

UNIVERSIDADE TIRADENTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**Síntese de nanofios de Pt-Rh para uso em células
a combustível de etanol direto**

Aluno: Edmundo Sebadelhe Valério Neto

Orientadores: Prof^a. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

30 de julho de 2019

Aracaju/SE

SÍNTESE DE NANOFIOS DE Pt-Rh PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Joel Alonso Palomino Romero

Prof. Dra. Vanessa Moura Vasconcelos

Prof. Dr. Elton Franceschi

Prof. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

Prof. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

30 de julho de 2019

Aracaju/SE

V164s

Valério Neto, Edmundo Sebadelhe

Síntese de nanofios de Pt-Rh para uso em células a combustível de etanol direto / Edmundo Sebadelhe Valério Neto; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2019.

183 f. il ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

1. Nanofios. 2. Células a combustível. 3. Etanol. I. Valério Neto, Edmundo Sebadelha. II. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios. (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 662.756

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

*Aos meus pais Erick e Maria Auxiliadora,
ao meu irmão Erick, aos meus avós Edmundo Valério
(In memoriam) e Milfa Valério por todo amor, carinho,
confiança e incentivo que me ofereceram durante todo
esse tempo. Dedico-lhes esse trabalho.*

*“Nossa maior fraqueza está em
desistir. O caminho mais certo de
vencer é tentar mais uma vez”*

Thomas Edison

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelos dons recebidos, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação, pela força que me deu nos momentos difíceis e por ter realizado esse sonho.

Aos meus pais Erick e Maria Auxiliadora, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas, sempre me apoiaram e nunca deixaram de acreditar em mim. Pelo amor que sempre me deram.

Ao meu irmão Erick, pelo carinho e apoio que sempre me deu, por estar sempre disponível para baixar artigos para mim e por sempre procurar me fazer crescer.

Em especial ao meu avô Edmundo Valério (*In memoriam*), pelo exemplo de sucesso, sabedoria, paciência e amor que me deu, sempre me incentivando a seguir em frente. Onde quer que esteja sei que está cuidado de mim. Saudades eternas.

A minha avó Milfa Valério, por ser uma mulher exemplar, sempre transbordado amor e sabedoria, mesmo nos momentos mais difíceis, me ajudando em tudo o possível e sempre buscando me fazer crescer pessoal e profissionalmente.

A minha tia Magdala e aos meus primos Isadora e Lucas Sebadelhe, por todo amor que sempre demonstraram por mim e por me fazerem muito feliz.

Aos meus orientadores Prof.^a Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda, por estarem sempre disponíveis a tirarem minhas dúvidas, me auxiliarem na realização das atividades e me guiarem durante esse tempo. Por todo conhecimento e simpatia que transmitem.

A todos do departamento de química da Universidade de Havana (Cuba) que me receberam muito bem durante a minha estadia em Cuba, em especial a prof. Dra. Margarita Suárez Navarro, ao prof. Raul e a técnica Karen Tarrau Pita.

A todos do departamento de química da Universidade de Southampton (Inglaterra) que me receberam muito bem durante três meses, em especial a prof. Dra. Andrea E. Russel, por sempre estar disponível a tirar minhas dúvidas, pela sua simpatia e por sempre me ajudar no que fosse preciso. Agradeço também ao doutorando Haoliang Huang.

A todos os professores do PEP pela dedicação e preocupação que demonstraram pelos alunos. Pela paciência e entusiasmo que mostraram no momento de transmitir os conhecimentos e, principalmente, por cobrarem dos alunos o constante crescimento.

Aos meus amigos e companheiros do Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN): Mariana, Aline, Isabelle, Gessica, Jamylle, Debora, Marília, Dara, Letícia, Caio, Fabien, Alisson e Lucas pelos laços de amizade criados durante todos esses anos, auxílio mútuo e respeito demonstrados durante essa jornada.

A minhas amigas chinesas (Sherry e Peggy) que me hospedaram durante 3 meses na Inglaterra.

Aos todos meus amigos de Alagoinhas, que apesar da distância sempre mantemos contato, em especial Michel, Bruno Machado, Darlan e George, pelos laços de amizade criados a mais de 10 anos e pelos bons momentos que já passamos.

A UNIVERSIDADE TIRADENTES, a UNIVERSIDADE DE HAVANA e a UNIVERSIDADE DE SOUTHAMPTON e a todos os seus funcionários.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A FAPITEC pela bolsa de estudo fornecida durante todos esses anos.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

Resumo da tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE NANOFIOS DE Pt-Rh PARA O USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanofios de platina e platina-ródio suportados em pó de carbono ou na mistura carbono-óxido de estanho, via redução química por ácido fórmico para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido. Nos nanocatalisadores de Pt-Rh, a proporção atômica entre a Pt e o Rh foi mantida constante em 1:1, além disso, a proporção de metal/suporte foi mantida constante em 40%. Os nanocatalisadores sintetizados foram: Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C e Pt-Rh/SnO₂-C. A reação de oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica, curvas de polarização e cronoamperometrias. Além da reação de oxidação de etanol, a eficiência destes catalisadores frente à oxidação de CO também foi avaliada, visto que o CO é o principal intermediário adsorvido na superfície dos catalisadores durante a reação de oxidação de etanol. A caracterização física foi realizada por difratometria de raios X, espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de XAS mostraram que a presença do Rh realmente modifica a estrutura eletrônica da Pt, resultando em maior dissociação da ligação C-C. Além disso, imagens de microscopia confirmaram a formação dos nanofios. Os nanocatalisadores sintetizados foram mais eficientes frente à eletro-oxidação de etanol em meio ácido que o catalisador comercial, e, a natureza do suporte influencia diretamente na atividade e na estabilidade dos nanocatalisadores.

Palavras-chave: Nanofios; Platina; Suporte; Reação de Oxidação de Etanol.

Abstract of the thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of University Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

SYNTHESIS OF Pt-Rh NANOWIRES FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELL APPLICATIONS

Edmundo Sebadelhe Valério Neto

ABSTRACT

This work aims the synthesis of platinum and platinum-rhodium nanowires supported on carbon powder and carbon/tin oxide mixtures via chemical reduction of metallic precursors by formic acid for the electro-oxidation of ethanol in acidic medium. In the Pt-Rh nanocatalysts, the atomic ratio between platinum and rhodium was kept constant at 1:1; in addition, the metal/support ratio was kept constant at 40%. The synthesized nanocatalysts were Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C, and Pt-Rh/SnO₂-C. The ethanol oxidation reaction (EOR) was studied by cyclic voltammetry, polarization curves, and chronoamperometry. In addition to the EOR, the efficiency of these catalysts towards CO oxidation was also evaluated, since CO is one of the major intermediates adsorbed on the catalysts surface during the EOR. The physical characterization was carried out by means of X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and transmission electron microscopy. XAS results showed that the presence of Rh really modifies the electronic structure of Pt, resulting in more C-C bond dissociation. Also, microscopy images confirmed the formation of nanowires. The synthesized nanocatalysts were more efficient toward the electro-oxidation of ethanol in acid media than the commercial catalyst and the support nature directly influences the activity and stability of the nanocatalysts.

Keywords: Nanowires; Platinum; Support; Stability; Ethanol Oxidation Reaction.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Significado (Inglês)	Significado (português)
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>	Célula a Combustível de Etanol direto
DEMS	<i>Differential Electrochemical Mass Spectrometry</i>	Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	Célula a Combustível de Metanol Direto
EOR	<i>Ethanol Oxidation Reaction</i>	Reação de Oxidação de Etanol
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>	Estrutura Fina de Absorção de Raios-X Estendida
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>	Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo
HESS	<i>Hydrogen Electrode in The Same Solution</i>	Eletrodo de Hidrogênio na Mesma Solução
LSS	<i>Liquid-Solid Solution</i>	Solução Líquido Sólido
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>	Conjuntos de Eletrodos de Membrana
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>	Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
TEM	<i>Transmission Electronic Microscopy</i>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XANES	<i>X-ray Absorption Near-edge Structure</i>	Absorção de Raios X na Estrutura Próxima da Borda
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>	Espectroscopia de Absorção de Raios X
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>	Difratometria de Raios X

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	5
a) Objetivo geral	5
b) Objetivos específicos	5

Capítulo II – Revisão da Literatura..... 7

2. REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 Histórico do etanol no Brasil	8
2.1.3 Célula a combustível de etanol direto	12
2.2 O uso da platina como material para eletrodo	15
2.3 Catalisadores	16
2.4 Catalisadores para oxidação de etanol	17
2.5 Mecanismo de oxidação de etanol sobre a platina	18
2.5.1 Liga Pt-Ru	24
2.5.2 Liga Pt-Sn.....	25
2.5.3 Liga Pt-Rh	27
2.6 Estruturas tipo nanofios	31
2.7 Métodos aquosos para síntese de nanofios	39
2.8 Uso do carbono e óxido de estanho como substrato	40

Capítulo III..... 45

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 45

Capítulo IV – Artigos produzidos 56

1) Realising the activity benefits of stepped (111) surfaces in a nanoparticle electrocatalyst of ethanol oxidation.....	57
2) The effect of adding Rh to carbon-supported Pt nanowires catalysts toward ethanol electro-oxidation.....	85
3) Ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Rh nanowires catalysts supported on SnO ₂ -modified carbon.....	120

Capítulo V 158

5. OUTROS TRABALHOS 158

Capítulo VI..... 159

6. CONCLUSÃO..... 159

ANEXO..... 161

Procedimento Experimental 162

1 Reagentes	163
1.2 Modificação do carbono pelo método sol-gel.....	164
1.3 Síntese dos catalisadores.....	164
1.4 Eletrodos	167
1.5 Célula eletroquímica	168

Capítulo I – Introdução e Objetivos

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

As tecnologias atuais de obtenção de energia baseadas em motores de combustão interna são bastante prejudiciais ao meio ambiente e estão constantemente atraindo atenção para grandes problemas ambientais mundiais, como: a mudança climática, a depreciação da camada de ozônio e as chuvas ácidas (SHARAF; ORHAN, 2014). Nesse contexto, a busca por fontes alternativas de produção de energia, que fossem mais limpas e eficientes, foi impulsionada.

As células a combustível, por outro lado, são dispositivos reconhecidamente promissores e atrativos para serem usados na obtenção de energia elétrica de forma eficiente, em substituição aos motores de combustão interna, a partir da combustão de um produto químico (ANTOLINI, 2007). Elas fornecem um mecanismo limpo e eficiente de conversão de energia e são compatíveis com fontes renováveis de energia e combustíveis modernos, de maneira a fornecer meios para se alcançar o desenvolvimento sustentável e a segurança energética mais facilmente (SHARAF; ORHAN, 2014). Dessa forma, são conhecidas como dispositivos conversores de energia do futuro, mais limpos, eficientes e flexíveis.

Outra característica muito importante desses sistemas é a sua natureza estática, o que reflete na sua operação silenciosa sem barulhos ou vibrações, enquanto a sua modularidade permite a sua simples construção e uma ampla faixa de aplicações, seja ela portátil, estacionária ou para transportes (SHARAF; ORHAN, 2014). Diversos tipos de células a combustível estão sendo pesquisados atualmente, a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) é a que vem ganhando maior interesse científico (SPINACÉ et al., 2004), onde vários pesquisadores têm se dedicado a este campo de pesquisa (SUNG, CHANG e HO, 2014). Nas células que operam através da oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas (álcoois), a energia é gerada a partir de reações de decomposição destas moléculas a CO_2 no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido a H_2O no cátodo (SANTOS; TREMILIOSI

FILHO, 2001). Entretanto, o alto custo de entrada desses dispositivos no mercado tem prejudicado a sua comercialização em larga escala (ZHU, LI e WANG, 2011).

O hidrogênio (H_2) é o combustível mais estudado e utilizado em todo o mundo (nas células a combustível) e apresenta como principal característica a obtenção de alta eficiência com baixa emissão de poluentes. Entretanto, o H_2 é inviável em aplicações cotidianas devido ao seu alto custo de produção, aliado à sua alta reatividade, tornando extremamente difícil a sua manipulação e armazenamento. Assim, a busca por combustíveis alternativos foi acelerada, onde os combustíveis líquidos começaram a ser utilizados, principalmente os álcoois de cadeia aberta curta e sem ramificações, como o metanol e o etanol. O metanol é muito atrativo, pois é barato, amplamente disponível e de fácil manuseio e distribuição. Porém, ele é tóxico, poluente e altamente miscível em água (podendo causar a contaminação de corpos d'água) (KALINKE E ZARBIN, 2014), fatores esses que motivaram o estudo do etanol.

O etanol é um álcool tipo C2 (cadeia carbônica contendo dois carbonos) muito utilizado como biocombustível em todo mundo, principalmente devido à sua baixa toxicidade, alto ponto de ebulição e fácil transporte e armazenamento. A energia produzida a partir da célula a combustível de etanol direto (DEFC – *Direct Ethanol Fuel Cell*) é teoricamente maior que a célula a combustível de metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*) que foi a pioneira. A oxidação completa do etanol produz $8,0 \text{ kWh kg}^{-1}$ de energia enquanto a oxidação do metanol libera $6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$. Isso é um indicativo de que para quantidades idênticas de metanol e etanol, maior energia pode ser obtida a partir do etanol, reduzindo o consumo de combustível. O objetivo principal das DEFCs é a oxidação completa de etanol a CO_2 liberando 12 elétrons (e^-) em uma única via, enquanto as DMFCs liberam 6 e^- (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

No entanto, a quebra da ligação C–C e a oxidação total a CO_2 é o maior problema a ser superado na eletrocatalise do etanol. A oxidação completa do etanol deriva do rompimento da ligação C–C do álcool e a formação de duas ligações C–O derivados do fragmento metil do álcool (BERGAMASKI; GONZALEZ; NART, 2008). A oxidação parcial do etanol leva à formação preferencial de ácido acético e acetaldeído, os quais podem se adsorver na superfície do eletrodo reduzindo consideravelmente o desempenho do sistema. Além desses dois subprodutos, o CO adsorvido (principal intermediário)

também contribui para o bloqueio parcial dos sítios ativos da platina ou paládio (principais metais utilizados como catalisadores), causando a diminuição da corrente de oxidação com o tempo.

A oxidação eletroquímica de um combustível requer a utilização de um bom catalisador para atingir densidades de corrente que as torne comercialmente viáveis (KALINKE E ZARBIN, 2014). Nesse contexto, a platina é o principal metal utilizado nos catalisadores (tanto anódicos como catódicos), aumentando consideravelmente a cinética das reações na região interfacial. Todavia, o seu alto custo, a sua facilidade de envenenamento por espécies carbônicas e o comprometimento das suas reservas são empecilhos para a sua utilização.

Esse fato motiva a busca de alternativas que aproveitem a eficiência da platina com a utilização de pequenas quantidades deste metal. Dessa maneira, ligas bi- ou tri-metálicas de platina com um segundo ou terceiro metal (menos nobre) suportados em substratos adequados é uma alternativa eficaz e viável. A incorporação à platina de metais como o rutênio e o estanho pode aumentar a atividade do eletrodo frente a oxidação do etanol, porém diminuem a seletividade frente à formação de CO_2 . Então, os esforços têm se concentrado cada vez mais em sintetizar ligas metálicas (catalisadores) contendo ródio, pois ele pode aumentar o rendimento da reação de produção de CO_2 através da facilitação da clivagem da ligação C–C (LI et al., 2013).

