



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ**



**VERA LUCIA DA SILVA MARINHO**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E ESPECTROELETROQUÍMICO DE  
CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**MANAUS - AM**  
**MAIO/2018**

**VERA LUCIA DA SILVA MARINHO**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E ESPECTROELETROQUÍMICO DE  
CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL EM  
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial, para obtenção do título de Doutora em Química, área de Físico-Química, com ênfase em Química de Materiais e Interfaces.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS/AM

MAIO/2018

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M338e      Marinho, Vera Lucia da Silva  
Estudo eletroquímico e espectroeletroquímico de catalisadores para a oxidação de etileno glicol em células a combustível / Vera Lucia da Silva Marinho. 2018  
137 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. células a combustível. 2. etileno glicol. 3. oxidação de álcoois.  
4. desempenho eletroquímico. 5. catalisadores binários e ternários.  
I. Passos, Raimundo Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas  
III. Título

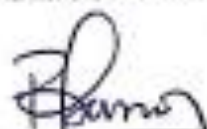
**"Estudo Eletroquímica e espectroeletroquímico  
de eletrocatalisadores para oxidação de etileno glicol  
em células a combustível"**

**Vera Lucia da Silva Marinho**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovado, em 30 de maio de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA



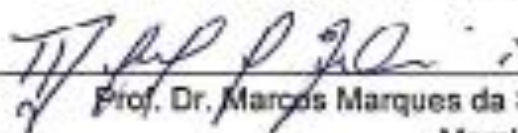
Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos  
Universidade Federal do Amazonas  
Orientador



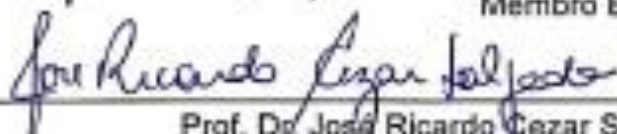
Prof. Dr. Emerson da Costa Rios  
Membro UFAM



Prof. Dr. Giuseppe Abiola Câmara da Silva  
Membro Externo/UFMS



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula  
Membro Externo



Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado  
Membro Externo/UNILA

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 30 de maio de 2018.

Aos meus pais, **Jonathas e Zenaide**, aos meus filhos **Marcos, Geanny e Beatriz** os maiores amores da minha vida a quem dedico todas as minhas vitórias. Ao meu esposo, **Marcos da Luz**, pela confiança, amor e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me abençoar e conduzir em todos os momentos.

A toda minha família, pelo carinho e todo apoio em minha formação, dando-me o suporte físico e emocional necessário.

Ao Professor Dr. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação e amizade, contribuindo para minha formação científica e pessoal.

Ao laboratório de eletroquímica do Instituto de Química da UFMS pelo acolhimento e oportunidade de aprendizagem da Técnica de FTIR e pelas análises realizadas.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto de Pesquisas da Amazônia – INPA, pela realização das análises de MEV e MET .

Ao Laboratório de Material do IFAM-Distrito Industrial, ao Laboratório de Mineralogia /Departamento de Geociências e ao Laboratório de Materiais/Departamento de Física – UFAM pelas análises de DRX.

Aos professores do Departamento de química: Dr. Leandro Pocrifka e Dr. Paulo Couceiro pelo incentivo e contribuições durante a realização da pesquisa com explicações que enriqueceram meu trabalho e ampliaram meu conhecimento.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Energia pelo companheirismo e amizade e pela colaboração no desenvolvimento das atividades laboratoriais.

A todos os meus amigos que, estando próximos ou distantes, sempre se fazem presentes em minha vida, contribuindo para meu constante desenvolvimento.

Ao PPGQ-DQ/UFAM pela oportunidade.

A FAPEAM e ao IFAM Campus Parintins pelo apoio financeiro.

***“Se o Senhor não edificar a casa,  
Em vão trabalham os que a edificam”.***

(Salmo 127, 1)

## RESUMO

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia é extremamente importante para o cenário energético brasileiro. As células de combustível de álcool direto têm despertado grande interesse como fonte alternativa de energia para automóveis e equipamentos eletrônicos portáteis. O etileno glicol pode ser produzido a partir da biomassa e tornou-se nas últimas décadas um candidato promissor para uso como combustível nestas células devido ao seu potencial energético, fácil armazenagem, baixa toxicidade, densidade de energia relativamente elevada ( $5,2 \text{ kW h Kg}^{-1}$ ) e ponto de ebulição elevado ( $197^\circ\text{C}$ ). Entretanto o processo reacional de oxidação deste álcool ainda precisa ser compreendido. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar catalisadores ternários e binários para oxidação de etileno glicol tendo como metais base platina e paládio visando a aplicação em células a combustível. A caracterização física por difração de Raios-X comprovou que a síntese de redução por etileno glicol foi eficiente para formação dos catalisadores ternários e binários e o uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão mostraram a morfologia da superfície com partículas dispersas e, em alguns casos, com formação de aglomerados. Os tamanhos médios de partículas ficaram entre 2 e 4 nm para materiais com base em Pt e de 8 a 12 nm para os materiais contendo Pd. Testes eletroquímicos identificaram maior atividade e estabilidade para a ligas binária PtPd/C na composição 48:52 que obteve uma densidade de energia de  $6,41 \text{ mAcm}^{-2}$ . Os resultados de espectroscopia de infravermelho *in situ* da oxidação de etileno glicol, em meio alcalino, mostraram que estes materiais são seletivos a ácido glicólico.

**Palavras-chave:** células a combustível, etileno glicol, oxidação de álcoois, desempenho eletroquímico, catalisadores ternários e binários.



## ABSTRACT

The development of alternative sources of energy is extremely important for the Brazilian energy scenario. Direct alcohol fuel cells (DAFCs) have aroused great interest as an alternative source of energy for automobiles and portable electronic equipment. Ethylene glycol (EG) can be produced from biomass and in recent decades has become a promising candidate for use as fuel in these cells because of its energetic potential, easy storage, low toxicity, relatively high energy density (5,2 kW h Kg<sup>-1</sup>) and high boiling point (197 °C). However, the oxidation reaction process of this alcohol still needs to be defined. Thus, the objective of this work is to study ternary and binary electrocatalysts for ethylene glycol oxidation having as base metals Pt and Pd targeting fuel cell application. The physical characterization by XRD proved that synthesis by ethylene glycol reduction was efficient for the formation of ternary and binary electrocatalysts and the use of MEV and MET techniques showed surface morphology with dispersed particles and, in some cases, with formation of agglomerates. The mean particle sizes were between 2 and 4 nm for Pt-based materials and 8 to 12 nm for Pd-based materials. Electrochemical tests identified higher activity and stability for the PtPd/C binary alloys in the 48:52 composition that obtained an energy density of 6.41 mA cm<sup>-2</sup>. The *in situ* infrared spectroscopy results of the ethylene glycol oxidation in alkaline media showed that these materials are selective to glycolic acid.

Keywords: fuel cells, ethylene glycol, alcohol oxidation, electrochemical performance, ternary and binary electrocatalysts.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível de etileno glicol .....	26
Figura 2 – Esquema de um módulo de célula a combustível .....	26
Figura 3 – Vias da reação da oxidação de EG sob superfície de Pt, em meio alcalino .....	29
Figura 4 - Vias da reação da oxidação de EG sob superfície de Pd, em meio alcalino .....	31
Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores pelo método de redução por álcool .....	38
Figura 6 - Célula eletroquímica de três eletrodos .....	44
Figura 7 – Célula eletroquímica de três eletrodos conectada ao potenciostato .....	45
Figura 8 – Célula espectroeletroquímica utilizada para os ensaios de FTIR <i>in situ</i> ..	49
Figura 9 – DRX padrão dos catalisadores binários da série Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C, com diferentes composições nominais, sintetizados pelo método do poliol .....	55
Figura 10 – DRX padrão para catalisadores PdRhNi/C (duas composições), PdRh/C, Rh/C e Pd/C sintetizados pelo método do poliol .....	59
Figura 11 - DRX padrão de catalisadores PtRhNi/C (em duas composições), PtRh/C e Pt/C sintetizados pelo método do poliol .....	61
Figura 12 - DRX padrão dos catalisadores Pt/C, PtRh/C, PtRhPd/C (em duas composições) sintetizados pelo método do poliol .....	63
Figura 13 - DRX padrão dos catalisadores ternários com base PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C, sintetizados pelo método do poliol .....	65
Figura 14 - Imagem de microscopia eletrônica de Varredura para os catalisadores monometálicos (A) Pt/C, (B) Rh/C e (C) Pd/C .....	67
Figura 15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores binários (A) PtRh/C, (B) PtNi/C e (C) PdRh/C .....	68

Figura 16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para catalisadores da série $Pt_xPd_y/C$ , nas composições nominais (A) $Pt_{90}Pd_{10}/C$ , (B) $Pt_{84}Pd_{16}/C$ , (C) $Pt_{76}Pd_{24}/C$ , (D) $Pt_{68}Pd_{32}/C$ e (E) $Pt_{48}Pd_{52}/C$ .....	69
Figura 17 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (A) $Pd_{83,13}Rh_{13,5}Ni_{3,5}/C$ , (B) $Pd_{93,2}Rh_6Ni_{0,8}/C$ , (C) $Pt_{58}Rh_{39}Ni_3/C$ , (D) $Pt_{94,5}Rh_{3,5}Ni_2/C$ , (E) $Pt_{85}Rh_{12}Pd_3/C$ e (F) $Pt_{94}Rh_5Pd_1/C$ .....	70
Figura 18 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores ternários da série $PtPd_xM_y/C$ , onde (A) $Pt_{95}Pd_{0,5}Rh_{4,5}/C$ , (B) $Pt_{90}Pd_{7,7}Rh_{2,3}/C$ , (C) $Pt_{91}Pd_{0,4}Ni_{8,6}/C$ e (D) $Pt_{90}Pd_{9,5}Ni_{0,5}/C$ .....	71
Figura 19 - Micrografia dos catalisadores monometálicos (A) $Pt/C$ e (B) $Pd/C$ e seus respectivos histogramas de tamanhos de partículas .....	73
Figura 20 - Micrografia dos catalisadores binários (A) $Pt_{92}Rh_8/C$ , (B) $Pt_{96}Ni_4/C$ e (C) $Pd_{78,7}Rh_{21,3}/C$ e seus respectivos histogramas de tamanhos de partículas .....	74
Figura 21 - Micrografia dos catalisadores binários da série $Pt_xPd_y/C$ sendo (A) $Pt_{90}Pd_{10}/C$ , (B) $Pt_{84}Pd_{16}/C$ , (C) $Pt_{76}Pd_{24}/C$ , (D) $Pt_{68}Pd_{32}/C$ e (E) $Pt_{48}Pd_{52}/C$ e seus respectivos histogramas de tamanhos de partículas .....	75
Figura 22 - Micrografia dos catalisadores ternários (A) $Pt_{58}Rh_{39}Ni_3/C$ , (B) $Pt_{94,5}Rh_{3,5}Ni_2/C$ , (C) $Pt_{85}Rh_{12}Pd_3/C$ e (D) $Pt_{94}Rh_5Pd_1/C$ , com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas .....	76
Figura 23 - Micrografia dos catalisadores ternários (A) $Pd_{83}Rh_{13,5}Ni_{3,5}/C$ e (B) $Pd_{93,2}Rh_6Ni_{0,8}/C$ com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas .....	77
Figura 24 - Micrografia dos catalisadores ternários da série $Pt_{80}Pd_xM_y/C$ sendo (A) $Pt_{95}Pd_{0,5}Rh_{4,5}/C$ , (B) $Pt_{90}Pd_{7,7}Rh_{2,3}/C$ , (C) $Pt_{91}Pd_{0,4}Ni_{8,6}/C$ e (D) $Pt_{90}Pd_{9,5}Ni_{0,5}/C$ , com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas .....	79
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de (A) $Pt/C$ ETEK e (B) $Pd/C$ em $KOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ , com velocidade de varredura $0,05\ V\ s^{-1}$ .....	81
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de $Pt/C$ ETEK, $PtPd/C$ , $PtRh/C$ e $PtNi/C$ , em $KOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ e velocidade de varredura $0,05\ V\ s^{-1}$ .....	82

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PtRhNi/C, PtRhPd/C e PdRhNi/C, em diferentes proporções, (A, C, E, respectivamente) em eletrólito com concentração de KOH 0,5 mol L <sup>-1</sup> e (B, D, F, respectivamente) com 1,0 mol L <sup>-1</sup> , com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	83
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binários (A) Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C e ternários (B e C) PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C em diferentes proporções .....	86
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C em KOH (A) 0,5 e (B) 1,0 mol L <sup>-1</sup> e, Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub> /C em KOH (C) 0,5 e (D) 1,0 mol L <sup>-1</sup> com diferentes concentrações de etileno glicol .....	88
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do catalisador Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C, em KOH (A) 0,5 mol L <sup>-1</sup> e (B) 1,0 mol L <sup>-1</sup> e Pd <sub>93,5</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub> /C em KOH (C) 0,5 e (D) 1,0 mol L <sup>-1</sup> , com diferentes concentrações de etileno glicol. Velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	90
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C, em KOH (A) 0,5 e (B) 1,0 mol L <sup>-1</sup> e Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C, em KOH (C) 0,5 e (D) 1,0 mol L <sup>-1</sup> , com diferentes concentrações de etileno glicol .....	92
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores (A) Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C, (B) Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C, (C) Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C e (D) Pt <sub>95</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , com diferentes concentrações de etileno glicol .....	94
Figura 33 - Voltamogramas de stripping de CO de catalisadores binários PtRh/C, PtPd/C, PtNi/C e Pt/C ETEK, em eletrólito de KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	96
Figura 34 - Voltamogramas de stripping de CO dos catalisadores binários Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C (A) e ternários de base PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C (B), em eletrólito de KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	98
Figura 35 - Voltamogramas de stripping de CO de catalisadores PtRhNi/C, (A) 58:39:3 e (B) 94,5:3,5:2, PtRhPd/C, (C) 85:12:3 e (D) 94:5:1 e PdRhNi/C, (E) 83:13,5:3,5 e (F) 93,2:6:0,8, eletrólito de KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	101
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores binários PtRh/C, PtNi/C e ternários PtRhNi/C, em duas composições, Pt/C ETEK em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	104

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores binários Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C e Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C, ternários PtRhPd/C (em duas composições), e Pt/C ETEK, em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	105
Figura 38 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binário Pd <sub>82</sub> Rh <sub>18</sub> /C e ternários PdRhNi/C, em duas composições nominais, e Pt/C ETEK em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol, com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 39 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binários (A) Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C e ternários (B) PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C, em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol, com velocidade de varredura 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	108
Figura 40 – Curvas da cronoamperometria dos catalisadores ternários (A e B) PtRhM/C, (C) PdRhM/C com seus binários, em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e EG, potencial aplicado de 0,6 V .....	111
Figura 41 - Curvas da cronoamperometria dos catalisadores binários (A) e ternários (B), em diferentes proporções, em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e EG, potencial aplicado de 0,6 V vs. ERH .....	114
Figura 42 – Voltamograma cíclico (A) para oxidação de etileno glicol sobre catalisadores Pt/C MRA, Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C, Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C e curvas de cronoamperometria com potencial aplicado de 0,45 V (B) e 0,60 V, em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> KOH e 1,0 mol L <sup>-1</sup> EG por 1800 s .....	116
Figura 43 - Espectro de FTIR <i>in situ</i> da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C, (B) Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C e (C) Pt <sub>94</sub> Ni <sub>6</sub> /C, em solução 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e EG .....	118
Figura 44 - Espectro de FTIR <i>in situ</i> da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C, (B) Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C e (C) Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C, em solução 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e EG .....	120
Figura 45 - Espectro de FTIR <i>in situ</i> da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt <sub>84</sub> Pd <sub>26</sub> /C e (B) Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C e (C) Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C, em solução 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e EG .....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Densidade de energia teórica e eficiência da célula a combustível que oxidam álcoois	25
Tabela 2 – Composição nominal e obtida por FRX dos catalisadores binários PtNi/C, PdRh/C e da série PtPd/C.	52
Tabela 3 – Composições nominal e obtidas por FRX dos catalisadores ternários à base de paládio.	53
Tabela 4 – Composição nominal e obtida por FRX dos catalisadores ternários à base de platina nas diferentes composições.	53
Tabela 5 – Tamanho médio dos cristalitos, parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores binários da série Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C.	56
Tabela 6 - Valores da área de superfície específica e da fração atômica ( $X_M$ ) para os catalisadores binários da série Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C e para os metais puros.	57
Tabela 7 – Tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de rede obtidos no pico de difração (220) para os catalisadores Pd/C, Rh/C, PdRh/C, e PdRhNi/C em duas composições.	60
Tabela 8 – Tamanho médio dos cristalitos, tamanho médio de partícula e parâmetros de rede obtidos no plano de difração (220) para os catalisadores Pt/C, Rh/C, PtRh/C, e PtRhNi/C em duas composições.	62
Tabela 9 – Tamanho médio dos cristalitos, tamanho médio de partículas e parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores Pt/C, PtRh/C e PtRhPd/C (em duas composições).	64
Tabela 10 – Tamanhos médio dos cristalitos, parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores PtPd/C e da série PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C.	66
Tabela 11 - Respostas voltamétricas do catalisador PtRhNi/C em diferentes composições nominais e concentrações de eletrólito e etileno glicol.	89
Tabela 12 - Respostas voltamétricas do catalisador PdRhNi/C em diferentes composições e concentrações de eletrólito e etileno glicol.	91

Tabela 13 - Respostas voltamétricas do catalisador PtRhPd/C em diferentes composições e concentrações de eletrólito e etileno glicol.	92
Tabela 14 - Respostas voltamétricas dos catalisadores Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C, Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C, Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C e Pt <sub>9,5</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> com diferentes concentrações de etileno glicol.	93
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de stripping de CO dos catalisadores Pt/C ETEK e binários PtRh/C, PtNi/C e PtPd/C, em KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup> .	95
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de stripping de CO dos catalisadores binários Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C.	98
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de stripping de CO dos catalisadores ternários da série PtPdM/C.	99
Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de stripping de CO dos catalisadores ternários.	100
Tabela 19 - Parâmetros de desempenho eletroquímico para os catalisadores ternários e binários, sintetizados pelo método do polioliol, para oxidação de EG em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol.	102
Tabela 20 - Parâmetros de desempenho eletroquímico para os catalisadores binários da série Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C e ternário PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C, sintetizados pelo método do polioliol, para oxidação de EG em 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol.	109
Tabela 21 - Parâmetros da estabilidade eletroquímica da reação de oxidação de etileno glicol sobre a superfície dos catalisadores ternários PtRhM/C e binários durante 1800 s.	112
Tabela 22 - Parâmetros da estabilidade eletroquímica da reação de oxidação de etileno glicol sobre a superfície dos catalisadores ternários da série PtPd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C e binários Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C durante 1800 s.	115
Tabela 23 - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores binários na reação de EG 1,0 mol L <sup>-1</sup> .	119
Tabela 24 - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores ternários na reação de EG 1,0 mol L <sup>-1</sup> .	121

Tabela 25 - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C na reação de EG 1,0 mol L<sup>-1</sup>. 123



## LISTA DE SIGLAS

Ads	Adsorvido
ASEA	Área de superfície eletroquimicamente ativa
DRX	Difração de Raios-X
EG	Etileno glicol
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
Fcc	Cúbica de face centrada
FRX	Fluorescência por Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LEEN	Laboratório de Eletroquímica e Energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
$B_{2\theta}$	largura máxima média (FWHM) do alargamento em radiano
$\text{cm}^{-2}$	centímetros quadrados
$D$	distância interplanar – diâmetro
$\Delta R$	diferença de refletividade
$E$	Potencial
$F$	Faraday
$J$	Densidade de corrente
$K_M$	Constante da Lei de Vegard
$\text{kV}$	Kilovolt
$\text{kW}$	Kilowatt
$\text{kW h Kg}^{-1}$	Kilowatt hora por kilograma
$L$	Litro
$M$	Concentração molar
$\text{mA}$	MiliAmpere
$M$	Massa
$\text{mg}$	Miligramma
$\text{mL}$	Mililitro
$\text{Mol}$	Molaridade
$\text{mV}$	Milivolts
$\text{nm}$	Nanometro
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius

$Q_{CO}$	Carga de desorção da eletro-oxidação de CO
R	Refletividade
$R_i$	Refletividade em relação a um espectro de referência de feixe único
$R_{ref}$	Espectro de referência de feixe único
S	Segundo
S	Área de superfície específica
$\mu C$	Microcoulomb
$\mu C \text{ cm}^{-2}$	Microcoulomb por centímetro quadrado
$\mu L$	Microlitro
V	Volt
$V \text{ s}^{-1}$	Volt por segundo
N	Velocidade de varredura de potencial
$\lambda_{K\alpha 1}$	Comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$
$a$	parâmetro de rede
P	Densidade
$\theta_{B(hkl)}$	Posição angular do pico
$2\theta$	Posição angular
$X_M$	Fração atômica

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE SIGLAS .....</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>IV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 As células a combustível .....	23
2.2 Aspectos mecanísticos da eletro-oxidação de etileno glicol .....	28
2.3 Técnica para identificação de intermediários e produtos da reação de oxidação de etileno glicol - FTIR <i>in situ</i> .....	31
2.4 Catalisadores anódicos .....	32
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>36</b>
3.1 Objetivo Geral .....	36
3.2 Objetivos Específicos .....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
4.1 Metodologia .....	37
4.1.1 Síntese dos catalisadores pelo método do polioliol .....	37
4.1.2 Caracterização física e morfológica dos catalisadores .....	39
4.1.2.1 Análises de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X .....	39
4.1.2.2 Difração de Raios-X .....	39
4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
4.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	41
4.1.3 Medidas eletroquímicas .....	42

4.1.3.1 Voltametria cíclica .....	42
4.1.3.2 Célula eletroquímica de três eletrodos .....	43
4.1.3.3 Preparação do eletrodo de trabalho e condições de teste .....	44
4.1.3.4 Normalização das áreas eletroativas dos eletrodos .....	46
4.1.3.5 Atividade catalítica para oxidação de CO .....	47
4.1.3.6 Cronoamperometria .....	48
4.1.4 Análises por refletância de infravermelho <i>in situ</i> .....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES .....	51
5.1.1 Caracterização física por fluorescência de Raios X .....	51
5.1.2 Caracterização por Difração de Raios X .....	54
5.1.2.1 Catalisadores binários da série Pt <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub> /C em diferentes composições nominais .....	54
5.1.2.2 Catalisadores Pd/C e Rh/C, PdRh/C e seus ternários .....	58
5.1.2.3 Catalisadores binário PtRh/C e seus ternários PtRhNi/C em duas composições .....	60
5.1.2.4 Catalisadores binário PtRh/C e ternários PtRhPd/C em duas composições .....	62
5.1.2.5 Catalisadores ternários com base Pt <sub>80</sub> Pd <sub>x</sub> M <sub>y</sub> /C em diferentes proporções ...	64
5.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	66
5.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	72
5.2 ESTUDO SOBRE O DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES .....	80
5.2.1 Caracterização eletroquímica dos catalisadores .....	80
5.2.2 Efeito da concentração do eletrólito e do etileno glicol (EG) .....	86

5.2.3 Estudos da atividade eletrocatalítica e estabilidade dos catalisadores para oxidação do etileno glicol .....	95
5.2.3.1 Avaliação da atividade catalítica para oxidação de CO .....	95
5.2.3.2 Avaliação da atividade dos catalisadores para oxidação de EG .....	101
5.3 ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA DE FTIR IN SITU NA OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL SOBRE CATALISADORES TERNÁRIOS E BINÁRIOS .....	117
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A dependência de fontes não renováveis de energia e o problema da poluição ambiental têm despertado ao longo destes 50 anos o interesse por fontes de energia limpa e renovável (GERALDES *et al.*, 2015).

As células a combustível a álcool direto vem atraindo muito a atenção, pois apresentam vantagens como fontes alternativas, quais sejam, a baixa emissão de poluentes, baixa toxicidade e volatilidade, bem como elevada densidade de energia volumétrica (HUANG; GUO; WANG, 2014), (MIYAZAKI *et al.*, 2011), (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010).

Dentre os vários álcoois possíveis de serem utilizados, o etileno glicol (EG), apresenta algumas vantagens como por exemplo não é tóxico, tem alta reatividade, é um combustível renovável e sua oxidação completa para CO<sub>2</sub> ocorre com a liberação de 10 e<sup>-</sup> por molécula (SEROV; KWAK, 2010). Entretanto, sua oxidação completa requer a quebra da ligação C-C, uma etapa reacional difícil, e devido a reações paralelas, que preservam intacta a ligação C-C, vários produtos podem ser formados, como por exemplo, glicolaldeído e o ácido glicólico, constituindo-se um dos desafios para o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para aplicações em células a combustível de baixa temperatura (LIN *et al.*, 2013), (HE *et al.*, 2013), (SIEBEN; DUARTE, 2012).

Eletrocatalisadores à base de Pt suportados em carbono são comumente usados para a oxidação anódica de combustíveis e redução catódica do oxigênio em células a combustível (XU; HAN, 2014), (RAMULIFHO *et al.*, 2013), devido sua elevada atividade e estabilidade em oxidar moléculas orgânicas pequenas. Durante esta reação, dentre os subprodutos, é produzido CO que é prejudicial por se adsorver fortemente sobre a Pt, bloqueando os sítios ativos e conseqüentemente, reduzindo a atividade eletrocatalítica no ânodo e comprometendo o desempenho da célula a combustível (MARTINS, 2014), (SIEBEN; DUARTE, 2012).

Pesquisas sobre cinética eletroquímica e mecanismos de reação mostram que a reação de eletro-oxidação de etileno glicol exibe elevada atividade em meio alcalino e em meio ácido (XIN *et al.*, 2012), (JIN; SONG; CHEN, 2009). Em meio alcalino, ligas à base de paládio vêm sendo usadas como eletrocatalisadores e têm apresentado atividade catalítica elevada à oxidação de álcoois, superior ao Pd isolado

(FASHEDEMI; OZOEMENA, 2014), (RAMULIFHO *et al.*, 2013). O paládio apresenta algumas vantagens, como por exemplo uma melhor resistência ao envenenamento de CO e a capacidade para promover a oxidação de vários álcoois em meio alcalino reduzindo a energia necessária para produção de H<sub>2</sub>, com notável estabilidade eletroquímica (CHEN *et al.*, 2017), (WANG *et al.*, 2013a).

Assim este trabalho objetiva estudar eletrocatalisadores ternários, tendo platina (Pt) e paládio (Pd) como metais base, adicionando-se outros dois metais ródio e níquel (Rh e Ni) para avaliar a eficiência dos eletrocatalisadores na oxidação de etileno glicol em células a combustível de álcool direto.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 As células a combustível

A crescente demanda de energia no mundo moderno tem levado à busca por fontes alternativas e renováveis de energia. Entre as opções existentes, incluem-se a energia solar, energia eólica, energia das marés e geotérmica e a tecnologia de células a combustível, que são fontes alternativas eficientes de geração de energia limpa (RUIZ-CAMACHO *et al.*, 2014), para aplicação em sistemas de transporte e dispositivos portáteis (TAKENAKA *et al.*, 2011).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica. Essa tecnologia é de grande importância para a “economia de hidrogênio” uma vez que este pode ser gerado por fontes de energia renováveis (SOLOVEICHIK, 2014).

As células a combustível são fontes promissoras de energia e podem ser empregadas, teoricamente, para qualquer aplicação que demande energia. As expectativas para o mercado global da indústria de células a combustível são de uma movimentação de aproximadamente 19,2 bilhões de dólares até o ano de 2020 no desenvolvimento e comercialização de células de combustível por parte dos países como os Estados Unidos, Japão, Alemanha, Coreia do Sul e Canadá, que vêm atuando extensivamente nessa tecnologia (SHARAF; ORHAN, 2014).

Neste contexto, as células a combustível de álcool direto (DAFC) vêm sendo amplamente investigadas na oxidação eletroquímica de álcoois como conversores eficientes de energia alternativa para aplicação em dispositivos móveis, fixos ou portáteis e de transporte (RUIZ CAMACHO *et al.*, 2013), (XIN *et al.*, 2012), com baixo impacto ambiental. Este tipo de célula a combustível utiliza diretamente combustíveis orgânicos líquidos e vem recebendo atenção de pesquisadores que desenvolvem estudos na área de oxidação eletroquímica de álcoois e outras moléculas orgânicas pequenas como conversores de energia (XIN *et al.*, 2012), (MATSUOKA *et al.*, 2005). A alimentação de combustível líquido é feita diretamente no compartimento do ânodo da célula a combustível sem qualquer modificação química anterior, o que simplifica o sistema (GONZÁLEZ-QUIJANO *et al.*, 2014).

Dentre diversos tipos de álcoois, metanol, etanol, etilenoglicol e o glicerol são considerados como alternativas potenciais ao invés do uso de hidrogênio, por serem líquidos à temperatura e pressão ambiente, de fácil manuseio, armazenagem, distribuição ou transporte (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010), (OZOEMENA, 2016), (GERALDES *et al.*, 2015). Além disso, o etanol, o etileno glicol e o glicerol são mais atrativos por possuir baixa toxicidade e volatilidade, elevada densidade de energia e menor efeito crossover devido ao tamanho molecular maior (GERALDES *et al.*, 2015), (YUE *et al.*, 2012), (SIEBEN; DUARTE, 2012), (HUANG; GUO; WANG, 2014) e pela produção simultânea de substâncias com maior valor agregado (LIU *et al.*, 2016), (FASHEDEMI *et al.*, 2015), (KIM; KIM; KIM, 2014), (WANG *et al.*, 2013a). O etileno glicol e glicerol também têm vantagem sobre o metanol no fato de terem produção renovável, como subproduto do biodiesel (XU *et al.*, 2017).

As células a combustível de álcool direto que utilizam etileno glicol se mostram evidentemente superiores as células de metanol por apresentarem capacidade de carga teórica de 4.8 A.h ml<sup>-1</sup>, ponto de ebulição e eficiência de conversão elétrica elevados (XU *et al.*, 2017), (FASHEDEMI *et al.*, 2015), (SEROV; KWAK, 2010). A Tab. 1 apresenta a densidade de energia teórica da oxidação de etileno glicol em comparação ao metanol, etanol e glicerol (SOLOVEICHIK, 2014).

A configuração básica de uma célula a combustível unitária consiste em um conjunto de membrana-eletrodos (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). O conjunto membrana-eletrodos é composto sequencialmente de uma camada difusora no ânodo, uma camada catalisadora anódica, uma membrana de troca iônica, uma camada catalisadora catódica e uma camada difusora no cátodo. No ânodo, a solução combustível que a alimenta é transportada através da camada difusora para a camada catalisadora, onde a reação de oxidação do álcool, teoricamente, ocorre para produzir elétrons, água e dióxido de carbono (AN; CHEN, 2016). A Fig. 1 apresenta o esquema básico de uma célula a combustível de etileno glicol direto (DEGFC).

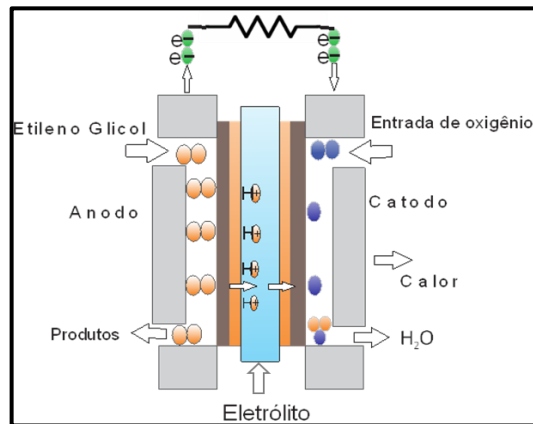
**Tabela 1** – Densidade de energia teórica e eficiência da célula a combustível que oxidam álcoois.

Combustível	Produto do anodo	Número de elétrons	$E^0$ , V	Densidade de energia, Wh/L		de $\eta$ , %
				Puro	Solução	
<b>Metanol</b>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	8	1,17	5897	305 (2 M)	96,7
<b>Etanol</b>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	12	1,14	6307	915 (3 M)	97,0
<b>Etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2	0,95	872	109 (3 M)	89,1
<b>Etileno glicol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	0,87	1652	168 (1 M)	103,7
<b>Etileno glicol</b>	(COOH) <sub>2</sub>	8	1,09	4180	546 (2 M)	89,8
<b>Etileno glicol</b>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	10	0,87	5800	168 (1 M)	86,0
<b>Glicerol</b>	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	14	1,21	5965	—	95,1

Fonte: SOLOVEICHIK, G. L. 2014.

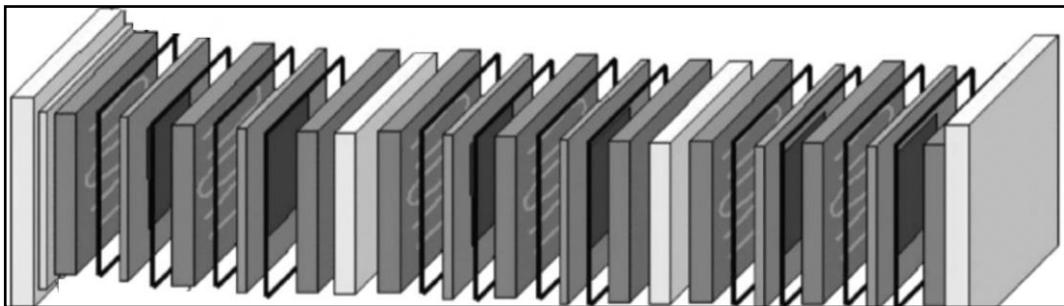
O conjunto membrana-eletrodo é o coração de uma sistema de célula a combustível e é nele que ocorrem as reações eletroquímicas. O potencial de uma única célula unitária está entre 0,5 e 0,8V, o que é muito pequeno para a maioria das aplicações práticas. Assim, várias células unitárias são conectadas em série para formar o que é conhecido como módulo de células a combustível conforme apresentada na Fig. 2. Um módulo de células a combustível é significativamente mais complexo que uma única célula unitária devido a requisitos de coleta de corrente, gerenciamento térmico, gerenciamento de água, umidificação de gases, separação de células e gases, suporte estrutural e distribuição de oxidantes e combustíveis (SHARAF; ORHAN, 2014).

**Figura 1** – Esquema de uma célula a combustível de etileno glicol.



Fonte: Adapdata de ONG, B. C. *et al.* 2017.

**Figura 2** – Esquema de um módulo de célula a combustível.

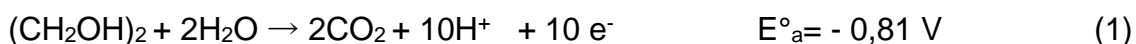


Fonte: SHARAF; ORHAN, 2014.

Densidade de energia elevada, baixa toxicidade e fácil manuseio são vantagens apresentadas pelo EG como combustível líquido e seu uso oferece novas perspectivas para as pesquisas sobre células a combustível do tipo DAFC. As pesquisas realizadas em DAFC's empregam etileno glicol tanto em solução ácida como em soluções alcalinas (WANG *et al.*, 2013a), (XIN *et al.*, 2012), (HUANG; GUO; WANG, 2014). Em meio ácido limita-se a cinética da reação de oxidação de álcoois, no entanto a utilização de meio básico trouxe melhorias à cinética de reação no ânodo e no cátodo (AN; CHEN, 2016), (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010), (FALASE *et al.*, 2012), (JIN; SONG; CHEN, 2009).

Catalisadores de platina ou à base de platina são os mais empregados no ânodo e cátodo das células a combustível devido a atividade catalítica elevada, boa estabilidade química e densidade de corrente elevada (AN; CHEN, 2016), (XU; HAN, 2014).

O etileno glicol pode ser oxidado sobre a superfície de platina, em meio ácido, o que o torna adequado para ser empregado em células a combustível (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001). A princípio a oxidação completa de etileno glicol produz 10 elétrons por mol de etileno glicol, e pode ser escrita como mostra a Equação 1 (AN; CHEN, 2016), (SEROV; KWAK, 2010).



Em estudos da oxidação parcial do etileno glicol, já foram encontrados como produto final ácido oxálico, água e elétrons resultantes do processo de desidrogenação, conforme equação 2 e 3, com uma taxa de transferência de elétrons (TTE) de 80 a 89 % (AN; CHEN, 2016), (AN; ZENG; ZHAO, 2013), (MATSUOKA *et al.*, 2005), (DE LIMA *et al.*, 2003).



Em condições experimentais, com a transferência máxima de 10 elétrons para oxidação completa a  $\text{CO}_2$  resulta numa TTE de 86 % para o etileno glicol, enquanto para o etanol a TTE é de 33% (AN; ZENG; ZHAO, 2013).

Como referido anteriormente, a reação de oxidação de EG é um processo complexo e necessita de uma etapa reacional para quebrar a ligação C-C. Essa etapa constitui um dos principais desafios ao desenvolvimento de eletrocatalisadores anódicos para aplicações em células a combustível de baixa temperatura. Esses catalisadores devem promover a oxidação parcial ou completa de álcoois renováveis a compostos carbonílicos de forma seletiva e com cinética rápida (WANG *et al.*, 2013a), (SIEBEN; DUARTE, 2011a, b), (HUANG; GUO; WANG, 2014).

A oxidação eletroquímica do EG na Pt produz uma mistura de produtos: ácido glicólico e CO<sub>2</sub>, em meio ácido, e glicolato, oxalato e carbonato em meio alcalino (SOLOVEICHIK, 2014).

Para se projetar um eletrocatalisador eficiente a ser usado no ânodo da DAFCs é importante compreender o mecanismo de eletro-oxidação do EG sobre catalisadores metálicos, uma vez que é um processo complexo e envolve várias vias de reações paralelas e sucessivas (XIN *et al.*, 2012).

