri, 2006.

N

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

P

PAPAKONSTANTINO, G. D.; JAKSIC, J. M.; LABOU, D.; SIOKOU, A.; JAKSIC, M. M. Spillover phenomena and its striking impacts in electrocatalysis for hydrogen and oxygen electrode reactions, *Advances in Physical Chemistry*, v. 2011, p. 1-22, 2011.

PRAMANIK, H.; WRAG, A. A.; BASU, S. Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, p.1321-1328, 2008.

R

RADENAHMAD, N.; AFIF, A.; PETRA, P. I.; RAHMAN, S. M. H.; ERIKSSON, S. G.; AZAD, A. K. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 1347– 1358, 2016.

RAMOS, S. G.; CALAFIORE, A.; BONESI, A. R.; TRIACA, W. E.; LUNA, A. M. C.; MORENO, M. S.; ZAMPIERI, G.; BENGIO, S. Supported catalysts for alcohol oxidation synthesis and analysis of their catalytic activity, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 14849–14853, 2012.

RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; TRIMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6997-7006, 2007.

RUAN, D.; GAO, F.; GU, Z. Enhanced electrochemical properties of surface roughed Pt nanowire electrocatalyst for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 147, p. 225-231, 2014.

S

SAWY, E. N. E.; MOLERO, H. M.; BIRSS, V. I. Methanol Oxidation at Porous Co-

Electrodeposited Pt-Ir Thin Films, *Electrochimica Acta*, v. 117, p. 202–210, 2014.

SCOFIELD, M. E.; KOENIGSMANN, C.; WANG, L.; LIU, H.; WONG, S. S. Tailoring the composition of ultrathin, ternary alloy Pt-Ru-Fe nanowires for the methanol oxidation reaction and formic acid oxidation reaction, *Energy & Environmental Science*, v. 8, p. 350-363, 2015.

SHIRONITA, S.; UEDA, M.; MATSUMOTO, Y.; UMEDA, M. Novel O₂-enhanced methanol oxidation performance at Pt-Ru-C sputtered anode in direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 243, p. 635-640, 2013.

SHLAPBACH, I.; ZUETTELL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, v. 414, p. 353-358, 2001.

SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E. Methanol, ethanol and ethyleneglycol electro-oxidation at Pt and Pt-Ru catalysts electrodeposited over oxidized carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 9941-9947, 2012.

SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 3313-3321, 2011.

SILVA, D. F.; GERALDES, A. N.; PINO, E. S.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Pt-Ru/C Electrocatalysts Prepared Using Gamma and Electron Beam Irradiation for Methanol Electrooxidation, *Materials Research*, v. 10, p. 367-370, 2007.

SONG, S.; ZHOU, W.; ZHOU, Z.; JIANG, L.; SUN, G.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: the case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 995-1001, 2005.

SRINIVASARAO, M.; BHATTACHARYYA, D.; RENGASWAMY, R.; NARASIMHAN, S. Performance analysis of a PEM fuel cell cathode with multiple catalyst layers, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6356-6365, 2010.

STEVANOVIĆ, D.; TRIPKOVIĆ, J.; ROGAN, K.; POPOVIĆ, J.; LOVIĆ, A.; TRIPKOVIĆ, V.; JOVANOVIĆ, M. Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation, *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 3147-3157, 2012.

SU, H.-N.; LIAO, S.-J.; WU, Y.-N. Significant improvement in cathode performance for proton exchange membrane fuel cell by a novel double catalyst layer design, *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3477-3480, 2010.

SU, K.; SUI, S.; YAO, X.; WEI, Z.; ZHANG, J.; DU, S. Controlling Pt loading and carbon matrix thickness for a high performance Pt-nanowire catalyst layer in PEMFCS, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 3397-3403, 2014.

SU, Y.; FENG, M.; ZHANG, C.; YAN, Z.; LIU, H.; TANG, J.; DU, H. Platinum Nanowires: Structural and catalytic evolution upon annealing temperature, *Electrochimica Acta*, v. 164, p. 182–186, 2015.

SUN, S.; ZHANG, G.; GENG, D.; CHEN, Y.; LI, R.; CAI, M.; SUN, X. A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Multiarmed Starlike Nanowire Single Crystal, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 422-426, 2011.

T

TAHERIAN, R. A review of composite and metallic bipolar in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection, *Journal of Power Sources*, v. 265, p. 370-390, 2014.

TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 14884-14897, 2011.

U

UMEDA, M.; KOKUBO, M.; MOHAMEDI, M.; UCHIDA, I. Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1367-1374, 2003.

UMEDA, M.; NAGAI, K.; SHIBAMINE, M.; INOUE, M. Methanol oxidation enhanced by the presence of O₂ at novel Pt-C co-sputtered electrode, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, p. 7041-7049, 2010.

V

VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell, *Topics in Catalysis*, v. 40, p. 111-121, 2006.

W

WANG, D.; LU, S.; XIANG, Y.; JIANG, S. P. Self-assembly of HPW on Pt/C nanoparticles with enhanced electrocatalysis activity for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, p. 311-317, 2011A.

WANG, J.; SHI, R.; GUO, X.; XI, J.; ZHAO, J.; SONG, C.; WANG, L.; ZHANG, J. Highly active Pt-on-Au catalysts for methanol oxidation in alkaline media involving a synergistic interaction between Pt and Au, *Electrochimica Acta*, v. 123, p. 309-316, 2014.

WANG, S.; JIANG, S. P.; WANG, X.; GUO, J. Enhanced electrochemical activity of Pt nanowire network electrocatalysts for methanol oxidation reaction of fuel cells, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1563-1569, 2011B.

WANG, Y.; WU, G.; WANG, Y.; WANG, X. Effect of water content on the ethanol electro-oxidation activity of Pt-Sn/graphene catalysts prepared by the polyalcohol method, *Electrochimica Acta*, v. 130, p. 135-140, 2014A.

WANG, Y.; ZHU, Y.; ZENG, Y. Amperometric biosensor based on 3D ordered freestanding porous Pt nanowire array electrode, *Nanoscale*, v. 4, p. 6025-6031, 2012.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.60, p. 267-273, 1975.

WEC (WORLD ENERGY COUNCIL). Acesso em 20 de Maio, 2014.

WONGYAO, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions, *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 2676-2681, 2011.

X

XU, J. B.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; YANG, W.W. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9693-9700, 2010.

Y

YIN, Z.; ZHENG, Q. Controlled synthesis and energy applications of one-dimensional conducting polymer nanostructures: an overview, *Advanced Energy Materials*, v. 2, p. 179-218, 2012.

Z

ZHANG, M.; LI, J.- J.; PAN, M.; XU, D.-S. Catalytic performance of Pt nanowire arrays for oxygen reduction, *Acta Physico-Chimica Sinica*, v. 27, p. 1685-1688, 2011.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; BIAN, L.; LU, R.; ZANG, J. Functional separation of oxidation e reduction reaction and electron transport: PtRu/undoped nanodiamond and acetylene black as a hybrid electrocatalyst in a direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Article in press, p. 1-8, 2016.

ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, v. 140, p. 50-58, 2005.

ZHOU, W.-P.; LI, M.; KOENIGSMANN, C.; MA, C.; WONG, S. S.; ADZIC, R. R. Morphology-dependent activity of Pt nanocatalysts for ethanol oxidation in acidic media: Nanowires versus nanoparticles, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9824-9830, 2011.

ZHU, L.; CAI, Q.; LIAO, F.; SHENG, M.; WU, B.; SHAO, M. Ru-modified silicon nanowires

as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*, v. 52, p. 29–33, 2015.