Além dos metais utilizados nos catalisadores, o material utilizado como suporte e a morfologia do catalisador afetam diretamente a atividade eletrocatalítica do material. Dentre os tipos de suporte mais utilizados, estruturas como o carbono, grafeno e óxido de estanho (SnO_2) são as opções mais viáveis. O carbono é a escolha mais comum para suportar os metais nanoparticulados nas células a combustível de baixa temperatura ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) devido a sua alta área superficial, boa condutividade elétrica e estrutura porosa. Entretanto, por ser um material poroso condutor de energia, nem sempre o mesmo apresenta uma resistência à corrosão adequada causada pela sua oxidação eletroquímica. Adicionalmente, o problema de estabilidade do carbono no catalisador, particularmente no cátodo é bem conhecida (ANTOLINI; GONZALEZ, 2009). O SnO_2 pode ser utilizado no suporte como uma saída para mitigar esses problemas, pois possui boa condutividade

eletrônica, boa estabilidade térmica e eletroquímica em potenciais anódicos, além de poder contribuir substancialmente na atividade do catalisador (DIMITROV et al., 2014).

O método sol-gel surge como uma alternativa interessante para ser aplicado na síntese ou modificação de um material usado como suporte, podendo produzir espécies ativas bem distribuídas sobre o substrato (SUFFREDINI et al., 2004). É um método eficiente, simples e de baixo custo para sintetizar catalisadores ativos para a oxidação de álcoois. É adequado para preparar metais ou óxidos metálicos com alta área superficial, permitindo a síntese de materiais com composições complexas de forma simples, direta e rápida. O método consiste em utilizar acetatos, carboxilatos, acetil-acetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido a facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução é preparada pela dissolução destes sais em uma mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto (etanol anidro) ou álcool isopropílico.

Esse método permite a síntese de uma ampla gama de composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições de tratamento térmico de calcinação. Uma outra vantagem é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes homogêneos com alta pureza e facilidade no controle da estequiometria, difíceis de serem produzidas por outras técnicas (Atik et al., 1995). A sua maior desvantagem está relacionada com a utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O formato, tamanho e a composição do catalisador são os principais fatores para determinar a sua atividade catalítica. Assim, estudos recentes indicaram que a utilização de nanoestruturas unidimensionais (nanofios ou nanotubos) podem evitar o problema de aglomeração enfrentado pelas nanopartículas (morfologia mais utilizada). Os nanofios, em particular, possuem alta atividade catalítica, menor vulnerabilidade a dissolução, maturação de Ostwald e agregação durante a operação do sistema (HONG; WANG; WANG, 2015), além de fornecer caminhos mais fáceis para a transferência de massa no eletrodo. A maturação de Ostwald é um processo dominante na degradação de um catalisador, podendo acontecer durante toda a operação do sistema. Neste processo, as partículas do catalisador se dissolvem, ficando em suspensão na solução e então se depositam uniformemente sobre a membrana trocadora de prótons, formando uma banda

de partículas. Esse processo causa a redução da área superficial eletroquimicamente ativa, reduzindo gradualmente a eficiência do sistema (VIGNAROOBAN et al., 2015).

O objetivo desta tese e principal inovação é desenvolver catalisadores com morfologia de nanofios de platina-ródio suportados em carbono e/ou carbono modificado com óxido de estanho, através da técnica Sol-Gel, com a finalidade de analisar a eficiência dos mesmos frente à oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, avaliando também a estabilidade destes catalisadores sob condições exaustivas. Com esses estudos visa-se produzir nanoestruturas que possam ser aplicadas eficientemente no ânodo dos sistemas de célula a combustível de etanol direto.

1.2. OBJETIVOS

a) Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores de Pt e Pt-Rh, com morfologia de nanofios, suportados em carbono ou carbono modificado com óxido de estanho pelo método sol-gel, com a finalidade de analisar a eficiência desses nanofios frente à oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, avaliando também a resistência ao envenenamento por CO e a estabilidade destes compósitos catalíticos sob condições exaustivas. Assim, visa-se, com estes estudos, desenvolver catalisadores que possam ser aplicados de maneira eficiente no ânodo das células a combustível de etanol direto.

b) Objetivos específicos

- I. Modificar o carbono Vulcan XC-72R pelo método sol-gel utilizando acetilacetato de estanho como precursor;

- II. Sintetizar nanofios de Pt e Pt–Rh (proporção atômica 1:1) suportados em pó de carbono Vulcan XC-72R e/ou carbono Vulcan XC-72R previamente modificado com óxido de estanho, utilizando o método de redução química por ácido fórmico sem a adição de agentes estabilizantes (usados para favorecer o crescimento anisotrópico) ou surfactantes (prevenir aglomeração das partículas);
- III. Realizar a caracterização física dos nanofios preparados utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- IV. Estudar as mudanças causadas na estrutura eletrônica da platina pela introdução de ródio e óxido de estanho usando as técnicas de *X-ray Absorption Near-edge Structure* (XANES) e *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS);
- V. Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores preparados usando a técnica de voltametria cíclica;
- VI. Estudar a oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, testes cronoamperométricos e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel);
- VII. Comparar a atividade catalítica dos nanofios sintetizados frente à oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido com catalisadores comerciais (Pt/C Johnson MattheyTM), visando observar o efeito sinérgico causado pelos metais utilizados aliados com a nova morfologia;
- VIII. Avaliar através da técnica de “dessorção oxidativa de CO” a resistência dos catalisadores ao envenenamento por CO;
- IX. Avaliar, por voltametria cíclica, a estabilidade dos catalisadores através da realização de testes acelerados de degradação.

Capítulo II – Revisão da Literatura

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos estudados para o desenvolvimento desta tese de doutorado, iniciando a partir de um breve histórico do etanol no Brasil, passando pela célula a combustível de etanol direto e os principais catalisadores utilizados nesses sistemas, finalizando nos tópicos de nanofios e uso do carbono e óxido de estanho como suporte para as partículas metálicas.

Capítulo II

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico do etanol no Brasil

Historicamente, a economia brasileira foi caracterizada por ciclos econômicos de determinados produtos, tais como: pau-brasil, ouro, cana de açúcar, café etc. Nos últimos 30 anos, a agricultura e o espaço rural passaram por um processo de modernização bem-sucedido, embora problemas sociais e ecológicos ainda existam. Em um passado mais recente, a problemática dos biocombustíveis passou a ser o centro das atenções em razão do aumento excessivo do preço do petróleo e da intensa discussão acerca da diminuição das emissões de gases poluentes através do uso de energias renováveis (GERD, 2010). O uso de etanol no Brasil como biocombustível é reconhecido como o programa para substituir os combustíveis fósseis mais bem-sucedido do mundo (Lopes et al., 2016).

Desde o ano de 2006, o Brasil é autossuficiente no abastecimento de petróleo, assim, a corrida para ampliação da produção de biocombustíveis é decorrente à discussão internacional sobre a mudança climática no mundo, assim como, da tentativa de aumentar a produção e utilização de energias renováveis. Indo mais além, o Brasil apresenta condições naturais muito favoráveis para a produção de biocombustíveis, podendo firmar seu lugar como líder da produção de etanol no mercado internacional (GERD, 2010).

O programa Proálcool (1975–1989) impulsionou a produção, o consumo de etanol no Brasil e foi concebido com o objetivo de garantir o fornecimento de energia, além de incentivar a indústria açucareira pela diversificação da produção. Esse programa modificou a matriz energética brasileira e em poucos anos a indústria de etanol virou parte integrante da economia nacional, tornando-se parte essencial da política energética nacional, difusora do desenvolvimento tecnológico, motor do agronegócio e o principal instrumento para mitigação de emissões (DE FREITAS; KANEKO, 2011). Atualmente, o etanol é o principal aditivo e combustível alternativo à gasolina no Brasil. Até o ano de 2015, a participação de energias renováveis na matriz energética brasileira manteve-se

como uma das maiores do mundo (Figura 1), apresentando um leve crescimento (em relação a 2014) devido à queda da oferta interna de petróleo e seus derivados (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2016).

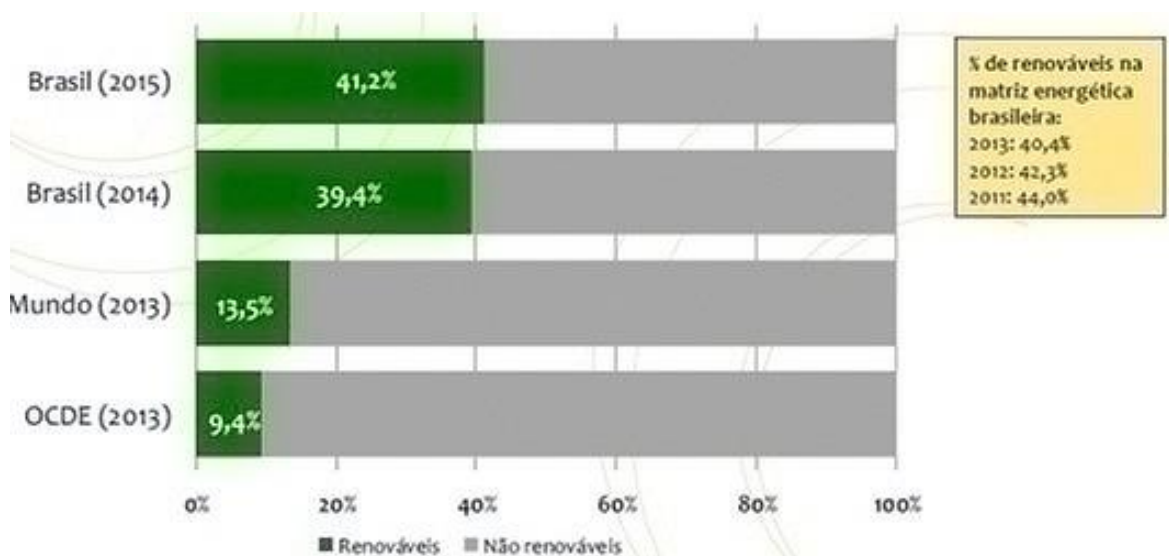


Figura 1: Participação das energias renováveis na matriz energética brasileira em 2015. Fonte: Balanço energético nacional 2016.

2.1.2 Célula a combustível

As células a combustível são, atualmente, alternativas apropriadas para serem utilizadas em substituição aos sistemas de produção de energia mais poluentes. A sua utilização apresenta muitas vantagens, tais como: (i) independência dos combustíveis fósseis, (ii) alta eficiência, (iii) baixa emissão de gases de efeito estufa, (iv) ausência de componentes móveis (aplicações tanto estacionárias quanto móveis) e (v) operação silenciosa. Além disso, esse sistema pode ser integrado com outros ciclos térmicos, o que resulta em maior eficiência (RAMEZANIZADEH et al., 2019).

São basicamente sistemas termodinâmicos abertos, que operam com base em reações eletroquímicas e consumo do reagente através de um circuito externo. São boas alternativas, para aplicações em pequena escala, para os métodos de geração de energia convencionais, podendo ser utilizadas em áreas rurais ou em áreas onde o serviço público

não chega, sendo necessária a transferência de energia para essas localidades (MEKHILEF; SAIDUR; SAFARI, 2012). Nestes sistemas, as reações ocorrem de uma única vez (energia química $\rightarrow$ energia elétrica), ao passo que nos motores de combustão interna, por exemplo, as reações ocorrem em múltiplos passos (energia química $\rightarrow$ energia térmica, mecânica e elétrica). Essas características oferecem a esses sistemas vantagens únicas (SHARAF; ORHAN, 2014).

Adicionalmente, são dispositivos eletroquímicos compostos por eletrólito, ânodo (negativo) e catodo (positivo) e são capazes de transformar a energia química contida em um combustível diretamente em energia elétrica. O combustível (gás H_2 é mais comum) é fornecido para a célula através do ânodo, onde ocorrerá a reação de oxidação. Ao atingir a camada do catalisador na região anódica da célula, o combustível se divide em dois íons. Os prótons permeiam pela membrana, mas o conjunto de eletrodos de membrana (MEA) não é permeável aos elétrons, visto que o eletrólito é composto de um material condutor de prótons. Assim, os elétrons são forçados a fluir através do circuito externo conectado à célula para produzir eletricidade (OLABI et al., 2019). O eletrólito é a parte essencial neste sistema pois age como um filtro para impedir que os reagentes se misturem diretamente entre si, agindo também como controlador para que os íons gerados durante as semi-reações não reajam uns com os outros (BREEZE, 2018). A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático de uma célula a combustível formada por duas pilhas conectadas a uma placa bipolar. Adicionalmente, as semi-reações envolvidas tanto em meio ácido quanto meio básico estão apresentadas na Tabela 1.

As células a combustível podem ser utilizadas eficientemente em aplicações que vão desde veículos à sistemas aeroespaciais. Existem diversos combustíveis que podem ser utilizados para alimentar esses sistemas e a eficiência da célula depende de vários fatores, incluindo natureza do combustível, condições de operação e os tipos de eletrodos. Adicionalmente, cada tipo de célula a combustível apresenta uma faixa apropriada de temperatura de trabalho, o que evidencia a importância do seu gerenciamento térmico (RAMEZANIZADEH et al., 2019).

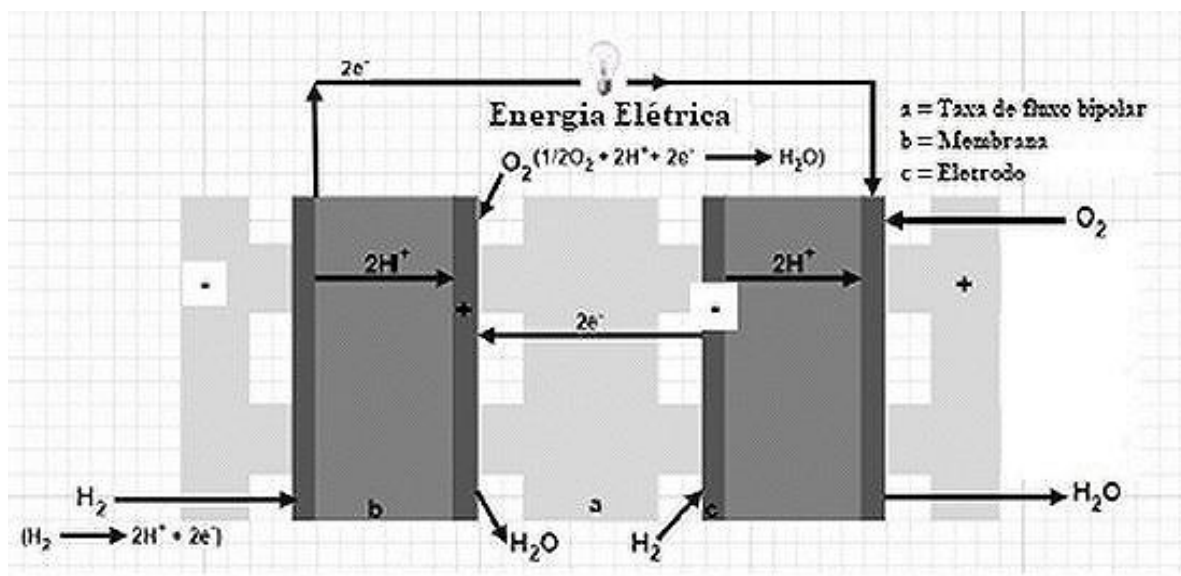


Figura 2: Esquema detalhado de um sistema de célula a combustível, alimentada por H₂ composto por 2 pilhas conectada por placa bipolar. Adaptado de Olabi *et al.*, 2019.

Tabela 1: Semi reações de um sistema de célula a combustível alimentada por H₂. Adaptado de Olabi *et al.*, 2019.

Reações	Meio ácido	Meio alcalino
Ânodo	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Cátodo	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
Reação global	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

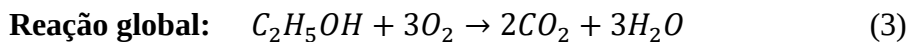
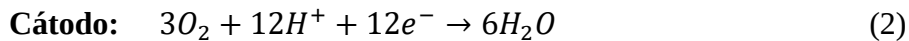
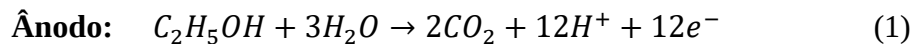
Apesar de toda a conquista no desenvolvimento dos sistemas de células a combustível e seu excelente recurso como fonte energética, a sua comercialização ainda é uma grande preocupação, já que enfrenta sérios desafios relacionados ao custo, durabilidade e desempenho. Um dos maiores problemas desse sistema é o fato de necessitar a utilização de catalisadores para acelerar o andamento das reações. Assim, o catalisador assume o papel de um dos principais componentes nas células de combustível,

o que eleva o seu custo total. Por outro lado, um catalisador eficiente pode contribuir diretamente para a redução de custos (OLABI et al., 2019).