## 2.2 Aspectos mecanísticos da eletro-oxidação do etileno glicol

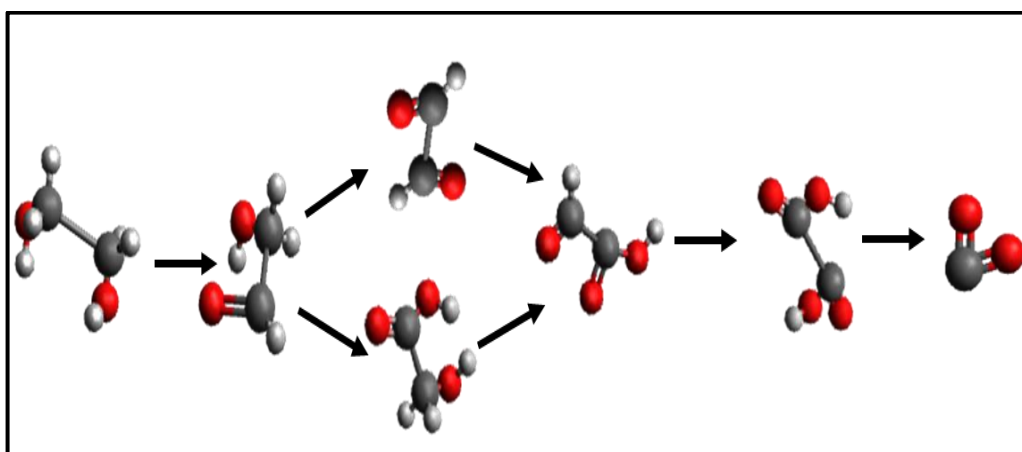
A reação de oxidação de álcoois, vista a partir da técnica de voltametria cíclica, apresenta dois picos de corrente nas varreduras direta e reversa. O pico anódico na varredura direta é correspondente à oxidação do álcool recentemente quimissorvido nos sítios ativos do catalisador e o reverso está relacionado à oxidação de espécies intermediárias que não foram completamente oxidadas na varredura direta (XIA; LIESS; IWASITA, 1997), (SONG *et al.*, 2015), (HABIBI *et al.*, 2014).

Em meio ácido e a temperatura ambiente, o etileno glicol não é oxidado completamente a CO<sub>2</sub> devido a cinética de eletro-oxidação ser lenta e pela dificuldade de dissociação da ligação C-C (KOSAKA; OSHIMA; OTOMO, 2011), (FASHEDEMI *et al.*, 2015). Por exemplo, oxidação do etileno glicol sob catalisadores de Pt realiza-se de forma incompleta e a maioria dos produtos formados, em reações paralelas, preservam intacta a ligação C-C, como o glicolaldeído e o ácido glicólico (AN; CHEN, 2016), (LIN *et al.*, 2013), (YUE *et al.*, 2012), (FALASE *et al.*, 2012).

Os produtos formados contribuem de forma significativa na diminuição da eficiência da corrente devido à fraca interação dos grupos carboxila com a superfície da Pt. Também verificou-se que CO ou intermediários podem adsorver fortemente nos sítios ativos de Pt, resultando no envenenamento do catalisador. No entanto, quando o meio é alcalino, há uma elevada concentração de OH<sup>-</sup> no eletrólito e o íon hidroxila adsorvido na superfície de Pt contribui grandemente para a desprotonação dos álcoois diminuindo significativamente a barreira de energia das reações de oxidação (HE *et al.*, 2013), (XIN *et al.*, 2012).

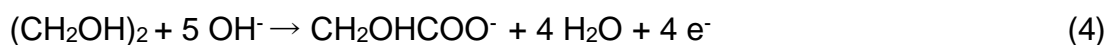
O mecanismo da oxidação de EG sobre superfície de eletrodos com platina como metal base, em meio alcalino, ocorre via dois caminhos: um de não envenenamento, com a manutenção da ligação C-C, e outro de envenenamento que envolve  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nos sítios ativos do catalisador, como mostra a Fig. 3 (MIYAZAKI *et al.*, 2011), (YUE *et al.*, 2012).

**Figura 3 - Vias da reação da oxidação de EG sob superfície de Pt, em meio alcalino.**



Fonte: Apadadata de (YUE *et al.*, 2012).

Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês HPLC: high performance liquid chromatography) detectaram a presença de formiato e glicolato como intermediários na reação de oxidação do etileno glicol em solução de KOH. O glicolato é um intermediário da reação de oxidação de EG com a transferência de 4 elétrons, na qual a ligação C-C permanece (MIYAZAKI *et al.*, 2011), e a reação é representada pela Equação 4:



A oxidação de álcoois sobre Pt é um processo complexo e de igual modo tem sido observado que o mesmo ocorre com ligas de Pt (XIN *et al.*, 2012), (WANG *et al.*, 2011). A presença de um segundo metal pode afetar o desempenho do catalisador

sendo explicado pelo mecanismo bifuncional e contribuição eletrônica (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

No mecanismo bifuncional, o metal menos nobre que a Pt fornece espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam na oxidação de espécies intermediárias adsorvidas sobre os sítios da platina, liberando-os para nova adsorção da molécula de álcool. Assim, a Pt atua na quebra das ligações com álcool (O-H, C-H, C-C e H-H), enquanto que o metal menos nobre, na forma de seus oxihidróxidos, promove a oxidação eletroquímica de CO e outros intermediários (CARDOSO, 2012).

O monóxido de carbono (CO), que é produzido como um intermediário durante a eletro-oxidação de álcoois, forma uma forte ligação com Pt, assim sua remoção requer uma espécie Pt(OH)<sub>ads</sub> adjacente produzida pelo processo de ativação de H<sub>2</sub>O (SIEBEN; DUARTE, 2012).

Pelo mecanismo bifuncional, o segundo metal empregado na formação da liga metálica, como por exemplo, Ru (FALASE *et al.*, 2011), (SIEBEN; DUARTE, 2012) ou Ni (NASSR *et al.*, 2013), é responsável pelo processo de ativação da água, o qual ocorre em potencial muito mais baixo como mostram as equações 5 e 6. Assim, a oxidação global do álcool (Equação 7), incluindo a oxidação de CO adsorvido, pode ser obtida sob condição energeticamente favorável na presença do segundo metal (M) (CHATTERJEE *et al.*, 2009).



A Equação 7 mostra que no mecanismo bifuncional, a função da Pt é de acelerar o processo de desprotonação, de-eletronação e do segundo metal (M=Ru, por exemplo) é de atuar como ativador da molécula de água e, finalmente, estas duas ações atuam cooperativamente (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

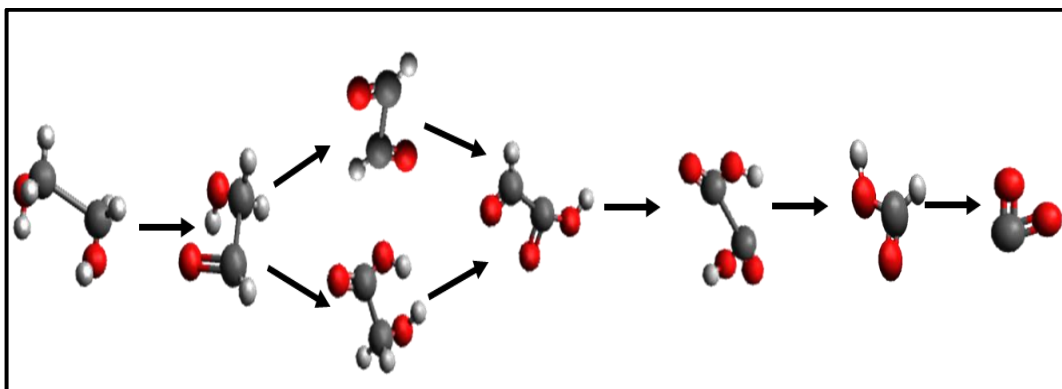
Pesquisadores também investigam extensivamente a oxidação de EG e de seus intermediários sobre eletrodos mono, bi ou trimetálicos em meio alcalino (HE *et al.*, 2013), (LIN *et al.*, 2013). Por exemplo, catalisadores de Pd não rompem a ligação



C-C durante a oxidação do EG, entretanto levam à produção de oxalato em maior quantidade e reduzem o envenenamento dos sítios ativos por espécies CO. Ou seja, além de gerar energia, produz substâncias químicas com valor agregado (AN; CHEN, 2016).

O mecanismo proposto para a oxidação do etileno glicol sob superfícies de Pd é representado abaixo na Fig. 4. A reação de oxidação completa do EG sobre a superfície de Pd, em meio ácido, produz exclusivamente CO<sub>2</sub>, o que torna a quebra da ligação C-C a etapa determinante. Por outro lado, em meio alcalino, a oxidação sobre a superfície do paládio realiza-se sem a formação de CO e ocorre por uma rota de conversão à compostos carbonílicos (AN; CHEN, 2016), (WANG *et al.*, 2011).

**Figura 4** - Vias da reação da oxidação de EG sob superfície de Pd, em meio alcalino.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2011.

### **2.3 Técnica para identificação de intermediários e produtos da reação de oxidação de etileno glicol - FTIR *in situ***

As técnicas mais empregadas por pesquisadores para a determinação de intermediários e produtos da reação de oxidação de EG e da investigação das etapas de adsorção em superfícies metálicas são espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cromatografia líquida de alta performance e espectroscopia eletroquímica diferencial de massa.

Estudos sobre o efeito da concentração de etileno glicol sobre eletrodo policristalino de Pd, em meio alcalino, empregando FTIR *in situ*, encontraram que os

produtos formados durante a reação de oxidação dependem fortemente da concentração do álcool, sendo uma consequência da competição de moléculas de EG por sítios ativos (LIN *et al.*, 2013). Os principais produtos encontrados foram carbonato, acetato, glicolato, glioxalato e CO<sub>2</sub>.

Wang e colaboradores, 2013, também usaram FTIR *in situ* para investigar a oxidação de álcoois sobre Pd. Eles detectaram bandas em 1550, 1415, 1346, 1390 e 1018 cm<sup>-1</sup> para etanol e bandas em 1574 e 1506 cm<sup>-1</sup> (glicolato), 1570 e 1310 cm<sup>-1</sup> (oxalato). Eles consideram que a formação de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> não pode ser descartada, pois há a possível sobreposição de bandas de carbonato e oxalato.

A oxidação de etileno glicol, glicerol e ácido oxálico sobre catalisadores de PtRu/C foram investigados por FTIR *in situ* para monitoramento dos produtos formados (FALASE *et al.*, 2011). Os resultados encontrados para ácido oxálico foram observados com bandas em 1308, 1571 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao oxalato; 1626 e 1723 cm<sup>-1</sup> para água e oxalato e a banda 2353 cm<sup>-1</sup> atribuída a CO<sub>2</sub>. Observaram ainda um ombro em 1227 cm<sup>-1</sup> correspondente à torção CH<sub>2</sub> de espécie adsorvidas para o etileno glicol e um pico em 1730 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento CO de C-CO-O-H em solução. A banda de CO<sub>2</sub> em 2353 cm<sup>-1</sup> foi detectada tanto para oxidação de etileno glicol como para glicerol.

Catalisadores de PtRu/C, PtSn/C e PtRuSn/C foram usados para a oxidação de etileno glicol e glicerol como tentativa de elucidação do mecanismo de reação por meio de FTIR *in situ* (FALASE *et al.*, 2012). Eles concluíram que a via de oxidação e a cinética para os catalisadores binário e ternário são semelhantes. Foram encontradas bandas em 1000 cm<sup>-1</sup> (alongamento de álcool), 1070, 1320, 1574 cm<sup>-1</sup> atribuídas a espécies glioxal e glicolato e alongamento assimétrico, respectivamente, juntamente com deformação da água em 1589 cm<sup>-1</sup>. A formação de carbonato é registrada em 1405 cm<sup>-1</sup>, bem como bandas de menor intensidade em 2000, 1856 e 1813 cm<sup>-1</sup> que forma atribuídas a CO.

## 2.4 Catalisadores anódicos

As reações de oxidação de álcoois são sensíveis a estrutura do catalisador, sendo importante considerar a dispersão, a morfologia, o tamanho de partícula, o grau

de ligamento do catalisador e o nível em escala nanométrica (SIEBEN; DUARTE, 2011).

Estudos mostram que a forma, o tamanho, a composição e a estrutura de nanoligas são essenciais para melhorar suas propriedades catalíticas. Em células a combustível, o tamanho, a forma, a estrutura e a síntese são pré-requisitos para melhorar as propriedades físicas e químicas das estruturas porosas dos eletrodos, devido a maior área superficial e a disponibilidade de mais sítios ativos para adsorção das moléculas (SONG *et al.*, 2015), (YANG; LU; YANG, 2009).

A eletrocatalise que ocorre nos eletrodos de uma célula a combustível é altamente dependente da área superficial disponível, logo a diminuição do tamanho de partícula do catalisador contribui para aumentar a proporção de átomos na superfície e, conseqüentemente, proporciona o aumento da área específica do material (CASTRO, 2013).

O material de suporte do catalisador também desempenha um grande papel no desempenho do catalisador. Entre os materiais empregados como suporte de nanopartículas, o carbono Vulcan é muito utilizado devido por possuir grande área superficial ( $S_{\text{BET}} = 236,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), elevada porosidade e condutividade elétrica, boa cristalinidade e fornece uma melhor dispersão de partículas de catalisador, facilitando a transferência de elétrons e proporcionando melhor desempenho catalítico (RAMULIFHO *et al.*, 2013). O carbono não contribui diretamente na atividade eletrocatalítica, ele serve como suporte mecânico para os metais (ANTOLINI; COLMATI; GONZALEZ, 2009).

Catalisadores são preparados por diversos métodos, dentre os quais podemos citar: redução química por um agente redutor adequado como etileno glicol ou boro-hidreto de sódio, na presença de um agente surfactante ou por meio de técnicas de eletrodeposição controlada (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

Um bom catalisador para células a combustível deve apresentar altas densidades de corrente em baixos potenciais (FASHEDEMI; OZOEMENA, 2014). O uso da Pt pura mostra-se pouco eficiente para oxidar os intermediários de reação que ficam fortemente adsorvidos em seus sítios ativos, inibindo com isso o prosseguimento da reação (XIN *et al.*, 2012). Neste sentido, ligas de Pt são mais tolerantes ao efeito de envenenamento por CO. A presença de um segundo ou terceiro metal como co-catalisador modifica a estrutura atômica e a valência dos orbitais *d* da Pt. Estes catalisadores enfraquecem a energia de adsorção de CO e facilitam a

clivagem da ligação C-C dos álcoois adsorvidos. Para a remoção dos intermediários adsorvidos, principalmente o CO, é necessária a participação de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Essas espécies serão responsáveis pela doação de oxigênio aos produtos intermediários levando a formação de CO<sub>2</sub> (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

Vários estudos com catalisadores bi ou trimetálicos são feitos, por exemplo com Ru, Sn (FALASE *et al.*, 2012), (KIM *et al.*, 2011), Mo (LEE; MURTHY; MANTHIRAM, 2011), Bi (FIGUEIREDO *et al.*, 2014), Ni (MIYAZAKI *et al.*, 2011), (MARTÍNEZ-HUERTA *et al.*, 2006), Pd (LV *et al.*, 2014), (CHO *et al.*, 2014), (ARIKAN; KANNAN; KADIRGAN, 2013), Co (CHO *et al.*, 2014); Au (OTTONI *et al.*, 2016), (JIN; SONG; CHEN, 2009) e Rh (SIEBEN; DUARTE, 2011), (SEN GUPTA; DATTA, 2006), entre outros.

Estes metais alteram as propriedades eletrônicas, a distância e o número de coordenação de Pt, enfraquecendo a energia de adsorção das espécies oxigenadas (PUPO *et al.*, 2014) e conduzem ao melhoramento da atividade catalítica da oxidação do álcool por serem mais tolerantes ao CO (PUPO *et al.*, 2014), (SIEBEN; DUARTE, 2012). Ou seja, diminuem a susceptibilidade dos sítios de platina pelo intermediário CO, pois o segundo metal ligado à platina pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, onde estas espécies oxigenadas oxidam o CO<sub>ads</sub> a CO<sub>2</sub> utilizando-se do mecanismo bifuncional e da contribuição eletrônica, ou efeito eletrônico, no qual o segundo e/ou terceiro metal modifica as propriedades eletrônicas da Pt por processos de transferência de carga e diminui a energia de adsorção do CO sobre a platina (NASSR *et al.*, 2013), (CHATTERJEE *et al.*, 2009).

Apesar das ligas metálicas à base de platina apresentarem se como bons eletrocatalisadores para a oxidação de alcoóis, as mesmas não apresentam estabilidade física e química, além do fato de que a platina é um metal nobre e, conseqüentemente, encarece o custo da célula a combustível como um todo, dificultando a inserção destes dispositivos no mercado consumidor (CARRIÓN-SATORRE *et al.*, 2016).

Muitas pesquisas vêm considerando o paládio como um catalisador apropriado à oxidação do álcool em meio alcalino, por ser menos dispendioso e mais abundante do que a platina (CARRIÓN-SATORRE *et al.*, 2016). O paládio é capaz de promover a oxidação de vários álcoois com uma boa estabilidade eletroquímica numa faixa de potencial para aplicações em células a combustível (YANG *et al.*, 2015),

(RAMULIFHO *et al.*, 2013), (WANG *et al.*, 2013a). Uma série de catalisadores bimetálicos baseados em Pd como PdBi (HUANG; GUO; WANG, 2014), PdRh (HSIEH *et al.*, 2016), PdNi (SHEN *et al.*, 2013), PdSn e PdAu (GERALDES *et al.*, 2015) foram testados e apresentaram atividade catalítica e estabilidade elevadas para a eletrooxidação de álcoois e ácido fórmico.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar a atividade catalítica de eletrocatalisadores que têm Pt e Pd como metais base suportados em carbono Vulcan® e modificados com Ni e Rh para oxidação de etileno glicol para aplicação em células a combustível.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Preparar os catalisadores monometálicos, binários e ternários (com diferentes proporções) empregando o método de redução química via etileno glicol.
- Caracterizar fisicamente os catalisadores preparados utilizando as técnicas de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX).
- Caracterizar morfologicamente os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV).
- Caracterizar e avaliar a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores frente à eletrooxidação de etileno glicol por meio de estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria.
- Identificar os produtos da oxidação do EG sobre os catalisadores sintetizados por técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, estabelecendo um vínculo entre a natureza das espécies formadas com os parâmetros eletroquímicos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 METODOLOGIA

#### 4.1.1 Síntese dos catalisadores pelo método do poliol

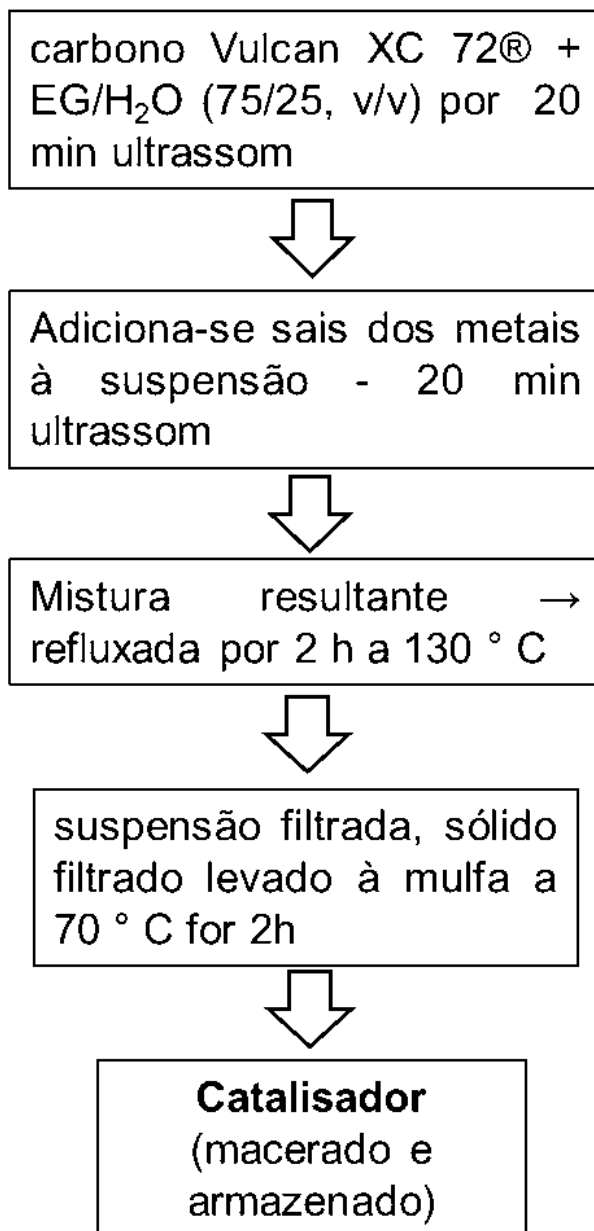
Todos os catalisadores monometálicos, binários e ternários foram preparados pelo método de poliol (OLIVEIRA NETO *et al.*, 2006), (SPINACÉ *et al.*, 2004) na proporção de 60% m/m de carbono e 40 % m/m de metal. As massas tanto de carbono quanto dos sais correspondentes, foram calculadas para obtenção de 300 mg de catalisador, por preparo. Os catalisadores foram preparados usando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich),  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (38-40% Rh, Sigma-Aldrich),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Reagente Plus®,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) e  $\text{PdCl}_2$  (Reagente Plus®,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) como fontes de metal, etileno glicol (99,5%, Sigma-Aldrich) como solvente e o agente redutor e Carbono Vulcan XC 72® como suporte.

O método de redução por poliol é simples e reprodutível, podendo ser utilizado metanol, etanol ou etileno glicol. Para o uso de metanol ou etanol é necessário a adição de um surfactante (geralmente 3-dodecildimetil amônio, propano-1 sulfato (SB12) a fim de controlar o tamanho de partículas por meio de um ambiente organizado que este tensoativo oferece. Quando etileno glicol é empregado, o próprio etileno glicol no meio reacional funciona simultaneamente como solvente, agente redutor e agente estabilizante para o crescimento das partículas (DE SOUZA *et al.*, 2014).

Para o preparo dos eletrocatalisadores, inicialmente 180 mg de carbono Vulcan XC 72®, foi dispersada em solução aquosa de etileno glicol (75:25, V/V), em ultrassom por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se as quantidades adequadas dos metais correspondentes a 120 mg (80:20 para os binários PtRh, PtNi, PtPd e PdRh; 60:40, 50:50, 40:60 e 20:80 para os binários PtPd; 80:15:5 e 92:7:1 para os ternários PtRhNi e PdRhNi; 80:1:19 e 80:19:1 para os ternários PtPdNi/C e PtPdRh/C), proporções em %, m/m, a partir dos reagentes precursores dos metais à suspensão resultante, que foi deixada no ultrassom por mais 20 minutos. A mistura resultante foi levada ao banho de óleo a 130°C, sob agitação magnética e refluxo contínuo por 2 horas. Em seguida, esperou-se esfriar a mistura resultante para proceder-se a filtração. O filtrado foi levado à secagem a 70°C, por 2 horas. Após a secagem, fez se a maceração e

armazenamento do catalisador. Na Fig. 5 é mostrado o fluxograma do processo de preparação dos catalisadores sintetizados.

**Figura 5** – Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores pelo método de redução por álcool.





## **4.1.2 Caracterização física e morfológica dos catalisadores**

### **4.1.2.1 Análises de Espectroscopia por Fluorescência de Raios X**

As composições elementares dos eletrocatalisadores sintetizados foram analisadas pela técnica de espectroscopia por fluorescência de Raios X (FRX) usando um espectrômetro PANalytical, modelo EPSILON 3 XL, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás Hélio (pressão 10 atm./10 kgf/cm<sup>2</sup>).

### **4.1.2.2 Difração de Raios X**

A difração de raios X pela técnica de pó permite uma avaliação do retículo cristalino. O difratograma obtido depende da estrutura do cristal, que por sua vez é determinada por fatores como: tipo de retículo, classe do cristal, parâmetros de célula unitária e a distribuição dos vários tipos de íons, moléculas que estão na célula unitária. O número de reflexões e posição destas, em termos da posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil do difratograma dependem dos fatores citados anteriormente e do comprimento de onda dos raios X aplicado na amostra para a coleta dos dados. Por sua vez, a intensidade depende dos tipos de átomos presentes, de suas respectivas posições e do tempo de exposição da amostra aos raios X.

Como esta técnica depende de tantos parâmetros, pode-se dizer que cada sólido cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, como uma impressão digital, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas difratadas.

Os difratogramas dos catalisadores são característicos de sólidos cristalinos, o que permite qualificar possíveis alterações que essas estruturas possam apresentar.

As estruturas cristalinas das amostras foram determinadas por difração de Raios X utilizando os difratômetros do Laboratório de Material do IFAM-Distrito Industrial, Modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) e do Laboratório de Departamento de Geologia da UFAM, modelo XRD-6000 SHIMADZU usando  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) como o incidente de radiação, operando em 40 kV e 30 mA, com todas as medidas conduzidas em um intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os difratogramas foram

obtidos utilizando-se aproximadamente 1,0 mg do eletrocatalisador para preencher o suporte de alumínio.

O tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores preparados foi calculado a partir do pico de difração (220) da estrutura cubica de face centrada da Pt e Pd utilizando a Equação 8, conhecida como Equação de Scherrer, (ZHANG *et al.*, 2011). Este pico de difração foi escolhido levando-se em consideração que no intervalo de  $2\theta$  entre 60 e 75° não há contribuições do carbono empregado como suporte.

$$d = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios-X (1,54184 Å),  $\theta$  é a posição angular máxima do pico,  $\beta$  é a largura máxima média (FWHM) do alargamento do pico em radiano, o valor 0,9 corresponde a geometria esférica do cristalito (forma cubo-octaedral) e  $d$  é tamanho médio do cristalito.

Os parâmetros de rede ( $a$ ) foram calculados com o uso do software UnitCell tendo como base o sistema cúbico de face centrada da Pt por meio dos valores de  $2\theta$  para cada pico de difração nos padrões de difração de raios X dos catalisadores e confirmados a partir da posição do pico (220) usando a equação 9, abaixo ((SILVA *et al.*, 2011).

$$a_{cfc} = \frac{2^{1/2} \lambda_{k\alpha 1}}{\sin \theta} \quad (9)$$

onde  $a_{cfc}$  é o parâmetro de rede,  $\lambda_{k\alpha 1}$  é o comprimento de onda (1,54184 Å) e  $\theta$  é a posição angular máxima do pico. A posição angular do pico de reflexão (220) foi utilizada para calcular o tamanho do cristalito e o parâmetro de rede devido ser a região onde o espectro de difração do carbono suporte tem menor influência (VIDAKOVIĆ *et al.*, 2007).

#### **4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização por MEV tem importância relevante uma vez que a partir das micrografias se pode analisar a microestrutura do composto e fazer correlação com as propriedades químicas e físicas do material.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem como princípio de funcionamento a irradiação da amostra por um fino feixe de elétrons. A interação do feixe com a superfície da amostra fornece uma série de radiações que são emitidas como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons, entre outros. O MEV utiliza os sinais de elétrons secundários e retroespalhados para fornecer a imagem estrutural do composto. Os elétrons secundários fornecem a topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela alta resolução da imagem (EGERTON, R. F., 2008) "citado por" (CARRARETO, 2013).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meio do equipamento LEO 435 VP, do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto de Pesquisas da Amazônia - INPA, operando numa voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras de catalisadores foram preparada adicionando-se 0,5 mg do material em álcool isopropílico (99,5%, Sigma-Aldrich) e levadas ao banho de ultrassom (QUIMIS) por 30 min para homogeneizar. Aproximadamente 5 µl dessa dispersão foram colocados sobre o porta-amostra de alumínio e secada a vácuo.

#### **4.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que consiste na penetração de elétrons em um material ultrafino, que são capturados por lentes apropriadas, formando as imagens. Ela se baseia no princípio da dualidade onda-partícula do elétron. A principal vantagem do uso de elétrons, no lugar da luz visível, para formação de imagens, é que os elétrons podem fornecer um poder de resolução até mil vezes maior (0,2 nm) que os melhores e mais modernos microscópios óticos (200 nm) (EGERTON, 1970 "citado por" CARRARETO, 2013).

Para os estudos de microscopia eletrônica de transmissão utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia do Instituto de Pesquisa da Amazônia – INPA, modelo EM 109 Zeiss Carl. Cerca de 0,001 g do

catalisador foram misturados com 10  $\mu\text{L}$  de Nafion® (Sigma-Aldrich) e 400  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico. A mistura foi levada ao banho ultrassônico por 30 minutos e uma alíquota de aproximadamente 2  $\mu\text{L}$  da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro, 200 mesh) com cobertura de Form War, e colocada no porta-amostra para visualização no microscópio. Em média, foram tomadas em média 6 imagens para cada amostra, de forma que os dados permitissem a construção de histogramas que representem a distribuição do tamanho de partículas. Com a utilização do software Lince (Version 2.4.2 beta) foram medidas digitalmente 120 partículas em cada amostra, para construção dos histogramas e cálculo do tamanho médio de partícula.

### **4.1.3 Medidas eletroquímicas**

#### **4.1.3.1 Voltametria cíclica**

Na voltametria cíclica registra-se a resposta da corrente quando um eletrodo estacionário, em uma solução sem agitação, é excitado por uma onda triangular de potencial. O potencial varia linearmente em uma direção até um dado valor, então, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao valor inicial aplicado. Os potenciais nos quais ocorrem a reversão são chamados potenciais de inversão. O intervalo de potenciais de inversão escolhido para um dado experimento é aquele no qual ocorre a oxidação ou a redução controlada por difusão de um ou mais eletroanalito. A direção da varredura inicial pode ser tanto negativa como positiva, dependendo da composição da amostra.

Dependendo da informação requerida, pode ser utilizado um ciclo único ou múltiplos ciclos. Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado, gerando um voltamograma que é um do gráfico do perfil da corrente versus potencial. As velocidades de varredura ( $v$ ) empregadas, dependendo do equipamento utilizado, variam desde 10  $\text{mV s}^{-1}$  até 10  $\text{kV s}^{-1}$ , sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200  $\text{mV s}^{-1}$ .

Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são: o potencial de pico catódico na varredura reversa, o potencial de pico anódico na varredura direta, a corrente de pico catódico e a corrente de pico anódico.

Para traçar os voltamogramas cíclicos e cronoamperométricos as correntes foram normalizadas por área ativa obtida pela integração da área na realização de voltametria cíclica de Stripping de CO (ou remoção oxidativa de CO).

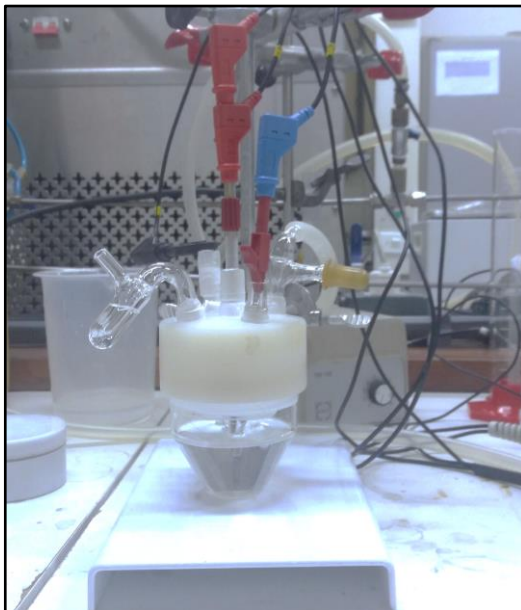
As medidas eletroquímicas de stripping de CO, voltametria cíclica e cronoamperometria para todos os eletrocatalisadores foram realizadas à temperatura e pressão ambientes, usando KOH como eletrólito (nas concentrações molares 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) e etileno glicol nas concentrações 0,5, 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.1.3.2 Célula eletroquímica de três eletrodos**

As vidrarias e célula foram limpas previamente à realização dos experimentos eletroquímicos. Primeiramente ficaram imersas, por 6 h em solução de KMnO<sub>4</sub>, seguida de 5 minutos em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, em seguida foram lavadas com água ultrapura várias vezes.

Uma placa de platina (~ 1 cm<sup>2</sup>) foi usada como contra-eletrodo e eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) usado como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho constituiu-se em um disco de Au (3 mm de diâmetro, área superficial de 0,07 cm<sup>2</sup>) envolvido em um cilindro de teflon. O disco de ouro foi utilizado por não apresentar atividade na faixa de potencial a ser empregada para avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados que foi de 0,05 a 1,1 V. Os três eletrodos foram inseridos numa célula eletroquímica de vidro, como é mostrado na Fig. 6.

**Figura 6** - Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM – LEEN.

#### **4.1.3.3 Preparação do eletrodo de trabalho e condições de teste**

A tinta de eletrocatalisador para o eletrodo de trabalho foi preparada com 1,0 mg do material catalítico sintetizado, seguido da adição de 200  $\mu\text{L}$  de álcool isopropílico e 10  $\mu\text{L}$  de Náfion®. A suspensão foi posta em banho ultrassônico por 30 minutos para homogeneização e formação da tinta. A tinta foi depositada de 2,5 em 2,5  $\mu\text{L}$  sobre superfície do eletrodo de ouro (eletrodo de trabalho) até completar 15  $\mu\text{L}$  o que corresponde a aproximadamente 0,030 mg de massa de platina. Essa quantidade foi suficiente para cobrir completamente a superfície do Au do eletrodo de trabalho e deixá-lo inativo à reação de oxidação de etileno glicol. Após a deposição do eletrocatalisador e evaporação do solvente, o eletrodo de trabalho foi imerso na solução eletrolítica, na célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho foi previamente polido com pasta de alumina nas granulometrias 3, 1 e 0,5  $\mu\text{m}$  respectivamente. Lavado com água destilada, em seguida foi imerso em um béquer de 50 ml com solução de permanganato de potássio –  $\text{KMnO}_4$  (99 %, Sigma-Aldrich), e levado ao banho de ultrassom por 10 min.. Após ser retirado da solução de  $\text{KMnO}_4$ , lavou-se novamente com água destilada e levado

para o banho ultrassônico por mais 10 min, em um béquer de 50 ml com acetona. Após esse tempo, o eletrodo de trabalho foi retirado e lavado com água destinada várias vezes e estava pronto para uma perfeita deposição.

Para as medidas utilizou-se solução de KOH, como eletrólito suporte, nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> e foram feitos 50 ciclos na velocidade de varredura de 0,3 V s<sup>-1</sup> (velocidade utilizada para limpar a superfície do catalisador e ativá-lo), seguida de 3 ciclos em velocidade de 0,05 V s<sup>-1</sup> para caracterização de cada eletrocatalisador sintetizado. Para as medidas da oxidação do álcool foram usadas solução de KOH (0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) com etileno glicol nas concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> fazendo-se apenas 3 ciclos na velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>. As voltametrias cíclicas de cada eletrocatalisador foram realizadas na faixa de potencial entre 0,05 e 1,10 V com e sem a presença do álcool a temperatura ambiente, em triplicata utilizando o Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PRST 10A conectado aos eletrodos da célula eletroquímica, como ilustrado na Fig. 7.

**Figura 7** – Célula eletroquímica de três eletrodos conectada ao potenciostato.



Fonte: Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM – LEEN.

#### 4.1.3.4 Normalização das áreas eletroativas dos eletrodos

A normalização da corrente é um procedimento obrigatório em eletrocatalise. Ela permite que diferentes superfícies possam ser comparadas diretamente, proporcionando assim um bom parâmetro para determinar a capacidade intrínseca de uma superfície na catálise de uma determinada reação. A voltametria cíclica de stripping de CO é um método adequado para normalizar correntes, principalmente em superfícies que apresentam combinação de metais (DE SOUZA *et al.*, 2014).

O procedimento de voltametria cíclica de stripping de CO consistiu na saturação da superfície do catalisador com CO, para revestimento de uma monocamada sobre o eletrodo, por borbulhamento do gás no eletrólito. Em seguida, o excesso de CO foi eliminado da solução pelo borbulhamento de N<sub>2</sub>. Para os catalisadores com base de Pt o borbulhamento de CO e N<sub>2</sub> foi realizado por 15 minutos para cada gás e para os catalisadores com base de Pd foram 25 minutos para o borbulhamento de CO e 15 minutos de N<sub>2</sub> (MATIN; JANG; KWON, 2014). O tempo de borbulhamento maior para os catalisadores com Pd fez-se necessário para inibir a região de hidrogênio.

A área eletroativa dos catalisadores estudados foi utilizada para normalização das correntes nos gráficos registrados durante os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria. A área eletroativa foi determinada após o experimento de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono, CO, previamente adsorvido na superfície do eletrodo. A área eletroativa foi determinada segundo a Equação 10, abaixo:

$$A = \frac{Q_{CO}}{420} \quad (10)$$

onde A é a área eletroativa dos catalisadores, Q<sub>CO</sub> corresponde à carga de recobrimento de CO, que pode ser obtida pela razão da área integrada, referente ao pico de oxidação de CO, pela velocidade de varredura, e 420 é igual à carga (μC cm<sup>-2</sup>) envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO na superfície de platina.



As voltametrias cíclicas de stripping de CO foram realizadas a uma velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  na faixa de potencial de 0,05 a 1,1 V para os eletrocatalisadores.

O cálculo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado pela integração da área do pico de oxidação do CO, sendo usado o primeiro e o segundo ciclos da medida eletroquímica. Os valores obtidos pela integração da área são expressos em ampere por volt (A V) ou coulomb volt por segundo ( $\text{C V s}^{-1}$ ). Após calculados, esses valores foram divididos pela velocidade de varredura utilizada no experimento de remoção oxidativa de CO ( $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ), obtendo-se, dessa forma, a carga envolvida no processo de oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  (expresso em C).

#### 4.1.3.5 Atividade catalítica para oxidação de CO

Um dos problemas para a utilização da platina como catalisadores em células a combustível é a adsorção de CO gerado a partir da oxidação parcial de pequenas moléculas orgânicas, que contribui para a diminuição da área ativa (WANG *et al.*, 2013b). A ASEA é determinada a partir do voltamograma de oxidação de CO (LI *et al.*, 2014a) e, é calculada a partir da seguinte equação (11):

$$A = \frac{Q}{420 \times m} \quad (11)$$

onde  $Q_{\text{CO}}$  é a carga de desorção da eletrooxidação de CO ( $\mu\text{C}$ ),  $m$  é a quantidade total de metal (mg) na superfície do eletrodo e 420 é a carga necessária para oxidar uma monocamada de espécies de monóxido de carbono adsorvidas sobre a superfície do catalisador ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ ).

A determinação da resistência dos materiais sintetizados ao envenenamento por CO e ASEA's são determinados a partir de voltametrias cíclicas registrados com a realização de três ciclos durante a eletrooxidação de CO. Todos os materiais sintetizados apresentam os picos na região de hidrogênio suprimidos pelo bloqueio dos sítios ativos por moléculas de CO pré-adsorvidas nas superfícies dos catalisadores, na varredura direta, e no segundo ciclo da varredura direta, verificou-

se que o CO foi completamente oxidado pela recuperação da região de hidrogênio e pelo desaparecimento do pico de CO (WANG *et al.*, 2013b).

Maior área ativa e menor potencial do pico de oxidação de CO são parâmetros importantes para determinação do desempenho eletrocatalítico dos catalisadores (ZHENG *et al.*, 2014). Esse resultado é um indicativo que os sítios ativos das nanopartículas sintetizadas foram totalmente recobertos por CO.

#### **4.1.3.6 Cronoamperometria**

As medidas de cronoamperometria avaliam a atividade catalítica e a estabilidade dos eletrocatalisadores durante a oxidação de etileno glicol. Durante a aplicação de um potencial fixo são registradas as respostas da corrente e sua variação durante um intervalo de tempo suficiente para que haja redução ou oxidação considerável do composto estudado.

Os testes cronoamperométricos também foram realizados com auxílio de um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PSTR 10A. O potencial empregado foi de 0,6 V num intervalo de 1800 s e, em seguida, construíram-se curvas de corrente *versus* tempo.

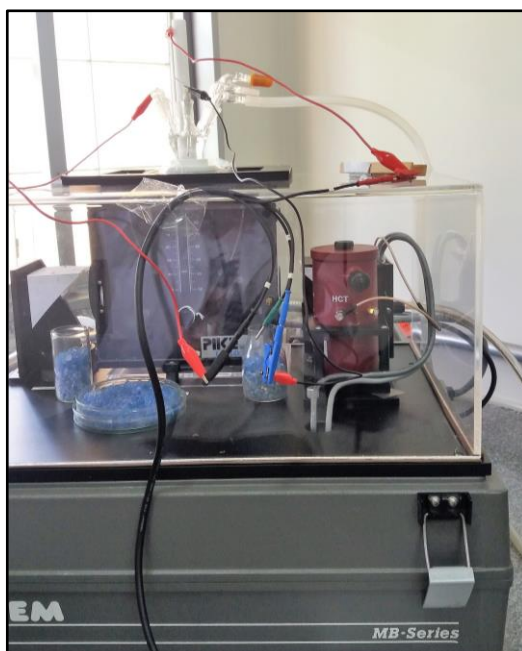
#### **4.1.4 Análises por reflectância de infravermelho *in situ***

A espectroscopia de FTIR *in situ* tem papel fundamental na elucidação de mecanismos eletroquímicos complexos. Por isso é utilizada com frequência para identificar as etapas das reações que ocorrem na superfície do eletrodo durante a oxidação de moléculas orgânicas (WANG *et al.*, 2011), (IWASITA, 2002b), (CHRISTENSEN; JONES, 2014). Dessa forma, a técnica de espectroscopia de FTIR *in situ* foi utilizada nesta pesquisa para se estabelecer os intermediários e principais produtos formados durante eletrooxidação de etileno glicol.

As análises foram realizadas em uma célula espectroeletroquímica especial de três eletrodos (Fig. 8), cuja base foi equipada com uma janela de CaF<sub>2</sub> por possuir propriedades ópticas e ser transparente na região de radiação em estudo e ser resistente às soluções. Na camada fina a difusão é restrita e as informações obtidas

referem-se aos processos que ocorrem na superfície do eletrodo e na camada fina da solução.

**Figura 8** – Célula espectroeletróquímica utilizada para os ensaios de FTIR *in situ*.



Fonte: Laboratório da Instituto de Química da UFMS.

Os espectros de refletância foram calculados para os diferentes valores de potenciais, como mudança na refletividade ( $R_i$ ) em relação ao espectro de referência ( $R_{Ref}$ ), como descrito na Equação 12. O espectro de referência foi obtido no início do experimento em  $t = 0$  a  $0,05$  V.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_i - R_{Ref}}{R_{Ref}} \quad (12)$$

Para as análises foram coletados  $50 \mu\text{L}$  de suspensão do material de estudo (1 mg de catalisador, 2 mL de isopropanol) e depositados sobre o suporte de ouro. Esperou-se secar e depositou-se  $50 \mu\text{L}$  solução alcóolica de Nafion® (metanol/Nafion, 80:20). O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e o

contra-eletrodo foi o eletrodo de rede de platina com área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um disco de Au (10 mm de diâmetro, 3 mm de espessura e área superficial de 0,78 cm<sup>2</sup>) que serviu de substrato para deposição da tinta do eletrocatalisador.

O eletrodo suporte foi previamente polido com pasta de diamante e lavado com água destilada, seguido de limpeza com solução de KMnO<sub>4</sub> levado ao ultrassom por 10 minutos, lavado com água destilada, seguido de limpeza com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deixado em repouso por 3 minutos. Após esse tempo, lavou-se novamente com água destilada e levado ao ultrassom em um béquer com acetona por 10 minutos e lavado com água destilada por 3 vezes.

Os espectros foram registrados num intervalo de 4000 a 1000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 8 cm<sup>-1</sup>, em um intervalo de potencial entre 0,05 – 1,1 V vs. ERH. A refletividade do eletrodo foi adquirida em diferentes potenciais E<sub>i</sub>, a cada 0,05 V durante voltametria cíclica com velocidade de varredura 0,005 V s<sup>-1</sup> utilizando solução de KOH + EG, ambos, na concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

As análises de FTIR *in situ* foram feitas utilizando-se um espectrômetro BOMEM, MB 100, com um detector MCT, resfriamento com N<sub>2</sub> líquido, no Instituto de Química da Universidade Federal de Campo Grande. Em Campo Grande foram realizados ensaios de FTIR dos catalisadores ternários PtRhNi/C, PtRhPd/C e PdRhNi/C, nas composições 80:15:5 e 92:7:1, e PtPd/C na composição 80:20. As análises dos outros catalisadores foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN, da Universidade Federal do Amazonas empregando-se um espectrofotômetro IR-Tracer 100 Shimadzu.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CATALISADORES**

Os catalisadores sintetizados pelo método de redução por álcool foram caracterizados por meio das técnicas de FRX, DRX, MET e MEV. A partir dos dados de FRX foram obtidas as composições experimentais dos materiais sintetizados. Com os dados de DRX calculou-se os parâmetros de rede e os tamanhos médios de cristalito para os diferentes planos cristalográficos. O tamanho, a distribuição das partículas e a morfologia foram avaliados a partir das micrografias do MET e MEV, respectivamente.

#### **5.1.1 Caracterização física por fluorescência de Raios-X**

As Tab. 2, 3 e 4 apresentam os resultados das caracterizações realizadas por FRX das nanopartículas sintetizadas para determinação das razões atômicas dos materiais preparados pelo método da redução do álcool e confirmam a presença dos metais Pt, Pd, Rh e Ni nas diferentes proporções empregadas. As composições obtidas para todos os catalisadores apresentaram desvios em relação às composições nominais, porém apresentam desvios dentro do erro experimental.

A composição obtida para os catalisadores binários são apresentados na Tab. 2. Comparando os valores obtidos por FRX para PtRh/C e PtNi/C verificou-se maior interação entre átomos de platina e ródio que entre platina e níquel. Nestes catalisadores a carga de platina real foi 15 e 20 % acima das quantidades iniciais para PtRh/C e PtNi/C, respectivamente. A presença de Rh e Ni nos catalisadores sofreram redução de 40 e 20 em relação a quantidade inicial indicando que a redução de ródio e níquel foi incompleta.

Os catalisadores binários da série PtPd/C apresentaram diferença considerável entre os valores de composição nominal e obtida como estão resumidos na Tab. 2. Soares e colaboradores encontraram resultados semelhantes e concluíram que a presença de átomos de ródio é aumentada na superfície das nanopartículas dessa série de catalisador à medida que a quantidade de paládio na liga aumenta. Esse

resultado indica que íons de paládio sofrem maior redução e seus átomos incorporaram em maior quantidade na rede da platina. (SOARES *et al.*, 2016), (GERALDES *et al.*, 2015), (DUTTA *et al.*, 2015).

**Tabela 2** – Composição nominal e obtida por FRX dos catalisadores binários PtNi/C, PdRh/C e da série PtPd/C.

Catalisadores	Composição Nominal				Composição – FRX (% , m/m)			
	Pt	Rh	Ni	Pd	Pt	Rh	Ni	Pd
PtRh/C	80	20	-	-	92	8	-	-
PtNi/C	80	-	20	-	96	-	4	-
PdRh/C	-	29	-	80	-	21,3	-	78,7
PtPd/C	80	-	-	20	90	-	-	10
PtPd/C	60	-	-	40	84	-	-	16
PtPd/C	50	-	-	50	76	-	-	24
PtPd/C	40	-	-	60	68	-	-	32
PtPd/C	20	-	-	80	48	-	-	52

Na Tab. 3 observa-se que os catalisadores ternários à base de paládio apresentam composição obtida próximas a composição nominal, indicando que o método de redução por álcool foi eficiente para os respectivos materiais.

**Tabela 3** – Composições nominal e obtidas por FRX dos catalisadores ternários à base de paládio.

Catalisador	Composição Nominal			Composição – FRX (% , m/m)		
	Pd	Rh	Ni	Pd	Rh	Ni
PdRhNi/C	80	15	5	83	13,5	3,5
	92	7	1	93,2	6	0,8

Na Tab. 4 verifica-se que os teores de platina nos catalisadores ternários à base de platina foram maiores que os valores teoricamente esperado. Nesses catalisadores, observa-se que a presença de ródio, em maior ou menor quantidade, e de átomos de níquel influenciam na composição final das ligas. A maior diferença foi observada na liga ternária PtRhNi/C na proporção 80:15:5 em que o conteúdo de platina decresceu em 27,5% em relação ao valor inicial. Como em todos os catalisadores em que a Pt funciona como metal base houve uma tendência de o catalisador conter uma carga maior de Pt, verifica-se que neste caso houve um erro indeterminado que não permite chegar a maiores conclusões. Os demais catalisadores ternários obtiveram composição próximas aos valores nominais. No geral, esses resultados sugerem que a platina tende a se isolar sobre a superfície do material sintetizado ou ocorre uma redução incompleta dos íons de ródio e níquel (SOARES *et al.*, 2016).

**Tabela 4** – Composição nominal e obtida por FRX dos catalisadores ternários à base de platina nas diferentes composições. **(continua)**

Catalisadores	Composição Nominal				Composição – FRX (% , m/m)			
	Pt	Rh	Ni	Pd	Pt	Rh	Ni	Pd
PtRhNi/C	80	15	5	-	58	39	3	-

**Tabela 4** – Composição nominal e obtida por FRX dos catalisadores ternários à base de platina nas diferentes composições. **(continuação)**

Catalisadores	Composição Nominal				Composição – FRX (% , m/m)			
	Pt	Rh	Ni	Pd	Pt	Rh	Ni	Pd
Base PtRhM/C	Pt	Rh	Ni	Pd	Pt	Rh	Ni	Pd
PtRhNi/C	92	7	1	-	94,5	3,5	2	-
PtRhPd/C	80	15	-	5	85	12	-	3
PtRhPd/C	92	7	-	1	94	5	-	1
Base PtPdM/C	Pt	Pd	Ni	Rh	Pt	Pd	Ni	Rh
PtPdNi/C	80	19	1	-	90	9,5	0,5	-
PtPdNi/C	80	1	19	-	91	0,4	8,6	-
PtPdRh/C	80	19	-	1	90	7,7	-	2,3
PtPdRh/C	80	1	-	19	95	0,5	-	4,5

**(conclusão)**

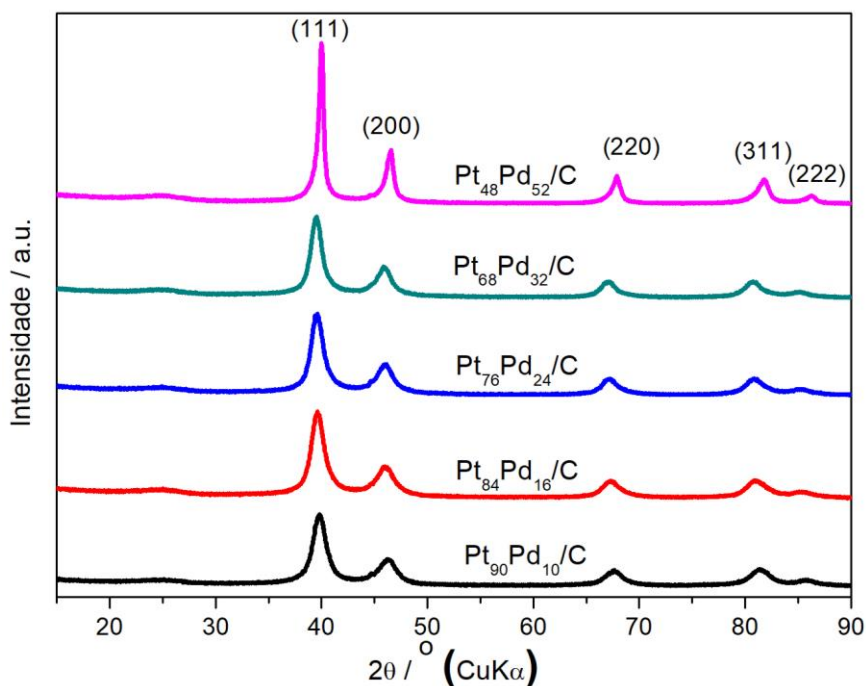
## 5.1.2 Caracterização por Difração de Raios X

### 5.1.2.1 Catalisadores binários da série $Pt_xPd_y/C$ em diferentes composições nominais

Os padrões de DRX dos catalisadores binários da série  $Pt_xPd_y/C$  com diferentes composições são apresentados na Fig. 9. Um pico alargado é observado em  $25^\circ$  associado ao carbono usado como suporte em todos os difratogramas da série dos catalisadores  $Pt_xPd_y/C$  (ASSUMPÇÃO et al., 2015). Os padrões de difração de Raio-X dos catalisadores da série  $Pt_xPd_y/C$  também apresentaram picos similares em  $2\theta$  correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) característicos da estrutura cúbica de face centrada de Pt de acordo com ICDS, ficha N° 426990.



**Figura 9** - DRX padrão dos catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C, com diferentes composições nominais, sintetizados pelo método do poli-ol.



Todos os materiais da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C sofreram pequenas mudanças na posição dos picos em 2θ, plano (220), causado por leves modificações no parâmetro de rede devido a incorporação de átomos de Pd dentro da rede da Pt, indicando a formação de liga (LV *et al.*, 2014), como mostrado na Tabela 5. A ausência de picos de Pd ou seus óxidos sugere que as amostras dos catalisadores estão livres de fases de segregação macroscópicas (MATIN; JANG; KWON, 2014).

Os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados pela equação de Scherrer no pico (220) e os parâmetros de rede calculados a partir da Lei de Vegard são apresentados na Tabela 5. À medida que a quantidade de paládio aumenta nas ligas ocorre o aumento nos parâmetros de redes com diminuição dos valores dos ângulos, o que confirmam a formação de liga.

**Tabela 5** – Tamanho médio dos cristalitos, parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C.

Catalisador	2θ (220) / (°)	Tamanho médio dos cristalitos (DRX ) / nm	Tamanho médio de partícula (MET) / nm	Parâmetro de rede a / nm
Pt <sub>100</sub> /C	67,67	3,52	3,82	0,3911
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	67,59	4,04	3,86	0,3915
Pt <sub>84</sub> Pd <sub>16</sub> /C	67,33	4,05	4,61	0,3928
Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C	67,20	4,49	3,54	0,3935
Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C	67,07	4,91	3,64	0,3942
Pt <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> /C	67,83	7,79	5,28	0,3903
Pd <sub>100</sub> /C	68,22	12,94	11,47	0,3884

O parâmetro de rede obtido para o catalisador Pt/C preparado pelo método do poliol foi 0,3911 nm. Observa-se que os parâmetros de rede aumentam a partir da adição de quantidades de Pd até um limite máximo e partir de proporções muito próximas, como por exemplo no catalisador Pt<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>/C, o parâmetro de rede diminui. Esse resultado é atribuído à interação entre os átomos de Pt e Pd, indicando que uma quantidade de átomos de paládio promove a diminuição da distância de rede Pd-Pd e Pt-Pt (HUANG; GUO; WANG, 2014).

Verificou-se ainda que para alguns catalisadores os valores encontrados apresentam diferenças entre os tamanhos médios de partículas obtidos por MET e os tamanhos de cristalito a partir dos dados obtidos por DRX. Isso pode ser atribuído a existência de aglomerações que ficaram visíveis nas micrografias (PUPO *et al.*, 2014), (TAYAL; RAWAT; BASU, 2011).

A partir dos valores de parâmetro de rede para os diferentes catalisadores da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C foi possível identificar a ocorrência de formação de ligas binárias (ANTOLINI; COLMATI; GONZALEZ, 2009). Com base nos parâmetros de rede

obtidos para a série de catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C realizou-se estudo para identificar a fração de paládio incorporada nos materiais sintetizados e estão resumidos na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores da área de superfície específica e da fração atômica ( $X_M$ ) para os catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e para os metais puros.

Eletrocatalisador Composição FRX	Área de Superfície específica <sup>a</sup> / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Fração Atômica ( $X_M$ )
Pt <sub>100</sub> /C	79,65	-
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	69,39	0,13
Pt <sub>84</sub> Pd <sub>16</sub> /C	69,22	0,55
Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C	62,44	0,78
Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C	57,10	1,01
Pt <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> /C	35,99	- 0,26
Pd <sub>100</sub> /C	21,66	-

<sup>a</sup>Área de superfície específica calculada como  $S=6000/\rho d$ , onde  $\rho$  é a densidade da Pt (21,4 g cm<sup>3</sup>),  $d$  é o tamanho médio do cristalito determinado por DRX (SIEBEN; DUARTE, 2011).

A fração de paládio nas ligas bimetálicas foi determinada pela Lei de Vegard, Equação 12 (ZHU; SUN; XIN, 2009):

$$X_M = \frac{(a_{PtM} - a_{Pt})}{k_M} \quad (12)$$

em que  $a_{PtM}$  é o parâmetro de rede da liga,  $a_{Pt}$  é o parâmetro de rede da platina,  $k_M$  é uma constante que depende da variação do parâmetro de rede para cada liga em

relação à platina e  $X_M$  é a fração atômica de paládio. Considerando que Pt e Pd formam liga do tipo *fcc* em toda variação de composição, o valor da constante  $k_M$  adotada foi 0,00306 (ANTOLINI; COLMATI; GONZALEZ, 2009).

O eletrocatalisador Pt<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>/C apresentou desvio negativo em relação a Lei de Vegard, que deve ser resultado da proporção em massa de ambos os metais (Pt e Pd) presentes na liga apresentarem pequena diferença. Linhares e colaboradores, em condições similares, sugeriram que a liga formada é estequiométrica e que os átomos de paládio não incorporados à liga estão segregados à superfície (LINARES *et al.*, 2013).

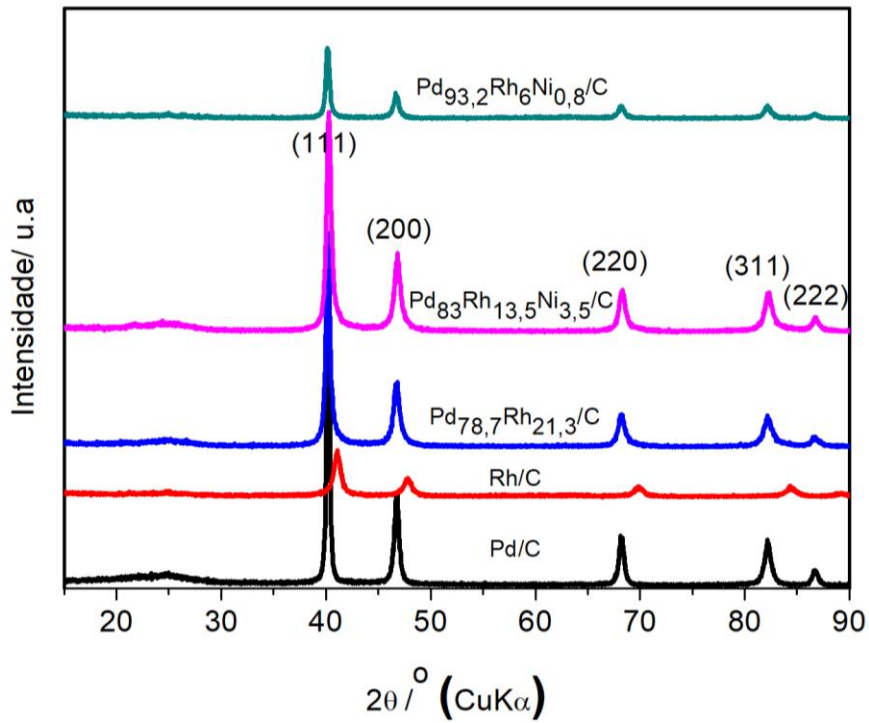
### 5.1.2.2 Catalisadores Pd/C e Rh/C, PdRh/C e seus ternários

A Fig. 10 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores PdRhNi/C em duas composições, PdRh/C, Rh/C e Pd/C, todos sintetizados pelo método de redução por álcool (poliol). Todas as amostras apresentaram um ombro de difração em aproximadamente 25° correspondente ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono, usado como suporte do metal nos catalisadores (CHU; SHUL, 2010).

Foram identificados cinco picos atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) de cristais de Pd FCC (ICDS, ficha N° 426965), respectivamente. Foram identificados também picos em  $2\theta$  para os catalisadores Rh/C e PdRh/C referente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Estes picos sofreram desvios para menores valores em relação a Pd/C devido a incorporação de átomos de ródio na rede do paládio (MATIN; JANG; KWON, 2014).

O DRX padrão para os catalisadores ternários PdRhNi/C (nas duas composições) mostraram picos nos mesmos planos identificados na amostra Pd/C, porém com leve deslocamento para maiores valores em  $2\theta$ . As posições dos picos para os catalisadores ternários estão localizados entre os picos correspondentes ao Pd (ICDS, ficha N° 426965) e o Rh (ICDS, ficha N° 426969), o que confirma a formação da liga PdRhNi/C nas duas composições (LU *et al.*, 2013), (SONG *et al.*, 2015). A ausência de picos de difração para Ni e Rh e/ou seus óxidos sugere a formação da liga ternária PdRhNi/C nas duas composições. No entanto, estes podem estar presentes na forma amorfa (HUANG; GUO; WANG, 2014).

**Figura 10** – DRX padrão para catalisadores PdRhNi/C (duas composições), PdRh/C, Rh/C e Pd/C sintetizados pelo método do polioli.



A partir dos deslocamentos dos picos de DRX foi possível calcular os novos parâmetros de rede para os catalisadores sintetizados apresentados na Tab. 7. Os novos valores calculados foram 0,3884 e 0,3803 nm para Pd/C e Rh/C, respectivamente. Os valores de parâmetros de rede para os catalisadores binário e ternários são relativamente menores que os encontrados para Pd/C, exceto para Pd<sub>93,2</sub>Rh<sub>6</sub>Ni<sub>0,8</sub>/C (SHEN et al., 2010). É possível que a incorporação desses metais na estrutura do Pd ocorra em quantidades diferentes devido suas composições o que proporciona a diminuição e/ou manutenção do parâmetro de rede.

**Tabela 7** – Tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de rede obtidos no pico de difração (220) para os catalisadores Pd/C, Rh/C, PdRh/C, e PdRhNi/C em duas composições.

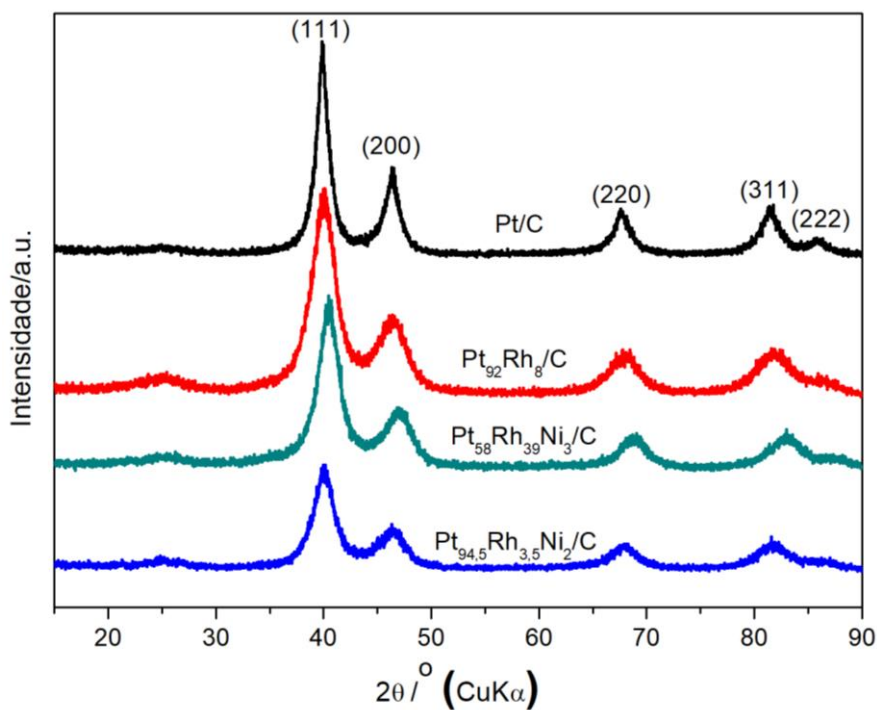
Catalisador	$2\theta$ (220) / (°)	Tamanho médios dos cristalitos (DRX) / nm	Tamanho Médio de Partícula (MET) / nm	Parâmetro de rede a / nm
Pd/C	68,22	12,94	11,5	0,3884
Rh/C	69,88	7,88	3,6	0,3803
Pd <sub>78,7</sub> Rh <sub>21,3</sub> /C	68,23	9,16	5,6	0,3883
Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C	68,30	9,50	11,4	0,3879
Pd <sub>93,2</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub> /C	68,20	10,69	7,2	0,3884

Os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados a partir dos picos de difração obtidos no plano (220), utilizando a equação de Scherrer. Os valores encontrados variam entre 7,88 e 12,94 nm e constam na Tab. 7, que são os valores para os metais puros Rh e Pd, respectivamente. A diminuição no tamanho de cristalito em relação ao Pd é atribuído à inserção de átomos de ródio na rede do paládio. Também são apresentados na Tab. 7, além dos tamanhos médios dos cristalitos, os parâmetros de rede e os tamanhos de partículas a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

### 5.1.2.3 Catalisadores binário PtRh/C e seus ternários PtRhNi/C em duas composições

A Fig. 11 apresenta difratogramas de Raios X para os catalisadores PtRhNi/C preparados com duas proporções atômicas diferentes entre os metais Pt:Rh:Ni suportados em carbono. O pico de difração em aproximadamente 25° corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono usado como suporte dos metais em ambos os materiais.

**Figura 11** – DRX padrão de catalisadores PtRhNi/C (em duas composições), PtRh/C e Pt/C sintetizados pelo método do poliol.



O DRX padrão para os catalisadores PtRhNi/C (nas duas composições) mostrou picos que podem ser atribuídos aos planos cristalinos da estrutura *fcc* da Pt (111), (200), (220), (311) e (222). Picos de difração para Rh, Ni e/ou seus óxidos não foram identificados, porém estes metais podem estar presentes na forma amorfa (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015).

A partir da base de dados para os metais individuais Pt (ICDS, ficha N° 426990) e Rh (ICDS, ficha N° 426969), verificou-se desvios para ângulos mais elevados que os de Pt sugerindo a incorporação dos metais Rh e Ni na estrutura da Pt, o que confirma a formação das ligas PtRhNi/C nas diferentes composições (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015), (NASSR *et al.*, 2013), (LEE *et al.*, 2012), (LIMA; GONZALEZ, 2008).

Os valores dos parâmetros de rede para os catalisadores ternários PtRhNi/C e binário Pt<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>/C são apresentados na Tab. 8. Esses valores de parâmetro de rede são menores que o parâmetro de rede da Pt (0,392 nm), o que dá um indício da

formação de ligas ternárias e binárias (SOARES et al., 2016), (ASSUMPÇÃO et al., 2015), (CHU; SHUL, 2010). Os tamanhos dos cristalitos foram estimados a partir da equação de Scherrer. A Tabela 8 também apresenta os valores de tamanhos médios dos cristalitos e o tamanho de partículas obtidos a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET).

**Tabela 8** - Tamanho médio dos cristalitos, tamanho médio de partícula e parâmetros de rede obtidos no plano de difração (220) para os catalisadores Pt/C, Rh/C, PtRh/C, e PtRhNi/C em duas composições.

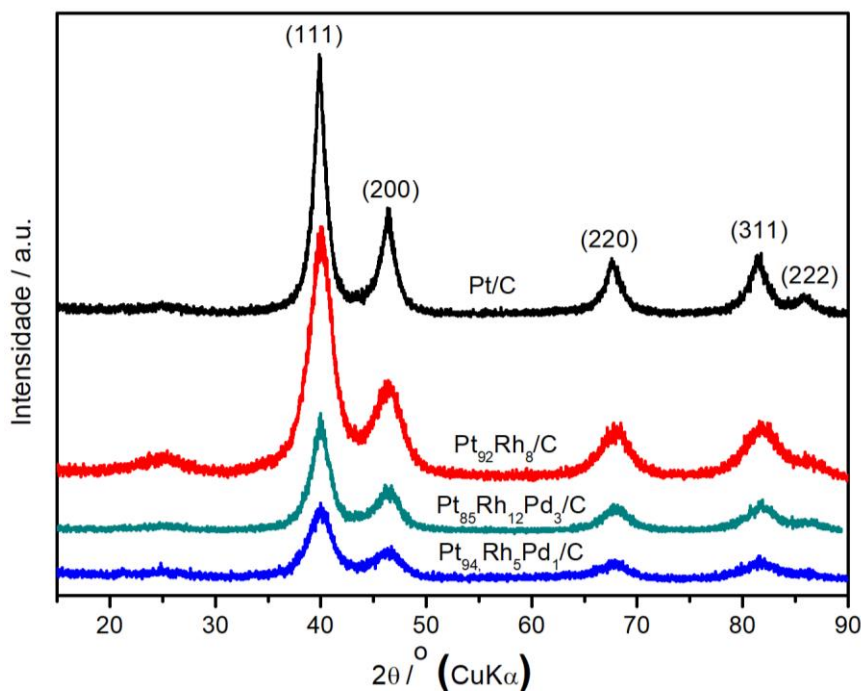
Catalisador	$2\theta$ (220) (°)	Tamanho médio dos cristalitos (DRX) / nm	Tamanho médio de partícula (MET) / nm	Parâmetro de rede, a / nm
Pt/C	67,67	3,52	3,82	0,3911
Rh/C	69,88	7,88	3,60	0,3803
Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	67,90	1,98	3,20	0,3899
Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub> /C	67,83	2,56	3,23	0,3903
Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C	68,74	2,42	3,86	0,3857

#### 5.1.2.4 Catalisadores binário PtRh/C e ternários PtRhPd/C em duas composições

Os difratogramas dos catalisadores ternários PtRhPd/C (em duas composições) e binário PtRh/C sintetizados pelo método de redução por etileno glicol são apresentados na Fig. 12. Todos os catalisadores apresentaram o pico largo em 25° que é típico do plano (002) característico da estrutura hexagonal do carbono utilizado como suporte.



**Figura 12** - DRX padrão dos catalisadores Pt/C, PtRh/C, PtRhPd/C (em duas composições) sintetizados pelo método do poliol.



Os catalisadores desta série mostraram picos atribuídos à estrutura cúbica de face centrada da Pt/C. Os valores em  $2\theta$  relativos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) para os catalisadores ternários PtRhPd/C (nas duas composições) e binário PtRh/C apresentaram leve deslocamento para ângulos maiores indicando que houve alguma dilatação na rede da Pt devido a formação das ligas ternárias e binárias (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015), (MORALES-ACOSTA *et al.*, 2009), (LIMA *et al.*, 2008). Os difratogramas não apresentam picos para Pd e Rh, mas estes podem estar presentes em pequenas quantidades ou na forma amorfa (CHO *et al.*, 2014).

Os parâmetros de rede encontrados são maiores que o da Pt/C e, portanto, sugerem a formação de ligas binária e ternária (ARIKAN; KANNAN; KADIRGAN, 2013). Os tamanhos médios dos cristalitos, os parâmetros de rede e o tamanho médio de partículas a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET) são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Tamanho médio dos cristalitos, tamanho médio de partículas e parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores Pt/C, PtRh/C e PtRhPd/C (em duas composições).

Catalisador	$2\theta$ (220) / (°)	Tamanho médio dos cristalitos (DRX) / nm	Tamanho médio de partícula (MET) / nm	Parâmetro de rede a / nm
Pt/C	67,67	3,52	3,82	0,3911
Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	67,90	1,98	3,15	0,3899
Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	67,62	1,92	3,31	0,3914
Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C	67,94	3,56	3,83	0,3898

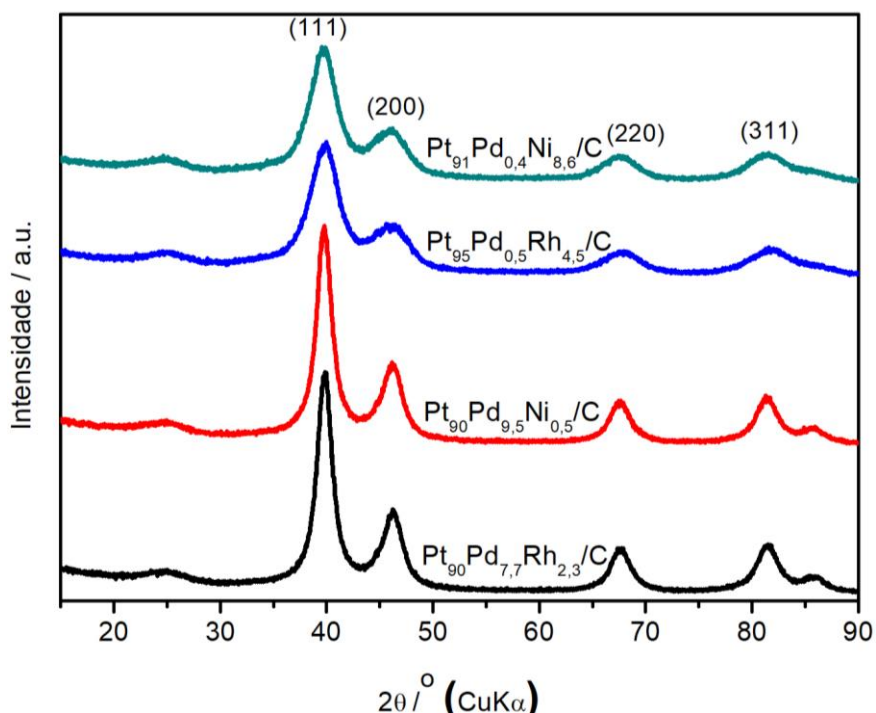
Observa-se na Tab. 9 que o pico de difração do ternário Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C apresenta deslocamento para ângulos mais baixos quando os metais ródio e paládio estão presentes em menor quantidade. No catalisador Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C, no qual a carga de Rh e Pd é maior, o deslocamento do ângulo foi para maiores valores.

#### 5.1.2.5 Catalisadores ternários com base Pt<sub>80</sub>Pd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C em diferentes proporções

Os padrões de DRX dos catalisadores ternários com base Pt<sub>80</sub>Pd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C (onde M = Rh ou Ni) são mostrados na Fig. 13. Verifica-se nos difratogramas dos catalisadores um pico largo em 25° associado ao plano (002) do carbono suporte e picos em  $2\theta$  correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, indexados a estrutura cúbica de face centrada PtPd/C (LV et al., 2014).

Observa-se ainda, na Fig. 13, que os difratogramas das amostras apresentam características similares e que nos catalisadores ternários Pt<sub>91</sub>Pd<sub>0,4</sub>Ni<sub>8,6</sub>/C e Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Ni<sub>4,5</sub>/C houve inserção de maior quantidade de Rh ou Ni na liga que ocasionou o desaparecimento do pico referente ao plano (222). Quando a quantidade de Rh ou Ni adicionada foi menor que a quantidade de Pd os referidos picos foram mantidos.

**Figura 13** - DRX padrão dos catalisadores ternários com base  $PtPd_xM_y/C$ , sintetizados pelo método do polioli.



Os padrões de DRX para todos os catalisadores desta série mostram mudanças nas posições dos picos para ângulos maiores ou menores em  $2\theta$  devido a introdução do terceiro metal à liga, com diferentes combinações entre Pd, Rh e Ni e sofreram influência do tamanho de seus raios atômicos cujos valores tem a seguinte ordem crescente  $Ni < Pd < Rh < Pt$ . Não foram identificados picos para Pd, Rh, Ni e/ou seus óxidos, mas a presença desses metais não podem ser descartadas, pois suas partículas podem ser muito pequenas ou estarem na forma amorfa (LÓPEZ-SUÁREZ et al., 2015).

Os tamanhos médio dos cristalitos, os tamanhos médio das partículas, os parâmetros de rede, os novos ângulos em  $2\theta$  (220) são apresentados na Tabela 10.