2.1.3 Célula a combustível de etanol direto

O etanol é uma fonte de energia renovável que pode ser obtida a partir da fermentação de matéria prima derivada da celulose, tais como: cana de açúcar, milho, trigo e beterraba, podendo também ser obtido a partir da silvicultura e de resíduos urbanos. Conforme citado anteriormente, quando comparado com outros combustíveis líquidos, o etanol possui um alto ponto de ebulição, é menos tóxico, menos permeável através da membrana trocadora de prótons, mais barato e mais fácil de transportar e armazenar.

Na célula a combustível de etanol direto, o etanol na forma anidro ou diluído, líquido ou vaporizado, é injetado diretamente no compartimento anódico da célula, enquanto o ar é injetado diretamente no compartimento catódico. O etanol na interface eletrodo/eletrólito é oxidado para formar prótons, CO_2 , elétrons e produtos intermediários do etanol parcialmente oxidados, tais como: acetaldeído e ácido acético. Os prótons são conduzidos através da membrana e os elétrons fluem através do circuito externo. Os prótons transportados reagem com o oxigênio do ar disponível na interface cátodo/eletrólito, formando água (BADWAL et al., 2015). As reações envolvidas nas interfaces, em um sistema ideal, são:



Neste sistema, se o etanol participar diretamente da rea\u00e7\u00e3o eletroqu\u00edmica, a cin\u00e9tica \u00e9 muito lenta devido \u00e0 transfer\u00eancia de 12e^- para a sua oxida\u00e7\u00e3o completa. Entretanto, a oxida\u00e7\u00e3o pode ocorrer de forma parcial, liberando uma quantidade menor

de energia, e vários caminhos reacionais são possíveis com a formação de diversos produtos intermediários diferentes. Este álcool apresenta alta densidade de energia e sua oxidação completa à CO_2 libera 12 e^- de energia por molécula, resultando em uma elevada densidade de energia teórica ($8,0\text{ kWh kg}^{-1}$) (SOARES et al., 2016), valor que é comparável com a gasolina ($10\text{--}11\text{ kWh kg}^{-1}$) (WANG; ZOU; CAI, 2015).

A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo de uma célula a combustível de etanol direto. Esse sistema consiste em dois eletrodos porosos, onde uma micro coluna de combustível é o ânodo e uma micro coluna de ar é o cátodo, intercalados por um eletrólito (membrana trocadora de prótons). O catalisador é depositado sobre os dois polos. Uma mistura etanol e água é fornecida ao ânodo como combustível e a membrana trocadora de prótons age como eletrólito. As reações de meia célula (equações 1 e 2) acontecem na presença de um catalisador (ARAVAMUDHAN; RAHMAN; BHANSALI, 2005).

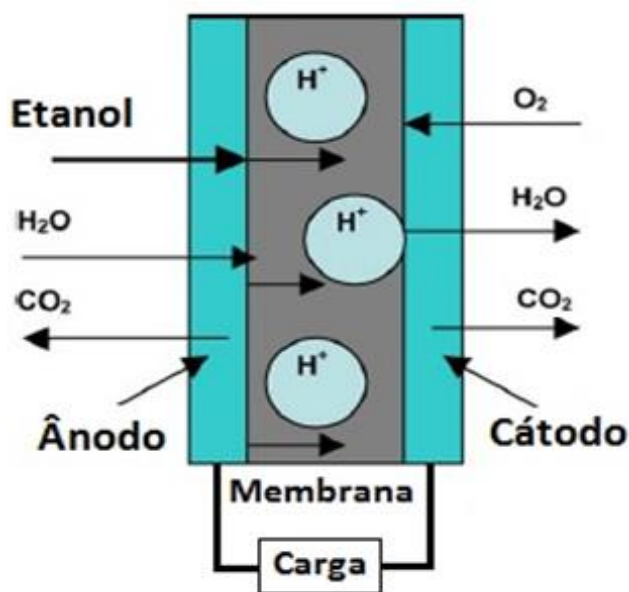


Figura 3: Esquema simplificado de uma célula a combustível de etanol direto. Adaptado de: (ARAVAMUDHAN; RAHMAN; BHANSALI, 2005).

A eletro-oxidação de etanol é objeto de permanente interesse desde a década de 90 (CAMARA; IWASITA, 2005). Mesmo com tantos estudos e testes já realizados, a utilização de etanol apresenta múltiplos desafios, principalmente relacionados à dificuldade para romper a ligação C–C do etanol e a cinética lenta da reação de eletro-oxidação de etanol (BACH DELPEUCH et al., 2016), até mesmo nos melhores

catalisadores. A clivagem da ligação C–C via reação eletroquímica não é fácil e a oxidação parcial gera como resultado diferentes caminhos que levam a formação preferencial de acetaldeído ($2 e^-$) e ácido acético ($4 e^-$). Uma representação esquemática dos possíveis caminhos paralelos durante a eletro-oxidação de etanol é apresentado na Figura 4. Outro intermediário que surge durante a eletro-oxidação é o CO, o qual se adsorve sobre a superfície do eletrodo, envenenando os sítios ativos disponíveis para a reação, diminuindo a atividade catalítica do eletrodo (SOARES et al., 2016).

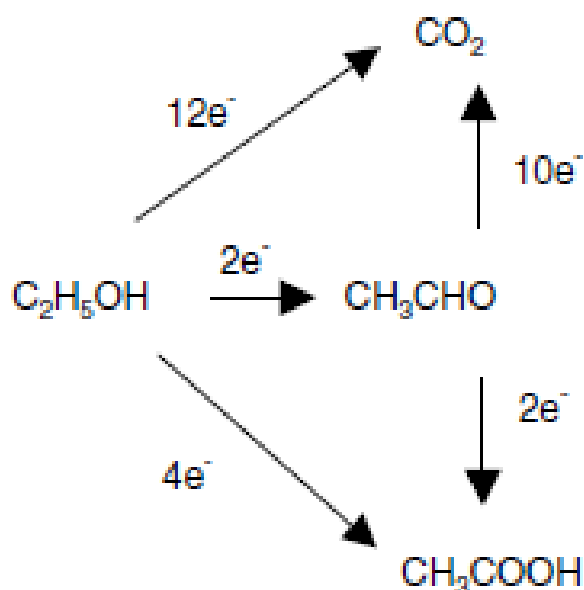


Figura 4: Representação esquemática das reações paralelas durante a eletro-oxidação de etanol. Fonte: (Camara e Iwasita, 2005).

Segundo Bergamaski et al. 2008, a concentração do etanol está diretamente ligada à formação e à distribuição dos subprodutos durante a eletro-oxidação do etanol. Assim, baixas concentrações deste álcool favorecem a formação de ácido acético e CO_2 , enquanto o uso do etanol com altas concentrações favorece a formação de acetaldeído. Essa baixa produção de ácido acético e CO_2 em altas concentrações é devida a uma baixa disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador para absorver água, que é a espécie formadora do oxigênio no processo de oxidação.

2.2 O uso da platina como material para eletrodo

A platina apresenta uma vasta gama de aplicações devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, podendo ser utilizada em processos de síntese industrial, redução de gases poluentes proveniente de automóveis, células a combustíveis, entre outras (WEN et al., 2012). Como material para eletrodo, vários elementos como platina, ouro, níquel e paládio podem ser utilizados com sucesso na eletroquímica, entretanto a platina e o ouro são os metais mais escolhidos para essa aplicação (ZOSKI, 2007).

Devido a sua alta estabilidade química e atividade catalítica, os nanomateriais de platina são largamente utilizados na área de catálise. No átomo platina, existe um orbital *d* incompleto na camada mais externa, que acaba conferindo à platina uma alta capacidade de formar complexos e alguns produtos intermediários com alta atividade catalítica. Essa propriedade faz com que a platina seja o material catalítico mais utilizado em todo o mundo e o mais importante. No ano de 1831, a platina foi aplicada com sucesso na síntese de ácido sulfúrico, a partir desse ponto, os catalisadores de platina ou ligas de platina passaram a ser mais profundamente estudados. Esses catalisadores são essenciais nas áreas de proteção ambiental, medicina, energia, petroquímica, entre outros (WANG; GU, 2015).

Catalisadores de platina suportados em carbono têm sido amplamente estudados e aplicados como material eletródico para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas. Metais como estanho, rutênio, irídio, níquel, paládio, cobalto e ródio, podem exercer a função de cocatalisadores e formarem catalisadores bi, tri ou multimetálicos com a platina, aumentando a atividade catalítica. Alguns desses elementos apresentam elevada afinidade com a água, sendo conhecidos como elementos oxofílicos. Esses elementos, por sua vez, facilitam a remoção de espécies carbonáceas que estão fortemente adsorvidos na superfície da platina (SOARES et al., 2016).

Muitos estudos têm se dedicado a reduzir a quantidade de platina no catalisador, entretanto, aumentando a atividade catalítica. Para isso, algumas alternativas têm sido utilizadas, a primeira alternativa envolve a dispersão da platina ou dos metais sobre novos suportes (como alternativa ao carbono). A segunda alternativa é melhorar a composição do catalisador, formando ligas metálicas e consequentemente diminuindo a quantidade de

platina no catalisador. A terceira alternativa é modificar a estrutura do catalisador formando novas estruturas em escala nanométrica, alterando as propriedades físico-químicas do metal para se obter catalisadores mais eficientes (YAN et al., 2013).

2.3 Catalisadores

O funcionamento do sistema de célula a combustível descrito na seção 2.1.2 é bastante simplificado, já que omite uma característica chave da reação entre H_2 e O_2 . Embora os elementos supracitados reajam espontaneamente para formar água, sob a temperatura ambiente (25 °C) ambos são encontrados sob a forma molecular. Dessa maneira, essas moléculas deveriam se dividir em átomos antes da continuidade da reação, mas isso não ocorre espontaneamente pois a ligação química, embora muito fraca, mantém as moléculas formando água. A energia necessária para fazer com que as moléculas se dissociem em átomos dá origem a uma barreira energética chamada de energia de ativação que deve ser superada antes que a reação (altamente exotérmica) entre os átomos possa ocorrer (BREEZE, 2018).

Existem duas maneiras para forçar a dissociação das moléculas, são elas: (i) elevar a temperatura para ~ 1000 °C, já que entre 800 e 1000 °C as moléculas começam a se dissociar espontaneamente ou (ii) utilizar um catalisador. No primeiro caso, uma faísca ou chama estará quente o suficiente para dividir as moléculas e iniciar a reação, que então utilizará calor espontaneamente, mantendo a reação até que todo o H_2 ou O_2 seja consumido (BREEZE, 2018). Esse fato originou as células a combustível que operam em alta temperatura. Entretanto, essas altas temperaturas causam sérios problemas tanto para o projeto quanto para os materiais, fazendo com que os esforços se voltassem para células a combustível que operam em baixa temperatura.

O catalisador, por sua vez, é um componente necessário para que a reação ocorra, mas não é consumido durante a reação. É utilizado para mudar a cinética de uma reação. No caso da célula a combustível, o melhor catalisador para acelerar a reação em baixa temperatura é a Pt metálica. Ela atua atraindo tanto o H_2 quanto o O_2 para a sua superfície, onde se aderem de forma dissociada, como átomos, e não como moléculas. O metal pode,

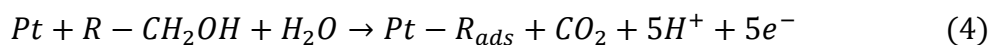
portanto, fornecer o suprimento de átomos necessários para que a reação na célula de combustível ocorra. Adicionalmente, na sua presença, a reação pode ocorrer abaixo de 100 °C (BREEZE, 2018).

Embora seja necessário apenas em pequenas quantidades de Pt para catalisar a reação nos sistemas de célula de combustível, a Pt é cara e isso ajuda a elevar o custo total do sistema. Uma área-chave da pesquisa com células de combustível é, portanto, direcionada para encontrar catalisadores mais baratos. A Pt também é muito sensível a impurezas nos reagentes, os quais podem facilmente envenená-la, tornando-a ineficaz. O SO₂ é um problema em particular, assim como o CO, ambos os quais podem chegar ao H₂ gerado pela reforma do gás natural ou de outros combustíveis. Esta é outra razão pela qual os catalisadores alternativos, que são menos sensíveis ao envenenamento, estão sendo procurados (BREEZE, 2018).

2.4 Catalisadores para oxidação de etanol

Quando utilizada sozinha, a Pt não é suficientemente ativa para a oxidação de álcoois, tendo a sua superfície rapidamente envenenada por espécies fortemente adsorvidas provenientes da oxidação destes álcoois (ANTOLINI, 2007). Dessa maneira, a formação de liga de platina com um segundo ou terceiro metal se tornou um pré-requisito primordial para se reduzir os custos dos componentes de uma célula a combustível e aumentar a sua eficiência (CALDERÓN et al., 2015).

O mecanismo da oxidação de um álcool sobre a platina envolve a participação de água ou de seus resíduos, e assim, um bom catalisador deve ser capaz de ativar tanto a quimissorção do álcool quanto a da molécula de água, todavia estas são reações complexas (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001). A reação global da eletro-oxidação de um álcool primário sobre catalisadores de platina é:



Onde a espécie adsorvida, R_{ads} , pode ser posteriormente oxidada a CO_2 . A escolha do segundo ou terceiro metal para formar liga com a platina está diretamente ligada ao combustível líquido ao qual se deseja oxidar. Esses combustíveis líquidos apresentam como principais vantagens, a facilidade de transporte, armazenamento e estocagem, além de apresentar alta densidade energética (COLMENARES et al., 2006). Atualmente, os combustíveis líquidos mais utilizados em sistemas de células a combustível ou sistemas experimentais, são o metanol e o etanol. Entretanto, alguns outros podem ser igualmente utilizados, tais como: ácido fórmico, etileno glicol, propanol, 2-propanol etc.

Muitas estratégias têm sido comumente adotadas para aumentar a atividade catalítica e seletividade frente à oxidação de etanol. Nesse contexto, a incorporação de materiais oxifílicos à estrutura policristalina da Pt (afinidade por ânions) como o Ru, Rh, Sn, W ou Mo, é mais trivial (COLMENARES et al., 2006; ROCA-AYATS et al., 2015). Embora, enormes esforços tenham sido feitos, até hoje a oxidação completa de etanol a CO_2 , tanto em meio ácido quanto em meio básico, permanece virtualmente impossível (WANG; ZOU; CAI, 2015).

O aumento da atividade do catalisador é devido a dois efeitos principais: bifuncional e eletrônico. Em catalisadores de platina, para que ocorra o processo de oxidação, o mecanismo bifuncional necessita de dois tipos de sítios ativos, onde um sítio ativo na superfície é utilizado para a adsorção e dissociação do álcool e o outro sítio ativo na superfície do segundo metal é utilizado para a adsorção e ativação da água (em baixos potenciais). No efeito eletrônico, o metal adicionado atua modificando as propriedades eletrônicas da platina e diminuindo a energia de adsorção do CO_{ads} , facilitando a sua oxidação em potenciais mais baixos (ZHAO et al., 2011).