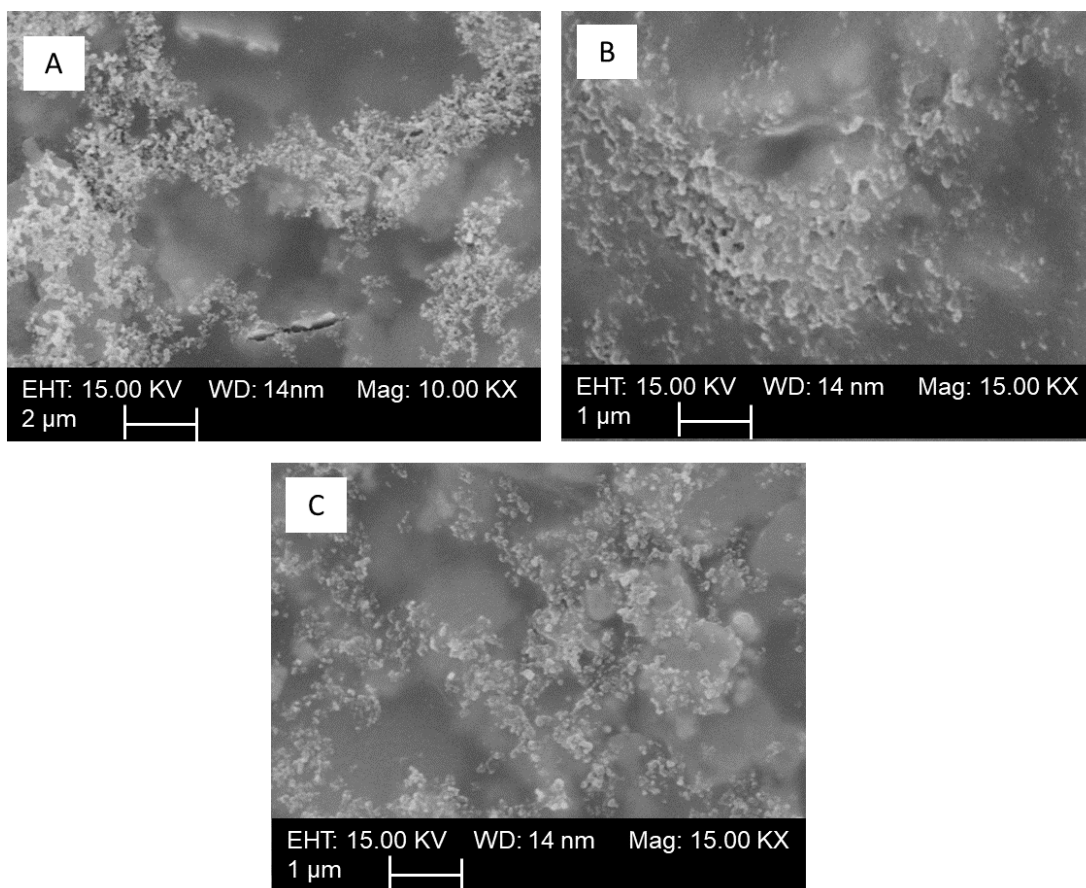
**Tabela 10** – Tamanhos médio dos cristalitos, parâmetros de rede obtidos nos planos de difração (220) para os catalisadores PtPd/C e da série PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C.

Catalisador	2θ (220) / (°)	Tamanho médio dos cristalitos (DRX) / nm	Tamanho médio de partícula (MET) / nm	Parâmetro de rede a / nm
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	67,59	4,04	3,86	0,3915
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C	67,63	3,61	4,88	0,3913
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C	67,57	3,54	3,57	0,3916
Pt <sub>95</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C	67,72	2,46	3,83	0,3908
Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C	67,51	2,52	3,26	0,3919

### 5.1.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

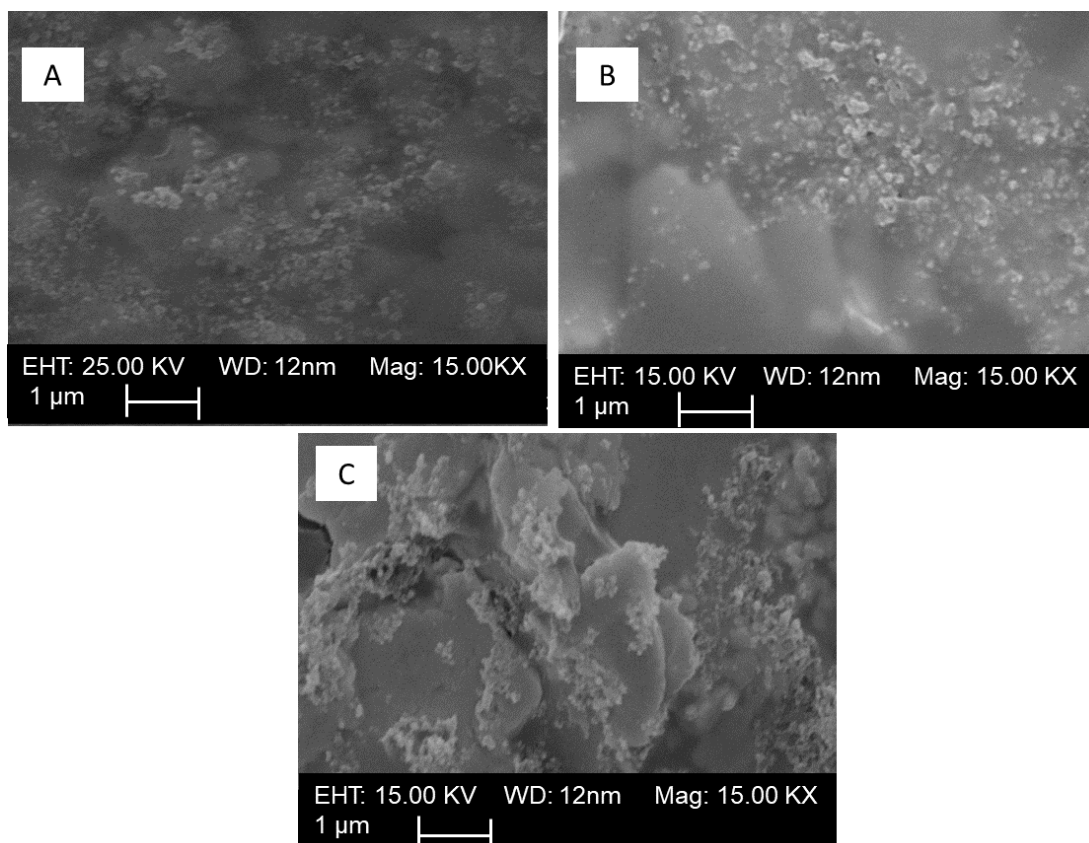
A morfologia da superfície dos catalisadores em estudos foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são apresentadas nas Fig. 14 a 18. A Fig. 14 (A, B e C) mostra a superfície dos catalisadores monometálicos Pt/C, Rh/C e Pd/C. As partículas estão dispersas em algumas regiões e há ocorrência de aglomeração em outras regiões das amostras. A superfície de Rh/C mostra-se mais compacta, com menor quantidade de defeitos.

**Figura 14** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores monometálicos (A) Pt/C, (B) Rh/C e (C) Pd/C.



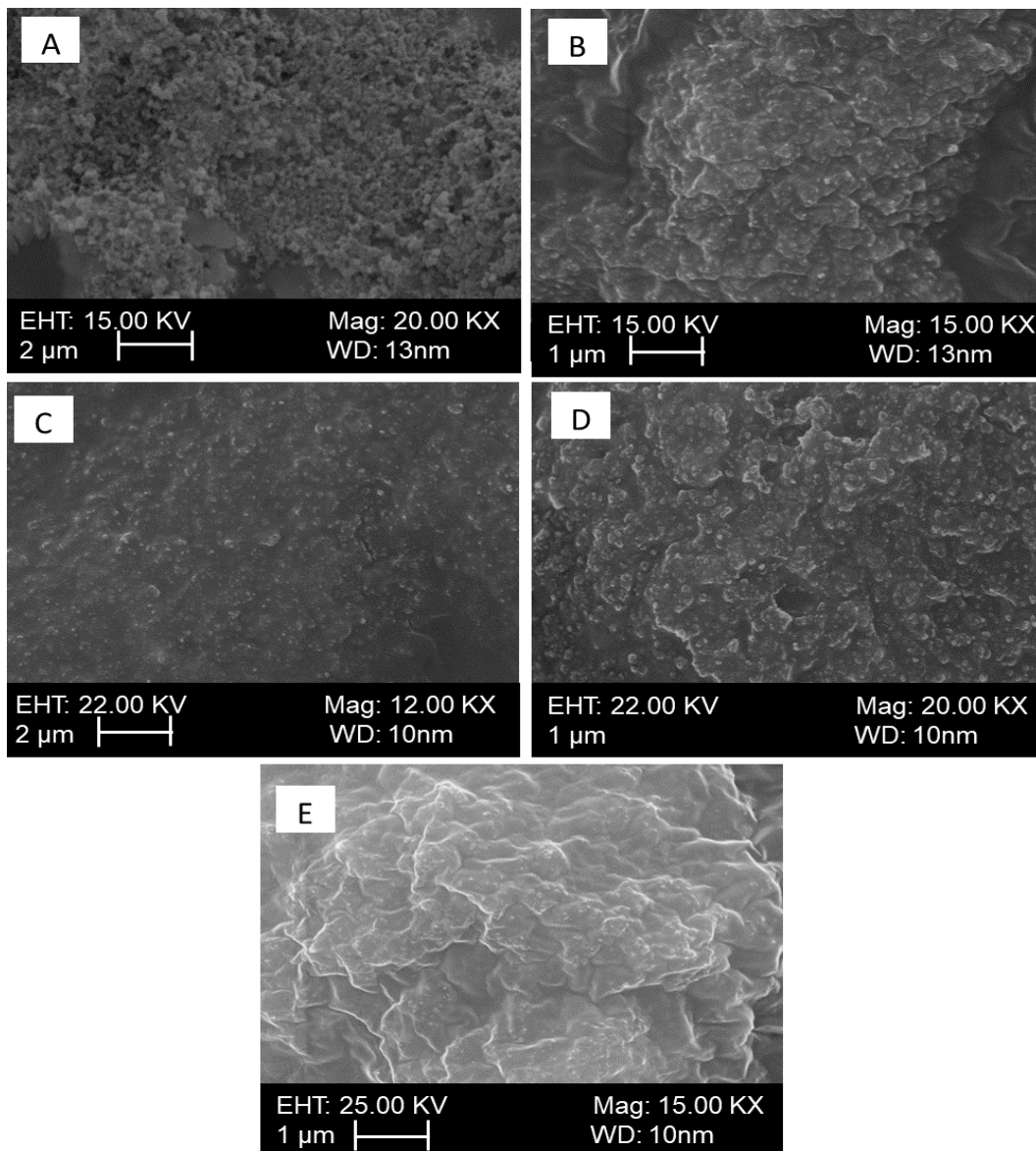
A morfologia da superfície dos catalisadores binários PtRh/C, PtNi/C e PdRh/C, Fig 15 (A , B e C), revela alguma diferença em relação aos catalisadores monometálicos. Na Fig. 15 (A e B), verificou-se que a adição de Rh ou Ni, tendo Pt como metal base, levou a uma maior dispersão das partículas enquanto que no binário PdRh/C, (Fig. 15 C), ocorreu aglomeração em maior proporção. As características morfológicas destes catalisadores binários, conforme já observadas anteriormente, estão em concordância com os tamanhos de cristalidos obtidos por DRX, nos quais a ordem crescente de tamanho do cristalito é PtRh/C<PtNi/C<PdRh/C.

**Figura 15** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores binários (A) PtRh/C, (B) PtNi/C e (C) PdRh/C.



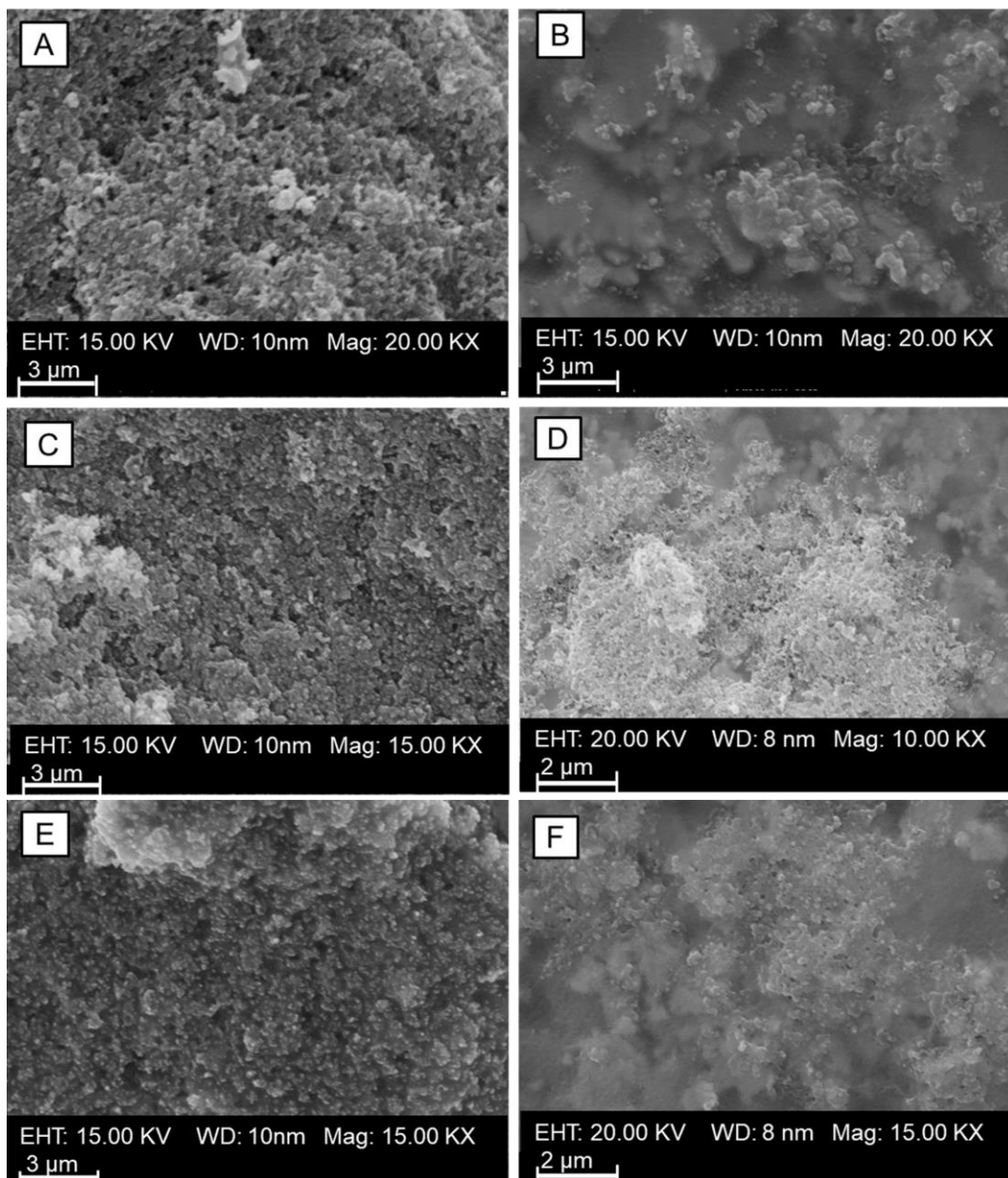
A Fig. 16 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para catalisadores da série  $Pt_xPd_y/C$ . Observou-se da Fig. 16 que à medida que a quantidade de paládio aumenta no catalisador, a superfície do catalisador parece sofrer alterações em sua rugosidade e a dispersão das partículas de metal sobre o carbono suporte foi reduzida.

**Figura 16** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para catalisadores da série  $Pt_xPd_y/C$ , nas composições nominais (A)  $Pt_{90}Pd_{10}/C$ , (B)  $Pt_{84}Pd_{16}/C$ , (C)  $Pt_{76}Pd_{24}/C$ , (D)  $Pt_{68}Pd_{32}/C$  e (E)  $Pt_{48}Pd_{52}/C$ .



Nas imagens da Fig. 17 é possível observar que as superfícies dos catalisadores ternários  $Pd_{83,13}Rh_{13,5}Ni_{3,5}/C$ ,  $Pt_{58}Rh_{39}Ni_3/C$  e  $Pt_{85}Rh_{12}Pd_3/C$  (Fig. 17A, 17C e 17E, respectivamente) e  $Pd_{93,2}Rh_6Ni_{0,8}/C$ ,  $Pt_{94,5}Rh_{3,5}Ni_2/C$  e  $Pt_{94}Rh_5Pd_1/C$  (Fig. 17B, 17D e 17F, respectivamente) apresentam características bastante similares entre si.

**Figura 17** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (A)  $\text{Pd}_{83,13}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$ , (B)  $\text{Pd}_{93,2}\text{Rh}_6\text{Ni}_{0,8}/\text{C}$ , (C)  $\text{Pt}_{58}\text{Rh}_{39}\text{Ni}_3/\text{C}$ , (D)  $\text{Pt}_{94,5}\text{Rh}_{3,5}\text{Ni}_2/\text{C}$ , (E)  $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{12}\text{Pd}_3/\text{C}$  e (F)  $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_5\text{Pd}_1/\text{C}$ .



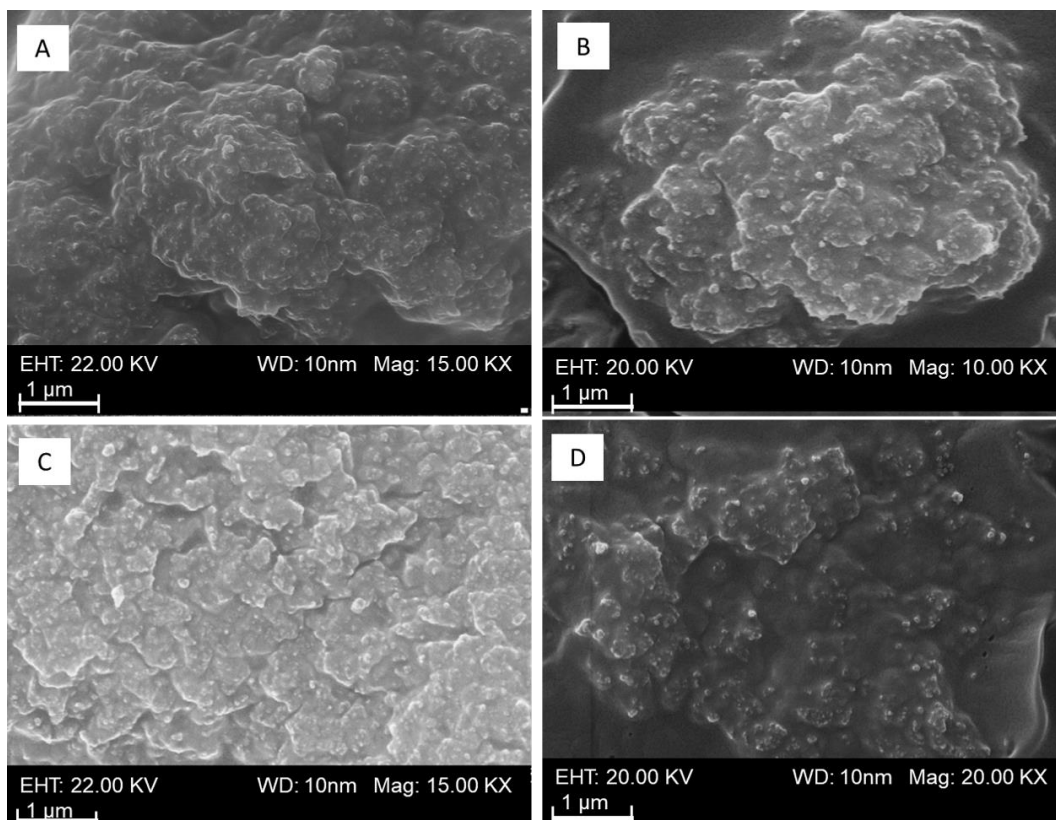
As Fig. 17A, 17C e 17E, correspondentes as nanopartículas com menor carga de Pt e maiores cargas de Rh e Ni, revelam superfícies esponjosas com partículas maiores e mais aglomeradas. Nas imagens da Fig. 17B, 17D e 17F, a rugosidade da superfície parece menor devido as partículas serem menores nesses catalisadores, conforme os tamanhos obtidos por DRX e TEM apresentados nas Tab. 7 a 9. Nas



micrografias Fig. 17B, 17D e 17F é possível verificar menor aglomeração e melhor distribuição das partículas.

Nas micrografias apresentadas na Fig. 18 para os catalisadores da série  $\text{PtPd}_x\text{M}_y/\text{C}$  observa-se um aglomerado de partículas sobre o carbono suporte e a presença de defeitos nas superfícies que aumentam a rugosidade. As superfícies dos catalisadores com baixo conteúdo de paládio, apresentadas nas imagens 18 (A e C), são mais porosas e irregulares, enquanto que as Fig. 18 (B e D), nas quais a quantidade de paládio é maior, a superfície apresenta-se com menor rugosidade e irregularidade da superfície. Isso pode ser atribuído a maior aglomeração de partículas sobre o carbono.

**Figura 18** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores ternários da série  $\text{PtPd}_x\text{M}_y/\text{C}$ , onde (A)  $\text{Pt}_{95}\text{Pd}_{0,5}\text{Rh}_{4,5}/\text{C}$ , (B)  $\text{Pt}_{90}\text{Pd}_{7,7}\text{Rh}_{2,3}/\text{C}$ , (C)  $\text{Pt}_{91}\text{Pd}_{0,4}\text{Ni}_{8,6}/\text{C}$  e (D)  $\text{Pt}_{90}\text{Pd}_{9,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C}$ .



Todas as micrografias de varredura obtidas para os catalisadores sintetizados apresentam superfícies irregulares com maior ou menor grau de rugosidade. Essa variação na rugosidade do material está diretamente ligada ao conteúdo do segundo e/ou terceiro metal, o qual se insere na estrutura do metal principal e está em concordância com os resultados de tamanho de partículas obtidos por DRX e MET.

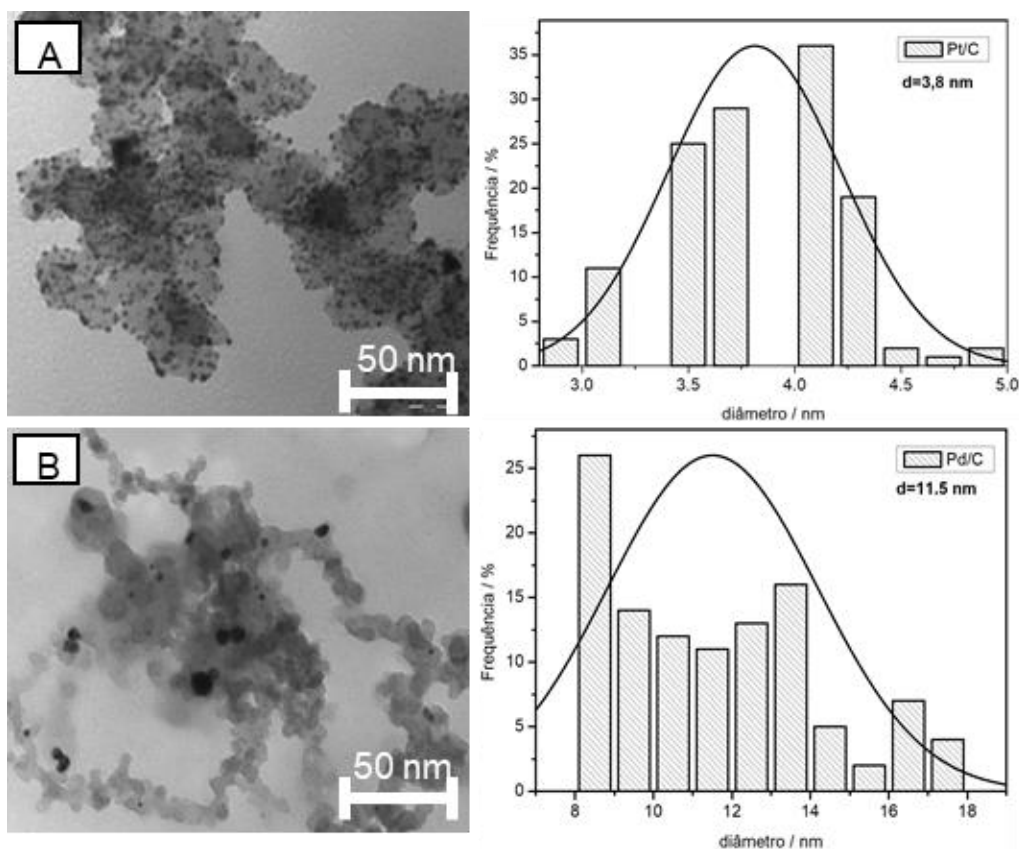
#### **5.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão é importante por apresentar informações complementares da caracterização física dos catalisadores preparados pelo método de redução por álcool.

As micrografias para os catalisadores Pt/C e Pd/C são apresentadas na Fig. 19. Observa-se que os catalisadores Pt/C e Pd/C apresentaram imagens típicas de metais com formas esféricas, sendo que o catalisador de Pt/C apresenta partículas menores que o Pd/C, além de boa dispersão sobre o carbono suporte, mas com algumas regiões com aglomeração de partículas.

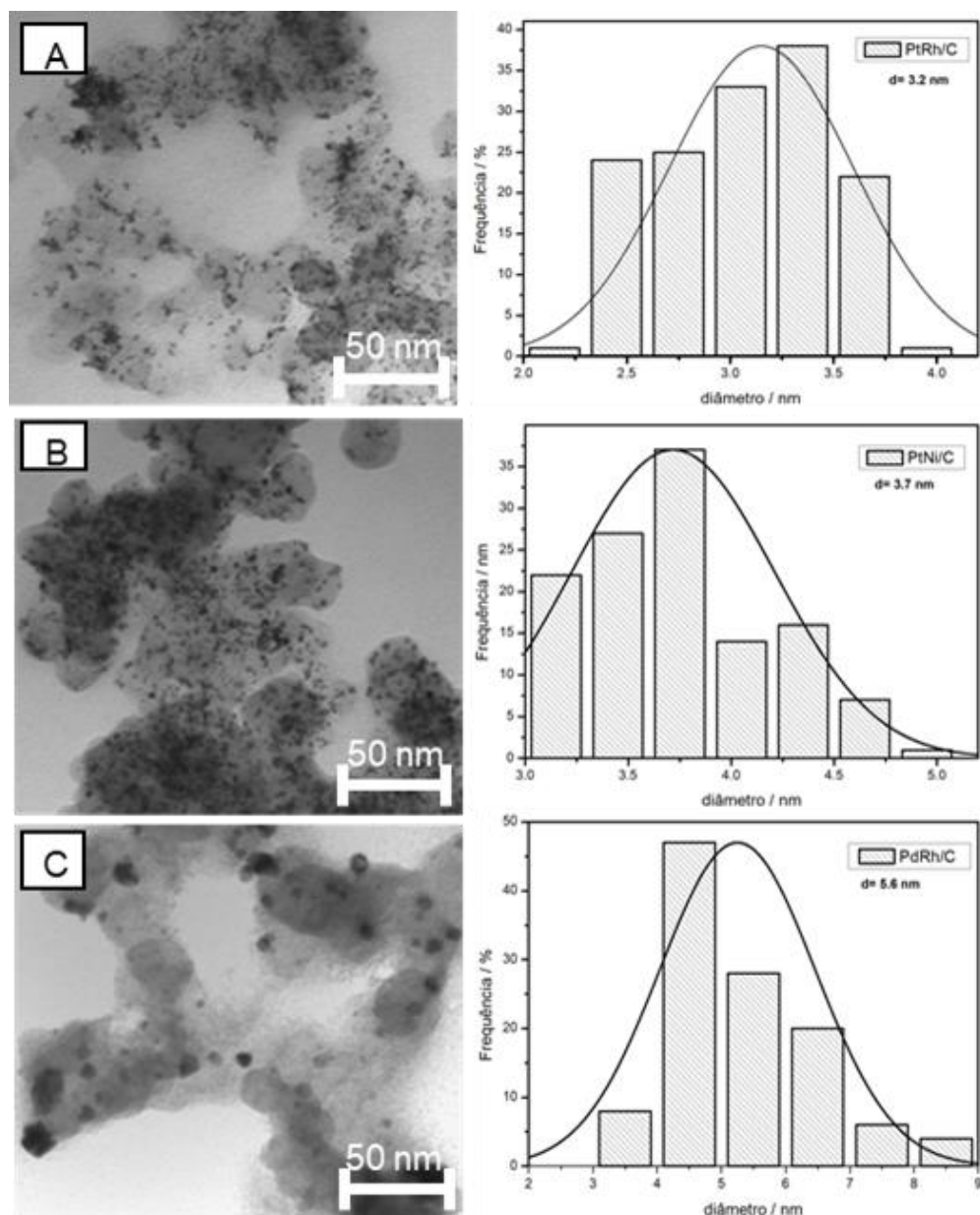
Por outro lado, no Pd/C as partículas estão bem distribuídas, mas com tamanho relativamente maior, como pode ser observado mais claramente nos histogramas que acompanham as micrografias, onde se identifica que os diâmetros médios das partículas ficaram entre 3,8 nm para Pt/C e 11,5 nm para Pd/C. Os diâmetros médios dos catalisadores Pt/C e Pd/C são concordantes com resultados encontrados na literatura (SOARES *et al.*, 2016) e (MORAES *et al.*, 2016), respectivamente.

**Figura 19** - Micrografia dos catalisadores monometálicos (A) Pt/C e (B) Pd/C e seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



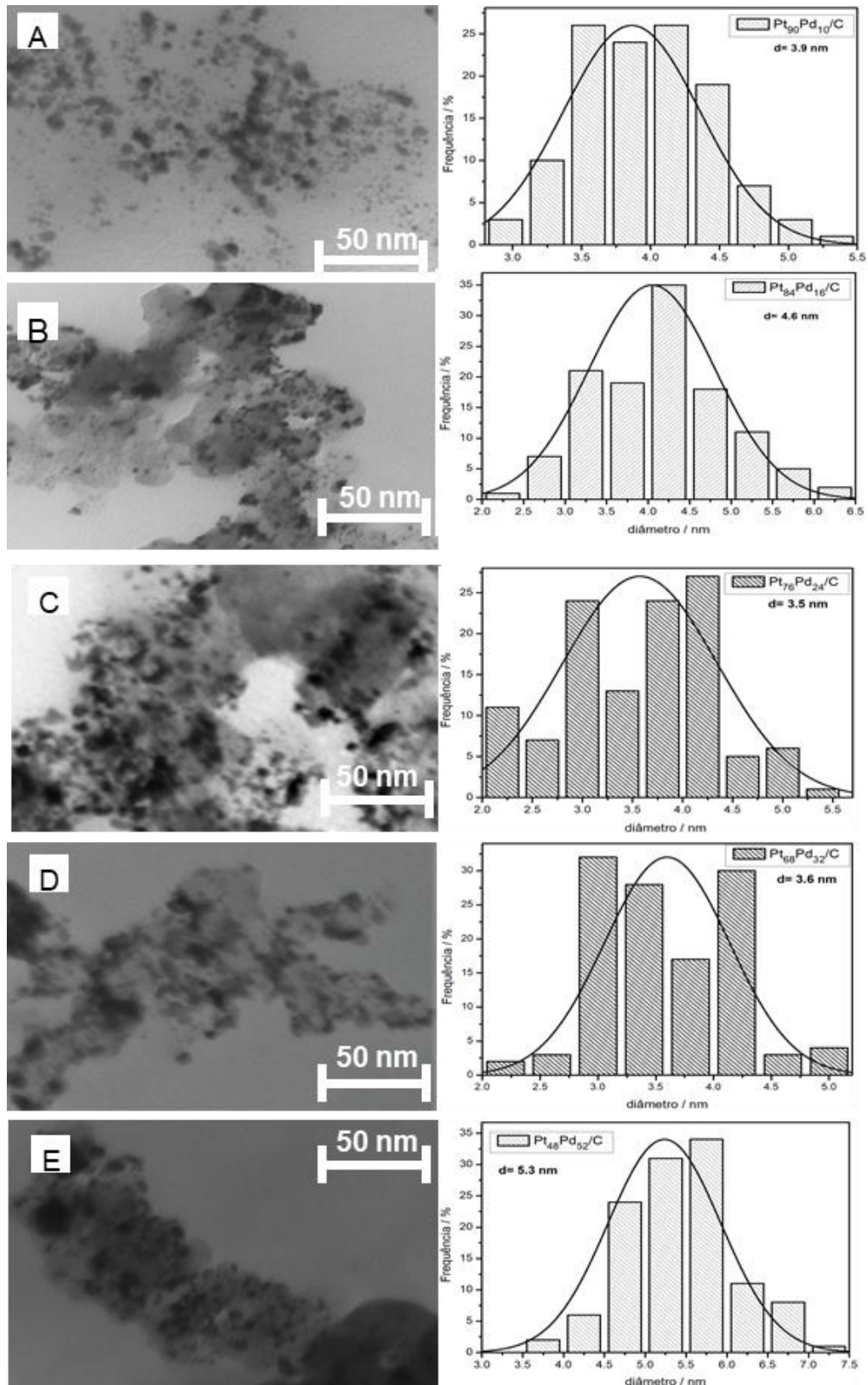
A Fig. 20 mostra as imagens de MET e a distribuição do tamanho das nanopartículas binárias PtRh/C (A), PtNi/C (B) e PdRh/C (C). As partículas apresentam-se esféricas e, em geral, com boa dispersão sobre o suporte de carbono. Os catalisadores mantêm as características de seu metal principal, Pt ou Pd. Assim, PtRh/C e PtNi/C (Fig. 20 (A e B)) tiveram diâmetros médios de 3,2 e 3,7 nm, respectivamente, enquanto as partículas de PdRh/C (Fig. 20C) são de aproximadamente 5,6 nm. As partículas de PtRh/C e PtNi/C são menores e bem distribuídas, em comparação a Pt/C, indicando a inserção do segundo metal. O catalisador PdRh/C apresentou tamanho menor 63% em relação a Pd/C. Isso pode ser atribuída à interação entre os átomos de Pd e Rh, levando à diminuição da distância de rede Pd-Pd e Pt-Pt (CORRADINI; ANTOLINI; PEREZ, 2015).

**Figura 20** - Micrografia dos catalisadores binários (A) Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C, (B) Pt<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub>/C e (C) Pd<sub>78,7</sub>Rh<sub>21,3</sub>/C e seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



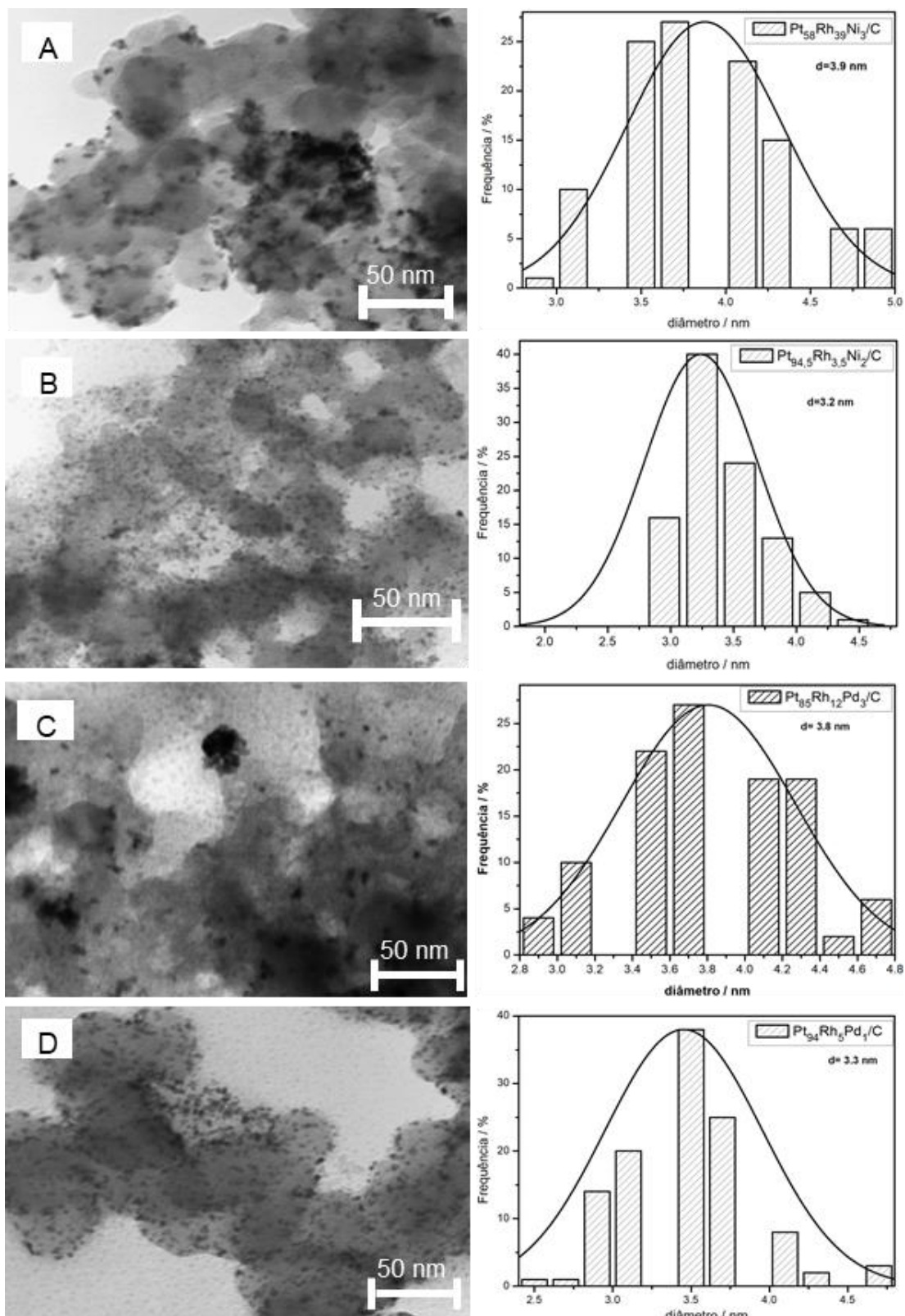
A Fig. 21 mostra as imagens de MET para os catalisadores binários das série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C. O tamanho médio das partículas obtidos aumentam com o conteúdo de paládio introduzido na rede da platina, como mostrado na Tab. 9, e seus valores estão próximos aos calculados a partir dos resultados de DRX. Observa-se que os binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C apresentam boa distribuição e algumas aglomerações.