2.5 Mecanismo de oxidação de etanol sobre a platina

Até o começo da década de 90, embora já houvesse muitos trabalhos relatando a oxidação de pequenas moléculas orgânicas, pouca atenção era dada para entender a cinética e o mecanismo da eletro-oxidação dessas espécies a partir do uso de catalisadores com morfologia bem definida. A razão pela qual isso ocorria é a notável complexidade dessa reação, que ocorre em processos envolvendo múltiplas etapas, juntamente com a

necessidade de identificar espécies intermediárias e os produtos da reação, especialmente quando reações paralelas estão ocorrendo (LEUNG; CHANG; WEAVER, 1989). O desenvolvimento de novas técnicas possibilitou aos pesquisadores se aprofundarem neste estudo obtendo respostas interessantes acerca do mecanismo de várias moléculas, algumas já bem detalhadas como o metanol e o ácido fórmico.

O mecanismo de oxidação do etanol sobre catalisadores de platina tem sido extensivamente estudado em eletrodos de platina e platina suportada em carbono (BACH DELPEUCH et al., 2016). É conhecido que a platina é um bom catalisador para a oxidação de moléculas orgânicas, além disso, o desenvolvimento de membranas condutoras de prótons mais estáveis (como o Náfion) no começo da década de 60, fez com que a pesquisa da eletro-oxidação de etanol fosse focada nos eletrodos de platina (LAI et al., 2010).

Muitos estudos têm se dedicado em desvendar exclusivamente esse grande quebra cabeça que é a reação de oxidação de etanol (WANG; ZOU; CAI, 2015). O primeiro trabalho relatando o mecanismo de oxidação do etanol ocorreu antes de 1950, e atualmente o mecanismo geralmente aceito envolve a ocorrência de um caminho de via dupla (oxidação total ou parcial) sobre catalisadores de platina em meio ácido ou meio básico.

A eletro-oxidação de etanol em meio ácido sofre principalmente com três grandes problemas que estão inter-relacionados. O primeiro é que para concentrações que podem ser sensíveis para aplicações em sistemas reais de células a combustível, a oxidação completa de etanol a CO_2 apresenta uma menor contribuição para as correntes totais do sistema. Em vez disso, o caminho preferencial é o caminho C2 (Figura 5) no qual poucos elétrons são liberados. Além disso, o acetaldeído e o ácido acético são indesejáveis também por serem fortes agentes poluidores da natureza.

O segundo problema é que o caminho da oxidação completa, C1, ocorre em múltiplos passos envolvendo os intermediários CO adsorvido (CO_{ads}) e $\text{CH}_{(\text{x})\text{ads}}$ que são formados a partir do rompimento da ligação C–C. Esses intermediários requerem um elevado sobrepotencial para serem oxidados, limitando diretamente a voltagem da célula e conseqüentemente a eficiência total. Por fim, a taxa global da reação de oxidação de

etanol sobre catalisadores de platina em eletrólitos ácidos é considerada muito baixa para fins práticos (LAI et al., 2010).

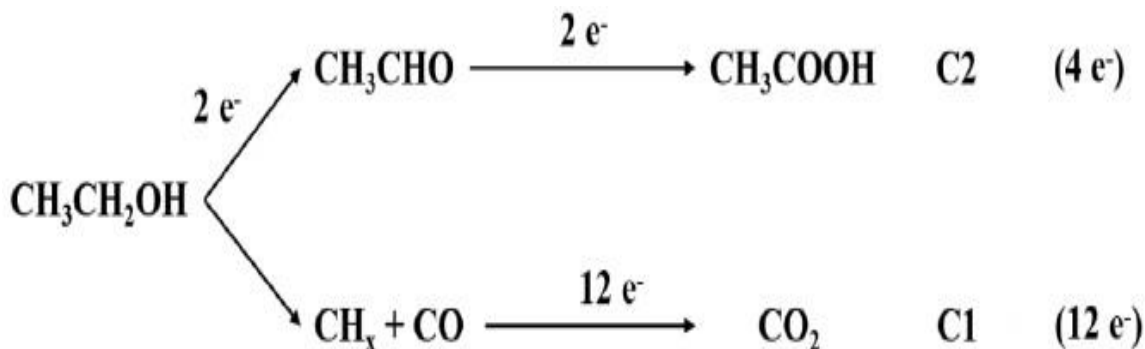
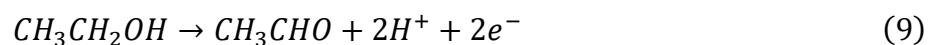
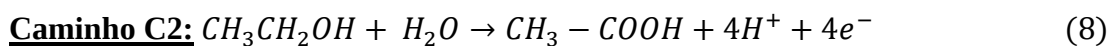
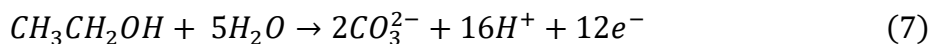
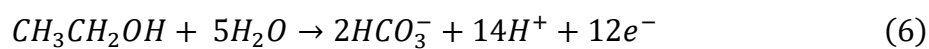
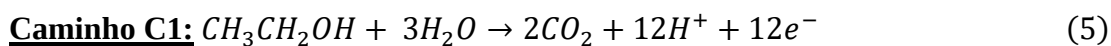


Figura 5: Representação esquemática dos caminhos paralelos que ocorrem durante a eletro-oxidação de etanol em meio ácido ou básico. Adaptado de (WANG; ZOU; CAI, 2015).

O caminho C1 envolve a oxidação completa do etanol à CO_2 ou das espécies carbonáceas através do intermediário CO_{ads} liberando $12e^-$ de energia por molécula, enquanto que o caminho C2 envolve a oxidação parcial do etanol, sem o rompimento total da ligação C–C, para acetato ou acetaldeído liberando $4e^-$ ou $2e^-$ de energia, respectivamente (WANG; ZOU; CAI, 2015). A adsorção dissociativa do etanol produz espécies adsorvidas em baixos potenciais, enquanto a formação de acetaldeído, ácido acético e pouca quantidade de CO_2 ocorrem em altos potenciais (GUILLÉN-VILLAFUERTE et al., 2016). O aumento da seletividade do caminho C1 é realizado através de uma melhoria efetiva no catalisador. As possíveis reações envolvidas nos dois caminhos são:



No caminho C2, a reação (8) ocorre principalmente em altos potenciais ($E > 0,8$ V vs. Eletrodo reversível de hidrogênio, RHE), onde a molécula de água é ativada para formar espécies oxigenadas na superfície do catalisador de platina, enquanto que a reação (9) ocorre principalmente em baixos potenciais ($E < 0,6$ V vs. RHE). Em potenciais intermediários ($0,6 \text{ V vs. RHE} \leq E \leq 0,8 \text{ V vs. RHE}$) ocorre a adsorção dissociativa da água.

Algumas espécies como o CO adsorvido e resíduos de hidrocarbonetos (com um ou dois carbonos) têm sido identificados como os principais intermediários adsorvidos encontrados, quando a oxidação é realizada sobre os catalisadores de platina, enquanto que acetaldeído e ácido acético são os principais subprodutos (WANG; ZOU; CAI, 2015), como já foi citado anteriormente. Entretanto, a reação de oxidação de etanol ocorre sobre uma série de reações sequenciais e/ou paralelas complexas, que acabam resultando em mais de 40 espécies voláteis e adsorvidas ou derivados oxidados; sendo assim muito difícil de explicar esse mecanismo com precisão.

Alguns estudos concordam que o CO é a espécie adsorvida dominante durante a oxidação de etanol, porém algumas questões como a taxa determinante da reação, a adsorção dos intermediários sobre a superfície do catalisador, a clivagem da ligação C–C ou a formação de OH ou óxidos, permanecem com incertezas até os dias atuais. Os esforços estão se voltando em combinar métodos eletroquímicos com métodos físico-químicos para conseguir elucidar e se obter maiores detalhes sobre os processos e as reações envolvidas.

LAI et al., 2010 estudaram o papel do pH do eletrólito na reação de oxidação de etanol sobre eletrodos de platina e ouro e propuseram o mecanismo apresentado pela Figura 6. Os autores utilizaram toda a faixa de pH (1 a 14) e os testes eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, feita de vidro, e em temperatura ambiente. Os eletrólitos utilizados foram: ácido perclórico (experimentos de baixo pH); di-hidrogenofosfato de sódio, hidrogenofosfato de sódio e/ou fosfato de sódio (experimentos de pH intermediário) e hidróxido de sódio (experimentos de alto pH).

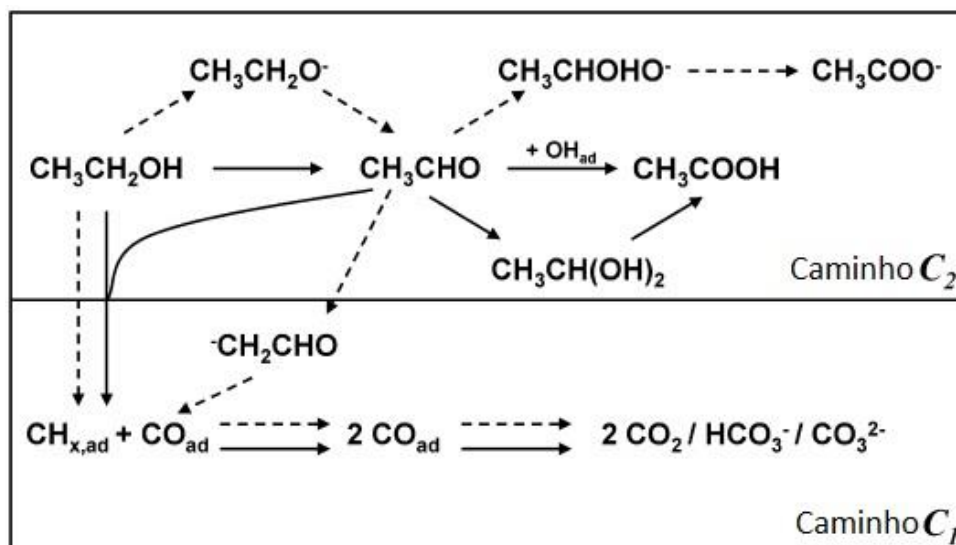


Figura 6: Representação do mecanismo de oxidação de etanol proposto. As setas cheias denotam o mecanismo em pH baixo, enquanto as setas pontilhadas denotam o mecanismo em pH alto. Adaptado: LAI et al. 2010.

O mecanismo de oxidação do etanol foi estudado através de métodos espectroscópicos *in situ*. O mecanismo proposto incorpora tanto a formação de diferentes produtos reacionais, como o papel desempenhado pelo pH do eletrólito na estabilidade quanto na reatividade de vários dos intermediários.

No caminho C2, a ligação C–C do etanol permanece intacta após a oxidação. Em vez disso, o etanol é convertido em acetaldeído e eventualmente em ácido acético/acetato. Este é o caminho preferencial para a oxidação de etanol em eletrodos de platina na presença de ânions fortemente adsorventes. Esse caminho se inicia com a clivagem da ligação O–H do etanol na superfície do metal gerando uma espécie etoxi. Posteriormente, esse etoxi é convertido em acetaldeído através de um processo de desidrogenação. O acetaldeído formado pode então se difundir para o seio da solução ou permanecer próximo à superfície do eletrodo para mais tarde ser oxidado a ácido acético, contudo, pouco se sabe sobre qual forma do acetaldeído é ativa para originar ácido acético (LAI et al. 2010).

O pH do eletrólito afeta diretamente o caminho C2. A conversão de acetaldeído em acetato cresceu bastante com o pH variando entre 10 e 14. Assim, foi proposto que em pH básico, o etoxi em solução é a espécie dominante para oxidação em acetaldeído ao invés de etanol. O primeiro passo da oxidação de etanol para acetaldeído requer a

formação de espécies etoxi adsorvidas. Com o pH da solução entre 10 e 14, a formação de acetaldeído ocorre em uma única desidrogenação, enquanto em pH ácido essa mesma reação ocorre em duas desidrogenações (LAI et al. 2010).

No caminho C1, a ligação C–C pode ser rompida em etanol ou acetaldeído, levando a oxidação completa a CO₂. Ao contrário do caminho C2, este caminho ocorre preferencialmente, em eletrodos de platina, na ausência de ânions fortemente adsorventes, entretanto a contribuição desse caminho para a corrente total ainda é pequena. Neste caminho, a ligação C–C é rompida em baixos potenciais, resultando em fragmentos adsorvidos com um único carbono. Esses fragmentos podem ser originados tanto do etanol quanto do acetaldeído, entretanto, é mais fácil o rompimento da ligação C–C ocorrer através do intermediário acetaldeído do que diretamente do etanol. As espécies adsorvidas são inicialmente CH_{x,ad} ($x = 1$) e CO_{ad}. Com o aumento do potencial, os fragmentos CH_x são oxidados a CO_{ad} antes de serem oxidados a CO₂. O pH do eletrólito também influencia diretamente este caminho. A reatividade do CH_{x,ad} é fortemente dependente do pH do eletrólito, em meio ácido, esse intermediário surge entre 0,10 V e 0,45 V (LAI et al. 2010).

A seletividade frente ao caminho C1 pode ser aumentada em meio alcalino, sugerindo que a clivagem da ligação C–C ocorre mais facilmente em meio alcalino. Isso pode ser explicado através das propriedades químicas do acetaldeído, já que é o candidato mais provável para romper a ligação C–C. No acetaldeído, o hidrogênio alfa é levemente ácido, assim, em eletrólitos com alto pH o acetaldeído pode ser desprotonado resultando em ânions [CH₂CHO][–]. Como resultado, a ligação C–C é menos protegida e, portanto, é mais acessível para ser rompida na superfície do eletrodo. Esse rompimento aliado ao fato de que o CH_{x,ad} e o CO_{ad} podem ser oxidados em sobrepotenciais mais baixos em meio básico do que em meio ácido, explicam por que a seletividade do caminho C1 aumenta em meio alcalino (LAI et al. 2010).

Em catalisadores contendo ródio, a oxidação de etanol ocorre principalmente através da formação de ácido acético e CO. Dois tipos de CO adsorvido são formados (ligados linearmente e em forma de pontes) em quantidades iguais, em potenciais relativamente baixos, os quais se transformam rapidamente em CO₂ quando a superfície

do ródio começa a oxidar, em aproximadamente 0,5–0,7 V vs. RHE1 (LAMY; BELGSIR; LÉGER, 2001).

2.5.1 Liga Pt-Ru

A liga Pt-Ru tem se mostrado um excelente material catalítico para ser utilizado sob as condições operacionais de sistemas de células a combustível (OLIVEIRA NETO; LINARDI; GONZALEZ, 2003). Muitos estudos têm se concentrado em utilizar esse material tanto na oxidação de etanol quanto na oxidação do CO (LIMA; GONZALEZ, 2008). Na oxidação de um álcool, essa liga atua na geração de OH_{ads} em baixos potenciais, os quais são responsáveis pela oxidação do intermediário CO que foi formado na reação de oxidação (LÁZARO et al., 2015).

Entretanto, essa oxidação pode resultar em mais de 40 intermediários voláteis e adsorvidos (WANG; ZOU; CAI, 2015), pois é amplamente conhecido que os catalisadores bimetálicos Pt-Ru promovem um aumento na eficiência de oxidação do CO em comparação com os catalisadores de Pt pura. Fato este que é atribuído ao mecanismo bifuncional e a interação eletrônica entre a Pt e o Ru, conforme descrito anteriormente (LIMA; GONZALEZ, 2008).

A liga Pt-Ru também é amplamente utilizada no ânodo das células a combustível que utilizam o metanol como combustível. Este tipo de célula tem atraído muita atenção e desponta como uma fonte de energia promissora devido a vários fatores, tais como: alta densidade de energia, estrutura simples e de fácil manuseio, baixa temperatura de operação e fácil transporte e armazenamento do combustível (CHEN; YE; LIN, 2009). Entretanto, existem alguns problemas em se trabalhar com esse sistema e os maiores empecilhos para a sua comercialização em larga escala são a baixa atividade de eletro-oxidação do metanol (até mesmo nos melhores catalisadores) e a grande quantidade de Pt necessária nos catalisadores (CHEN; YE; LIN, 2009).