**Figura 21** - Micrografia dos catalisadores binários da série  $Pt_xPd_y/C$  sendo (A)  $Pt_{90}Pd_{10}/C$ , (B)  $Pt_{84}Pd_{16}/C$ , (C)  $Pt_{76}Pd_{24}/C$ , (D)  $Pt_{68}Pd_{32}/C$  e (E)  $Pt_{48}Pd_{52}/C$  e seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



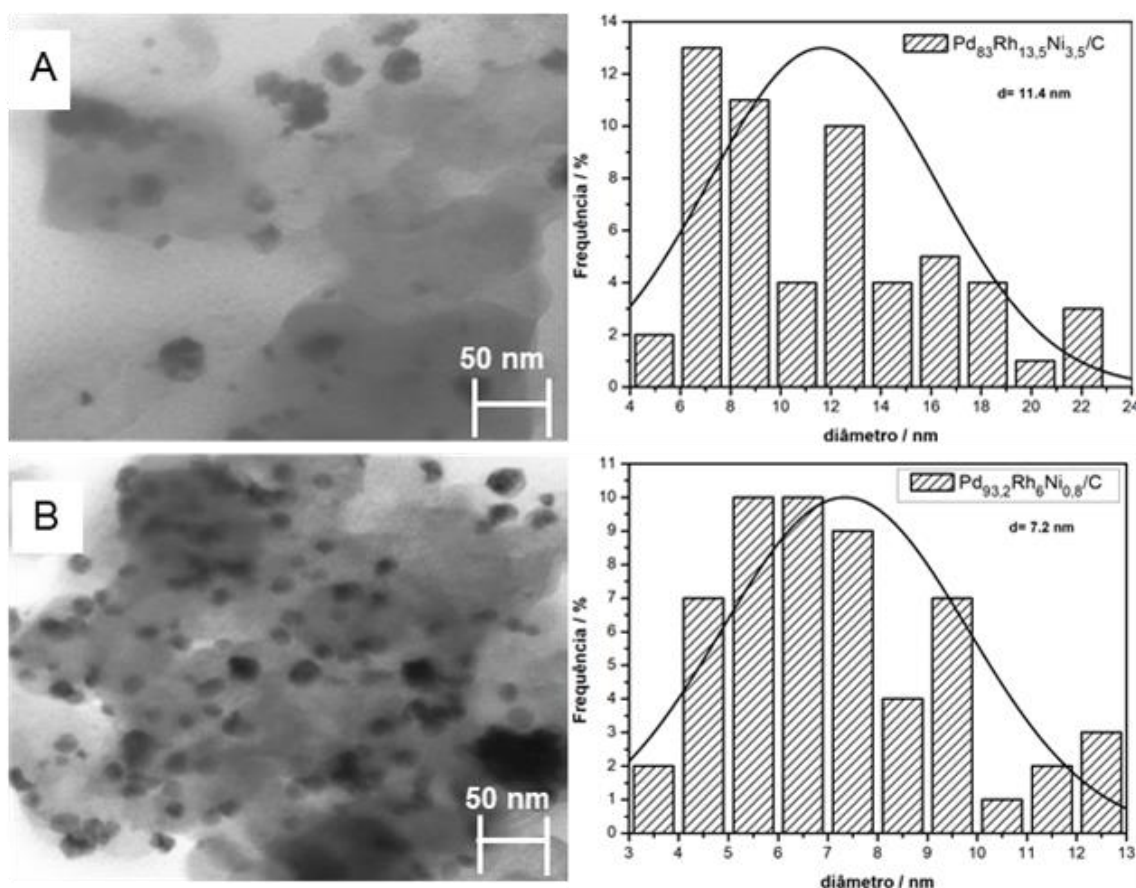


**Figura 22** - Micrografia dos catalisadores ternários (A)  $\text{Pt}_{58}\text{Rh}_{39}\text{Ni}_3/\text{C}$ , (B)  $\text{Pt}_{94,5}\text{Rh}_{3,5}\text{Ni}_2/\text{C}$ , (C)  $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{12}\text{Pd}_3/\text{C}$  e (D)  $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_5\text{Pd}_1/\text{C}$ , com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



Em relação aos ternários apresentados na Fig. 22 (acima), os mesmos contêm nanopartículas uniformes e dispersas no suporte de carbono com a existência de aglomeração. Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula inseridos ao lado na Fig. 22 (A e B) mostram que os diâmetros médios calculados foram de 3,9 nm para  $\text{Pt}_{58}\text{Rh}_{39}\text{Ni}_3/\text{C}$  e 3,2 nm para  $\text{Pt}_{94,5}\text{Rh}_{3,5}\text{Ni}_2/\text{C}$ , respectivamente. O diâmetro médio das partículas dos catalisadores ternários  $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{12}\text{Pd}_3/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{94}\text{Rh}_5\text{Pd}_1/\text{C}$ , observado nos histogramas nas Fig. 22 (C e D), foi 3,8 e 3,3 nm, respectivamente.

**Figura 23** - Micrografia dos catalisadores ternários (A)  $\text{Pd}_{83}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$  e (B)  $\text{Pd}_{93,2}\text{Rh}_6\text{Ni}_{0,8}/\text{C}$  com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



A substituição de Pt por Pd nas ligas ternárias influenciou diretamente no tamanho das partículas. Observa-se que o PdRhNi/C, Fig 23A, apresentou distribuição regular com algumas aglomerações. Os histogramas mostram que os diâmetros médios calculados foram 11,4 nm para  $\text{Pd}_{83}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$  e 7,2 nm para

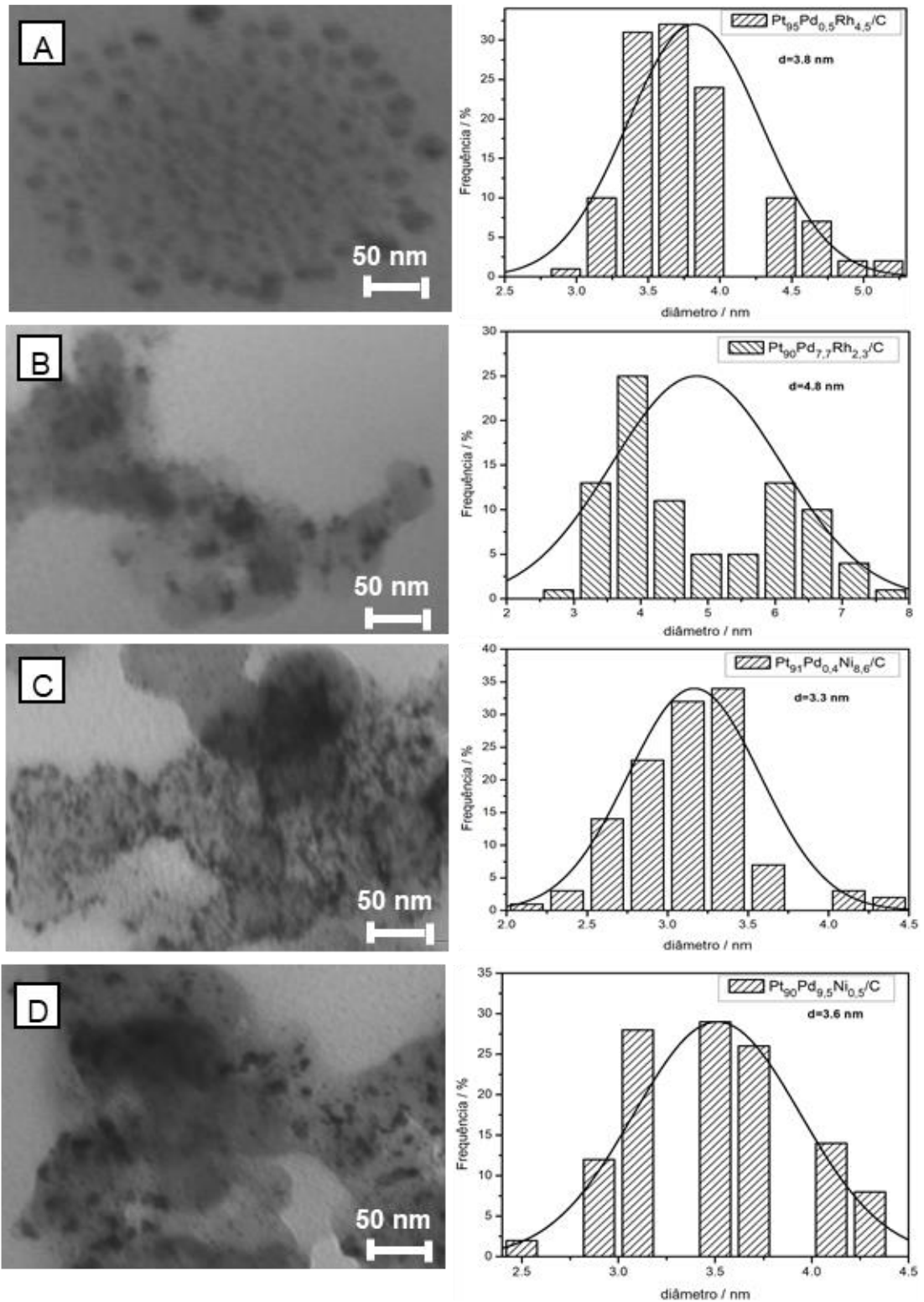
$\text{Pd}_{93}\text{Rh}_6\text{Ni}_{0,8}/\text{C}$ . Na Fig. 23B, observa-se a presença de quantidade de partícula maior em todas as regiões da amostra sendo detectada também a ocorrência de aglomerações. Os tamanhos médios de partículas foram relativos à composição da liga (ZIGNANI *et al.*, 2012).

Fazendo uma comparação geral entre as micrografias e os histogramas (Fig. 23), é possível verificar que os catalisadores com paládio apresentaram os maiores diâmetros, o que indica que a cinética de crescimento dos planos cristalinos tem influência sobre o tamanho das partículas.

A caracterização dos catalisadores ternários da série  $\text{Pt}_{80}\text{Pd}_x\text{M}_y/\text{C}$  é mostrada nas imagens da Fig. 24. As partículas estão bem dispersas e homogêneas no catalisador  $\text{Pt}_{95}\text{Pd}_{0,5}\text{Rh}_{4,5}/\text{C}$ , (Fig. 24 A), o que pode ser atribuído à interação entre os átomos Pt, Pd e Rh. Na figura 24 (B, C e D) as partículas estão dispersas e em algumas regiões há aglomeração. Os histogramas revelam que a presença de paládio em maior quantidade influencia diretamente no tamanho médio de partículas. Esse resultado está em concordância com os valores obtidos nos padrões de DRX. A ordem decrescente de tamanho médio de partícula foi  $\text{Pt}_{90}\text{Pd}_{7,7}\text{Rh}_{2,3}/\text{C} > \text{Pt}_{95}\text{Pd}_{0,5}\text{Rh}_{4,5}/\text{C} > \text{Pt}_{90}\text{Pd}_{9,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{C} > \text{Pt}_{91}\text{Pd}_{0,4}\text{Ni}_{8,6}/\text{C}$ . A partir dos tamanhos médios de partículas espera-se que os catalisadores com menor tamanho gere um aglomerado com alta área superficial (BERGAMASKI; GONZALEZ; NART, 2008).



**Figura 24** - Micrografia dos catalisadores ternários da série  $Pt_{80}Pd_xMy/C$  sendo (A)  $Pt_{95}Pd_{0,5}Rh_{4,5}/C$ , (B)  $Pt_{90}Pd_{7,7}Rh_{2,3}/C$ , (C)  $Pt_{91}Pd_{0,4}Ni_{8,6}/C$  e (D)  $Pt_{90}Pd_{9,5}Ni_{0,5}/C$ , com seus respectivos histogramas de tamanho de partículas.



## 5.2 ESTUDO SOBRE O DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS CATALISADORES

Com os resultados obtidos a partir das caracterizações física e morfológica dos catalisadores sintetizados é necessário avaliar o real potencial de aplicação das nanopartículas por meio do estudo eletroquímico sobre a atividade eletrocatalítica desses materiais frente à oxidação de etileno glicol. Assim, a seguir apresenta-se o estudo do desempenho eletroquímico dos catalisadores binários e ternários sintetizados fazendo um comparativo entre suas propriedades eletrocatalíticas com o catalisador comercial Pt/C 40% (E-TEK), utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica na presença e ausência de EG, voltametria de stripping de CO e cronoamperometria.

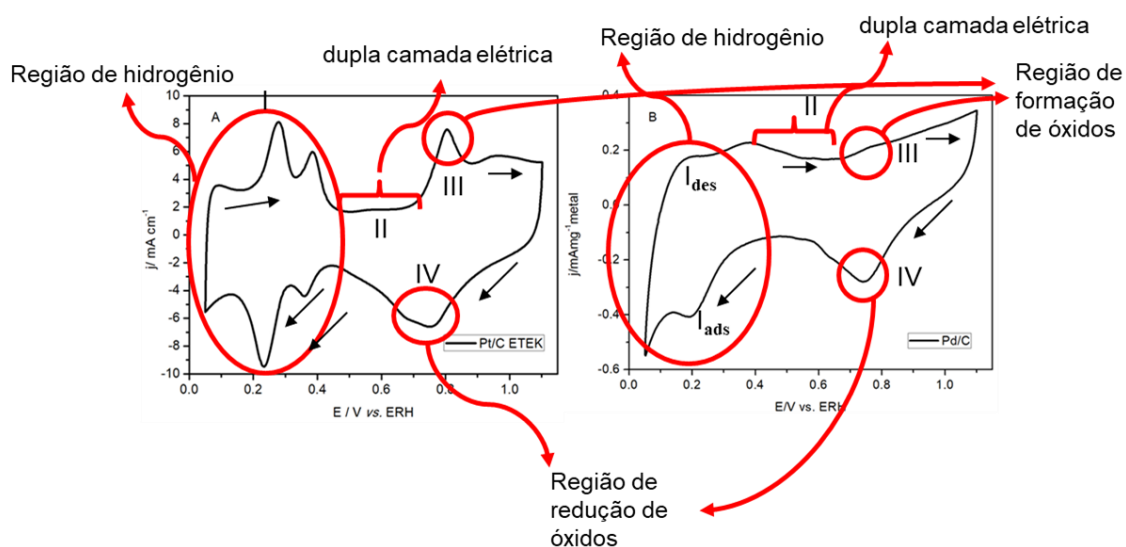
Antes de iniciar os testes eletroquímicos com os eletrodos dos materiais sintetizados, foi feita a voltametria cíclica do substrato de ouro, em solução de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência do EG, para obtenção do voltamograma de perfil do Au, e na presença de EG, demonstrando que o substrato não apresenta atividade, na faixa de potencial estudada (0,05 a 1,1 V vs. ERH), que influencie os resultados obtidos durante a reação de oxidação do etileno glicol.

### 5.2.1 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

As curvas voltamétricas do catalisador Pt/C E-TEK e Pd/C MRE, são apresentadas na Fig. 25 (A e B), obtidas em eletrólito de KOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A faixa de potencial varrida neste estudo foi de 0,05 a 1,1 V na velocidade de  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Fig. 25 A, verifica-se que o catalisador mostra as três regiões bem definidas sobre a superfície da platina dentro dos intervalos de potenciais, que servem de referência para a identificação das regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,40 V), dupla camada elétrica (0,4 a 0,7 V) e região de formação (pico em 0,8 V na varredura direta) e redução (pico em 0,76 V na varredura reversa) de óxidos nos catalisadores ternários e binários, além de dar informações sobre os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução das nanopartículas sintetizadas.

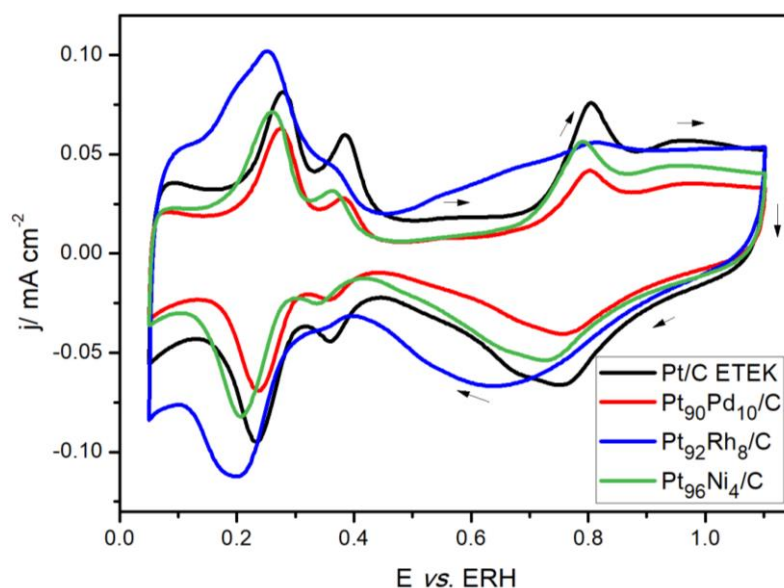
**Figura 25** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de (A) Pt/C E-TEK e (B) Pd/C em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



No voltamograma apresentado na Fig. 25 B, as regiões identificadas por I, II, III e IV correspondem ao processo eletroquímico ocorrendo na superfície do catalisador Pd/C em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH. Na varredura direta localizam-se as seguintes regiões: a região I (0,05 a 0,20 V) corresponde a oxidação de hidrogênio adsorvido e adsorvido, a região II (0,20 e 0,60 V) corresponde a região de dessorção do hidrogênio com parcial sobreposição do pico correspondente à adsorção de OH<sup>-</sup>, a região III, após 0,68 V, é onde ocorre a formação de uma camada de óxido de paládio II na superfície do catalisador (MACHADO *et al.*, 2013). Este processo envolve a quimissorção dos íons OH<sup>-</sup> e a transformação em óxidos de maior valência em potenciais mais elevados. A região IV localizada na varredura de volta (0,6 e 0,9 V) corresponde à redução do óxido de paládio II (LIANG *et al.*, 2009).

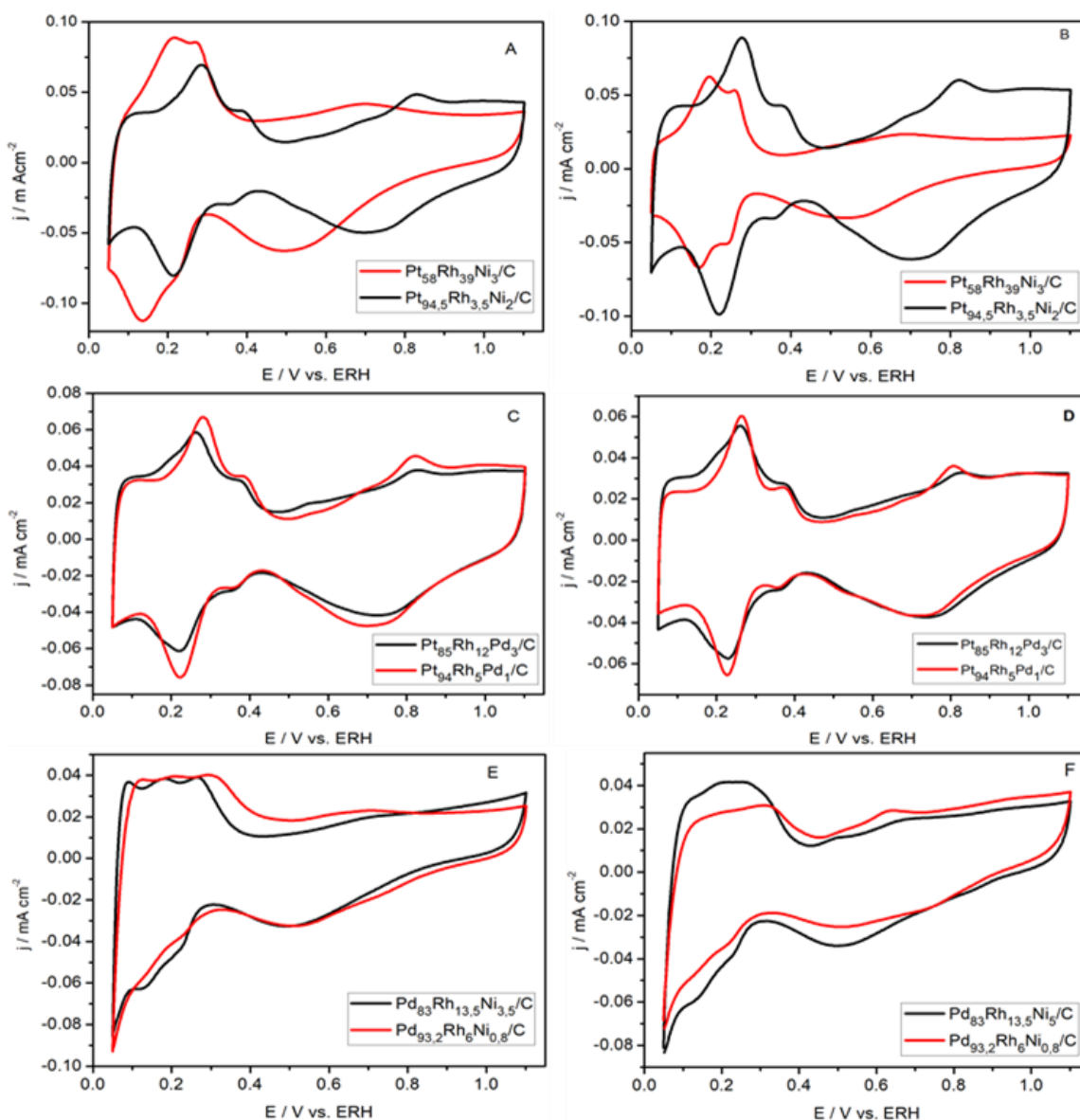
Os perfis característicos dos electrocatalisadores binários são apresentados na Fig. 26. É visível que a adição de Rh à platina provocou modificações na região de hidrogênio onde os dois picos foram substituídos por um único pico. O pico de oxidação da platina não ficou evidente e houve o deslocamento do pico de redução de óxidos para 0,65 V em relação a Pt/C que é 0,75 V. Por outro lado, os catalisadores binários com a adição de Rh ou Ni apresentaram perfis similares à Pt/C.

**Figura 16** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt/C ETEK, PtPd/C, PtRh/C e PtNi/C, em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Os voltamogramas cíclicos para caracterização dos catalisadores ternários PtRhNi/C, PtRhPd/C e PdRhNi/C (em duas composições) foram realizados em eletrólito com concentrações de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 27 (A, C e E)) e 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 27 (B, D e F)), sem a presença do etileno glicol. Os voltamogramas apresentados na Fig. 27 são importantes para identificar as interações da superfície metálica com o hidrogênio e examinar a faixa de potencial eletroquímico de estabilização do material (LEE *et al.*, 2012). O estudo do eletrólito em duas concentrações diferentes foi realizado para avaliar o comportamento dos materiais sintetizados quando o meio aquoso apresenta menor e maior concentração de hidroxilas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

**Figura 27** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de PtRhNi/C, PtRhPd/C e PdRhNi/C em diferentes proporções (A, C, E, respectivamente) em eletrólito com concentração de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e (B, D, F, respectivamente) com 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Nos voltamogramas cíclicos para catalisadores Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C e Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C, Fig. 27 (A e B), observa-se que os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio são mais definidos no catalisador com maior carga de Pt. O catalisador PtRhNi/C, com menor quantidade de Pt, apresentou picos mais largos e região de dupla camada elétrica indefinidos. Esta característica é atribuída a catalisadores

suportados em carbono contendo metais de transição (ALMEIDA; KOKOH; DE ANDRADE, 2011). O resultado pode ser atribuído a modificações na estrutura da Pt devido a interação com átomos de Rh e Ni (LEE *et al.*, 2012). Também é possível observar para o catalisador Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C, (Fig. 27 (A e B)), picos únicos e mais alargados na região de hidrogênio que podem ser atribuídos à presença de maior quantidade de Rh nesta liga metálica (LIMA; GONZALEZ, 2008).

Observa-se ainda que o catalisador ternário com uma carga maior de ródio também teve o pico de redução de óxidos deslocados para valores menores, 0,5 V em relação ao binário, conforme apresentado na Fig. 26. Em ambos os catalisadores da Fig. 27 (A e B) foi identificada a região de redução de óxidos, porém a região de formação de óxidos é mais evidente no catalisador com maior carga de Pt. Esse resultado é um indicativo que Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C possui mais sítios ativos superficiais (WANG *et al.*, 2013b). O Rh é um dos metais de transição com capacidade de influenciar os arranjos atômicos e eletrônicos de outros metais aumentando sua eletroatividade (PUPO *et al.*, 2014). A pouca definição de picos nas regiões de adsorção e desorção de H e dupla camada elétrica foi observada no catalisador Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C. Esse comportamento pode ser resultado da presença de menor carga de Pt e do aumento da carga de Rh comparada ao catalisador Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C (BERGAMASKI; GONZALEZ; NART, 2008).

Os voltamogramas dos catalisadores PtRhPd/C, (Fig. 27 (C e D)), mostraram similaridade tanto na região de hidrogênio e dupla camada elétrica, quanto nas regiões de formação e redução de óxidos, independente da concentração do eletrólito. Verificou-se ainda uma semelhança nos voltamogramas de Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C nas concentrações 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Nos catalisadores desta série, com menores teor de Rh e Pd, os picos foram mais definidos em comparação ao catalisador com maior quantidade destes metais. Como relatado anteriormente, esse resultado é devido à modificações estruturais da Pt pela interação com átomos de Rh em menor quantidade (PUPO *et al.*, 2014) e (SEN GUPTA; DATTA, 2006).

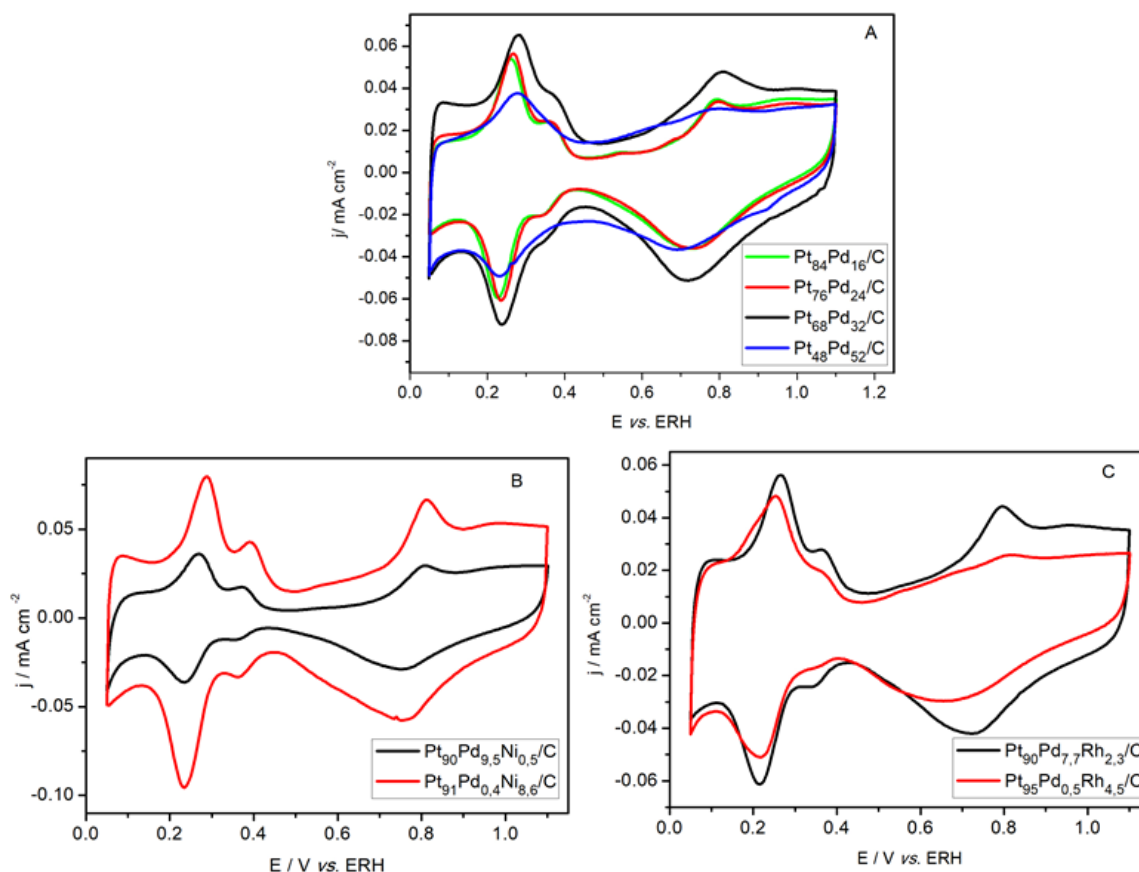
Os catalisadores ternários da série PtRhPd/C apresentaram alargamento na região de dupla camada comparada a Pt/C. Este resultado é atribuído à presença dos metais de transição Rh e Pd que proporcionam a formação de espécies oxigenadas em maior quantidade, beneficiando a atividade eletrocatalítica para a oxidação do etileno glicol (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015), (JURZINSKY *et al.*, 2015) e (BERGAMASKI; GONZALEZ; NART, 2008).

A Fig 27 (E e F) apresenta os perfis voltamétricos do catalisador PdRhNi/C livre de platina, em diferentes composições nominais. Estes materiais apresentaram processos oxidativos correspondentes ao processo eletroquímico na superfície do paládio. Foi observado nos voltamogramas, na região compreendida entre 0,05 e 0,3 V, pouca definição dos picos característicos à oxidação de hidrogênio. Para o catalisador PdRhNi/C, (Fig. 27 F), em eletrólito mais concentrado, observou-se que a região de formação de óxidos de Pd foi mais evidente com o surgimento de pico no potencial de aproximadamente 0,65 V. Em todos os voltamogramas da Fig. 27 verificou-se a ocorrência de melhor definição dos picos com o aumento da concentração do eletrólito de 0,5 para 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 28 mostra os voltamogramas característicos dos catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C (Fig. 28 A) e ternários da série Pt<sub>80</sub>Pd<sub>x</sub>My/C (Fig. 28 (B e C)) em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Nos perfis dos catalisadores binários desta série verificou-se a existência das três regiões identificadas no perfil da Pt/C (Fig. 28 A), com picos bem definidos para os eletrocatalisadores com maior quantidade de platina. Os perfis apresentaram pequenas variações em relação aos potenciais de oxidação e redução de óxidos que podem ser atribuídas ao teor de platina e paládio nos materiais sintetizados.

Comparando os voltamogramas dos catalisadores ternários (Fig. 28 B e C) desta série verificou-se a ocorrência de maior interação entre platina, paládio e níquel nas regiões características identificadas para Pt/C, porém os picos apresentaram patamares diferentes. Por outro lado, a interação entre platina, paládio e ródio foi maior e foi observada modificação no perfil dos voltamogramas com diminuição dos picos na região de hidrogênio. Os picos de oxidação e redução de óxidos estão mais definidos para o catalisador ternário com maior teor de paládio e ródio.

**Figura 28** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binários (A)  $Pt_xPd_y/C$  e ternários (B e C)  $PtPd_xM_y/C$  em diferentes proporções.



A caracterização eletroquímica dos catalisadores sintetizados revelou a existência de atividade eletroquímica nestes materiais e as diferenças nas intensidade e formas dos picos na região de redução de óxidos observadas em todos os voltamogramas sugerem que estes materiais possuem áreas de superfícies ativas distintas.

### 5.2.2 Efeito da concentração do eletrólito e do etileno glicol (EG)

As respostas da atividade catalítica dos catalisadores ternários de base  $PtRhM/C$  (com  $M = Ni$  ou  $Pd$ ), quanto ao efeito da concentração do eletrólito e da concentração de etileno glicol, são apresentadas nas Fig. 29 a 32 a partir dos dados de voltamogramas cíclicos para a reação de oxidação de etileno glicol nas

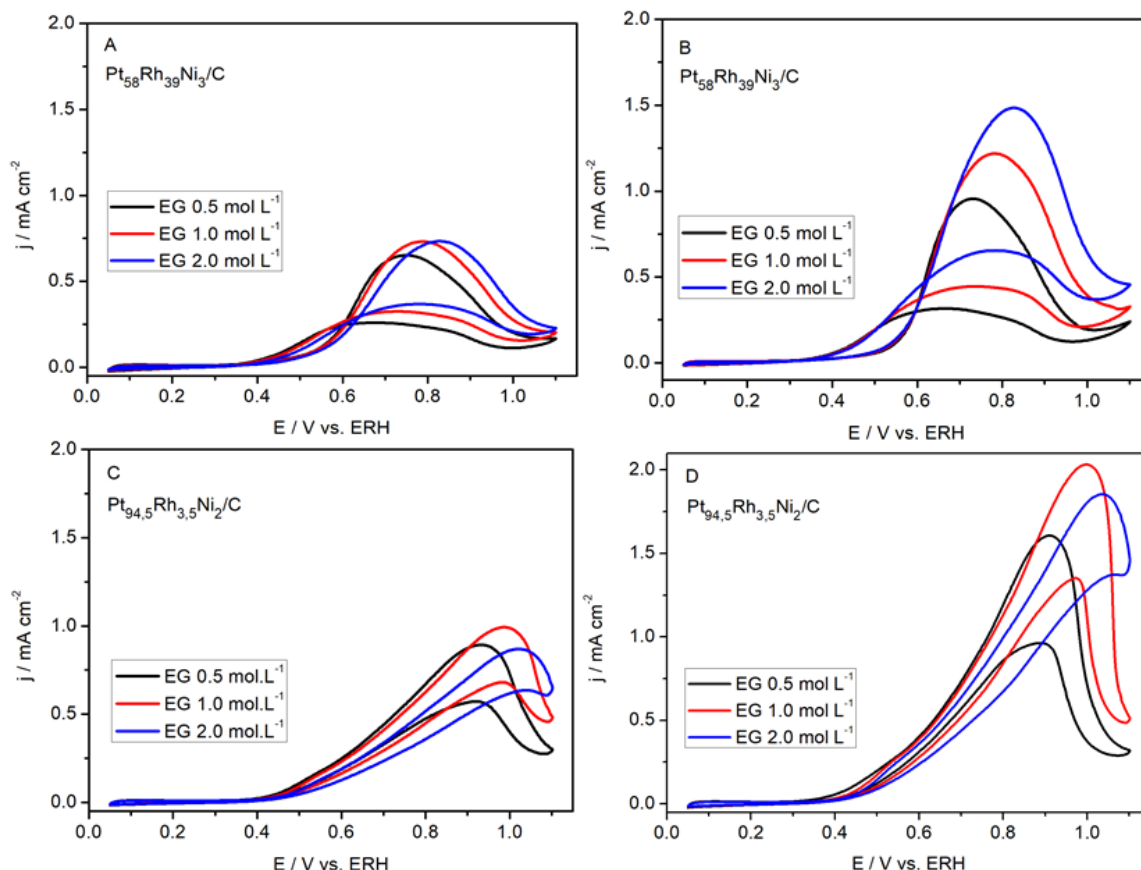


concentrações 0,5; 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> em KOH 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup> num intervalo de 0,05 a 1,1 V (vs. ERH). A presença de espécies reativas M(OH)<sub>ad</sub> formadas pela adsorção de hidroxilas sobre a superfície dos metais catalisadores favorece a eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre eletrodos de metal (AN; ZENG; ZHAO, 2013).

Os voltamogramas cíclicos para o catalisador PtRhNi/C, nas composições nominais 58:39:3 e 94,5:3,5:2, sob influência da variação de concentração do eletrólito e do etileno glicol são apresentados na Fig. 29 (A-D). Para PtRhNi/C (58:39:3), observa-se que a variação da concentração de KOH de 0,5 para 1,0 mol L<sup>-1</sup> é muito mais significativo quando as concentrações de EG estão acima de 1,0 mol L<sup>-1</sup> (Fig. 29 A e B).

Dois efeitos podem ser observados ao aumentar a concentração do eletrólito: um em que os potenciais de pico (E<sub>p</sub>) são deslocados para valores maiores e outro em que as correntes são aumentadas. A modificação na composição do eletrodo para Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C (Fig. 29 C e D) também alterou os valores de E<sub>p</sub> para menores valores, somente na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de EG, para as demais concentrações do álcool o potencial de pico aumentou em aproximadamente 0,02 V bem como os valores de corrente, como mostra a Tab. 11.

**Figura 29** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores de Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C em KOH (A) 0,5 e (B) 1,0 mol L<sup>-1</sup> e Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C em KOH (C) 0,5 e (D) 1,0 mol L<sup>-1</sup> com diferentes concentrações de etileno glicol.



Da Fig. 29 é possível observar que a densidade de corrente na varredura direta ( $j_d$ ) variou com a mudança na concentração tanto do eletrólito quanto do etileno glicol. Quando a concentração do eletrólito foi mantida constante e variou-se a concentração de EG, observa-se para o catalisador PtRhNi/C, com menor carga de platina, que o potencial de pico e a densidade de corrente aumentaram, exceto para a concentração 2,0 mol L<sup>-1</sup> que manteve a mesma densidade de corrente da concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos são consequência da competição entre o efeito favorável da cinética da reação para oxidação do EG e o efeito da adsorção competitiva. Estes resultados indicam que a [OH<sup>-</sup>] mais elevada favorece a atividade catalítica durante a oxidação do álcool (JIN; SONG; CHEN, 2009).