LIU et al., 2005 sintetizaram coloides de Pt e Pt-Ru através de um método poliol assistido por micro-ondas e utilizaram tratamento térmico para produzir catalisadores de Pt e Pt-Ru suportados em carbono ($\text{Pt}_{23}\text{Ru}_{77}$, $\text{Pt}_{52}\text{Ru}_{48}$, $\text{Pt}_{72}\text{Ru}_{28}$ e $\text{Pt}_{85}\text{Ru}_{15}$). Esses catalisadores foram utilizados para o estudo da eletro-oxidação de etanol em meio ácido

(H_2SO_4 1 mol L^{-1}). Para os testes eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional constituída por três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo modificado com uma fina camada do catalisador impregnado com Nafion, uma placa de Pt foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado. Assim, os catalisadores apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada, com exceção do catalisador $\text{Pt}_{23}\text{Ru}_{77}$ que apresentou estrutura hexagonal. Na eletro-oxidação de etanol, os catalisadores contendo Ru foram muito mais eficientes que a Pt pura, dentre estes, o catalisador $\text{Pt}_{52}\text{Ru}_{48}$ apresentou a melhor atividade. Os autores relataram que a melhor atividade dos catalisadores contendo Ru ocorre porque o Ru atua facilitando a oxidação das espécies quimissorvidas, o que confere aos catalisadores uma alta atividade de oxidação do etanol.

LIMA e GONZALEZ (2008) estudaram a atividade eletrocatalítica frente à oxidação de etanol (meio ácido) em catalisadores contendo uma monocamada de Pt depositada sobre nanopartículas de Ru e Rh suportadas em carbono. Os testes eletroquímicos foram feitos utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado pelo catalisador como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt de alta área como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio como sistema de referência. Os autores observaram que o Ru facilita o desprendimento de CO através de um efeito eletrônico sobre a Pt, fornecendo espécies oxigenadas para a ligação CO–O. No caso dos catalisadores contendo Rh, a redução no potencial de início de oxidação não foi tão pronunciada como no Ru. Assim, o papel do Rh está ligado à dissociação da ligação C–C do etanol. Os catalisadores contendo Pt-Ru ou Pt-Rh podem conter uma grande quantidade de defeitos em sua superfície (distorções na rede cristalina da Pt), o que pode aumentar o rompimento da ligação C–C.

2.5.2 Liga Pt-Sn

A liga Pt-Sn tem sido estudada para ser aplicada eficientemente no ânodo das células a combustível de etanol direto (JACOB et al., 2015). A adição do Sn não somente aumenta a atividade de oxidação do etanol como também aumenta a eficiência elétrica das DEFCs e modifica a distribuição dos produtos na superfície do catalisador, causando

uma maior oxidação de etanol para acetaldeído e ácido acético (CORRADINI; ANTOLINI; PEREZ, 2015).

Durante a oxidação de etanol, a adsorção e decomposição do etanol acontecem nos sítios da Pt enquanto a adsorção da água acontece nos sítios do Sn. Durante a adsorção dissociativa deste álcool sobre a superfície da Pt, o Sn atua fornecendo espécies oxigenadas que vão participar da reação oxidando espécies carbonáceas, mais especificamente o CO (TAYAL; RAWAT; BASU, 2011).

Analogamente à liga Pt-Ru, a atividade superior desta liga é atribuída ao mecanismo bifuncional e a interação eletrônica entre a platina e o estanho. No mecanismo bifuncional, o Sn atua fornecendo espécies OH em potenciais menores que a Pt favorecendo a oxidação das espécies intermediárias. Já a modificação eletrônica ocorre quando o Sn modifica o estado eletrônico dos átomos da Pt forçando a Pt a adquirir níveis de energia diferentes a partir do estado de equilíbrio (RIZO et al., 2017). Outra maneira de aumentar a atividade de oxidação é a formação de liga ternária, onde o segundo metal atua através do mecanismo bifuncional e do efeito eletrônico e o terceiro metal atua promovendo o a clivagem da ligação C–C do álcool, fato que aumenta a eficiência da reação de oxidação (JACOB et al., 2015).

LI et al., 2010 estudaram vários catalisadores ternários Pt-Rh-SnO₂ suportados em carbono, com proporção 3:1:x, onde x varia de 2 até 6, frente a oxidação eletroquímica de etanol. Para os testes eletroquímicos, os autores utilizaram uma célula convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo e o sistema de referência foi um eletrodo de hidrogênio reversível. A quantidade de Pt e Rh foi fixada em 3:1 (proporção atômica), pois em altas quantidades de Pt em relação ao Rh, o rompimento da ligação C–C do álcool é facilitado, onde o Rh atua na adsorção e estabilização do principal intermediário da oxidação (acetaldeído), o qual leva a um rompimento da ligação C–C a uma velocidade razoável. Os testes eletroquímicos mostraram que a maior atividade de oxidação do etanol foi alcançada pelo catalisador Pt:Rh:Sn = 3:1:4, que apresentou maior corrente de oxidação, menor potencial de início de oxidação e maior habilidade de romper a ligação C–C. Curiosamente, o Sn apresenta um papel controverso, pois quantidades muito altas ou muito baixas causam um decréscimo da atividade. Para que ocorra uma alta clivagem da ligação C–C do etanol os

três constituintes devem estar presentes (Pt:Rh:Sn), já que o efeito sinérgico entre eles facilita a oxidação do etanol.

KOWAL et al., 2009 sintetizaram catalisadores ternários PtRhSnO₂/C através da deposição de átomos de Pt e Rh sobre nanopartículas de SnO₂ suportadas em carbono e as utilizaram para o estudo da eletro-oxidação de etanol. De acordo com os autores, esses catalisadores são capazes de oxidar o etanol com alta eficiência, pois em meio ácido, os mesmos rompem eficientemente a ligação C–C do etanol em temperatura ambiente, facilitando a oxidação a CO₂ em baixos potenciais. Essa boa atividade dos catalisadores Pt-Rh-Sn foi atribuída a uma propriedade específica de cada constituinte, induzida pela interação entre eles. O SnO₂ evita que os sítios do Rh e Pt reajam com a água, tornando-os disponíveis para a oxidação de etanol, se adsorvendo fortemente com a água e interagindo com o Rh e a Pt depositada na sua superfície. Além disso, o SnO₂ reage com a água, fornecendo espécies OH para oxidar o CO dissociado nos sítios do Rh, e a Pt facilita a desidrogenação. O SnO₂ também modifica a estrutura eletrônica do Rh para permitir uma ligação moderada com o etanol, espécies intermediárias e os produtos, facilitando o rompimento da ligação C–C, e consequentemente, a oxidação do etanol.

2.5.3 Liga Pt-Rh

Dentre o grupo da platina na tabela periódica, o ródio é caracterizado pela sua dureza, inércia química em soluções ácidas e propriedades avançadas em uma ampla faixa de reações heterogêneas (XU et al., 2009). Como é um metal nobre, o ródio é considerado quimicamente estável sob várias condições de potencial e pH, desde que não seja exposto a meios ou agentes oxidantes fortes (JERKIEWICZ; BORODZINSKI, 1993). O mesmo é comumente utilizado para formar liga com a platina, resultando em uma liga eficaz para ser utilizada em sistemas de células a combustível e/ou em outras aplicações importantes, tais como: catalisador automotivo de três vias para converter CO, NO e hidrocarbonetos (OLIVEIRA et al., 2004) e refino de petróleo para quebrar hidrocarbonetos (XU et al., 2009).

Recentemente, os esforços têm se concentrado em sintetizar sistemas catalíticos (para células a combustível) contendo ródio, pois foi observado que o mesmo possui a

capacidade de aumentar a produção de CO₂ através do aumento da clivagem da ligação C–C do álcool (LI et al., 2013). Posteriormente, foi observado que a seletividade (resistência ao envenenamento) da platina frente à formação de CO₂ pode ser aumentada através da adição de ródio (LI et al., 2013), assim, esses sistemas têm sido extensivamente utilizados para oxidar álcoois de baixa massa molecular como o etanol e o 2-propanol.

No caso do etanol, a liga Pt-Rh é considerada a melhor liga para promover o aumento do rompimento da ligação C–C durante a sua eletro-oxidação. Diversos trabalhos mostraram que a superfície do catalisador Pt-Rh aumenta a dissociação da ligação C–C e a seletividade frente a produção de CO₂, quando comparado com o catalisador de Pt pura (LEÃO et al., 2011). Esse aumento da clivagem da ligação C–C pela adição do Rh é causado pela modificação da estrutura eletrônica do Rh pela presença da Pt, enfraquecendo a ligação do álcool e dos intermediários formados, facilitando assim o rompimento da ligação C–C (LEÃO et al., 2011). Todavia, os mecanismos de como o Rh promove a oxidação sobre a platina ainda não estão totalmente esclarecidos. O que é amplamente aceito é que o Rh aumenta o rendimento da reação de formação de CO₂ promovendo uma maior clivagem da ligação C–C, em catalisadores binários. Entretanto, quando se tem uma liga ternária, essa hipótese não representa totalmente o papel desempenhado pelo Rh nos mais diversos catalisadores (ERINI et al., 2014), pois neste caso, ainda não se sabe ao certo como o Rh atua.

Eletrodos bimetálicos baseados na liga Pt-Rh foram amplamente utilizados no passado para a oxidação de H₂, através de eletrodos tolerantes a CO (DE SOUZA et al., 2002). Foi observado que a adição de 24 % de ródio (em peso atômico) apresentou a melhor resposta frente à oxidação de H₂ em um sistema envenenado por CO. Essa melhoria de atividade não foi atribuída a tolerância a CO e sim a uma maior atividade catalítica da liga Pt-Rh relacionada ao excesso de elétrons desemparelhados (modificação da estrutura eletrônica) por átomo na liga, quando comparado com a platina pura. Essa mudança na estrutura eletrônica do catalisador bimetálico, faz com que essa liga seja muito eficiente também na eletro-oxidação de um álcool (DE SOUZA et al., 2002).

RODRIGUES e NART 2006 sintetizaram eletrodos modificados com catalisadores bimetálicos de Pt-Rh e os utilizaram para analisar as mudanças na distribuição dos produtos sobre os eletrodos sintetizados e os caminhos reacionais

apresentados durante a eletro-oxidação de 2-propanol em meio ácido, como uma função do aumento da quantidade de Rh na liga ($\text{Pt}_{0,84}\text{Rh}_{0,16}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,55}\text{Rh}_{0,45}/\text{C}$). Para os testes eletroquímicos, foi utilizado uma camada de ouro modificado com Pt e/ou Pt-Rh como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio como eletrodo de referência. Além disso, o eletrólito utilizado foi HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Assim, foi observado por espectrometria de massa eletroquímica diferencial on-line (do inglês: on-line *differential electrochemical mass spectrometry* – DEMS) que a adição do Rh à Pt aumenta o rendimento da reação de produção de CO_2 (oxidação total), indicando que os eletrodos modificados pelos nanocatalisadores de Pt-Rh são mais eficientes frente ao rompimento da ligação C–C que o eletrodo de Pt pura. A adsorção do álcool sobre o ródio forma um adsorbato cíclico que enfraquece a ligação C–C, consequentemente favorecendo a cisão do 2-propanol. Quanto ao percentual de ródio no eletrodo, foi constatado que a adição de quantidades maiores que 16% de Rh causa a inibição da reação de oxidação, neste caso. Aparentemente, há uma quantidade ideal de Rh, que aumenta a atividade de oxidação de 2-propanol aumentando a seletividade frente ao CO_2 , assim, o melhor eletrodo foi o $\text{Pt}_{0,86}\text{Rh}_{0,16}/\text{C}$. Já em relação aos intermediários, a oxidação de 2-propanol produz principalmente acetona, em que nenhuma dissociação da ligação C–C é necessária, caminho da oxidação parcial do álcool.

BERGAMASKI et al., 2008 sintetizaram nanocatalisadores bimetálicos contendo Pt-Rh suportados em carbono através da técnica da redução química por ácido fórmico e os utilizaram para o estudo da oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido (temperatura ambiente), além disso, a distribuição dos produtos sobre os diferentes catalisadores foi analisada. Para os testes eletroquímicos, foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, no qual um eletrodo reversível de hidrogênio foi utilizado como eletrodo de referência, uma placa de Pt como contra eletrodo e um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado em todos os experimentos foi HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Nos voltamogramas cíclicos, os autores observaram que o mecanismo bifuncional pode ocorrer nesses catalisadores, pois a diferença de potencial para a formação de óxido entre a Pt e o Rh é de aproximadamente 0,2 V. O potencial necessário para a formação de óxidos em eletrodos bimetálicos se inicia logo após a região de dessorção de hidrogênio, enquanto que em eletrodos de Pt pura a formação de óxidos se inicia em aproximadamente 0,8 V. Além disso, testes de eletro-oxidação

potenciodinâmicos mostraram que a eficiência da oxidação total de etanol a CO_2 aumentou drasticamente nos catalisadores de Pt-Rh em comparação com o de Pt pura, pois o Rh modifica as propriedades eletrônicas da Pt de tal maneira que a interação Pt-adsorbato é enfraquecida, diminuindo a barreira energética para a oxidação dos adsorbatos.

LI et al., 2013 sintetizaram vários catalisadores ternários de Pt, Rh e SnO_2 suportados em carbono e utilizaram técnicas eletroquímicas combinadas com espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho *in situ* para observar o efeito sinérgico entre esses três constituintes frente à oxidação eletroquímica de etanol. Os catalisadores sintetizados foram: Pt/C, SnO_2/C , PtRh/C, Pt SnO_2/C , Rh SnO_2/C e PtRh SnO_2/C . O catalisador PtRh SnO_2/C apresentou a melhor atividade catalítica e a melhor seletividade frente ao CO_2 . O catalisador Rh/C apresentou a menor atividade catalítica e a menor seletividade frente à formação de CO_2 , resultando em produtos intermediários como o acetaldeído e o ácido acético, o que já era esperado, pois o Rh puro não é catalítico. O catalisador Pt SnO_2/C apresentou uma alta atividade em relação ao catalisador de Pt pura, entretanto, atua apenas facilitando a oxidação parcial do álcool levando a formação de ácido acético. Os autores concluíram que o rompimento da ligação C–C pode ocorrer apenas na presença do Rh, todavia, ele não é capaz de oxidar totalmente o álcool. Assim, foi observado que cada constituinte possui um papel específico. A função do Rh é romper a ligação C–C do álcool, a função do SnO_2 é fornecer espécies OH para oxidar os intermediários e liberar sítios da Pt e do Rh para que ocorra a oxidação do etanol em potenciais mais baixos e, por fim, a função da Pt é atuar na adsorção desidrogenante do etanol. O efeito eletrônico entre a Pt e o Rh modifica a estrutura da Pt proporcionando ligações moderadas (força de ligação) para os intermediários, dessa maneira os intermediários se aproximam mais rapidamente dos sítios do SnO_2 , levando a oxidação total a CO_2 .

CHOI et al., 2004 sintetizaram catalisadores binários de Pt-Rh através da técnica de redução por NaBH_4 com secagem por congelamento e os utilizaram na eletro-oxidação de metanol em meio ácido. Esse tipo de catalisador é tipicamente chamado de catalisador de três vias, o qual é eficientemente utilizado para a remoção de CO, hidrocarbonetos e espécies NO_x em sistemas de exaustão automotivo. Além dessa aplicação, eletrodos de

Pt-Rh também eram utilizados com frequência como um eletrodo tolerante ao CO durante a oxidação de H₂, conforme citado anteriormente. Os autores observaram que todos os catalisadores apresentaram potenciais de início de oxidação menores que o catalisador de Pt pura, indicando que esses catalisadores são capazes de oxidar uma maior quantidade de metanol utilizando menos energia. Nas medidas de *CO stripping* os picos de desprendimento se deslocaram levemente em relação ao pico apresentado pela platina pura, esse resultado foi atribuído a uma melhoria intrínseca na atividade catalítica.

SHEN; ZHAO; XU, 2010 sintetizaram catalisadores de Pt-Rh suportados em carbono com diferentes proporções de Pt e Rh (Pt/C, Pt₃Rh/C, Pt₂Rh/C, PtRh/C, PtRh₂/C, Rh/C) através do método poliol (etilenoglicol) assistido por micro-ondas e utilizaram esses catalisadores para estudar a reação de oxidação de etanol em meio alcalino. Os resultados mostraram que os catalisadores foram bastante eficientes frente à oxidação de etanol em meio alcalino, essa boa atividade catalítica foi atribuída não só ao aumento da reação de clivagem da ligação C–C devido à presença do Rh, mas também a uma maior cinética de oxidação do CO_{ads} para CO₂ causada pelo meio básico. De acordo com os autores, o uso de um meio alcalino ao invés de meio ácido proporciona a obtenção de melhores resultados de oxidação, pois em meio ácido o Rh apresenta menor capacidade de desidrogenação que a Pt resultando em uma menor taxa de rompimento da ligação C–C para formar CO_{ads}, diminuindo a eficiência total do sistema. Além disso, em meio ácido existe uma alta barreira para a oxidação de CO_{ads} causada pela forte ligação entre o CO e o Rh (CO–Rh). Dessa maneira, o aumento do pH pode aumentar a eficiência da clivagem da ligação C–C resultando em uma maior taxa de oxidação de etanol.

2.6 Estruturas tipo nanofios

Os catalisadores metálicos utilizados na área de nanomateriais alcançaram grandes conquistas nos anos mais recentes. Esses catalisadores possuem atividade catalítica muito elevada, além de alta seletividade para reações específicas. Os nanocatalisadores, por sua vez, podem ser utilizados para uma série de reações químicas, tais como: reação de oxidação e redução, reação de acoplamento e reação eletroquímica.

Os mesmos estão cada vez mais atraindo atenção, pois são vistos como uma ponte entre a escala atômica e o material macroscópico (*bulk material*) (WANG; GU, 2015).

Além dessas características, os materiais nanoestruturados possuem algumas propriedades especiais, como: efeito de superfície e interface (propriedade incomum a espécies grandes que ocorre devido ao defeito entre o material e o ambiente circundante), efeito da redução do tamanho (surge com a diminuição da densidade do átomo de nanopartículas amorfas perto da camada superficial), efeito do tamanho quântico (propriedade incomum que surge a partir do confinamento do elétron em pequenas regiões do espaço em uma, duas ou três dimensões), efeito do túnel quântico macroscópico (ocorre quando a energia total é inferior à altura da barreira, assim cristais muito pequenos podem passar através dela) (WANG; GU, 2015).

Apesar dos recentes avanços, a durabilidade em longo prazo dos catalisadores ainda é reconhecidamente um dos principais problemas a serem superados para que ocorra a comercialização em larga escala dos sistemas de células a combustível (SUN et al. 2011). A morfologia mais comumente utilizada nesses catalisadores é a nanopartícula, entretanto, a sua utilização sofre com vários problemas que diminuem a eficiência total do sistema, impedindo a sua comercialização, esses problemas são: a corrosão do suporte de carbono, principalmente em catalisadores a base de platina, causando a perda da área eletroquimicamente ativa e a maturação de Ostwald (SUN et al. 2011).

Os catalisadores comerciais mais difundidos são nanopartículas de platina dispersos sobre o suporte de carbono, assim, a maioria dos estudos são voltados para essas estruturas. Além dos problemas citados anteriormente, nanopartículas de platina possuem alta energia superficial, levando a uma maior maturação de Oswald (dissolução/agregação), ou seja, crescimento do grão do catalisador durante a operação do sistema (SUN et al. 2011). É amplamente aceito, que tanto a atividade catalítica quanto a seletividade são altamente dependentes do formato e tamanho do catalisador (SUN et al., 2008). Assim, a síntese de nanoestruturas com formatos e tamanhos controlados se tornou a principal meta dos pesquisadores em todo o mundo, principalmente em catalisadores de platina, visto que a mesma desenvolve um papel crucial em um sistema de célula a combustível: catalisar a oxidação do hidrogênio ou álcool no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo (SUN; JAOUEN; DODELET, 2008).

A maturação de Ostwald é um problema que merece muita atenção, pois afeta diretamente a atividade, estabilidade e durabilidade em curto prazo dos sistemas de célula a combustível. Geralmente, a durabilidade está intrinsicamente relacionada com o design da célula e com as condições de operação. Além disso, a durabilidade do catalisador afeta diretamente a vida operacional desses sistemas. Como citado anteriormente, os problemas mais comuns encontrados durante a operação desses sistemas são: a dissolução, agregação e maturação de Ostwald. Embora haja consenso no mecanismo de crescimento da partícula (maturação de Ostwald), dois mecanismos são comumente propostos para explicar esse crescimento durante condições de operação realistas (ZHAO et al., 2011).

O primeiro mecanismo é conhecido como maturação de Ostwald, onde pequenas partículas com elevada energia específica superficial, podem se dissolver e se depositarem sobre partículas de grande área superficial. O segundo mecanismo é chamado de coalescência, onde as partículas finas locais e as partículas de cristal não adjacentes coalescem juntas através da migração para formar partículas maiores (ZHAO et al., 2011).

Sob as condições de operação de uma célula a combustível, as nanopartículas são propensas a sofrerem migração, aglomeração e separação do suporte de carbono, principalmente devido a sua corrosão, resultando em perda da área superficial eletroquimicamente ativa com consequente diminuição de eficiência da célula (YANG et al., 2016). Segundo CHOI et al. 2008, a morfologia de nanopartícula pode fornecer uma alta área superficial devido à uma alta dispersão das nanopartículas sobre o material de suporte, resultando em economia e alta eficiência desses catalisadores. Entretanto, a presença de várias interfaces pode acabar dificultando a difusão e a transferência de elétrons, resultando em uma alta resistividade do material. Assim, a mudança de morfologia pode ser benéfica para se obter um sistema completo de célula a combustível trabalhando de maneira eficiente.

Um nanomaterial pode ser chamado de nanofio quando possui o tamanho transversal abaixo de 100 nm. Os catalisadores com morfologia de nanofios (principalmente os de Pt ou Pd) possuem estrutura distinta e propriedades superficiais melhoradas. Dessa maneira, se tornaram o centro das atenções da pesquisa mundial na área de catálise, principalmente devido à alta estabilidade e atividade catalítica, além da

elevada tolerância ao envenenamento por CO. O nanofio de um metal nobre combina o efeito do tamanho do fio com as propriedades químicas diferentes do material, possuindo várias aplicações, tais como: eletrônica, indústrias automotivas, biomedicina, sensores, materiais condutores, além de catalisadores para células a combustível (SUN et al., 2009; YAN et al., 2013).

A característica eletroquímica de um material eletródico está diretamente relacionada com o tamanho do grão, textura, morfologia e área superficial. Os nanofios, por sua vez, possuem alta razão área superficial/volume que está associada às suas propriedades superficiais únicas, fazendo com que materiais com essa morfologia sejam extremamente sensíveis a espécies adsorvidas na superfície do catalisador, resultando em alta segurança para o uso desses materiais, além de uma excelente atividade catalítica. Materiais com essa morfologia podem ainda ter a sua atividade catalítica aumentada através do aumento da rugosidade superficial, que irá aumentar não só a área superficial, como também modificar as propriedades físico-químicas desses materiais (RUAN; GAO; GU, 2014). Além disso, os nanofios com alta rugosidade apresentam uma elevada área superficial, podendo ser aplicados com sucesso como catalisadores para células a combustível.

A morfologia de nanofios é normalmente denominada como 1D, devido ao seu crescimento anisotrópico unidimensional. Eles apresentam propriedades que podem solucionar os problemas apresentados pelas nanopartículas (citados anteriormente). As estruturas 1D apresentam propriedades especiais associadas à sua anisotropia, estrutura e propriedades superficiais (SUN; JAOUEN; DODELET, 2008), visto que os nanofios com comprimento de dezenas de nanômetros são menos suscetíveis à dissolução, agregação e maturação de Ostwald. Ademais, durante a operação do sistema, a estrutura interligada reduz o número de sítios do catalisador incorporados nos microporos do suporte e a transferência de massa dentro do eletrodo pode ser efetivamente facilitada pela morfologia anisotrópica (SUN et al., 2011). Todos esses fatores impulsionaram a pesquisa e um maior desenvolvimento dessas nanoestruturas.

Os nanofios de Pt, especificamente, podem ser utilizados de maneira eficiente como material catalisador para a oxidação eletroquímica em sistemas de células a combustível de álcool direto, devido a propriedades benéficas derivadas principalmente

de sua forma anisotrópica: (i) fornecimento de caminhos mais fáceis para a transferência de elétrons a partir da redução do número de interfaces entre as partículas metálicas do catalisador e (ii) exposição efetiva da superfície para atuar como sítio catalítico ativo na região interfacial entre eletrodo-eletrólito (CHOI et al., 2008). Os nanofios de Pt são sintetizados principalmente por três métodos: métodos de solução, métodos de *template* e métodos envolvendo *electrospinning*. Quando se usa *template*, os mais utilizados são o óxido de alumínio anódico e peneiras moleculares mesoporosas, que são amplamente utilizadas devido ao seu formato e tamanho bem definidos. Entretanto, o uso de *templates* resulta em nanofios com redes pouco interligadas, podendo ocasionar em problemas de segurança e meio ambiente devido ao uso de reagentes perigosos altamente corrosivos para a remoção do *template* (YANG et al., 2016).

Os métodos envolvendo *electrospinning* são geralmente simples e estáveis, podendo ser aplicados eficientemente para síntese de nanofios metálicos com diâmetro uniforme durante toda a escala nanométrica. Suas propriedades físicas podem ser controladas através da variação de certos parâmetros, tais como: (i) concentração do polímero, (ii) temperatura de dissolução, (iii) voltagem da rotação e (iv) taxa de rotação (Kim et al., 2010). Entretanto, para que ocorra uma melhor dispersão dos precursores inorgânicos é necessário a utilização de surfactantes, os quais precisam serem retirados através de um processo de pós-tratamento envolvendo ácidos fortes. Além disso, mesmo com o pós-tratamento, o agente surfactante pode permanecer na solução, cobrindo a superfície do catalisador, resultando em uma baixa eficiência catalítica (LU, DU E STEINBERGER-WILCKENS, 2016).

Já os métodos de solução, em particular o método da redução química por ácido fórmico, são muito mais simples que os métodos de *template* e de *electrospinning*, pois para a sua realização não é necessária a utilização de *templates*, surfactantes, solventes orgânicos, agentes de tamponamento ou catalisadores de crescimento induzidos. Adicionalmente, o aparato experimental utilizado na síntese é muito simples e o procedimento experimental pode ser realizado em temperatura ambiente com ácido fórmico sendo aplicado como agente redutor (mais brando) (LU, DU E STEINBERGER-WILCKENS, 2016). Todas essas características tornam o método da redução química dos precursores metálicos por ácido fórmico um método bastante promissor para a síntese de

nanoestruturas 1D para catalisadores de células a combustível. O seu uso é o mais indicado, visto que reagentes mais brandos podem ser utilizados, evitando o problema de contaminação do meio ambiente, obtendo catalisadores tipo nanofios altamente eficientes.

CHOI e WOO 2003 sintetizaram nanofios bimetalicos de Pt e Ru interligados em rede através do uso de sílica mesoporosa (SBA-15) como *template* e utilizaram esses nanofios como material anódico no estudo da eletro-oxidação de metanol em meio ácido ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4). Para os estudos eletroquímicos, os autores utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado por uma fina camada do catalisador sintetizado, um fio de Pt como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, posteriormente, foram feitas voltametria cíclica (velocidade de 15 mV s^{-1}) e medidas de CO *stripping*. Já a morfologia dos nanofios foi observada através de difratometria de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As TEMs mostraram nanofios de Pt-Ru com comprimentos variando entre 70 nm até 200 nm e nos XRDs apresentaram somente o plano de reflexão (100) da Pt, já que esse material não preencheu totalmente os poros da sílica SBA-15 e os nanofios não são suficientemente grandes para preencher todos os vazios do *template*. Nos testes eletroquímicos, o voltamograma de CO *stripping* apresentou um bloqueio da adsorção-dessorção de hidrogênio sob a Pt na região do hidrogênio, devido à forte adsorção de CO na superfície da Pt, indicando a existência de uma camada de CO_{ads} na superfície do catalisador.

Em um trabalho recente, Valério Neto et al., 2018 sintetizaram nanofios de Pt e Pt-Rh suportados em carbono e em nanopartículas de óxido de estanho dopado com antimônio ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) para o estudo da eletro-oxidação de etanol em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Os nanofios foram sintetizados pelo método da redução química dos precursores metálicos por ácido fórmico, sem a utilização de *templates* ou surfactantes. Todo o processo de síntese durou 72 h e foi realizado em temperatura ambiente. Para os estudos eletroquímicos, uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada, onde um eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro e área de $0,071 \text{ cm}^2$), modificado por uma fina camada dos catalisadores, foi utilizado como eletrodo de trabalho, um espiral de Pt foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio foi utilizado como eletrodo de referência.

As microscopias eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) juntamente com as TEMs confirmaram a formação de nanofios de Pt e Pt-Rh em carbono e em nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ com alta cristalinidade, com 4 nm de diâmetro e 20 nm de comprimento, amplamente dispersos sobre o suporte de carbono, porém mais aglomerados sobre o suporte de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, indicando que o tipo de suporte influencia diretamente a formação e o crescimento dos nanofios. Aparentemente o uso de carbono misturado com $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ como suporte influencia somente a atividade de oxidação, não afetando crescimento dos nanofios. A Figura 7 apresenta duas TEMs obtidas para os nanofios de Pt/C e $\text{Pt}_{0,8}\text{-Rh}_{0,2}\text{/C}$, como uma maneira de ilustrar a morfologia de nanofios.

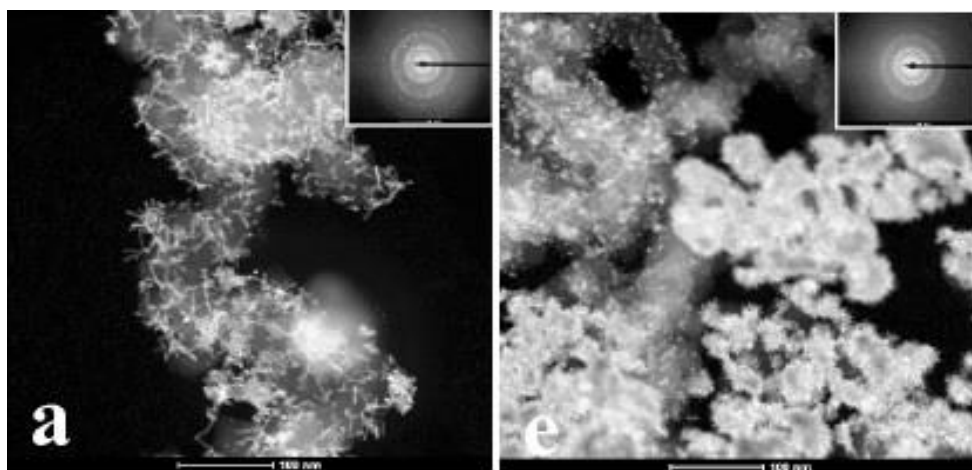


Figura 7: Microscopias eletrônicas de transmissão para os catalisadores (a) Pt/C e (e) $\text{Pt}_{0,8}\text{-Rh}_{0,2}\text{/C}$. Fonte: Valério Neto et al., 2018.