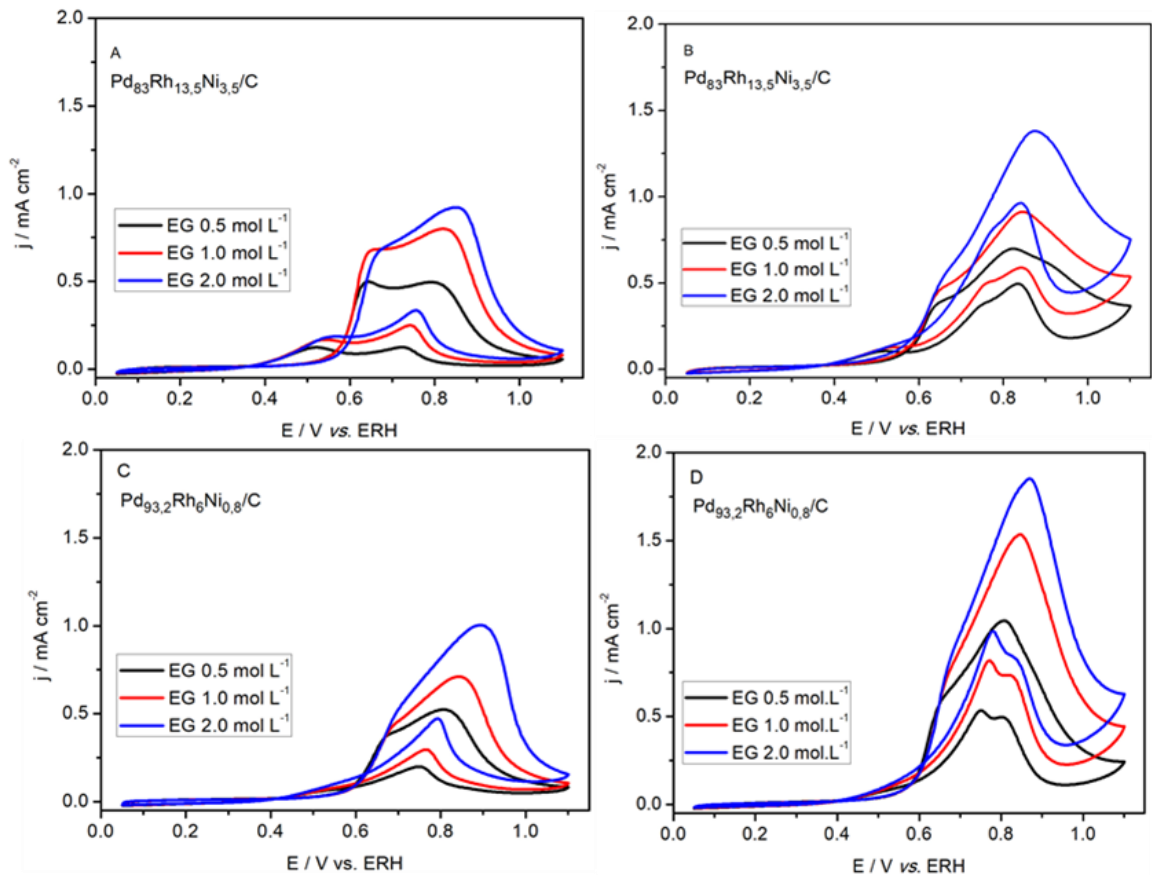
**Tabela 11** - Respostas voltamétricas do catalisador PtRhNi/C em diferentes composições nominais e concentrações de eletrólito e etileno glicol.

Catalisador	[KOH]	[EG] / (mol L <sup>-1</sup> )					
		0,5		1,0		2,0	
(% m / m)	(mol L <sup>-1</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )
Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub>	0,5	0,75	0,65	0,79	0,74	0,83	0,73
	1,0	0,73	0,96	0,78	1,22	0,82	1,48
Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub>	0,5	0,93	0,89	0,98	1,00	1,02	0,87
	1,0	0,91	1,61	1,00	2,04	1,04	1,86

A Fig. 30 (A - D) mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os catalisadores Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C e Pd<sub>93,2</sub>Rh<sub>6</sub>Ni<sub>0,8</sub>/C e para a variação da concentração do eletrólito e do EG. É possível verificar variação para valores mais positivos no potencial de pico e densidade de corrente com o aumento tanto da concentração do eletrólito quanto do etileno glicol para o catalisador com menor massa de paládio (Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C), Fig. 30 A e B.

Os valores de E<sub>p</sub> e j<sub>d</sub> obtidos são mostrados na Tab. 12 e, a partir deles, pode-se verificar que com a substituição de platina por paládio, o catalisador Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C deslocou o potencial de início de oxidação de etileno glicol para valores mais positivos, independente da alcalinidade do meio. O catalisador Pd<sub>93,2</sub>Rh<sub>6</sub>Ni<sub>0,8</sub>/C seguiu o comportamento de PtRhNi/C com maior teor de platina em relação ao E<sub>p</sub> ao reduzir e/ou manter o potencial de pico com a elevação da concentração de KOH, como é observado ao comparar as Tab. 11 e 12. Ao avaliar o efeito da concentração do etileno glicol sobre os eletrodos de PdRhNi/C constatou-se que nas concentrações estudadas 0,5, 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup> as composições da liga obtiveram menor densidade de corrente e maior potencial de início, Fig. 30 (A - D).

**Figura 30** - Voltamogramas cíclicos do catalisador  $\text{Pd}_{83}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$ , em KOH (A)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e (B)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Pd}_{93,5}\text{Rh}_6\text{Ni}_{0,8}/\text{C}$  em KOH (C)  $0,5$  e (D)  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , com diferentes concentrações de etileno glicol. Velocidade de varredura  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .



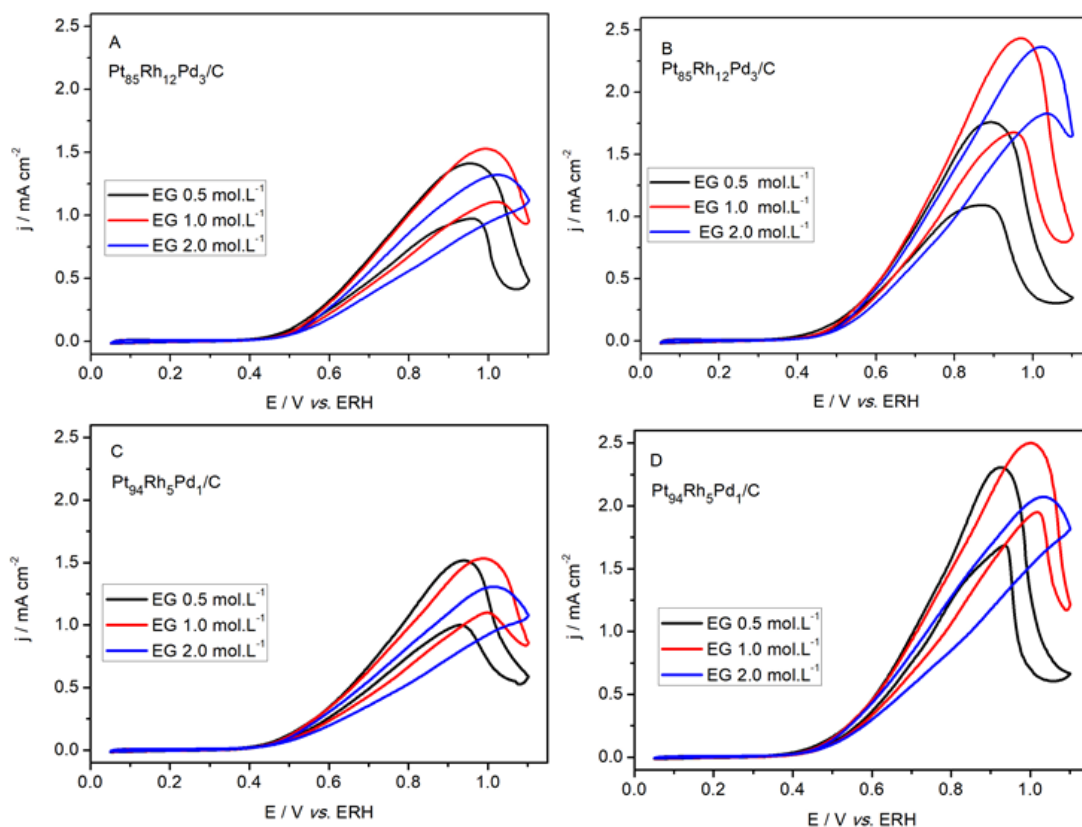
**Tabela 12** - Respostas voltamétricas do catalisador PdRhNi/C em diferentes composições e concentrações de eletrólito e etileno glicol.

Catalisador	[KOH]	[EG] / mol L <sup>-1</sup>					
		0,5		1,0		2,0	
(% m/m)	(mol L <sup>-1</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )
Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub>	0,5	0,79	0,50	0,82	0,80	0,85	0,92
	1,0	0,82	0,70	0,84	0,91	0,87	1,38
Pd <sub>93,5</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub>	0,5	0,81	0,53	0,85	0,71	0,89	1,00
	1,0	0,80	1,05	0,84	1,54	0,87	1,86

Os voltamogramas cíclicos dos catalisadores PtRhPd/C nas composições 85:12:3 e 94:5:1 registrados em diferentes concentrações de eletrólito e álcool são apresentados na Fig. 31 (A – D). As respostas dos eletrodos PtRhPd/C, nas duas composições, foram similares às obtidas por PtRhNi/C, isto é, ocorreu modificação no potencial de pico para menores valores ao elevar a alcalinidade do meio (Tab. 13).

É possível observar ainda nos voltamogramas da Fig 31 (A – D) e na Tab.13; que as densidades correntes ( $j_d$ ) alcançam um máximo na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etileno glicol independente da alcalinidade do meio e acima desse valor as densidades de corrente diminuem. O aumento da densidade de corrente é atribuído ao aumento da concentração de EG, que permite um transporte mais rápido do álcool à superfície do catalisador, reduzindo a perda por concentração ou por transporte de massa (AN; ZENG; ZHAO, 2013). A variação na concentração do álcool causou pouca mudança no potencial de pico dos catalisadores PtRhPd/C, na varreruda positiva, com exceção da concentração 2,0 mol L<sup>-1</sup> de etileno glicol que manteve o E<sub>p</sub> em 1,02 V nas duas composições independente da variação do meio alcalino.

**Figura 31** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C, em KOH (A) 0,5 e (B) 1,0 mol L<sup>-1</sup> e Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C, em KOH (C) 0,5 e (D) 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações de etileno glicol.



**Tabela 13** - Respostas voltamétricas do catalisador PtRhPd/C em diferentes composições e concentrações de eletrólito e etileno glicol.

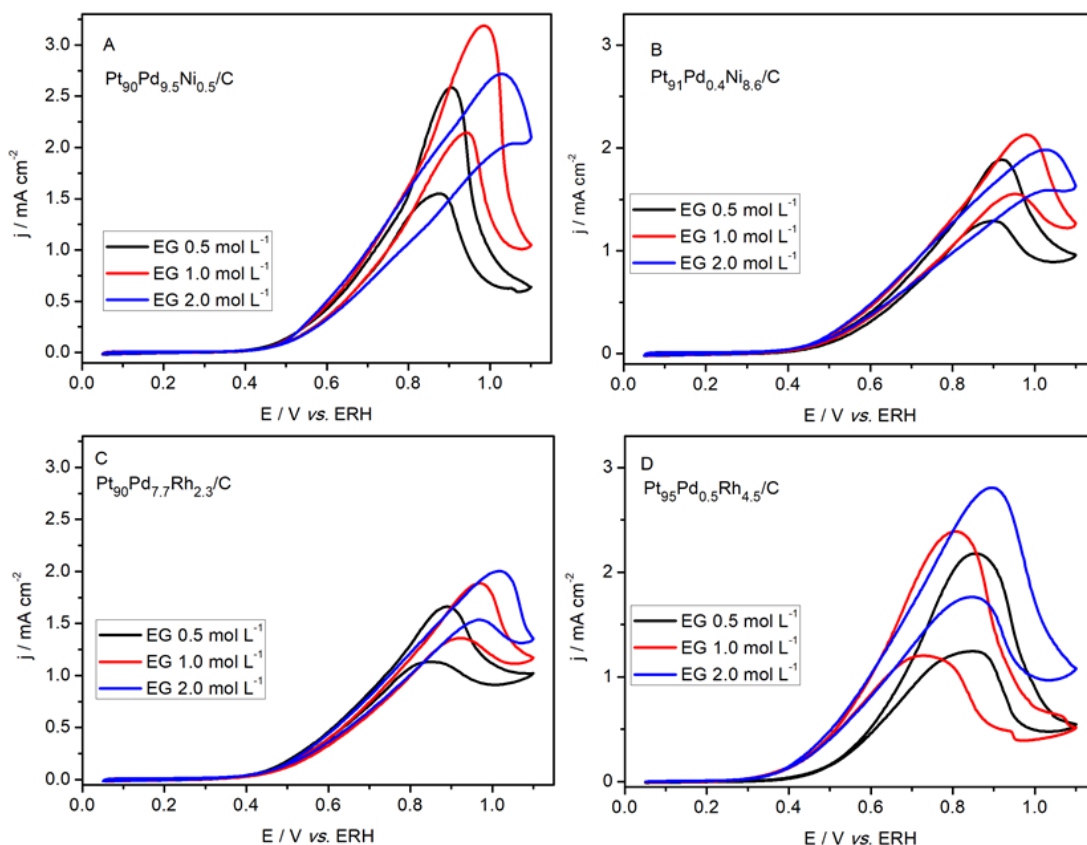
Catalisador	[KOH]	[EG] / mol L <sup>-1</sup>					
		0,5		1,0		2,0	
(% m / m)	(mol L <sup>-1</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>p</sub> (V)	j (mA cm <sup>-2</sup> )
Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C	0,5	0,95	1,41	0,99	1,53	1,02	1,33
	1,0	0,89	1,77	0,97	2,44	1,02	2,36
Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	0,5	0,94	1,52	0,98	1,53	1,02	1,31
	1,0	0,92	2,31	0,99	2,50	1,02	2,07

Para a série de catalisadores PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C, ao se comparar os voltamogramas dos eletrodos ternários Pt<sub>90</sub>Pd<sub>9,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>/C e Pt<sub>91</sub>Pd<sub>0,4</sub>Ni<sub>8,6</sub>/C, Fig 32 (A e B), e Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C (Fig 32 C) e Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Rh<sub>4,5</sub>/C (Fig 32 D) verificou-se que o aumento da concentração de álcool tem um máximo de densidade de corrente em 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e a partir desse valor houve uma diminuição de densidade de corrente (Fig. 32 (A e B)), enquanto nas Fig 32 (C e D) a densidade de corrente aumenta com a concentração do álcool. Esse comportamento pode ser resultado da maior interação entre platina, paládio e níquel, atribuído ao efeito eletrônico. Quando átomos de Ni foram substituídos por átomos de Rh a interação entre os átomos não produziu o mesmo efeito para aumentar a densidade de corrente. Os valores de potencial de pico (E<sub>p</sub>) e densidade de corrente de pico na varredura direta (j<sub>d</sub>) para estes catalisadores são apresentados na Tab. 14.

**Tabela 14** - Respostas voltamétricas dos catalisadores Pt<sub>90</sub>Pd<sub>9,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>/C, Pt<sub>91</sub>Pd<sub>0,4</sub>Ni<sub>8,6</sub>/C, Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C e Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Rh<sub>4,5</sub>/C em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> com diferentes concentrações de etileno glicol.

Catalisador	[EG] / mol L <sup>-1</sup>					
	0,5		1,0		2,0	
	E <sub>p</sub>	j	E <sub>p</sub>	j	E <sub>p</sub>	j
	(V)	(mA cm <sup>-2</sup> )	(V)	(mA cm <sup>-2</sup> )	(V)	(mA cm <sup>-2</sup> )
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C	0,90	2,59	0,98	3,20	1,03	2,73
Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C	0,92	1,88	0,97	2,13	1,02	1,98
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C	0,89	1,67	0,97	1,89	1,02	2,00
Pt <sub>95</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C	0,86	2,18	0,80	2,39	0,89	2,81

**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores (A) Pt<sub>90</sub>Pd<sub>9,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>/C; (B) Pt<sub>91</sub>Pd<sub>0,4</sub>Ni<sub>8,6</sub>/C; (C) Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C e (D) Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Rh<sub>4,5</sub>/C em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações de etileno glicol.



No estudo do efeito da concentração do álcool verificou-se que o  $E_p$  sofre desvio para valores de potencial mais positivos com o aumento da concentração de 0,5 até 2,0 mol L<sup>-1</sup> para os catalisadores ternários nessas composições nominais estudadas. Esse comportamento indica que fragmentos de EG podem se adsorver em menores potenciais e se ligarem fortemente à superfície dos catalisadores à medida que a concentração de EG aumenta (JIN; SONG; CHEN, 2009). Por outro lado, o aumento na  $j_d$  com a concentração pode ser atribuída à concentração de EG até no máximo de 1,0 mol L<sup>-1</sup> para alguns eletrocatalisadores e partir dessa concentração torna-se demasiadamente elevada e reduz os sítios ativos que poderiam ser ocupados por íons OH<sup>-</sup>, levando a uma cinética mais lenta (AN; ZENG; ZHAO, 2013).



## 5.2.3 Estudos da atividade electrocatalítica e estabilidade dos catalisadores para oxidação do etileno glicol

### 5.2.3.1 Avaliação da atividade catalítica para oxidação de CO

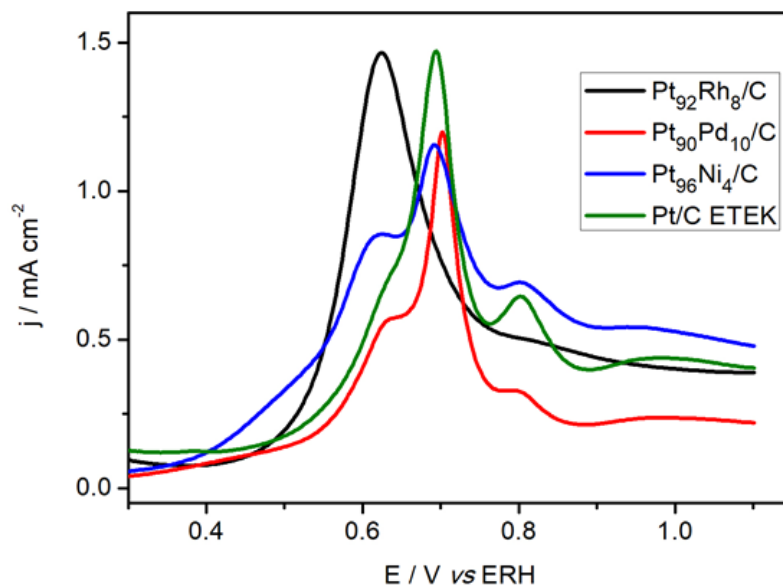
Os resultados experimentais das medidas de stripping de CO para todos os catalisadores estudados são mostrados nas Fig. 33 a 35. Observa-se em todas as figuras que no primeiro ciclo o pico de desorção de hidrogênio foram inibidos, o que indica a efetiva adsorção de CO na superfície dos catalisadores levando ao bloqueio dos sítios ativos.

Na Fig. 33 são mostradas as curvas de stripping de CO para os catalisadores PtRh/C, PtPd/C, PtNi/C e Pt/C ETEK. PtRh/C apresentaram menor potencial de pico para a oxidação de CO em relação aos demais materiais binários, conforme dados resumidos na Tab. 15. Esse resultado indica que a adição de ródio tem efeito positivo na oxidação de CO. Os valores crescentes de ASEA's para os catalisadores binários foram na seguinte ordem PtRh/C < PtPd/C < Pt/C ETEK < PtNi/C. A melhor atividade catalítica para o catalisador PtRh/C pode ser devido ao mecanismo bifuncional acontecendo, pela formação de óxidos na superfície do ródio (LIMA; GONZALEZ, 2008). O desempenho favorável de PtRh/C para oxidar o CO indica que este material é cineticamente mais favorável ao processo.

**Tabela 15** - Parâmetros electroquímicos da voltametria cíclica de stripping de CO dos catalisadores Pt/C ETEK e binários PtRh/C, PtNi/C e PtPd/C, em KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Catalisador	ASEA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> <sub>metal</sub> )	Potencial de Início (E <sub>i</sub> ) / (V)	Potencial do pico (E <sub>p</sub> ) / (V)
Pt/C ETEK	23,41	0,45	0,69
Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	19,76	0,43	0,62
Pt <sub>96</sub> Ni <sub>4</sub> /C	28,66	0,32	0,69
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	19,85	0,37	0,70

**Figura 33** - Voltamogramas de Stripping de CO de catalisadores binários PtRh/C, PtPd/C, PtNi/C e Pt/C ETEK, em eletrólito de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



A forma e a posição do pico de stripping de CO dependem grandemente da estrutura e natureza do catalisador (ARIKAN; KANNAN; KADIRGAN, 2013). Picos antes e após o pico principal de oxidação de CO são atribuídos à existência de mais de uma posição de adsorção de monóxido de carbono sobre a superfície cristalográfica dos materiais (HIGUCHI *et al.*, 2014). Na Fig. 33 é possível observar a presença de pré e pós picos nos catalisadores PtRh/C e PtNi/C que são indicativos da existência diferentes posições para adsorção de CO que pode ser atribuído a não homogeneidade dos metais na superfície dos eletrocatalisadores (DE SOUZA *et al.*, 2014).

A partir dos resultados de  $E_i$  e  $E_p$  obtidos para avaliação da tolerância ao CO pelos catalisadores binários (Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C, Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e Pt<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub>/C) foram sintetizados novos catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e ternários das séries PtPdM/C (M = Rh e Ni), PtRhM/C (M = Ni e Pd) e PdRhNi/C.

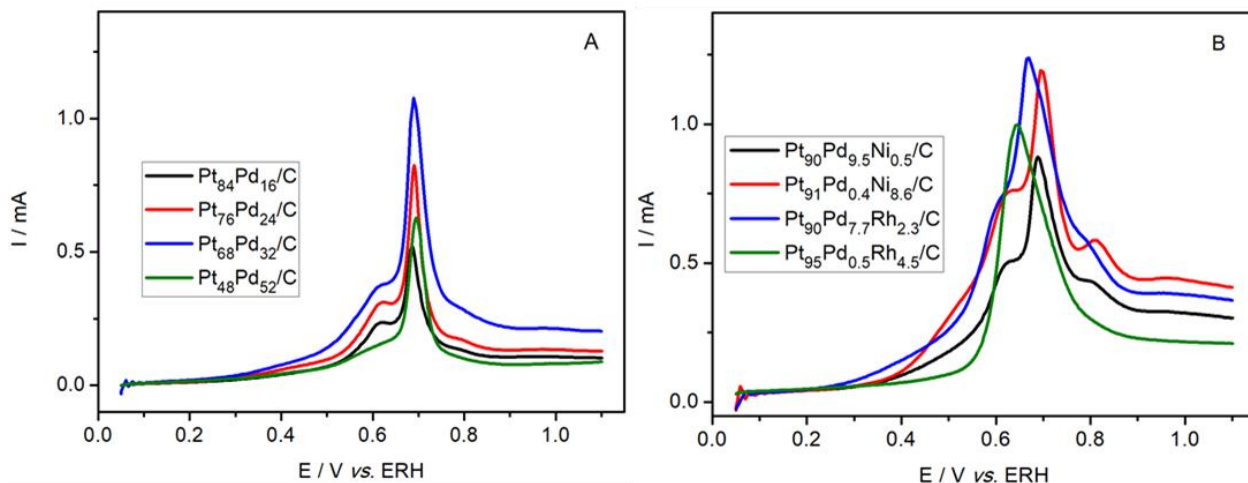
Os voltamogramas cíclicos de stripping de CO dos novos catalisadores binários, Fig. 34 A, revelaram que os potenciais de início ( $E_i$ ) de oxidação de CO calculados foram muito próximos seguindo a seguinte ordem crescente: Pt<sub>84</sub>Pd<sub>16</sub>/C e Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C > Pt<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>/C > Pt<sub>76</sub>Pd<sub>24</sub>/C. O potencial de pico ( $E_p$ ) de

oxidação na varredura direta não apresentou mudanças significativas, ficando em 0,68 V para Pt<sub>84</sub>Pd<sub>16</sub>/C e 0,69 V para os demais catalisadores. A intensidade do pico de oxidação de CO da liga Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C é maior devido a composição da liga e do efeito eletrônico.

Ao analisar os voltamogramas de stripping de CO para os catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C (Fig. 34 A) observa-se a presença de pré-pico de oxidação de CO e nos catalisadores ternários da série PtPdM/C (Fig. 34 B) houve a ocorrência de pré e pós picos. A ocorrência de pré e pós picos durante a oxidação de CO pode ser atribuída à distribuição do tamanho das partículas. A presença de paládio com teor menor que 1 % nos catalisadores ternários também pode contribuir para a inibição de pré e pós-pico de oxidação de CO, como se observa nos demais catalisadores sintetizados.

Observa-se ainda na Fig. 34 B que nos catalisadores ternários da série PtPdM/C a presença de ródio reduz o potencial de oxidação de CO em 30 e 60 mV quando comparados aos catalisadores ternários PtPd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C. A presença de níquel como dopante manteve o E<sub>p</sub> de oxidação de CO igual ao potencial do catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e quando o teor de níquel aumentou o potencial tornou-se mais positivo. Estes resultados confirmam a interação entre os átomos de ródio e paládio que contribui para a redução da reatividade da platina e a energia de adsorção Pt-CO (LIMA *et al.*, 2008).

**Figura 34** - Voltamogramas de stripping de CO dos catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C (A) e ternários de base PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C (B), em eletrólito de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Os valores de área de superfície eletroquimicamente ativa,  $E_i$  e  $E_p$ , para os catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C em diferentes composições nominais são apresentados na Tab. 16 a seguir.

**Tabela 16** - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de Stripping de CO dos catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C.

Catalisador	ASEA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> <sub>metal</sub> )	Potencial de Início ( $E_i$ ) / (V)	Potencial do pico ( $E_p$ ) / (V)
Pt <sub>84</sub> Pd <sub>16</sub> /C	8,98	0,37	0,68
Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C	12,80	0,40	0,69
Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C	16,16	0,37	0,69
Pt <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> /C	7,37	0,38	0,69

A Tab. 17 mostra os valores de área superficial eletroquimicamente ativa,  $E_i$  e  $E_p$ , para os catalisadores ternários PtPdM/C em diferentes composições nominais. A composição de platina e paládio, na proporção 76:24, apresentou maior  $E_p$  e o catalisador com maior quantidade de Pd (proporção 48:52) obteve potencial de pico intermediário. A melhor interação eletrônica ocorreu entre os metais na composição

nominal 84:16 resultando no menor valor de potencial de pico. Os resultados indicam que a tolerância ao envenenamento por CO entre os eletrocatalisadores binários segue a seguinte ordem  $Pt_{84}Pd_{16}/C > Pt_{68}Pd_{32}/C > Pt_{48}Pd_{52}/C > Pt_{76}Pd_{24}/C$ . Para os catalisadores ternários da série PtPdM/C verifica-se que a carga de paládio contribui para uma maior ASEA e que os potenciais de início e de pico são muito próximos.

As ASEA's para os catalisadores ternários da série PtRhM/C e PdRhNi/C, nas composições nominais estudadas, são mostradas na Tab. 18. Os catalisadores PtRhNi/C e PtRhPd/C, cujas massas de Pt foram aproximadamente 94%, apresentaram maior área ativa em relação a seus respectivos pares. O resultado revela que os catalisadores com base PtRhM/C possuem a maior quantidade de sítios ativos (BACH DELPEUCH *et al.*, 2016), como mostra a Tab. 18.

Os catalisadores PdRhNi/C nas composições estudadas obtiveram os menores valores de área ativa. Esse resultado está concordante com o tamanho de partícula calculado tanto por DRX quanto por MET nas quais as nanopartículas de Pd/C e PdRhNi/C nas diferentes composições nominais obtiveram os maiores tamanhos. Song e colaboradores (2015) ao calcularem a área ativa por stripping de CO encontraram valores próximos a estes para nanopartículas com Pd.

**Tabela 17** - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de Stripping de CO dos catalisadores ternários da série PtPdM/C.

Catalisador	ASEA ( $m^2g^{-1}_{metal}$ )	Potencial de Início ( $E_i$ ) / (V)	Potencial do pico ( $E_p$ ) / (V)
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C	18,32	0,41	0,69
Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C	27,11	0,43	0,70
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C	18,18	0,40	0,67
Pt <sub>95</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C	25,85	0,38	0,64

**Tabela 18** - Parâmetros eletroquímicos da voltametria cíclica de Stripping de CO dos catalisadores ternários.

Catalisador	ASEA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> <sub>metal</sub> )	Potencial de Início (E <sub>i</sub> ) / (V)	Potencial do pico (E <sub>p</sub> ) / (V)
Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C	17,38	0,44	0,63
Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub> /C	30,78	0,46	0,66
Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C	23,74	0,40	0,65
Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	25,85	0,38	0,62
Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C	9,63	0,38	0,65
Pd <sub>93,2</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub> /C	4,62	0,37	0,64

Comparando-se os voltamogramas obtidos para os catalisadores com metal base de Pt, Fig. 35 (A – B), verifica-se que os menores valores de potenciais de início e de pico de oxidação do CO foi para Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C em relação as demais nanopartículas sintetizadas que obtiveram valores próximos de E<sub>i</sub> e E<sub>p</sub>. Os catalisadores livres de Pt (PdRhNi/C nas duas composições) apresentaram os valores de E<sub>i</sub> e E<sub>p</sub> com diferenças pouco significativas como apresentado na Tab. 18.

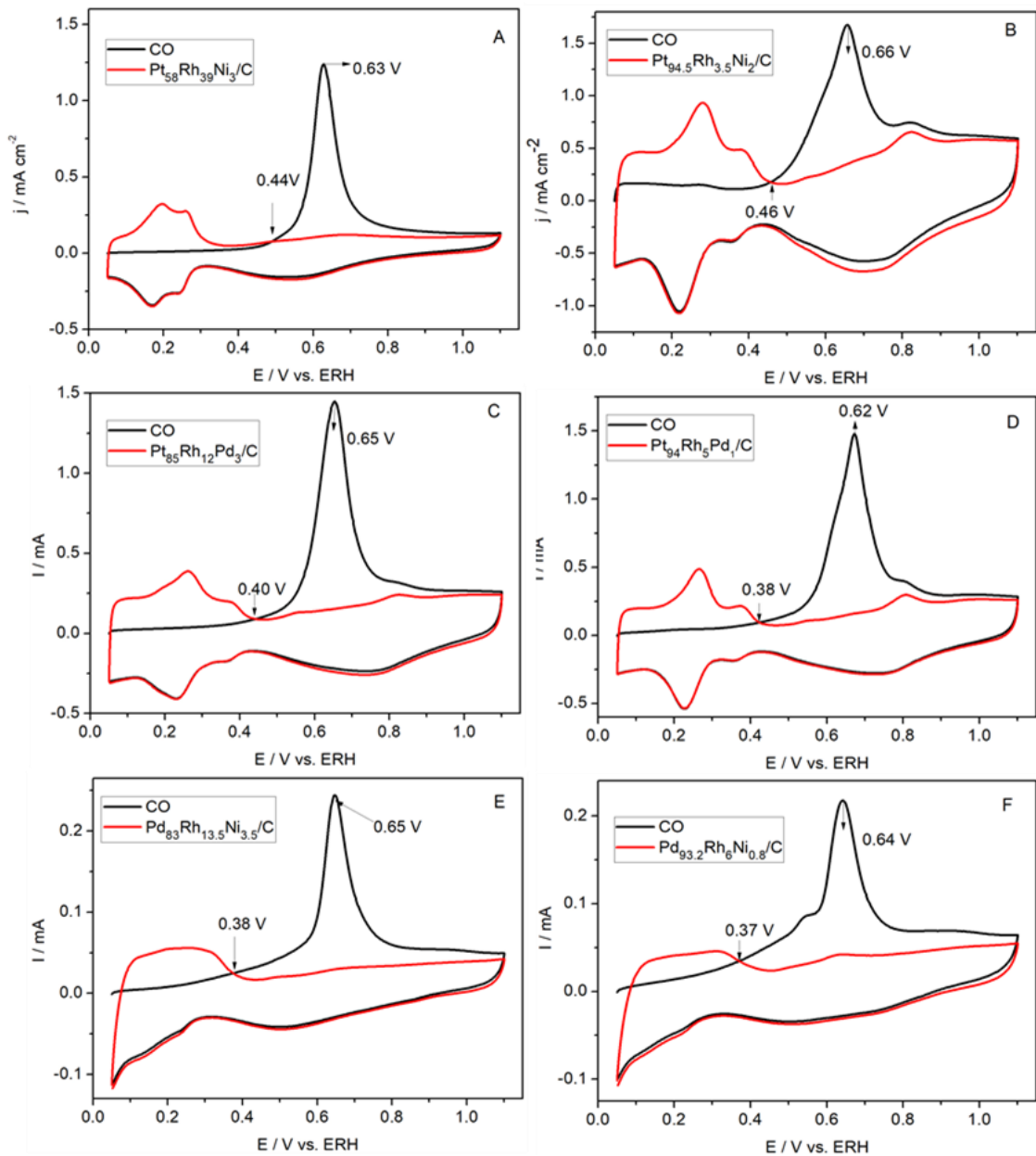
Os resultados encontrados nos experimentos de stripping de CO revelam que nos eletrocatalisadores binários e ternários das séries PtRhM/C e PdRhNi/C a interação entre os três metais utilizados reduziu os E<sub>p</sub> de oxidação de CO. Esse resultado pode ser atribuído à mudança que o terceiro metal (paládio ou níquel) faz na estrutura do eletrodo PtRh/C e ao enfraquecimento da adsorção química sobre a superfície dos catalisadores (LIU *et al.*, 2016).

A ausência de pré e pós-picos nos voltamogramas de stripping de CO na Fig. 35 (A, C, E) é um indicativo que o teor de ródio na liga influencia na interação entre os metais. A presença de ródio acima de 10 % conduz a uma única posição para adsorção de CO, quantidade inferior de ródio e/ou adição de Ni à liga contribuiu para o surgimento de pós-pico (Fig. 35 (B, D)).

As análises de voltametria de stripping de CO para os eletrocatalisadores sintetizados indicam que estes materiais apresentam diferentes níveis de tolerância ao CO, o que pode ser atribuído ao efeito sinérgico da interação entre os metais platina, ródio, níquel e paládio. Os catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e os ternário PtRhPd/C e PtPdM/C possuem maior quantidade de sítios ativos e menores potencial

de pico para oxidação de CO. Esses resultados sugerem que os materiais são ativos para oxidação de CO e podem facilitar sua remoção da superfície dos catalisadores.

**Figura 35** - Voltamogramas de stripping de CO de catalisadores PtRhNi/C, (A) 58:39:3 e (B) 94,5:3,5:2, PtRhPd/C, (C) 85:12:3 e (D) 94:5:1 e PdRhNi/C, (E) 83:13,5:3,5 e (F) 93,2:6:0,8, eletrólito de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



### 5.2.3.2 Avaliação da atividade dos catalisadores para oxidação de EG

A atividade catalítica de todos os catalisadores binários e ternários para oxidação de etileno glicol foi avaliada em termos dos seguintes parâmetros: potencial de início ( $E_i$ ), indicativo da atividade catalítica sobre as oxidações EG; densidade de corrente de pico anódica na varredura direta ( $j_d$ ), relativa ao desempenho máximo do catalisador; e, a relação entre a densidade de corrente do pico na varredura direta e densidade de corrente de pico na varredura reversa ( $j_d/j_r$ ), para demonstrar a tolerância do catalisador sobre as espécies intermediárias carbonáceas adsorvidas. Os resultados obtidos para os eletrocatalisadores ternários e binários são apresentados nas Tab. 19 e 20.

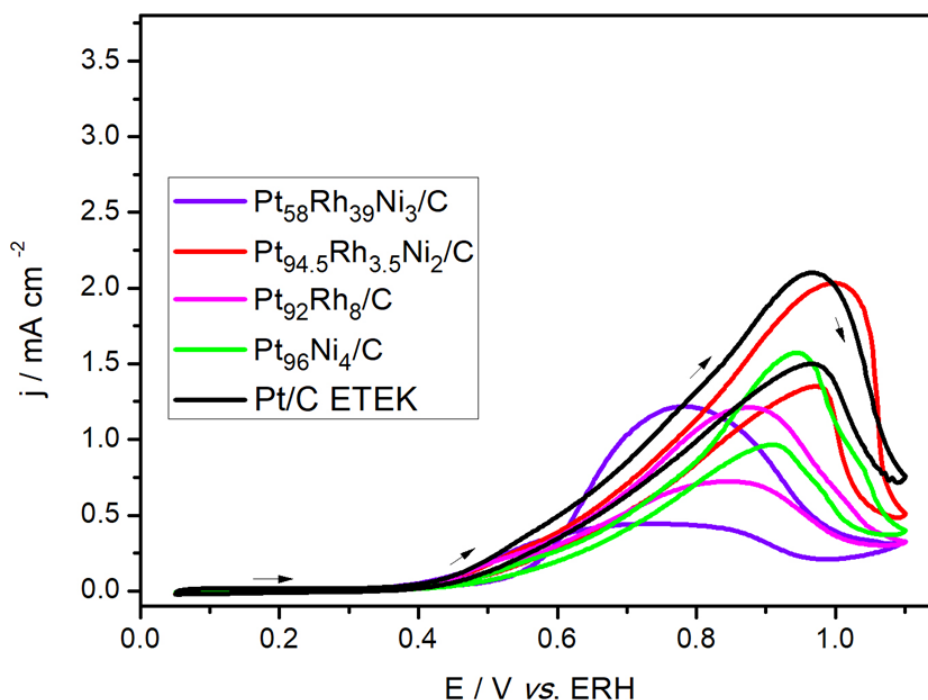
**Tabela 19** - Parâmetros de desempenho eletroquímico para os catalisadores ternários e binários, sintetizados pelo método do polirol, para oxidação de EG em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol.

Catalisador	$E_i$ (V)	$E_p$ (V)	$j_d$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j_r$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j_d/j_r$
PT/C ETEK	0,40	0,96	2,11	1,50	1,41
Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	0,38	0,87	1,22	0,72	1,64
Pt <sub>96</sub> Ni <sub>4</sub> /C	0,40	0,94	1,57	0,97	1,62
Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C	0,36	0,78	1,22	0,44	2,77
Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub> /C	0,39	1,00	2,03	1,35	1,50
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	0,38	1,02	3,58	2,73	1,30
Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C	0,38	0,97	2,44	1,67	1,46
Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	0,35	1,00	2,51	1,95	1,28
Pd <sub>82</sub> Rh <sub>18</sub> /C	0,52	0,84	0,30	0,14	2,14
Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C	0,50	0,84	0,92	0,60	1,51
Pd <sub>93,2</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub> /C	0,46	0,84	1,54	0,83	1,85



As Fig. 36 a 38 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KOH e etileno glicol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para os catalisadores binários ( $\text{Pt}_{92}\text{Rh}_8/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{96}\text{Ni}_4/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{90}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ ) e ternários  $\text{PtRhNi}/\text{C}$ ,  $\text{PtRhPd}/\text{C}$  e  $\text{PdRhNi}/\text{C}$  (nas duas composições nominais), varridos na faixa de potencial de 0,05 a 1,1 V vs ERH, os quais fornecem informações para avaliação da atividade catalítica (SONG *et al.*, 2015). Observa-se em todos os voltamogramas dois picos de corrente anódicos característicos de oxidação de álcoois sendo um na varredura positiva relacionado a oxidação de espécies quimissorvidas derivadas da adsorção de moléculas de EG e outro na varredura negativa da oxidação de espécies intermediárias não oxidadas na varredura direta e que foram adsorvidas na superfície do eletrocatalisador e oxidação do álcool na superfície após sua reativação (HSIEH *et al.*, 2016). Todos os catalisadores binários e ternários tiveram os picos da região de hidrogênio inibidos devido a adsorção de moléculas de etileno glicol na superfície do eletrodo.

**Figura 36** - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores binários  $\text{PtRh}/\text{C}$ ,  $\text{PtNi}/\text{C}$  e ternários  $\text{PtRhNi}/\text{C}$ , em duas composições,  $\text{Pt}/\text{C}$  ETEK em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH e etileno glicol com velocidade de varredura  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

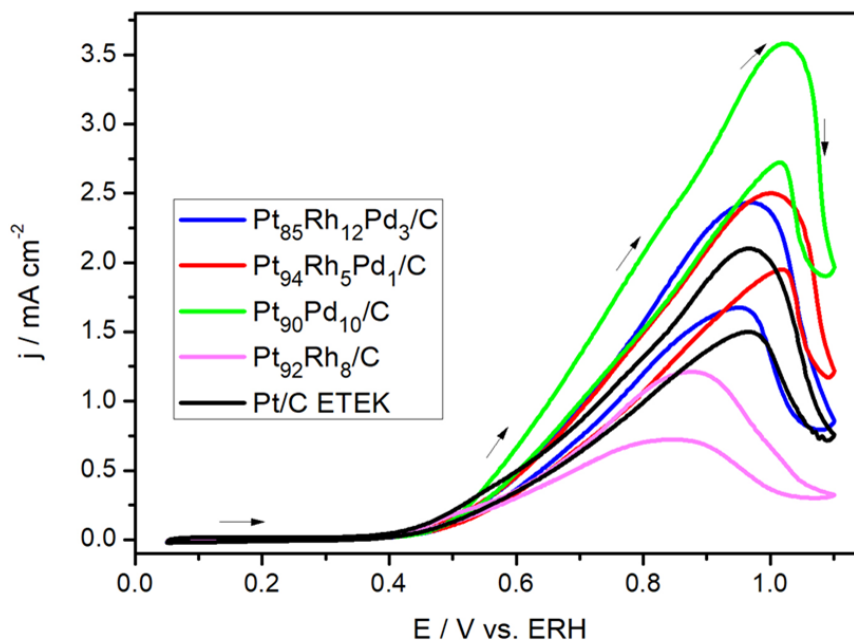


Verificou-se sobre a superfície dos eletrodos binários Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e Pt<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub>/C (Fig. 36) que a oxidação do etileno glicol iniciou em 0,38 e 0,40 V e a máxima densidade de corrente alcançada foi 1,22 e 1,57 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Fazendo uma comparação com as respostas de densidade de corrente obtidas para PtRhNi/C, em suas duas composições nominais, observou-se que a adição dos metais Rh e Ni em maior quantidade é mais benéfica para a reação ao deslocar o potencial de início e o potencial do pico para valores menos positivos o que é ideal para o ânodo de uma célula a combustível, mas apresenta a menor densidade de corrente (ALMEIDA; KOKOH; DE ANDRADE, 2011).

O melhor desempenho catalítico desta série de catalisadores foi para o ternário Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C, cujo resultado de densidade de energia pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre os metais que compõe a liga metálica e à modificação de estrutura da Pt na presença de Rh e Ni (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015). Na Fig. 36 também é apresentado o voltamograma da oxidação de etileno glicol sobre Pt/C ETEK o que ocorre em potencial muito elevado para aplicação em células a combustível. Esse resultado é um indicativo que o ternário com menor quantidade de Pt destacou-se nesta série dentro da faixa de potencial comercialmente utilizada para as DAFC's.

A Fig. 37 mostra os voltamogramas da oxidação de etileno glicol sobre a superfície do catalisador Pt/C E-TEK, dos ternários PtRhPd/C (em duas composições), dos binários Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C. Os catalisadores ternários desta série apresentaram atividade catalítica melhorada em relação a Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C com a adição de paládio aumentando a densidade de corrente. As densidades de corrente na oxidação do etileno glicol foram 2,51 e 2,44 mA cm<sup>-2</sup> para Pt<sub>92</sub>Rh<sub>7</sub>Pd<sub>1</sub>/C e Pt<sub>80</sub>Rh<sub>15</sub>Pd<sub>5</sub>/C, respectivamente.

**Figura 37** - Voltamogramas cíclicos para os catalisadores binários Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C, ternários PtRhPd/C (em duas composições), e Pt/C ETEK, em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Os resultados mostrados na Fig. 37 indicam que no catalisador ternário na composição nominal 94:5:1, a substituição de átomos de Ni por Pd proporcionou maior atividade eletroquímica devido a melhora na cinética da reação de oxidação das espécies intermediárias adsorvidas pelo fornecimento de espécies oxigenadas resultantes da adsorção de água e maior disponibilidade de sítios ativos (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015). Entretanto, ao fazer a oxidação do álcool sobre o catalisador binário Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C observou-se desempenho eletroquímico elevado, como consta na Tab. 19. Nessa tabela verificou-se que Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C apresentaram o mesmo potencial de início de oxidação, porém a presença de átomos de Pd na liga ternária favorece a oxidação das espécies intermediárias produzindo uma densidade de corrente duas vezes maior que na liga binária.

A atividade eletroquímica obtida com a liga binária Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C (Fig. 37) foi superior às demais ligas estudadas nesta pesquisa na seguinte ordem crescente Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C < Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C < Pt<sub>96</sub>Ni<sub>4</sub>/C < Pt<sub>94.5</sub>Rh<sub>3.5</sub>Ni<sub>2</sub>/C < Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C < Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C < Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C. Esse resultado é atribuído ao efeito eletrônico que

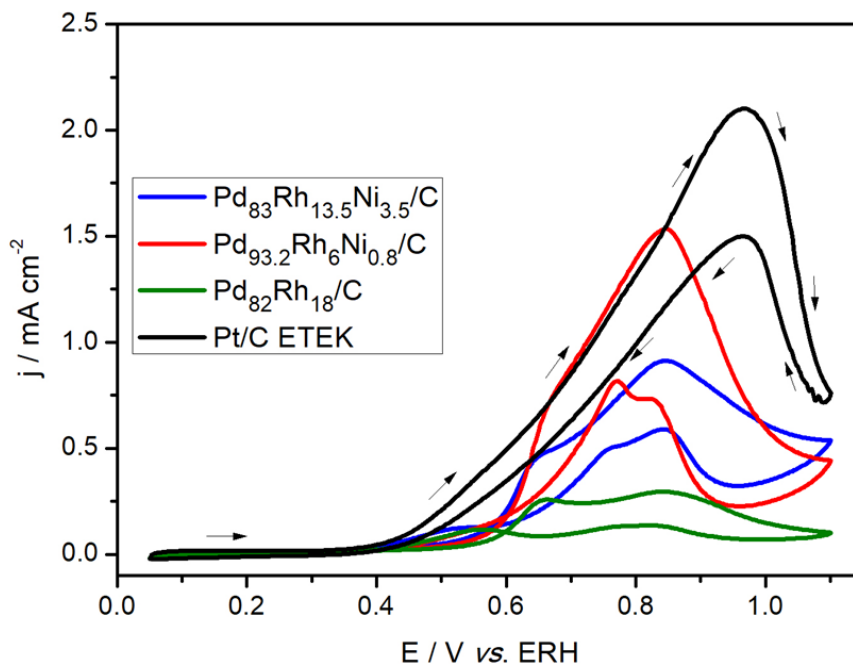
átomos de Pd fazem no parâmetro de rede da Pt e pela disponibilidade de mais sítios ativos que, conseqüentemente, produzem maior atividade catalítica (SONG *et al.*, 2015).

O pico de densidade de corrente no sentido direto ( $j_d$ ) é atribuído a reações de oxidação do álcool durante a varredura positiva. O pico de densidade de corrente no sentido reverso ( $j_r$ ) é devido à oxidação de intermediários carbonáceos oxidados incompletamente na superfície dos catalisadores durante a varredura negativa (IWASITA, 2002a). A razão  $j_d/j_r$  é usada geralmente para avaliar a tolerância do eletrocatalisador ao envenenamento pelas espécies carbonáceas intermediárias. Quanto maior o valor  $j_d/j_r$  mais eficiente é o material para a oxidação do EG e à remoção das espécies de envenenamento da superfície do catalisador (MAIYALAGAN; ALAJE; SCOTT, 2012).

A razão  $j_d/j_r$ , obtida para os catalisadores binários e ternários sintetizados, são exibidos na Tab. 19. PtRhNi/C (58:39:3) possui maior  $j_d/j_r$  em relação a PtRhNi/C (94,5:3,5:2) e aos binários PtRh/C e PtNi/C que tiveram valores muito próximos entre si. O catalisador binário Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C mesmo apresentando melhor atividade catalítica teve um dos menores valores de  $j_d/j_r$  juntamente com os ternários PtRhPd/C (85:12:3 e 94:5:1), com valores sendo 1,30, 1,46 e 1,28. Esses resultados sugerem que a superfície destes catalisadores é mais envenenada por espécies intermediárias, porém a atividade catalítica não é afetada pelas espécies.

Os voltamogramas cíclicos para os catalisadores binários e ternários livres de Pt estão na Fig. 38. As respostas eletroquímicas obtidas para Pd<sub>82</sub>Rh<sub>18</sub>/C, Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C e Pd<sub>93,2</sub>Rh<sub>6</sub>Ni<sub>0,8</sub>/C em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG, nas mesmas condições empregadas anteriormente para os demais catalisadores, revelam que estas ligas possuem menores densidades de correntes para oxidação do etileno glicol. Estes resultados estão concordantes com os principais parâmetros eletroquímicos obtidos para os catalisadores desta série de catalisadores livres de Pt. Menor ASEA e maior E<sub>i</sub> são dois parâmetros que contribuem para baixas densidades de correntes (FASHEDEMI *et al.*, 2015). Esse comportamento pode ser atribuir à elevada adsorção de espécies intermediárias nos sítios ativos, o que reduz a superfície para adsorção de moléculas do EG.

**Figura 38** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binário Pd<sub>82</sub>Rh<sub>18</sub>/C e ternários PdRhNi/C, em duas composições nominais, e Pt/C ETEK em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol, com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.

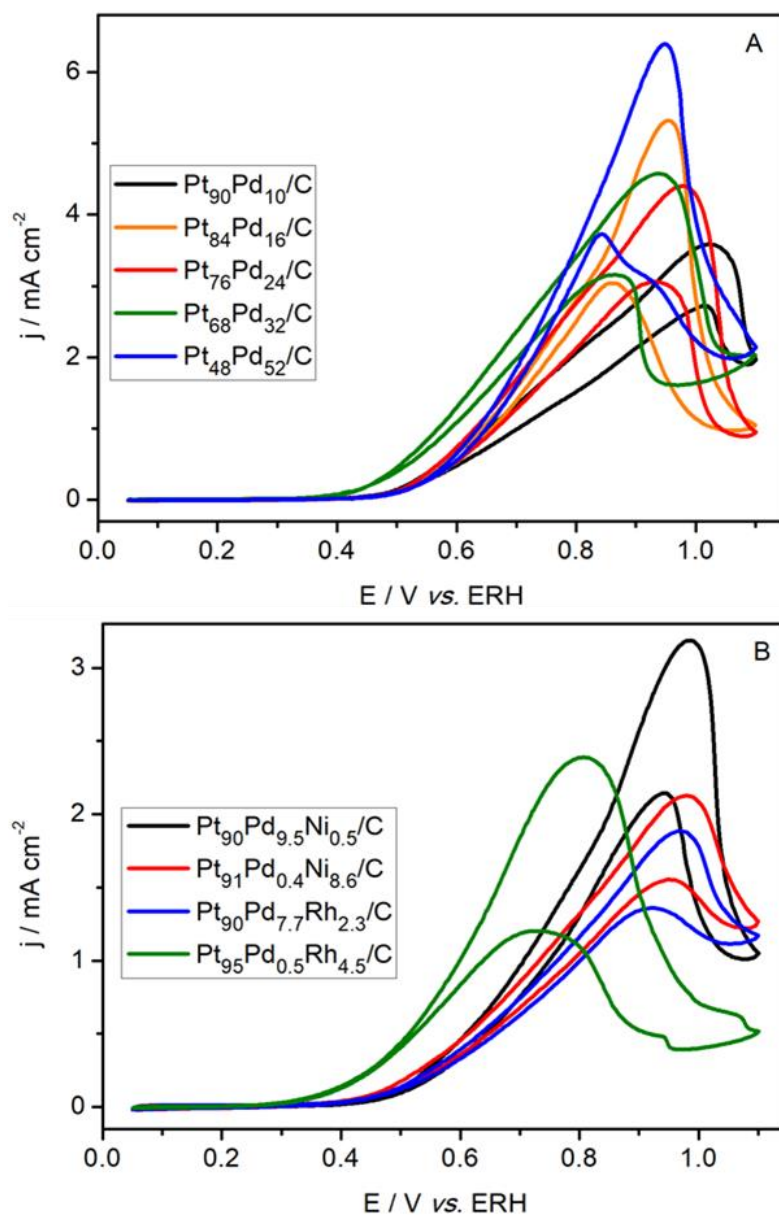


Um ponto importante para se destacar nos catalisadores Pd<sub>82</sub>Rh<sub>18</sub>/C e PdRhNi/C (nas duas composições) é que os processos parecem mais complexos, como pode ser observado pela presença de ombros antes do pico de oxidação do álcool nos voltmogramas na Fig. 38. Pode-se constatar que quando o paládio é o metal principal no catalisador, os voltamogramas apresentam ombros ou pré-picos, nas 3 varreduras realizadas. O aparecimento desses ombros indicam que os processos estão acontecendo em mais de uma etapa, em ambos os sentidos (direto ou inverso). As razões  $j_d/j_r$  para os catalisadores livres de platina PdRh/C e PdRhNi/C (83:13,5:3,5 e 93,2:6:0,8) foram 2,14; 1,51 e 1,85, respectivamente. Estes resultados indicam que espécies intermediárias são adsorvidas nos sítios ativos diminuindo o desempenho dos catalisadores livres de platina.

Para a série de catalisadores ternários a base de Pt ou Pd (com maior quantidade deste metal) PtRhM/C (M = Ni ou Pd) e PdRhNi/C os valores de densidades de corrente ( $j_d$ ) para oxidação do álcool tem a seguinte ordem decrescente 2,51; 2,03 e 1,54 mA cm<sup>-2</sup> para PtRhPd/C, PtRhNi/C e PdRhNi/C, respectivamente. Estes valores são superiores aos alcançados pelos ternários com menor teor de Pt ou

Pd na liga que foram 2,44; 1,22 e 0,92 mA cm<sup>-2</sup>, obedecendo a mesma ordem decrescente da composição anterior. Estes resultados mostram que quantidades menores de Rh, Ni e Pd favorece a interação e a modificação no parâmetro de rede da Pt (LEE *et al.*, 2012).

**Figura 39** - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores binários (A) Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e ternários (B) PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C, em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e etileno glicol, com velocidade de varredura 0,05 V s<sup>-1</sup>.



A partir dos resultados obtidos para as séries dos catalisadores propostos, duas novas séries de catalisadores binários  $Pt_xPd_y/C$  e ternários  $PtPd_xM_y/C$  foram sintetizadas e os resultados do desempenho eletroquímico são apresentados na Fig. 39 (A e B). A ordem do potencial de início da oxidação do etileno glicol para os catalisadores binários foi  $Pt_{68}Pd_{32}/C < Pt_{76}Pd_{24}/C < Pt_{84}Pd_{16}/C = Pt_{48}Pd_{52}/C$  essa mesma ordem foi seguida pelo potencial do pico de oxidação. Os principais parâmetros eletroquímicos destes catalisadores são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20** - Parâmetros de desempenho eletroquímico para os catalisadores binários da série  $Pt_xPd_y/C$  e ternário  $PtPd_xM_y/C$ , sintetizados pelo método do polioliol, para oxidação de EG em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH e etileno glicol.

Eletrrocatalisador	$E_i$ (V)	$E_p$ (V)	$j_d$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_r$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_d/j_r$
$Pt_{84}Pd_{16}/C$	0,47	0,95	5,35	3,04	1,76
$Pt_{76}Pd_{24}/C$	0,45	0,98	4,41	3,07	1,44
$Pt_{68}Pd_{32}/C$	0,38	0,94	4,59	3,13	1,47
$Pt_{48}Pd_{52}/C$	0,47	0,95	6,41	3,75	1,71
$Pt_{90}Pd_{9,5}Ni_{0,5}/C$	0,47	0,98	3,19	2,14	1,50
$Pt_{91}Pd_{0,4}Ni_{8,6}/C$	0,40	0,97	2,34	1,55	1,51
$Pt_{90}Pd_{7,7}Rh_{2,3}/C$	0,43	0,97	1,89	1,35	1,40
$Pt_{95}Pd_{0,5}Rh_{4,5}/C$	0,31	0,80	2,39	1,20	1,99

Os catalisadores ternários da série  $PtPd_xM_y/C$  seguem a mesma tendência dos outros eletrodos sintetizados com similaridade nos potenciais de início e do pico de oxidação, como apresentados na Tab. 20. A diferença observado no  $E_i$  da oxidação do EG pode estar associado à formação de espécies  $HO_{ads}$  na superfície do paládio (FASHEDEMI *et al.*, 2015). Para esta série de ternários, o eletrrocatalisador (95:5:4,5) teve cinética favorecida pela composição ao apresentar melhor desempenho nos potenciais de interesse tecnológico (0,3 V a 0,6 V) e a melhor atividade para o catalisador (90:9,5:0,5) em potenciais elevados.

Os eletrodos binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C mostraram atividade catalítica superior para oxidação do etileno glicol em relação a todos os catalisadores sintetizados, conforme valores expressos na Tab. 20. Pt<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>/C exibiu a maior atividade catalítica, em potenciais elevados, produzindo densidade de corrente de 6,41 mA cm<sup>-2</sup> seguidos 5,35, 4,49 e 4,41 mA cm<sup>-2</sup> correspondentes aos catalisadores Pt<sub>84</sub>Pd<sub>16</sub>/C, Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C e Pt<sub>76</sub>Pd<sub>24</sub>/C, respectivamente. Na faixa de baixos potenciais, Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C apresentou o melhor desempenho para aplicação em células a combustível alimentada por etileno glicol.

A razão  $j_d/j_r$  da série de catalisadores binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e ternários PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C têm valores entre 1,40 e 1,99, demonstrando baixa tolerância ao envenenamento da superfície pelas espécies intermediárias.

Podemos concluir que as liga PtRhNi/C (58:39:3) e PdRh/C (82:18) apresentaram melhor tolerância para espécies carbonáceas responsáveis pelo bloqueio da superfície dos eletrocatalisadores (FALASE *et al.*, 2012). A adição de Rh em quantidade acima de 15 % proporcionou a formação de mais espécies OH adsorvidas, tornando os catalisadores mais eficientes à oxidação dos intermediários, pois deixa livre os sítios ativos na superfície dos eletrodos ternários contendo platina (MUKHERJEE; ROY; BHATTACHARYA, 2015). Embora PdRh/C apresente razão  $j_d/j_r$  elevada o que torna os sítios ativos mais tolerante ao envenenamento, os resultados dos outros parâmetros eletroquímicos e o tamanho de suas partículas indicam baixo desempenho para aplicação tecnológica em células a combustível alimentadas por etileno glicol. Um bom catalisador para aplicação em células a combustível deve exibir densidade de corrente elevada em baixos potenciais e resistência por um longo período (FASHEDEMI; OZOEMENA, 2014).

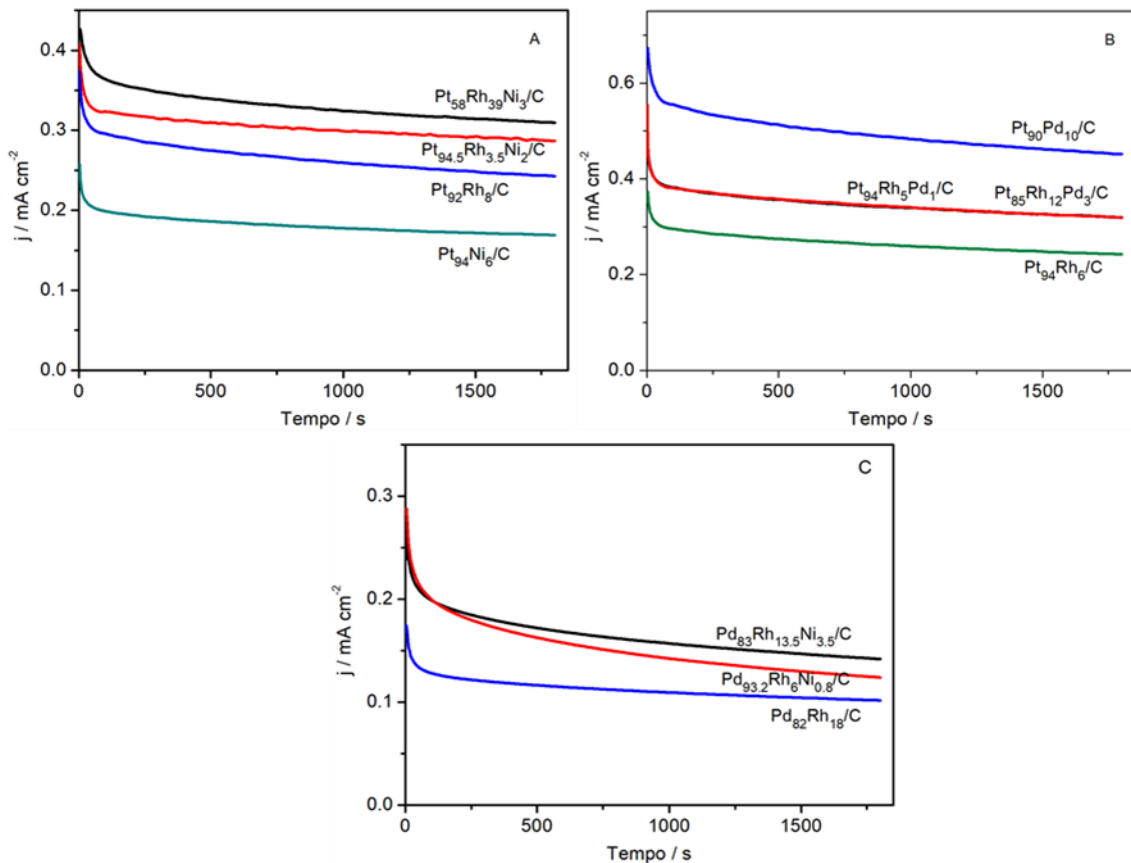
A estabilidade dos materiais e o grau de envenenamento das superfícies por adsorção de espécies intermediárias produzidas durante a reação de oxidação do EG foram avaliados por testes de cronoamperometria com aplicação de potencial de 0,6 V vs. ERH durante 1800 s, sendo as respostas apresentadas nas Fig. 40 e 41. Todos os eletrodos estudados apresentaram queda brusca na atividade catalítica nos primeiros 100 e 120 s. A partir das densidades de correntes iniciais e as densidades de correntes residuais após os 1800 s foi possível determinar a taxa de decaimento (% T<sub>d</sub>) para todos os catalisadores sintetizados e os resultados são apresentados nas Tab. 21 e 22.



A Fig 40 (A e B) exibe as curvas cronoamperométricas dos catalisadores ternários PdRhNi/C e PtRhPd/C (nas duas composições nominais) e seus binários Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C, Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e Pt<sub>94</sub>Ni<sub>6</sub>/C, respectivamente. É possível identificar na Fig. 40 A que as densidades de correntes no início dos testes de estabilidade para Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C e Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C são superiores aos binários PtRh/C e PtNi/C e permanecem assim até o fim dos 1800 s.

A estabilidade durante as medidas cronoamperométricas obedece a seguinte ordem Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C < Pt<sub>94,5</sub>Rh<sub>3,5</sub>Ni<sub>2</sub>/C < PtNi/C < PtRh/C sugerindo que a adição de ródio e níquel melhora a estabilidade do material.

**Figura 40** - Curvas da cronoamperometria dos catalisadores ternários (A e B) PtRhM/C, (C) PdRhM/C com seus binários, em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG, potencial aplicado de 0,6 V.



A Fig. 40 B revelou a superioridade da atividade eletrocatalítica de Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C em relação a Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C, Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C e PtRh/C ao iniciar as medidas com densidade de corrente mais elevada e mantê-la até o fim. O decaimento da densidade de corrente também segue essa sequência Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C < Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C < Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C < PtRh/C que é consistentemente tolerante ao envenenamento por espécies intermediárias. As medidas também revelaram densidades de correntes iniciais diferentes para Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C e Pt<sub>94</sub>Rh<sub>5</sub>Pd<sub>1</sub>/C, porém nos primeiros 3 s elas se tornam iguais permanecendo assim até ao final dos 1800 s. Esse resultado é concordante com os resultados de voltametria cíclica que revelaram a maior densidade de corrente no potencial de pico para os catalisadores da série.

Os catalisadores livres de Pt, PdRh/C (82:18) e PdRhNi/C (83:13,5:3,5 e 93,2:6:0,8), apresentado na Fig. 40 C, tiveram os maiores decaimentos entre 51 a 58%, comparado a todos os outros, conforme Tab. 21. As densidades de corrente no potencial aplicado também foram as menores e as mesmas tanto para PdRh/C quanto para PdRhNi/C (nas duas composições). Esses resultados mostram o baixo desempenho eletrocatalítico destas ligas para oxidar EG.

Nas Tab. 21 e 22 os valores correspondentes à densidade de corrente no início ( $j_i$ ) do experimento, densidade de corrente intermediária ( $j_{int.}$ ) e densidade de corrente final ( $j_f$ ) estão relacionados aos tempos de 1, 900 e 1800 s.

**Tabela 21** - Parâmetros da estabilidade eletroquímica da reação de oxidação de etileno glicol sobre a superfície dos catalisadores ternários PtRhM/C e binários durante 1800 s. **(continua)**

Catalisador	$j_i$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_{int.}$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_f$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$T_d$ (%)
Pt <sub>58</sub> Rh <sub>39</sub> Ni <sub>3</sub> /C	0,43	0,33	0,31	28
Pt <sub>94,5</sub> Rh <sub>3,5</sub> Ni <sub>2</sub> /C	0,41	0,30	0,29	29
Pt <sub>85</sub> Rh <sub>12</sub> Pd <sub>3</sub> /C	0,45	0,34	0,32	33
Pt <sub>94</sub> Rh <sub>5</sub> Pd <sub>1</sub> /C	0,55	0,34	0,32	43

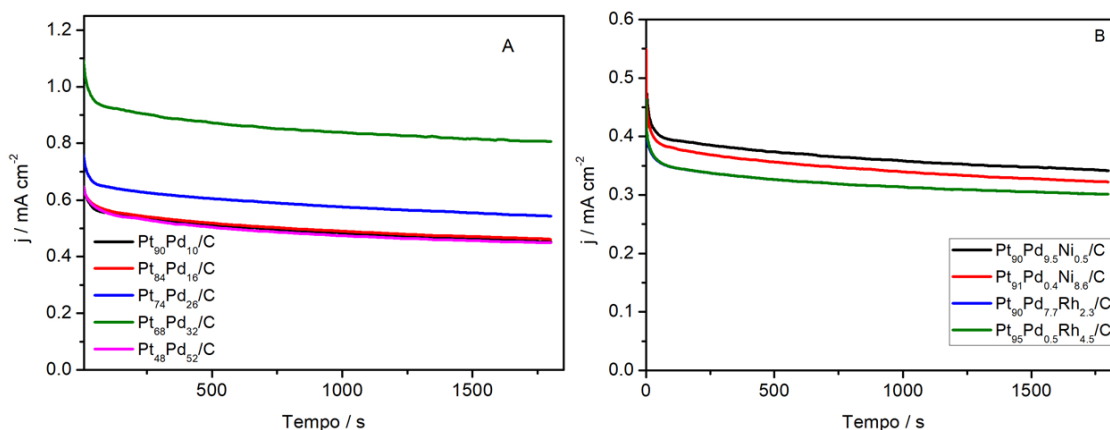
**Tabela 21** - Parâmetros da estabilidade eletroquímica da reação de oxidação de etileno glicol sobre a superfície dos catalisadores ternários PtRhM/C e binários durante 1800 s. **(continuação)**

Catalisador	$j_i$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_{int.}$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_f$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$T_d$ (%)
Pd <sub>83</sub> Rh <sub>13,5</sub> Ni <sub>3,5</sub> /C	0,28	0,16	0,14	52
Pd <sub>93,2</sub> Rh <sub>6</sub> Ni <sub>0,8</sub> /C	0,29	0,15	0,12	59
Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	0,37	0,26	0,24	35
Pt <sub>94</sub> Ni <sub>6</sub> /C	0,25	0,18	0,17	46
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	0,67	0,49	0,45	33
Pd <sub>82</sub> Rh <sub>18</sub> /C	0,17	0,11	0,10	59

**(conclusão)**

Por meio da Fig. 41 A pode-se verificar que os eletrodos Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C, Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C e Pt<sub>90</sub>Pd<sub>9,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>/C apresentaram os menores decaimentos entre todos os materiais sintetizados, sugerindo melhor estabilidade e durabilidade para reação de oxidação do etileno glicol (XU *et al.*, 2017) e confirmando os resultados obtidos nas voltametrias. É possível observar também na Fig. 41B que a melhor estabilidade foi obtida para os catalisadores ternários da série PtPdM/C, obedecendo a seguinte ordem: Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C < Pt<sub>90</sub>Pd<sub>9,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>/C < Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Rh<sub>4,5</sub>/C < Pt<sub>91</sub>Pd<sub>0,4</sub>Ni<sub>8,6</sub>/C em relação a taxa de decaimento.

**Figura 41** - Curvas da cronoamperometria dos catalisadores binários (A) e ternários (B), em diferentes proporções, em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG, potencial aplicado de 0,6 V vs. ERH.



Observa-se ainda que Pt<sub>90</sub>Pd<sub>7,7</sub>Rh<sub>2,3</sub>/C e Pt<sub>95</sub>Pd<sub>0,5</sub>Rh<sub>4,5</sub>/C mantiveram as mesmas densidades de correntes a partir dos segundos iniciais ao iniciar em 0,41 e 0,47, respectivamente. O comportamento apresentado demonstra que a cinética da reação de oxidação do etileno glicol sobre catalisadores de Pt com Pd é mais rápida, devido possuírem maior quantidade de espécies OH<sup>-</sup> em solução. As taxas de decaimento obtidas para os catalisadores binários e ternários desta série foram 26-31 e 28-43 %, respectivamente.

Os valores de densidade de corrente extraídos dos experimentos cronoamperométricos para os catalisadores apresentados na Fig. 41 estão reunidos na Tab. 22. Verifica-se que a estabilidade foi similar para os catalisadores Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C, Pt<sub>84</sub>Pd<sub>16</sub>/C e Pt<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>/C que tiveram as menores densidades de correntes no potencial aplicado, comparadas ao Pt<sub>76</sub>Pd<sub>24</sub>/C e Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C, com 0,76 e 0,84 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

**Tabela 22** - Parâmetros da estabilidade eletroquímica da reação de oxidação de etileno glicol sobre a superfície dos catalisadores ternários da série PtPd<sub>x</sub>M<sub>y</sub>/C e binários Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C durante 1800 s.

Catalisador	$j_i$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_{int.}$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$j_f$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$T_d$ (%)
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>9,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> /C	0,47	0,36	0,34	28
Pt <sub>91</sub> Pd <sub>0,4</sub> Ni <sub>8,6</sub> /C	0,55	0,34	0,32	42
Pt <sub>90</sub> Pd <sub>7,7</sub> Rh <sub>2,3</sub> /C	0,42	0,32	0,30	27
Pt <sub>95</sub> Pd <sub>0,5</sub> Rh <sub>4,5</sub> /C	0,47	0,32	0,30	36
Pt <sub>84</sub> Pd <sub>16</sub> /C	0,66	0,49	0,46	30
Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C	0,76	0,58	0,54	29
Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C	1,10	0,84	0,81	26
Pt <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> /C	0,65	0,48	0,45	31

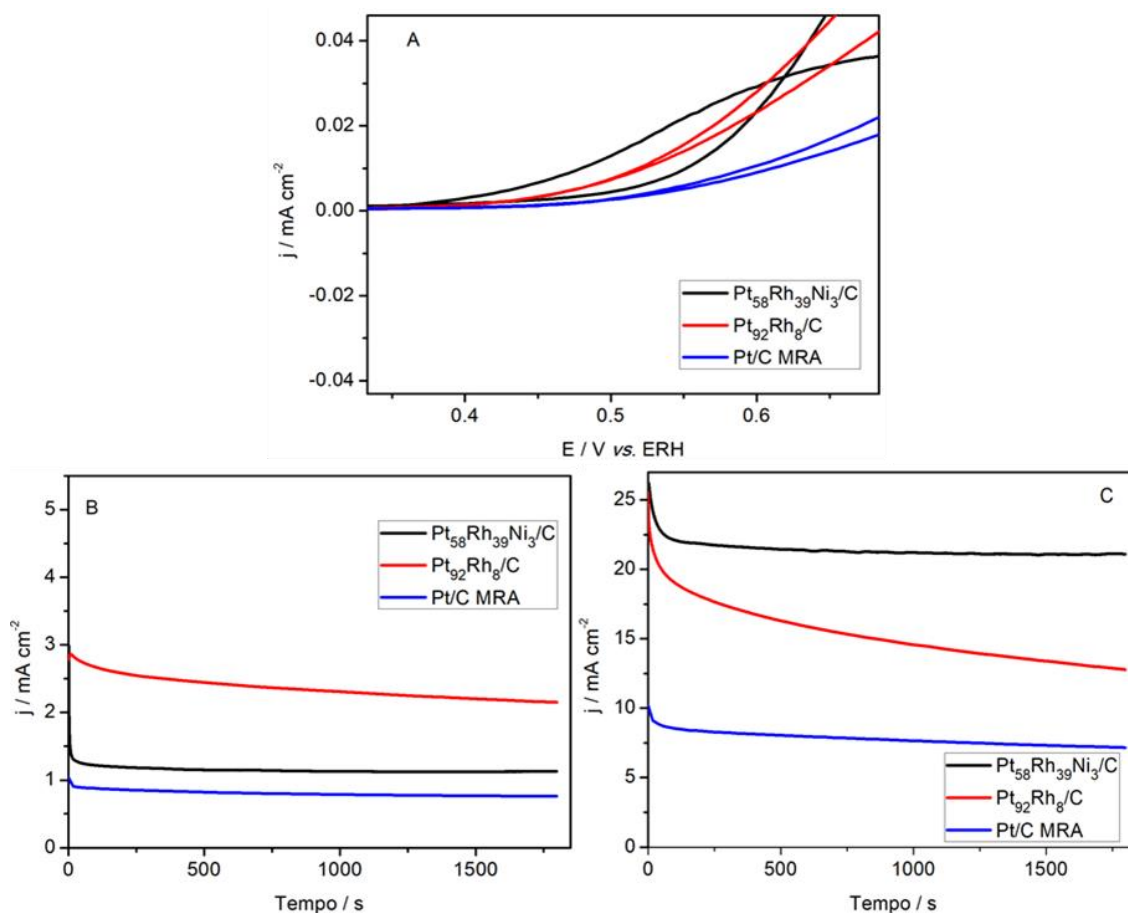
Independente da densidade de corrente inicial, todos os materiais estudados apresentaram decaimento contínuo e indicam que o tempo empregado não foi suficiente para a estabilização da atividade eletroquímica. Os desempenhos obtidos sugerem que independentemente da composição das ligas ternárias ou binárias as espécies resultantes da oxidação incompleta de EG estão se adsorvendo na superfície dos eletrodos, o que pode ser atribuído à microestrutura de cada material.

Para compreender o comportamento da estabilidade dos catalisadores em baixos e elevados potenciais foi realizado experimento cronoamperométrico mantendo-se o potencial fixo de 0,45 e 0,6V para oxidação de etileno glicol sobre as superfícies de Pt<sub>80</sub>Rh<sub>15</sub>Ni<sub>5</sub>/C e Pt<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>/C em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de KOH e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etileno glicol, utilizando Pt/C MRA como referência. Nestes experimentos as correntes foram normalizadas pela área geométrica do eletrodo de trabalho.

A Fig. 42 (A e B) mostra os resultados da voltametria cíclica e da cronoamperometria obtidos, em baixo potencial, nos quais a liga binária Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C tem

maior densidade de corrente. Esta superioridade em relação aos demais materiais analisados pode ser atribuída ao efeito sinérgico do Rh sobre a Pt.

**Figura 42** – Voltamograma cíclico (A) para oxidação de etileno glicol sobre catalisadores Pt/C MRA, Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C, Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C e curvas de cronoamperometria com potencial aplicado de 0,45 V (B) e 0,60 V, em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> KOH e 1,0 mol L<sup>-1</sup> EG for 1800 s.



Em menor potencial (0,45 V vs. ERH), a presença de ródio favorece a quebra de ligação C-C aumentando a cinética de oxidação as moléculas de EG adsorvidas na superfície do catalisador levando a maior valor de densidade de corrente e maior estabilidade (LEÃO *et. Al*, 2011). A partir de 0,6 V, a liga ternária Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C passa a apresentar maior estabilidade devido a presença de átomos de Ni que favorece a

oxidação de etileno glicol em potenciais elevados fornecendo espécies oxigenadas que liberam o sítios catalíticos para adsorção do álcool.