Nos testes eletroquímicos, os nanofios se mostraram bastante eficientes frente à oxidação eletroquímica de etanol em meio ácido, já que apresentaram um menor potencial de início de oxidação, maior estabilidade e alta resistência ao envenenamento por espécies intermediárias, que o catalisador comercial Pt/C Alfa Aesar. No nanofio Pt/C, a melhor atividade catalítica foi atribuída à morfologia de nanofios e na liga Pt-Rh, a melhora da atividade catalítica foi atribuída à habilidade que os átomos de Rh fornecem à Pt de romper a ligação C-C do etanol mais facilmente, resultando em uma maior reação de oxidação. Adicionalmente, os nanofios suportados em misturas contendo carbono e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ foram mais eficientes que os suportados apenas em carbono. Essa melhoria foi devido ao fato do $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ fornecer espécies OH (solução aquosa) para que a oxidação

do CO_{ads} ocorra em potenciais mais baixos, também modificando a estrutura eletrônica da Pt para uma melhor adsorção do etanol na superfície do catalisador.

A Figura 8 ilustra a formação e o crescimento (esperado) dos nanofios de Pt sobre os dois suportes escolhidos. Em temperatura ambiente, a redução química do ácido hexacloroplatínico por ácido fórmico forma núcleos de Pt. Esses núcleos recém-formados se depositam sobre os sítios do suporte, atuando como sítios disponíveis para uma posterior nucleação, levando à formação de partículas aglomeradas. Com a redução contínua do ácido hexacloroplatínico, uma grande quantidade de núcleos se forma sobre o suporte. Como as partículas de Pt são continuamente fornecidas pela solução, novas partículas de Pt se depositam sobre os núcleos formados, originando nanobrotos. O comprimento dos nanobrotos aumenta, dando origem aos nanofios, que atingem seu máximo comprimento com 72 horas. Este mecanismo ainda não é totalmente compreendido, entretanto, acredita-se que o crescimento anisotrópico na direção $\langle 111 \rangle$ é promovido pela cinética lenta da reação e pelo princípio da menor energia (SUN et al., 2007; SUN *et al.*, 2011). Esse mesmo mecanismo é esperado para os nanofios de Pt-Rh.

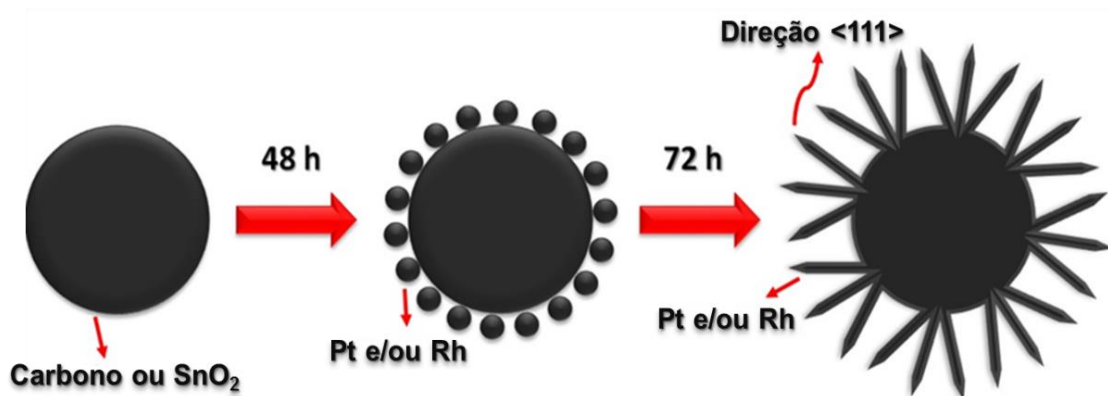


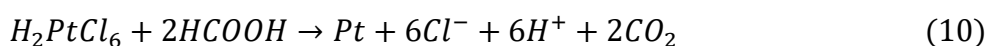
Figura 8: Esquema ilustrando a formação e crescimento dos nanofios sobre o suporte de carbono ou SnO_2 .

2.7 Métodos aquosos para síntese de nanofios

As maiores vantagens da utilização de métodos que utilizam soluções para a síntese de nanofios são: (i) alto rendimento, (ii) baixo custo e (iii) fabricação fácil. Técnicas que se baseiam em soluções aparecem como uma alternativa bastante promissora para a produção em massa de nanomateriais metálicos, semicondutores e óxidos com morfologia controlada e composição com alta reprodutibilidade. Para a formação e crescimento de nanofios a partir da solução, várias rotas foram desenvolvidas, tais como: (i) solução-líquido-sólido (LSS) catalisada por metais, (ii) crescimento de fixação de montagem automática (*self-assembly attachment growth*), (iv) crescimento anisotrópico de cristais por controle termodinâmico ou cinético e (v) redução por ácido fórmico (Wang, Cai e Zhang, 2008).

Uma série de técnicas foram desenvolvidas para sintetizar catalisadores de Pt nanoestruturados. Em geral, tais técnicas envolvem a redução de sais de Pt na presença de surfactantes orgânicos ou estabilizadores poliméricos em elevada temperatura. Entretanto, os métodos baseados em *templates* são tecnicamente complicados, já que os *templates* precisam ser removidos para a obtenção de produtos puros. Até certo ponto, isso limita muito suas aplicações. Por outro lado, os catalisadores nanoestruturados de Pt também podem ser sintetizados sem a utilização de *templates* ou agentes estabilizantes (Sun et al., 2008). Apesar disso, o desenvolvimento de rotas suaves, livres de surfactantes e isentas de *templates* para a produção de nanofios de Pt monocristalinos é um desafio.

Nesse sentido, a redução dos sais de Pt por ácido fórmico sem agentes estabilizantes, surfactantes e/ou templates para a obtenção de catalisadores com morfologia de nanofios aparece como uma boa opção. A redução do ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) por ácido fórmico (sem material de suporte) ocorre de acordo com a seguinte reação (Sun et al., 2008):



Resumidamente, H_2PtCl_6 é misturado com HCOOH em solução aquosa sob condições normais de temperatura e pressão (CNT, 25 °C e 1 atm) e a mistura é então armazenada sob as mesmas condições por períodos de até 72 h, o que permite a formação dos nanofios de Pt. Esses recém-formados nanofios de Pt consistem em grandes quantidades de nanofios monocristalinos. Além disso, os nanofios poderiam ser montados *in situ* em papel de carbono ou pó de carbono de alta área superficial durante o processo de redução, e usadas como eletrodos para sistemas de células a combustível. Nestes casos, a formação dos nanofios ocorre através de um processo de auto-organização (*self-assembly*), sem a funcionalização da superfície do suporte de carbono. Eletrodos modificados com nanofios de Pt e/ou suas ligas exibem boas atividades eletroquímicas, implicando em possível adoção em células a combustível (Sun et al., 2008).

2.8 Uso do carbono e óxido de estanho como substrato

A atividade de um catalisador aumenta na medida em que a área superficial disponível para a reação cresce, dessa maneira, as partículas do catalisador devem ter um diâmetro reduzido para que a sua área disponível para a ocorrência da reação seja maximizada. Entretanto, um grande problema que pode surgir é que a atividade específica das nanopartículas metálicas pode diminuir com a diminuição do tamanho da partícula, em um fenômeno conhecido como efeito de tamanho de partícula (ANTOLINI, 2009). Para reduzir e/ou eliminar esse efeito, as nanopartículas metálicas devem ser suportadas em um substrato de alta área superficial.

O uso de um material como suporte é muito importante para se obter uma alta dispersão e distribuição dos metais (especialmente Pt e ligas de Pt), pré-requisitos fundamentais para se obter um catalisador altamente eficiente. Além disso, o suporte pode desempenhar um papel em conjunto com os metais, influenciando diretamente a atividade catalítica e a durabilidade (SHAO et al., 2009). A estrutura e a ocorrência de uma dispersão apropriada dos metais sobre o substrato fazem com que estes catalisadores possam ser aplicados eficientemente em sistemas de células a combustível. De uma maneira geral, as características que um bom material precisa para ser utilizado como

suporte são: (i) alta área superficial (consequentemente alta porosidade), (ii) baixa resistividade para que o suporte possa atuar como uma ponte para o fluxo dos elétrons e (iii) alto percentual de mesoporos para que exista uma alta área superficial acessível para o catalisador e para o Náfion[®], aumentando a difusão química das espécies (ANTOLINI, 2009).

Em adição a todas essas características citadas anteriormente, um bom catalisador é aquele em que uma boa interação entre o suporte e os metais ocorre. Assim, desde que os metais estejam devidamente ligados ao suporte, o material usado como suporte pode atuar como agente potencializador da atividade catalítica. Há duas maneiras de explicar essa interação, a primeira é através de um efeito eletrônico que modifica as características eletrônicas das partículas do catalisador. Esse efeito afeta diretamente as características dos sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador. A segunda maneira é um efeito geométrico, que atua modificando o formato das partículas do catalisador. Esses efeitos podem modificar a atividade catalítica dos sítios na superfície do metal e modificar a quantidade de sítios ativos presentes (ANTOLINI, 2009), aumentando a atividade do catalisador. Além disso, quando um óxido for utilizado como suporte, o substrato pode trazer seu próprio efeito químico/eletroquímico, como é o caso do SnO₂. Entretanto, até meados dos anos 90, o carbono era o único material aplicado como suporte catalítico para sistemas de células a combustível, principalmente aquelas que operam em baixa temperatura.

A natureza do suporte é um fator importante no desempenho de um catalisador, pois ele pode atuar modificando a morfologia das nanopartículas suportadas, podendo também atuar como agente promotor da reação. Nesse sentido, a estrutura superficial do catalisador e o microambiente local afetam fortemente o desempenho da fase ativa do catalisador. A estabilidade do material utilizado como suporte também merece atenção. A resistência à corrosão aparece como um fator crucial para a utilização de um material de suporte ou síntese de um novo material para suporte. A sua estrutura (morfologia) do catalisador deve ser a mesma durante toda a operação de um sistema de célula a combustível, pois a mudança de estrutura resulta em uma boa redução da atividade eletroquímica. Já existem relatos de catalisadores que atingem 40 000–60 000 h sem que ocorra a mudança em sua estrutura (ANTOLINI, 2009).

SHAO et al. 2009 listaram outros requisitos importantes para um material ser um bom candidato como suporte, (i) alta área específica para uma boa dispersão dos metais, (ii) baixa inflamabilidade sobre condições secas ou úmidas em baixas temperaturas (menor que 150 °C), (iii) alta estabilidade eletroquímica sob as condições de operação de uma célula a combustível, (iv) alta condutividade e (v) alta facilidade de recuperação da platina no catalisador utilizado.

O carbono é o material mais utilizado, como suporte, em sistemas de células a combustível. Ele é um elemento químico diferenciado, uma vez que pode ser encontrado na natureza em formas dramaticamente diferentes e com microestruturas distintas, devido a sua valência. Essa variação de morfologia torna o carbono um material atrativo para ser utilizado em uma ampla faixa de aplicações eletroquímicas. Dentre os diversos tipos de formas alotrópicas do carbono, as mais conhecidas e utilizadas em eletroquímica são: carbono *black*, diamante, grafeno, fulereno e nanotubos de carbono (TROGADAS; FULLER; STRASSER, 2014).

As propriedades do carbono variam de acordo com o método de fabricação, entretanto, suas principais propriedades (alta porosidade, funcionalidade na superfície, alta área específica) são conhecidas. Dentre os diversos tipos de carbono disponíveis no mercado, o carbono Vulcan XC-72R (*carbon black*) é o mais utilizado em todo o mundo para a síntese de eletrocatalisadores, devido principalmente à sua característica de unir condutividade elétrica e alta área superficial. Ele possui área superficial de aproximadamente $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e é formado através da junção de partículas com tamanho entre 30 e 60 nm. Quando os catalisadores são suportados em substratos de baixa área superficial, eles apresentam baixa dispersão das partículas metálicas, por outro lado, quando a situação contrária ocorre, são obtidos catalisadores com as partículas metálicas altamente dispersas sobre o substrato (LÁZARO et al., 2011).

O carbono é conhecido por não auxiliar na atividade do catalisador, servindo apenas como suporte mecânico (LEE et al., 2008). É conhecido por se oxidar durante a operação de uma célula a combustível. A sua oxidação leva a significantes perdas de carbono em um curto período. Além disso, a estabilidade do suporte de carbono afeta diretamente a perda de área eletroquimicamente ativa da platina após a sinterização da partícula e consequente liberação da platina do suporte de carbono. O carbono de alta área

superficial é sensível a condições corrosivas que incluem: (i) alto volume de água no sistema, (ii) baixo pH (eletrólito ácido), (iii) alta temperatura, (iv) elevados potenciais e (v) alta concentração de oxigênio. Além disso, a platina acelera ainda mais a corrosão do carbono, levando a uma aglomeração severa ou crescimento das partículas do eletrocatalisador, reduzindo a eficiência total do sistema (LEE et al., 2008).

Dois caminhos são possíveis para oxidação do carbono, (i) oxidação reversível para espécies carbonáceas com oxigênio na superfície e (ii) oxidação irreversível do carbono para CO₂. Se o carbono for oxidado parcialmente para espécies carbonáceas com oxigênio na superfície, a condutividade na interface partícula metálica/suporte de carbono pode diminuir. Por outro lado, se o carbono for oxidado a CO₂, as nanopartículas podem se soltar do suporte, resultando em uma significativa perda da área superficialmente ativa do catalisador, consequentemente reduzindo a eficiência e o tempo de vida de operação da célula (ANTOLINI; GONZALEZ, 2009). Neste caso, a formação de CO₂ sob o suporte de carbono acontece de acordo com a reação 11. O potencial padrão para a oxidação do carbono para CO₂ é 0,207 V vs. SHE (*standard hydrogen electrode*) a 25 °C.



Dessa maneira, sob as condições de operação de um sistema convencional de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC: *polymer exchange membrane fuel cell*), a corrosão do carbono ocorre devido aos (i) potenciais elevados, (ii) altas concentrações de O₂ e à (iii) cinética aumentada devido as altas temperaturas (50–90 °C) de operação (ANTOLINI; GONZALEZ, 2009). Acima do potencial de 0,207 V vs. SHE, o carbono é termodinamicamente instável, e acima de 0,9 V vs. SHE na presença de uma solução aquosa, o carbono sofre severa oxidação (PUTHIYAPURA et al., 2014).

Para mitigar ou solucionar esses problemas, pesquisadores buscaram a utilização de novos materiais de suporte. Até agora, os principais materiais testados para serem utilizados como suportes foram: carbono grafite, carbonetos e óxidos condutores. O carbono grafite possui alta resistência à corrosão, entretanto o seu uso apenas retarda a corrosão do suporte, visto que a corrosão pode ocorrer em potenciais muito baixos,

conforme a equação (11). O carboneto, por sua vez, possui alta condutividade elétrica e estabilidade química em soluções ácidas. Porém, o suporte de carboneto favorece termodinamicamente a oxidação e a formação de óxidos. A tentativa mais bem-sucedida é a utilização de óxidos metálicos, pois eles oferecem alta área, alta condutividade elétrica e alta resistência à corrosão (FABBRI et al., 2014). Dessa maneira, os óxidos metálicos passaram a ser utilizados.

Os primeiros estudos envolvendo a utilização de SnO_2 como suporte surgiram no final da década de 70 e a principal motivação para a sua utilização como suporte foi a forte interação metal/suporte. A dispersão de metais do grupo VIII em óxidos de metais de transição (com cátions capazes de serem reduzidos para estados de valência mais baixos) altera as propriedades catalíticas dos metais e as propriedades de quimissorção. Dessa maneira, a interação entre o SnO_2 e os metais pode ocorrer, facilitando a eletro-oxidação do CO e outros álcoois de baixo peso molecular (FABBRI et al., 2014).