### 5.3 ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA DE FTIR IN SITU NA OXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL SOBRE CATALISADORES TERNÁRIOS E BINÁRIOS

Experimentos FTIR *in situ* foram realizados durante os testes eletroquímicos de voltametria cíclica para entendimento do mecanismo de oxidação de EG sobre os eletrodos ternários e binários e para analisar as espécies intermediárias e produtos formados. Os espectros foram coletados a cada 0,1 V de varredura durante a voltametria cíclica, em solução de KOH e EG, ambos com concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup>, aplicando velocidade de varredura de 0,005 V na faixa de potencial de 0,05 a 1,1 V vs. ERH.

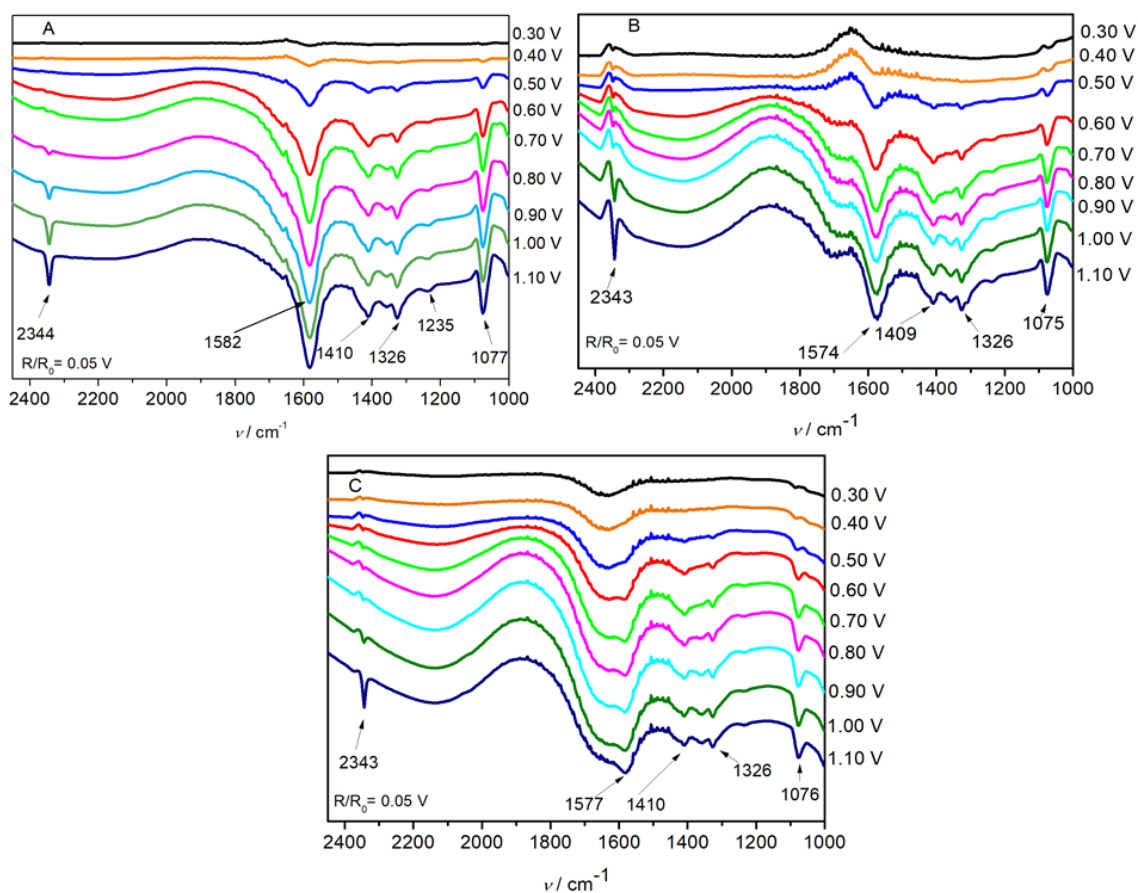
A Fig. 43 (A, B e C) mostra os espectros de FTIR *in situ* registrados durante a oxidação de etileno glicol sobre PtPd/C, PtRh/C e PtNi/C, respectivamente. Todos os catalisadores binários apresentaram bandas características da presença de CO<sub>2</sub> dissolvido na camada fina em 2344 cm<sup>-1</sup> para Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e em 2343 cm<sup>-1</sup> para Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e Pt<sub>94</sub>Ni<sub>6</sub>/C. Essas bandas são atribuídas ao estiramento assimétrico O-C-O e sua intensidade é maior sobre a superfície do catalisador Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C. A banda de CO<sub>2</sub> é detectada a partir de 1,0 V para PtRh/C, 0,5 V para PtNi/C e sobre a superfície de PtPd/C ela aparece em potencial a partir de 0,8 V (WANG *et al.*, 2011).

Outras bandas de infravermelho atribuídas aos íons glicolato, apresentando pequenas variações na posição, também foram identificadas para ambos os materiais, como estão representadas na Tab. 23. A formação de íons glicolato é confirmada pela presença de bandas em 1077 e 1326 cm<sup>-1</sup> a partir de 0,50 V para Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e uma banda larga em 0,30 V para PtNi/C. Essas bandas são mais intensas sobre a superfície de Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C do que sobre Pt<sub>94</sub>Ni<sub>6</sub>/C e são atribuídas a íons glicolato durante oxidação de etileno glicol na concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup> (LIN *et al.*, 2013), mas também podem ser a íons glicolato e oxalato (WANG *et al.*, 2011).

Na superfície dos catalisadores binários, na concentração estudada de 1,0 mol L<sup>-1</sup> foram detectadas bandas em 1580, 1410, 1408, 1409 e 1326 cm<sup>-1</sup> que sugerem a

presença de ácido glicólico como um dos principais produtos da oxidação de etileno glicol (LIN *et al.*, 2013). Na superfície do catalisador Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C e Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C aparece também uma banda vibracional de baixa intensidade em 1235 cm<sup>-1</sup>, a partir de 0,60 V. Devido a presença das bandas idendificadas anteriormente e que são associadas ao ácido glicólico, a banda em 1235 cm<sup>-1</sup> também pode ser atribuída aos íons glicolatos formados sobre a superfície dos catalisadores.

**Figura 43** - Espectro de FTIR *in situ* da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>/C; (B) Pt<sub>92</sub>Rh<sub>8</sub>/C e (C) Pt<sub>94</sub>Ni<sub>6</sub>/C em solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG.





**Tabela 23** - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores binários na reação de EG 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Espécies	Número de ondas / cm <sup>-1</sup>		
	Pt <sub>90</sub> Pd <sub>10</sub> /C	Pt <sub>92</sub> Rh <sub>8</sub> /C	Pt <sub>94</sub> Ni <sub>6</sub> /C
CO <sub>2</sub>	2344	2343	2343
Íons glicolato, glioxalato, glioxal	1582	1574	1577
Íons glicolato	1410	1409	1410
Íons glicolato	1235	1235	
Íons glicolato ou oxalato	1326	1326	1326
Íons glicolato, glioxal	1077	1075	1076

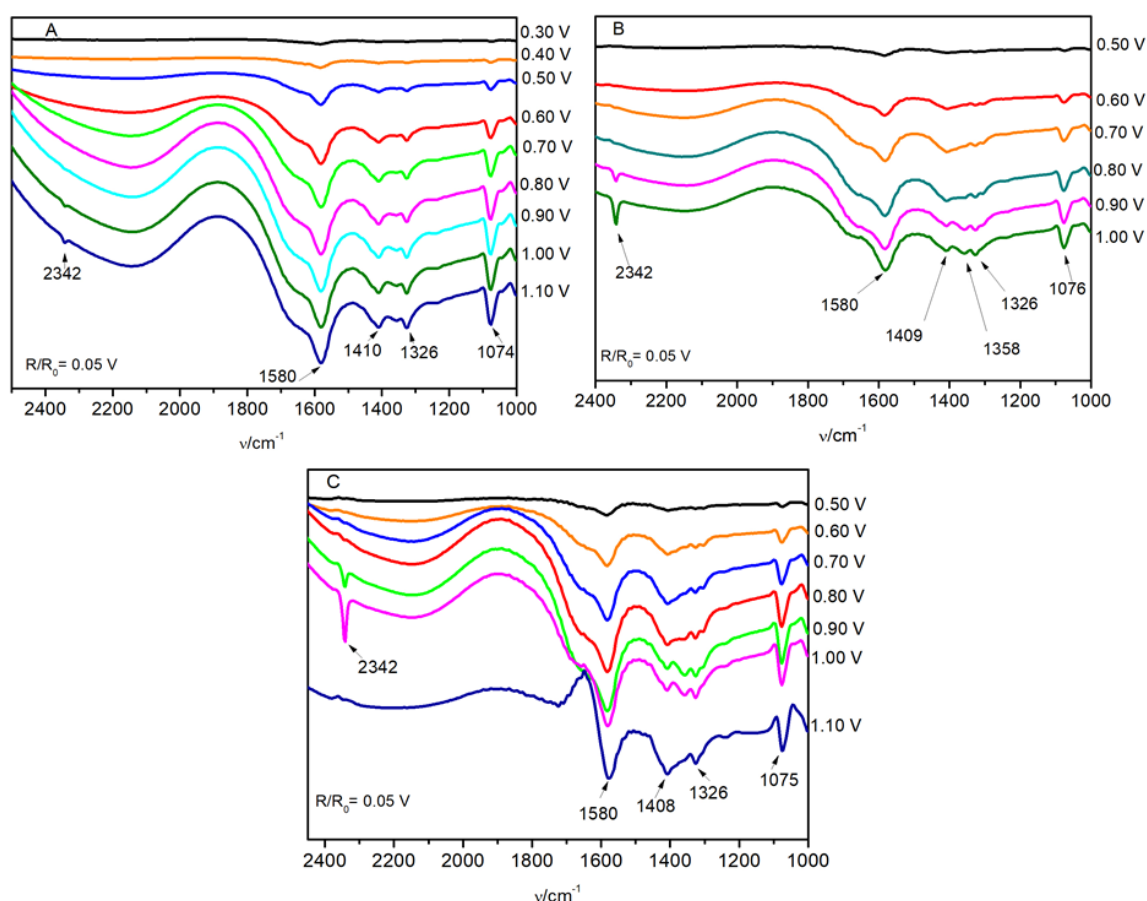
Os espectros da Fig. 44 (A, B e C) correspondem à oxidação de etileno glicol sobre os catalisadores ternários Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C, Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C e Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C e mostram bandas de vibração em 2342 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao alongamento assimétrico O-C-O do CO<sub>2</sub> produzido. As referidas bandas foram detectadas a partir de 0,90 V e na mesma posição para estas ligas ternárias, mas com intensidade diferentes, indicando que a produção de CO<sub>2</sub> foi maior na superfície de PdRhNi/C e menor em PtRhPd/C. Esse resultado indica que a presença de níquel no catalisador favorece a produção de CO<sub>2</sub> e sua substituição por átomos de Pd inibe essa produção.

Nos espectros da Fig. 44 também foram observadas bandas em 1580 cm<sup>-1</sup> para PtRhPd/C, PtRhNi/C e PdRhNi/C, iniciando em 0,40 V para PtRhPd/C e em potencial mais elevado de 0,50 V para os demais. Esta banda é característica da presença de glicolato, atribuídas ao estiramento assimétrico (COO<sup>-</sup>) ou (C-O), mas também podem ser indicativo da presença de glioxal, íons formato e glioxalato. As intensidades das bandas aumentam com o potencial, sendo que nos espectros do eletrocatalisador ternário PdRhPd/C (Fig. 44 C) os produtos de oxidação como glicolato e glioxalato são formados em maior quantidade (LIN *et al.*, 2013).

A partir dos potenciais 0,5 e 0,6 V surgem as bandas 1410 (PtRhPd/C), 1408 (PtRhNi/C) e 1409 cm<sup>-1</sup> (PdRhNi/C), que estão associadas ao estiramento simétrico (COO<sup>-</sup>) do íon glicolato. A banda em 1326 cm<sup>-1</sup> foi observada tanto nos catalisadores ternários quanto no binário, 1074 (PtRhPd/C), 1076 e 1075 cm<sup>-1</sup> (PtRhNi/C) que também são características de íons glicolato, podendo ser atribuídas à presença de

íons oxalato (OLIVEIRA *et al.*, 2013), (FALASE *et al.*, 2012), (WANG *et al.*, 2011). As mudanças na posição das bandas vibracionais podem ser atribuídas à presença de Ni nos eletrodos.

**Figura 44** - Espectro de FTIR *in situ* da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt<sub>85</sub>Rh<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>/C, (B) Pt<sub>58</sub>Rh<sub>39</sub>Ni<sub>3</sub>/C e (C) Pd<sub>83</sub>Rh<sub>13,5</sub>Ni<sub>3,5</sub>/C, em solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG.



Uma banda de baixa intensidade foi detectada em 1358 cm<sup>-1</sup> durante a reação de oxidação de EG sob PtRhNi/C, indicando a presença de íons formiato e ou glicolato (DEMARCONNAY *et al.*, 2007) a partir de 0,80 V, que aumenta em potenciais elevados e nos potenciais de 0,90 e 1,00 V para PdRhNi/C. Wang *et al.* (2011), em estudos realizados sobre o mecanismo de reação de oxidação de etileno glicol, em meio alcalino, sobre Pd/C propuseram uma rota passando pela produção de formiato.

A banda em  $1357\text{ cm}^{-1}$  também pode ser atribuída a íons glicolato (CHRISTENSEN; HAMNETT, 1989).

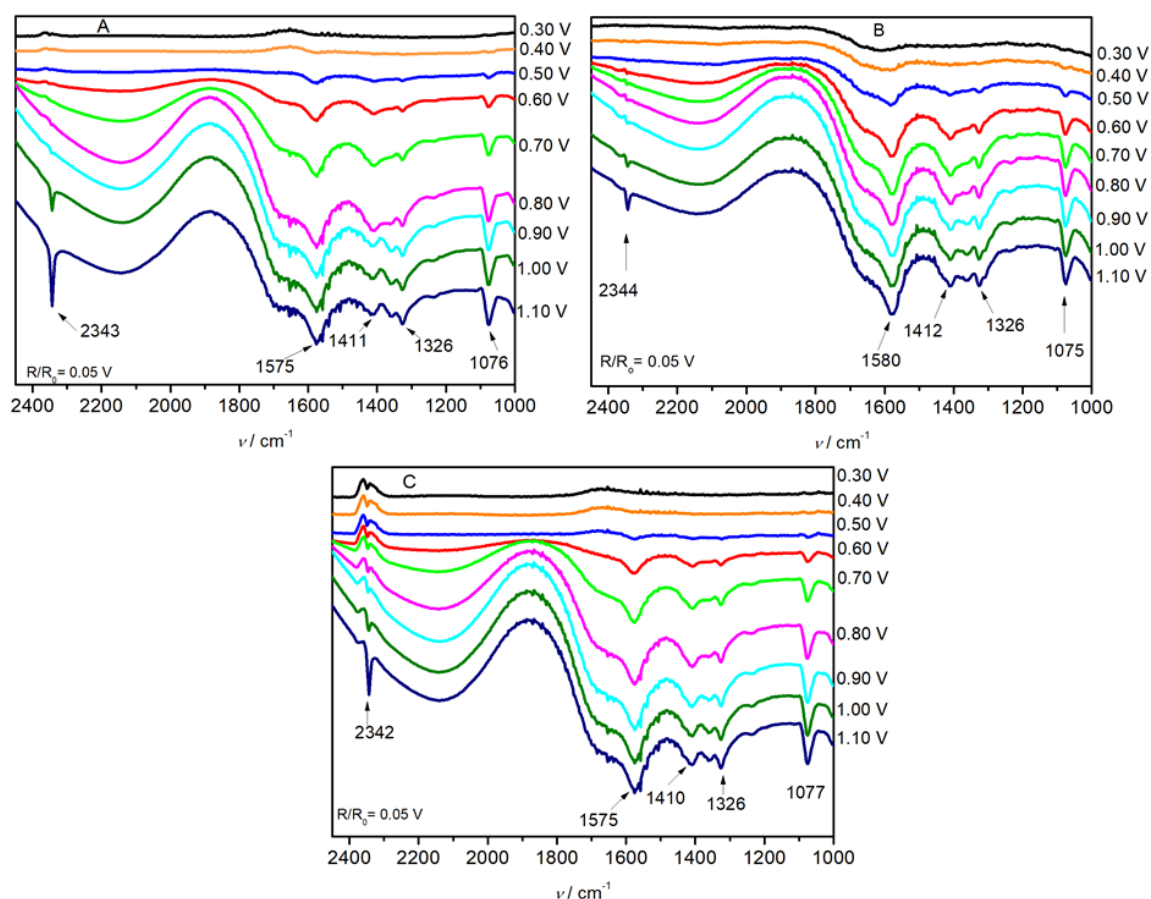
Todas as bandas vibracionais detectadas nos espectros durante a oxidação de etileno glicol sobre os catalisadores ternários  $\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{12}\text{Pd}_3/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{58}\text{Rh}_{39}\text{Ni}_3/\text{C}$  e  $\text{Pd}_{83}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$ , estão resumidas na Tab. 24.

**Tabela 24** - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores ternários na reação de EG  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ .

Espécies	Número de ondas / $\text{cm}^{-1}$		
	$\text{Pt}_{85}\text{Rh}_{12}\text{Pd}_3/\text{C}$	$\text{Pt}_{58}\text{Rh}_{39}\text{Ni}_3/\text{C}$	$\text{Pd}_{83}\text{Rh}_{13,5}\text{Ni}_{3,5}/\text{C}$
$\text{CO}_2$	2342	2342	2342
Íons glicolato, glioxalato, glioxal	1580	1580	1580
Íons glicolato	1410	1409	1408
Íons carboxilato, formiato		1358	
Íons glicolato ou oxalato	1326	1326	1326
Íons glicolato, glioxal	1074	1076	1075

As análises de FTIR realizadas para oxidação de EG sobre a superfície dos eletrodos binários da série  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y/\text{C}$  (nas composições nominal 84:16, 76:26 e 68:32) são mostradas na Fig. 45 (A, B e C), respectivamente. As bandas vibracionais detectadas correspondem aos mesmos produtos identificados para os catalisadores binários e ternários e estão resumidas na Tab. 25. A posição da banda característica à produção de  $\text{CO}_2$  foi detectada em diferentes frequências  $2344$ ,  $2343$  e  $2342\text{ cm}^{-1}$  para esta série de catalisadores. Observa-se nos espectros da Fig. 45 que o potencial de início da produção de  $\text{CO}_2$  é  $0,80\text{ V}$  para  $\text{Pt}_{68}\text{Pd}_{32}/\text{C}$  e  $1,00\text{ V}$  para  $\text{Pt}_{76}\text{Pd}_{24}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{84}\text{Pd}_{16}/\text{C}$ . Assim, um maior o teor de paládio antecipa o potencial de início da produção de  $\text{CO}_2$  (BACH DELPEUCH *et al.*, 2016).

**Figura 45** - Espectro de FTIR *in situ* da oxidação de etileno glicol sobre (A) Pt<sub>84</sub>Pd<sub>26</sub>/C e (B) Pt<sub>76</sub>Pd<sub>24</sub>/C e (C) Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C, em solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KOH e EG.



Os espectros dos catalisadores binários da série Pt<sub>y</sub>Pd<sub>y</sub>/C também mostram bandas para íons glicolato, glioxalato e glioxal, conforme resumido na Tab. 25. Observa-se uma banda em 1326 cm<sup>-1</sup> que é atribuída ao glicolato e foi registrada na mesma posição para os três eletrocatalisadores (WANG *et al.*, 2011). As outras bandas indicadoras da presença de glicolato, glioxalato e glioxal apresentam deslocamento de 1-5 cm<sup>-1</sup>. O deslocamento na posição das bandas é influenciado pela composição da liga e distribuição do adsorbato sobre a superfície do eletrodo.

A partir dos espectros de todos os catalisadores sintetizados observou-se que reação de oxidação do EG, em meio alcalino, produziu CO<sub>2</sub> em potencial elevado de 0,90 V para as ligas ternárias e em potenciais mais baixos para algumas ligas binárias desta série. Os íons carboxilatos surgem a partir de baixos potenciais para todas os catalisadores.

**Tabela 25** - Bandas vibracionais das espécies formadas sobre a superfície de catalisadores binários da série Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C na reação de EG 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Espécies	Número de ondas / cm <sup>-1</sup>		
	Pt <sub>84</sub> Pd <sub>16</sub> /C	Pt <sub>76</sub> Pd <sub>24</sub> /C	Pt <sub>68</sub> Pd <sub>32</sub> /C
CO <sub>2</sub>	2343	2344	2342
Íons glicolato, glioxalato, glioxal	1575	1580	1575
Íons glicolato	1411	1412	1410
Íons glicolato, oxalato	1326	1326	1326
Íons glicolato, gioxal	1076	1075	1077

Pelos espectros coletados verificou-se que as espécies geradas durante a reação de oxidação do etileno glicol sobre os catalisadores binários da série PtM/C, Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/C e ternários PtRhM/C e PdRhNi/C (nas duas composições) apresentam semelhança tanto na via de oxidação quanto na cinética da reação. Não foram detectadas bandas relacionadas a CO<sub>ads</sub> sobre a superfície das ligas analisadas. Wang e colaboradores (2011) ao realizarem experimentos de FTIR sobre superfície de eletrodo de Pd encontraram resultados similares e sugeriram que a oxidação de EG a CO<sub>2</sub> acontece sem o envenenamento ou por rápida oxidação de CO fracamente adsorvido.

## 6. CONCLUSÕES

A composição real dos metais presentes nos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência por raios X (FRX) a qual detectou a presença dos metais em quantidades próximas das nominais, com exceção para os eletrocatalisadores com a presença de níquel.

A caracterização física por difração de Raios-X comprovou que a síntese de redução por etileno glicol foi eficiente para formação dos catalisadores e que as ligas formadas possuem estrutura *cfc* apresentando deslocamentos nos ângulos em  $2\theta$  e nos parâmetros de rede. Os tamanho das nanopartículas foram 1,9 – 4 nm para as ligas com base de platina e 9 – 13 nm, para ligas com base de paládio a partir dos dados de DRX.

O emprego das técnicas de microscopia eletrônica de varreruda e microscopia eletrônica de transmissão mostraram a morfologia da superfície com partículas dispersas e, em alguns casos, com formação de aglomerados. As imagens de MET confirmaram a distribuição das partículas obtidas e os tamanhos de partículas foram 1,5 - 4 e 5 – 12 nm para materiais com base de Pt e Pd, respectivamente.

Os testes eletroquímicos identificaram maior atividade e estabilidade para a liga binária PtPd/C na composição 48:52 que obteve densidade de corrente de  $6,41 \text{ mA cm}^{-2}$  em potenciais elevados. Em baixos potenciais, ideais para aplicação em células a combustíveis (0,3 a 0,5 V), a liga binária Pt<sub>68</sub>Pd<sub>32</sub>/C apresenta-se promissora para ser utilizada na oxidação de EG.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho *in situ* da oxidação de etileno glicol, em meio alcalino, mostraram que os catalisadores sintetizados são seletivos a íons glicolato. A presença de Pd nos catalisadores inibe a produção de CO<sub>2</sub>, formando catalisadores seletivos ao ácido glicólico. Os espectros de infravermelho identificaram que a oxidação de EG na superfície dos catalisadores estudados formam além do CO<sub>2</sub>, ácido oxálico e formiato.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 3803–3810, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.066>>

AN, L.; CHEN, R. Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 329, p. 484–501, 2016.

AN, L.; ZENG, L.; ZHAO, T. S. An alkaline direct ethylene glycol fuel cell with an alkali-doped polybenzimidazole membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 25, p. 10602–10606, 2013.

ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO<sub>2</sub> and (PtSnPd)alloy/SnO<sub>2</sub> catalysts with a fixed Pt/SnO<sub>2</sub> atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 193, n. 2, p. 555–561, 2009.

ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 195, n. 11, p. 3431–3450, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.145>>

ARIKAN, T.; KANNAN, A. M.; KADIRGAN, F. Binary Pt-Pd and ternary Pt-Pd-Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 2900–2907, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.052>>

ASSUMPÇÃO, Mônica H. M. T. et al. Oxidation of ammonia using PtRh/C electrocatalysts: Fuel cell and electrochemical evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 174–175, p. 136–144, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.021>>

BACH DELPEUCH, Antoine et al. Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 181, p. 672–680, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.041>>

BERGAMASKI, Kleber; GONZALEZ, Ernesto Rafael; NART, Francisco Carlos.

Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 13, p. 4396–4406, 2008.

CARDOSO, Elisangela Silvana. Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/c, PtAu/c e PtAuBi/c pelo método da redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol. [s. l.], 2012.

CARRARETO, Cristiano. Estudo da eletro-oxidação de álcoois em catalisadores do tipo PtSnNiTi para aplicação em células a combustível. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

CARRIÓN-SATORRE, S. et al. Performance of carbon-supported palladium and palladium-ruthenium catalysts for alkaline membrane direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 21, p. 8954–8962, 2016.

CHATTERJEE, Moitrayee et al. Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 28, p. 7299–7304, 2009.

CHEN, Lin et al. Improved ethanol electrooxidation performance by shortening Pd-Ni active site distance in Pd-Ni-P nanocatalysts. **Nature Communications**, [s. l.], v. 8, p. 1–9, 2017.

CHO, Yoon Hwan et al. PtPdCo ternary electrocatalyst for methanol tolerant oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 154–155, p. 309–315, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.016>>

CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M. An in situ FTIR study of ethanol oxidation at polycrystalline platinum in 0.1 M KOH at 25 and 50 °C. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 51, p. 29760–29769, 2014.

CHRISTENSEN, PA A. P. a.; HAMNETT, A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 260, n. 2, p. 347–359, 1989. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072889871499>>

CHU, Young Hwan; SHUL, Yong Gun. Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of**



**Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 20, p. 11261–11270, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.062>>

CORRADINI, Patricia G.; ANTOLINI, Ermete; PEREZ, Joelma. Electro-oxidation of ethanol on ternary non-alloyed Pt-Sn-Pr/C catalysts. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 275, p. 377–383, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.026>>

DE LIMA, R. B. et al. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 85–91, 2003.

DE SOUZA, Elson A. et al. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 147, p. 483–489, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.141>>

DEMARCONNAY, L. et al. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 601, n. 1–2, p. 169–180, 2007.

DUTTA, Soumen et al. Facile Synthesis of Bimetallic Au-Pt, Pd-Pt, and Au-Pd Nanostructures: Enhanced Catalytic Performance of Pd-Pt Analogue towards Fuel Cell Application and Electrochemical Sensing. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 180, p. 1075–1084, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.062>>

FALASE, Akinbayowa et al. Electrochemical and in situ IR characterization of PtRu catalysts for complete oxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 1488–1491, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.001>>

FALASE, Akinbayowa et al. Electrooxidation of ethylene glycol and glycerol by platinum-based binary and ternary nano-structured catalysts. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 66, p. 295–301, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.096>>

FASHEDEMI, Omobosedo O. et al. Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core–shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 3, n. 13, p. 7145–7156, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00076A>>

FASHEDEMI, Omobosedede O.; OZOEMENA, Kenneth I. Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 128, p. 279–286, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.194>>

FIGUEIREDO, M. C. et al. Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 312, p. 78–86, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.010>>

GERALDES, Adriana Napoleão et al. Binary and ternary palladium based electrocatalysts for alkaline direct glycerol fuel cell. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 293, p. 823–830, 2015.

GONZÁLEZ-QUIJANO, D. et al. Electrocatalysts for ethanol and ethylene glycol oxidation reactions. Part I: Effects of the polyol synthesis conditions on the characteristics and catalytic activity of Pt–Sn/C anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 9, p. 2–11, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914011835>>

HABIBI, Esmail et al. Comparative electrooxidation of C1-C4alcohols on Pd|CC nanoparticle anode catalyst in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 32, p. 18416–18423, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.049>>

HE, Guoqiang et al. Alkyne-functionalized palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity in ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 94, p. 98–103, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.134>>

HIGUCHI, Eiji et al. Preparation of ternary Pt/Rh/SnO<sub>2</sub> anode catalysts for use in direct ethanol fuel cells and their electrocatalytic activity for ethanol oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 263, p. 280–287, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.056>>

HSIEH, Chien Te et al. Bimetallic Pd-Rh nanoparticles onto reduced graphene oxide nanosheets as electrocatalysts for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 761, p. 28–36, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.008>>

HUANG, Yiyin; GUO, Yonglang; WANG, Yaobing. Ethylene glycol electrooxidation on

core-shell PdCuBi nanoparticles fabricated via substitution and self-adsorption processes. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 249, p. 9–12, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.083>>

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 2002. a.

IWASITA, Teresa. Fuel cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 401–409, 2002. b.

JIN, Changchun; SONG, Yanshun; CHEN, Zhidong. A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 16, p. 4136–4140, 2009.

JURZINSKY, T. et al. Highly active carbon supported palladium-rhodium Pd<math>\times</math>Rh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs). **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 176, p. 1191–1201, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.176>>

KIM, Hyung Ju et al. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 101, n. 3–4, p. 366–375, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.005>>

KIM, Youngmin; KIM, Hyeonhun; KIM, Won Bae. PtAg nanotubes for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 46, p. 36–39, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.007>>

KOSAKA, Fumihiko; OSHIMA, Yoshito; OTOMO, Junichiro. Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 27, p. 10093–10100, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.109>>

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**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 799–809, 2001.

LEE, Eungje; MURTHY, Arun; MANTHIRAM, Arumugam. Effect of Mo addition on the electrocatalytic activity of Pt-Sn-Mo/C for direct ethanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 3, p. 1611–1618, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.086>>

LEE, Seonhwa et al. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 429–430, p. 39–47, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.002>>

LI, Shan Shan et al. Rapid room-temperature synthesis of Pd nanodendrites on reduced graphene oxide for catalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 3730–3738, 2014. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.159>>

LI, Shan Shan et al. Facile synthesis of porous Pt-Pd nanospheres supported on reduced graphene oxide nanosheets for enhanced methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 247, p. 213–218, 2014. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.088>>

LIANG, Z. X. et al. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 8, p. 2203–2208, 2009.

LIMA, F. H. B. et al. Carbon-dispersed Pt-Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 617, n. 2, p. 121–129, 2008.

LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 2963–2971, 2008.

LIN, Jian Long et al. In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution: The effects of concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 688, p. 165–171, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.027>>

LINARES, José J. et al. Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen**

**Energy**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 620–630, 2013.

LIU, Lei et al. One-pot wet-chemical synthesis of PtPd@Pt nanocrystals supported on reduced graphene oxide with highly electrocatalytic performance for ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 187, p. 576–583, 2016.

LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. et al. Platinum–rhodium–tin/carbon electrocatalysts for ethanol oxidation in acid media: effect of the precursor addition order and the amount of tin. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 1057–1068, 2015.

LU, Yizhong et al. Nano-PtPd cubes on graphene exhibit enhanced activity and durability in methanol electrooxidation after CO stripping-cleaning. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 6, p. 2926–2938, 2013.

LV, Jing Jing et al. A simple one-pot strategy to platinum-palladium@palladium core-shell nanostructures with high electrocatalytic activity. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 265, p. 231–238, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.108>>

MACHADO, Bruno F. et al. Synergistic effect between few layer graphene and carbon nanotube supports for palladium catalyzing electrochemical oxidation of alcohols. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 296–304, 2013. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60036-4](http://dx.doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60036-4)>

MAIYALAGAN, T.; ALAJE, Taiwo O.; SCOTT, Keith. Highly Stable Pt À Ru Nanoparticles Supported on Three-Dimensional Cubic Ordered Mesoporous Carbon ( Pt À Ru / CMK-8 ) as Promising Electrocatalysts for Methanol Oxidation. [s. l.], p. 2630–2638, 2012.

MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. et al. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 69, n. 1–2, p. 75–84, 2006.

MARTINS, Pedro F. B. D. Atividade eletrocatalítica e estabilidade de nanopartículas de partículas suportadas em óxido de molibdênio e carbono frente à reação de redução de oxigênio. [s. l.], p. 96, 2014.

MATIN, Md Abdul; JANG, Ji Hoon; KWON, Young Uk. PdM nanoparticles (M = Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by

sonochemical reactions. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 262, p. 356–363, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.109>>

MATSUOKA, Koji et al. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 1085–1090, 2005.

MIYAZAKI, Kohei et al. Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts in alkaline solutions and quantitative analysis of intermediate products. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 22, p. 7610–7614, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.078>>

MORAES, L. P. R. et al. Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 6457–6468, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.150>>

MORALES-ACOSTA, D. et al. Evaluation of Pt<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>/MWCNT electrocatalyst as ethylene glycol-tolerant oxygen reduction cathodes. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1414–1417, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.019>>

MUKHERJEE, Parthasarathi; ROY, Partha Sarathi; BHATTACHARYA, Swapan Kumar. Improved carbonate formation from ethanol oxidation on nickel supported Pt-Rh electrode in alkaline medium at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 39, p. 13357–13367, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.154>>

NASSR, Abu Bakr Ahmed Amine et al. PtNi supported on oxygen functionalized carbon nanotubes: In depth structural characterization and activity for methanol electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 142–143, p. 849–860, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.013>>

OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium - Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 703, p. 56–62, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.05.021>>

OLIVEIRA NETO, A. et al. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética**

**Quimica**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 81–88, 2006.

ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 15, p. 10142–10157, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.117>>

OTTONI, Cristiane Angélica et al. PtAu Electrocatalyst for Glycerol Oxidation Reaction Using a ATR-FTIR/Single Direct Alkaline Glycerol/Air Cell In Situ Study. **Electrocatalysis**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 22–32, 2016.

OZOEMENA, Kenneth Ikechukwu. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 6, n. 92, p. 89523–89550, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA15057H>>

PUPPO, Marilia M. S. et al. Sn@Pt and Rh@Pt core–shell nanoparticles synthesis for glycerol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 139–150, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10800-014-0757-0>>

RAMULIFHO, Tendamudzimu et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol at palladium-bimetallic nanocatalysts (PdSn and PdNi) supported on sulfonate-functionalised multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 692, p. 26–30, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.12.010>>

RUIZ-CAMACHO, B. et al. Kinetic study of oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance of Pt/TiO<sub>2</sub>-C electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 29, p. 16731–16739, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914005072>>

RUIZ CAMACHO, B. et al. Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 202, n. 1, p. 36–43, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.033>>

SEN GUPTA, Sagar; DATTA, Jayati. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 594, n. 1, p. 65–72, 2006.

SEROV, Alexey; KWAK, Chan. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells

(DEGFC). **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 97, n. 1–2, p. 1–12, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.011>>

SHARAF, Omar Z.; ORHAN, Mehmet F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 32, p. 810–853, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>>

SHEN, Liping et al. Improvement and mechanism of electrocatalytic performance of Pd-Ni/C anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 89, p. 497–502, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.077>>

SHEN, S. Y. et al. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 195, n. 4, p. 1001–1006, 2010.

SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E. Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 3313–3321, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.020>>

SIEBEN, J. M.; DUARTE, M. M. E. Methanol, ethanol and ethylene glycol electro-oxidation at Pt and Pt-Ru catalysts electrodeposited over oxidized carbon nanotubes. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 37, n. 13, p. 9941–9947, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.173>>

SILVA, J. C. M. et al. PtSn/C alloyed and non-alloyed materials: Differences in the ethanol electro-oxidation reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 110, p. 141–147, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.036>>

SOARES, Layciane A. et al. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 315, p. 47–55, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.013>>

SOLOVEICHIK, Grigorii L. Liquid fuel cells. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1399–1418, 2014.

SONG, Pei et al. One-pot synthesis of platinum-palladium-cobalt alloyed nanoflowers



with enhanced electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 164, p. 323–329, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.229>>

SPINACÉ, Estevam V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 648–654, 2004.

TAKENAKA, Sakae et al. Highly durable Pt cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells; Coverage of carbon black-supported Pt catalysts with silica layers. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 409–410, p. 248–256, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.012>>

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**, [s. l.], v. 36, n. 22, p. 14884–14897, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.035>>

VIDAKOVIĆ, T. et al. PtRu colloidal catalysts: Characterisation and determination of kinetics for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 2277–2284, 2007.

WANG, Lianqin et al. In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 2667–2673, 2011. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CP01913E>>

WANG, Lianqin et al. Enhanced electro-oxidation of alcohols at electrochemically treated polycrystalline palladium surface. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 242, p. 872–876, 2013. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.068>>

WANG, Rongfang et al. Effect of the structure of Ni nanoparticles on the electrocatalytic activity of Ni@Pd/C for formic acid oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 29, p. 13125–13131, 2013. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.104>>

XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 437, n. 1–2, p. 233–240, 1997. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207289700404X>>

XIN, Le et al. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol (EG) on supported Pt and Au catalysts in alkaline media: Reaction pathway investigation in three-electrode cell and fuel cell reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 125, p. 85–94, 2012.

XU, Hui et al. Ultrasonic-assisted synthesis of N-doped graphene-supported binary PdAu nanoflowers for enhanced electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 245, p. 227–236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.146>>

XU, Yanhui; HAN, Lijuan. Comprehensive understanding of electro-oxidation of ethylene glycol. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 14, p. 7278–7290, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.035>>

YANG, Yan et al. Pd nanoparticles supported on phenanthroline modified carbon as high active electrocatalyst for ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 154, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.072>>

YANG, Zhenglong; LU, Yunfeng; YANG, Zhenzhong. Mesoporous materials: tunable structure, morphology and composition. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 17, p. 2270, 2009. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b820539f>>

YUE, Hairong et al. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 11, p. 4218, 2012.

ZHANG, Sheng et al. Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 102, n. 3–4, p. 372–377, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.029>>

ZHENG, Jie Ning et al. Facile synthesis of platinum-ruthenium nanodendrites supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 266, p. 259–267, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.128>>

ZHU, Mingyuan; SUN, Gongquan; XIN, Qin. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v.

54, n. 5, p. 1511–1518, 2009.

ZIGNANI, Sabrina C. et al. Performance and selectivity of Pt xSn/C electro-catalysts for ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 70, p. 255–265, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.055>>