O SnO_2 tem sido amplamente indicado como um bom candidato para ser utilizado em substituição ao suporte de carbono, principalmente devido a suas propriedades químicas: adsorver espécies OH em baixos potenciais ou induzir o efeito eletrônico com a platina (LEE et al., 2008). Além disso, o SnO_2 pode ser dopado com Sb, F ou Cl, para que ele apresente uma condutividade elétrica melhorada (RODRIGUES; OLIVI, 2003). Dessa maneira, as propriedades do eletrodo irão depender das características físico-químicas do material utilizado no suporte. O SnO_2 dopado com metais é tipicamente um semicondutor tipo n, com boa estabilidade e alta condutividade elétrica. Ele é capaz de adsorver OH em potenciais mais baixos que o SnO_2 sem dopagem (PAN et al., 2011).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ANTOLINI, E.; Carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 1–24, 2009.
- 2) ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1–12, 2007.
- 3) ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solids States Ionics**, v. 180, p. 746–763, 2009.
- 4) AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214–4228, 2016.
- 5) ARAVAMUDHAN, S.; RAHMAN, A. R. A.; BHANSALI, S. Porous silicon based orientation independent, self-priming micro direct ethanol fuel cell. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 123–124, p. 497–504, 2005.
- 6) ATIK, M.; LIMA NETO, P. DE; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-gel thin films for corrosion protection. *Ceramics International*, v. 21, n. 6, p. 403–406, 1995.
- 7) BACH DELPEUCH, A. 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**, v. 181, p. 672–680, 2016.
- 8) BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review. **Applied**

Energy, v. 145, p. 80–103, 2015.

- 9) BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4396–4406, 2008.
- 10) BREEZE, P. The Fundamentals of Fuel Cell Operation. **Fuel Cells**, p. 11–21, 2018.
- 11) CALDERÓN, J. C. et al. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt-Ru catalysts supported on carbon nanofibers: The influence of synthesis method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 676–686, 2015.
- 12) CALDERÓN-CÁRDENAS, A. et al. CO and ethanol electro-oxidation on Pt-Rh/C. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1391–1398, 2014.
- 13) CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, 2005.
- 14) CHEN, S.; YE, F.; LIN, W. Carbon nanotubes-Nafion composites as Pt-Ru catalyst support for methanol electro-oxidation in acid media. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 199–204, 2009.
- 15) CHOI, W. C.; WOO, S. I. Bimetallic Pt-Ru nanowire network for anode material in a direct-methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 2, p. 420–425, 2003.
- 16) CHOI, J. H. et al. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3, p. 787–790, 2004.
- 17) CHOI, S. M. et al. Pt nanowires prepared via a polymer template method : Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5804–5811, 2008.

- 18) COLMENARES, L. et al. Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts-Model studies under defined diffusion conditions. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 1, p. 221–233, 2006.
- 19) CORRADINI, P. G.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Electro-oxidation of ethanol on ternary non-alloyed Pt-Sn-Pr/C catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 377–383, 2015.
- 20) DE FREITAS, L. C.; KANEKO, S. Ethanol demand in Brazil: Regional approach. **Energy Policy**, v. 39, n. 5, p. 2289–2298, 2011.
- 21) DE SOUZA, J. P. I. et al. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825–9830, 2002.
- 22) DIMITROV, M. et al. Nanostructured tin dioxide – a promising multipurpose support material for catalytic and biocatalytic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 55–63, 2014.
- 23) ERINI, N. et al. Ethanol electro-oxidation on ternary platinum-rhodium-tin nanocatalysts: Insights in the atomic 3D structure of the active catalytic phase. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1859–1867, 2014.
- 24) FABBRI, E. et al. Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO₂ porous structures: developments and issues. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 16, n. 27, p. 13672–81, 2014.
- 25) GAWANDE, M. B. et al. Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, p. 56–58, 2015.
- 26) GERD K. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, v. 24, n 68, p. 223–253, 2010.

- 27) GUILLÉN-VILLAFUERTE, O. et al. New insights on the electrochemical oxidation of ethanol on carbon-supported Pt electrode by a novel electrochemical mass spectrometry configuration. **Electrochemistry Communications**, v. 63, p. 48–51, 2016.
- 28) HONG, W.; WANG, J.; WANG, E. Facile synthesis of PtCu nanowires with enhanced electrocatalytic activity. **Nano Research**, v. 8, n. 7, p. 2308–2316, 2015.
- 29) JACOB, J. M. et al. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt-Sn-Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 176–184, 2015.
- 30) JERKIEWICZ, G.; BORODZINSKI, J. J. Studies of Formation of Very Thin Oxide Films on Polycrystalline Rhodium Electrodes: Application of the Mott-Cabrera Theory. **Langmuir**, v. 9, n. 23, p. 2202–2209 1993.
- 31) KALINKE A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1289–1296, 2014.
- 32) KIM, J. M.; JOH, H. I.; JO, S. M.; AHN, D. J.; HA, H. Y.; HONG, S. A.; KIM, S. K. Preparation and characterization of Pt nanowire by electrospinning method for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 16, p. 4827–4835, 2010.
- 33) KOWAL, A. et al. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature materials**, v. 8, n. 4, p. 325–330, 2009.
- 34) LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1–2, p. 92–104, 2010.
- 35) LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied**

- Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799–809, 2001.
- 36) LÁZARO, M. J. et al. Study and application of Vulcan XC-72 in low temperature fuel cells. **Carbon Black: Production, Properties and Uses**, n. January, p. 293, 2011.
- 37) LÁZARO, M. J. et al. Carbon-based catalysts: Synthesis and applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 11, p. 1229–1241, 2015.
- 38) LEÃO, E. P. et al. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon–carbon bond break: A composition study. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1337–1343, 2011.
- 39) LEE, K. S. et al. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 143–152, 2008.
- 40) LEUNG, L. W. H.; CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe. Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, n. 2, p. 317–336, 1989.
- 41) LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963–2971, 2008.
- 42) LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 4, p. 341–346, 2008.
- 43) LI, M. et al. The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 454–461, 2013.

- 44) LI, M. et al. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4331–4338, 2010.
- 45) LI, Y. et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1124–1130, 2010.
- 46) LIU, Z. et al. Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 149, n. 1–2, p. 1–7, 2005.
- 47) LU, Y.; DU, S.; STEINBERGER-WILCKENS, R. One-dimensional nanostructured electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells-a review. [s.l.] **Elsevier B.V.**, 2016.
- 48) LOPES, M. L. *et al.* Ethanol production in Brazil : a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 64–76, 2016.
- 49) MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.
- 50) OLABI, A. G.; OGUNGBEMI, E.; RAMADAN, M.; KHATIB, F. N.; HASSAN, Z. EL; IJAODOLA, O.; WILBERFORCE, T.; THOMPSON, J. Fuel cell membranes – Pros and cons. **Energy**, v. 172, p. 155–172, 2019.
- 51) OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55–62, 2003.
- 52) OLIVEIRA, R. T. S. et al. Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: A study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 569, n. 2, p. 233–240, 2004.

- 53) PAN, C. et al. Platinum-antimony doped tin oxide nanoparticles supported on carbon black as anode catalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6228–6231, 2011.
- 54) PUTHIYAPURA, V. K. et al. Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 451–460, 2014.
- 55) RAMEZANIZADEH, M.; ALHUYI NAZARI, M.; HOSSEIN AHMADI, M.; CHEN, L. A review on the approaches applied for cooling fuel cells. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 139, p. 517–525, 2019.
- 56) RIZO, R. et al. On the design of Pt-Sn efficient catalyst for carbon monoxide and ethanol oxidation in acid and alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 246–254, 2017.
- 57) ROCA-AYATS, M. et al. The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electrooxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 42, p. 14519–14528, 2015.
- 58) RODRIGUES, E. C. P. E., OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 7, p. 1105–1112, 2003.
- 59) RODRIGUES, I. A.; NART, F. C. 2-Propanol oxidation on platinum and platinum-rhodium electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 2, p. 145–151, 2006.
- 60) RUAN, D.; GAO, F.; GU, Z. Enhanced Electrochemical Properties of Surface Roughed Pt Nanowire Electrocatalyst for Methanol Oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 225–231, 2014.

- 61) SALAZAR-BANDA, G. R.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; TANIMOTO, S. T.; AVACA, L. A. Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 1, p. 9–20, 2006.
- 62) SANTOS, V. P. DOS; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856–863, 2001.
- 63) SCHMIDT, T. J. et al. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354–2358, 1998.
- 64) SHAO, Y. et al. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 46–59, 2009.
- 65) SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810–853, 2014.
- 66) SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 12911–12917, 2010.
- 67) SOARES, L. A. et al. Beneficial effects of rhodium and tin oxide on carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 315, p. 47–55, 2016.
- 68) SUFFREDINI, H. B.; TRICOLI, V.; AVACA, L. A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 10, p. 1025–1028, 2004

- 69) SUN, S. et al. A highly durable platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells: Multiarmed starlike nanowire single crystal. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 2, p. 422–426, 2011.
- 70) SUN, S.; JAOUEN, F.; DODELET, J.-P. Controlled Growth of Pt Nanowires on Carbon Nanospheres and Their Enhanced Performance as Electrocatalysts in PEM Fuel Cells. **Advanced Materials**, v. 20, n. 20, p. 3900–3904, 17 out. 2008.
- 71) SUN, S. et al. Synthesis and Characterization of Platinum Nanowire – Carbon Nanotube Heterostructures. **Chemical of Materials**, v. 19, n. 26, p. 6376–6378, 2007.
- 72) SUN, S. et al. Template- And surfactant-free room temperature synthesis of self-assembled 3D Pt nanoflowers from single-crystal nanowires. **Advanced Materials**, v. 20, n. 3, p. 571–574, 2008.
- 73) SUN, S. et al. Ultrathin single crystal Pt nanowires grown on N-doped carbon nanotubes. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 45, p. 7048–50, 2009.
- 74) SUNG, M. T.; CHANG, M. H.; HO, M. H. Investigation of cathode electrocatalysts composed of electrospun Pt nanowires and Pt/C for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 320–326, 2014.
- 75) SPINACÉ, E. 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**, v. 27, n. 4, p. 648–654, 2004.
- 76) TAYAL, J.; RAWAT, B.; BASU, S. Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14884–14897, 2011.
- 77) TROGADAS, P.; FULLER, T. F.; STRASSER, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. **Carbon**, v. 75, p. 5–42, 2014.

- 78) VALÉRIO NETO, E. S.; GOMES, M. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B. Pt and Pt–Rh nanowires supported on carbon and SnO₂:Sb nanoparticles for ethanol electrochemical oxidation in acidic media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 178–188, jan. 2018.
- 79) VIGNAROOBAN, K.; LIN, J.; ARVAY, A.; KOLLI, S.; KRUUSENBERG, I.; TAMMEVESKI, K.; MUNUKUTLA, L.; KANNAN, A. M. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 4, p. 458–472, 2015.
- 80) WANG, J.; GU, H. Novel metal nanomaterials and their catalytic applications. **Molecules**, v. 20, n. 9, p. 17070–17092, 2015.
- 81) WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 60, n. 1–6, p. 1–51, 2008.
- 82) WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W.-B. Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507–1534, 2015.
- 83) WEN, Y.-H. et al. Mechanical properties of platinum nanowires: An atomistic investigation on single-crystalline and twinned structures. **Computational Materials Science**, v. 55, p. 205–210, 2012.
- 84) XU, Q. et al. Preparation and electrochemical characterization of low-index rhodium single crystal electrodes in sulfuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 23, p. 5509–5521, 2009.
- 85) YANG, D. et al. Highly active and durable Pt-Co nanowire networks catalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18592–18601, 2016.

- 86) YAN, Z. et al. Pt nanowire electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 8, p. 1471–1481, 2013.
- 87) ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. Las Cruces, New Mexico, USA. Elsevier, 935 p., 2007.
- 88) ZHAO, X. et al. Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2736-2753, 2011.
- 89) ZHU, H.; LI, X.; WANG, F. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 15, p. 9151–9154, 2011.

Capítulo IV – Artigos produzidos

Neste capítulo serão apresentados alguns dos artigos que foram produzidos ao decorrer da pesquisa realizada durante o doutorado.

Capítulo IV

1) Realising the activity benefits of stepped (111) surfaces in a nanoparticle electrocatalyst of ethanol oxidation

Edmundo S. V. Neto,^[a,b] Andrea E. Russell,^[c] Giancarlo R. Salazar-Banda,^[a,b] Katlin I.
B. Eguiluz^{*[a,b]}

^[a] Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology, Institute of Technology and Research, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[b] Processes Engineering Post-Graduate Program, Tiradentes University, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[c] School of Chemistry, University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom.

* Corresponding Author: katlinbarrios@gmail.com

Abstract

The commercialization of direct ethanol fuel cells (DEFCs) is hindered by the low activity of the currently available electrocatalysts that are mainly carbon-supported nanoparticles (NPs). Here, we synthesized carbon-supported Pt nanowires (Pt/C NWs) by chemical reduction of metallic precursors at room temperature, without using surfactants, templates or stabilizing agents. The synthesized Pt NWs were supported on high surface area carbon (Vulcan XC-72R) with 40 wt% of metal loading in relation to the support. The electroactivity of the synthesized NWs catalyst towards ethanol and CO (dominant intermediate specie) oxidation is investigated and tested in comparison with the commercial state-of-art Pt/C NPs from Johnson MattheyTM (named: Pt/C NPs JM). The electrochemical study was done by CO-stripping, cyclic voltammetry, derivative voltammetry, chronoamperometry, and steady-state polarization curves. The results showed that the synthesized Pt NWs are much more active than the commercial Pt/C NPs catalyst, for both for ethanol and CO-monolayer oxidation in acidic media. This activity is mainly due to the existence of extended terraces or defects, resulting on enhanced mobility of OH_{ads} and CO_{ads}, facilitating the CO removal from the catalyst surface and allowing better ethanol adsorption for further oxidation. Hence, 5-fold higher oxidation current density for ethanol oxidation is obtained. Therefore, the NWs morphology of Pt nanocatalysts results in very active materials towards ethanol oxidation, being promising to compose anodes for DEFCs.

Keywords: Nanowires; Ethanol electro-oxidation; Current density; Adsorption.

1. Introduction

The increasing environmental protection concern and the increasing world energy consumption have resulted in a major quest for the development of cleaner and alternative energy production systems, preferentially not working with the highly widespread fossil fuels. In this context, small-scale generation systems, such as wind turbine, solar energy, and fuel cells (FCs), play an important role to meet global needs through distributed generation.^[1] FCs are very attractive devices able to obtain directly the electric energy contained in fuels (commonly H₂ or other liquid fuels), releasing water as a principal by-product.^[1,2]

In FCs, the direct conversion nature avoids mechanical frictional losses, increasing the fuel overall conversion efficiency. Moreover, these systems are not limited by the thermodynamic constraints derived from the Carnot cycle.^[3] Most of the studies have been focused on using hydrogen as fuel; however, difficulties in transportation, stocking, and distribution hinder the FCs further application. Thus, by using liquid fuels, such as methanol or ethanol, the need to adapt or re-establish the existing infrastructure (as required for hydrogen) can be reduced. As methanol is a toxic fuel, ethanol appears as a viable alternative.^[4]

Ethanol is a C-2 containing alcohol with important features, such as non-toxicity, large scale production from biomass, easy transportation and storage, high energy density (8.0 kWh kg⁻¹) and high solubility in aqueous electrolytes^[2,5] that make it attractive for sustainable energy applications. In addition, ethanol possesses approximately two-thirds the energy density of pure gasoline.^[6,7] In the USA and Brazil, ethanol has a well-established distribution network, being available in most of the gas/petrol stations, unlike methanol.^[8] The energy delivered from a direct ethanol fuel cell (DEFC) is theoretically

higher than at a direct methanol fuel cell (DMFC, 8.0 kWh kg⁻¹ versus 6.1 kWh kg⁻¹, respectively), thus reducing the fuel consumption.^[6]

Nevertheless, the complete ethanol oxidation reaction (EOR) is still a challenge due to the complexity of the reaction. The total oxidation of ethanol involves the cleavage of the C–C bond and the transfer of 12 electrons (e⁻) per ethanol molecule.^[9] There is a consensus that the partial ethanol oxidation (with parallel and/or consecutive reactions) generates intermediates such as carbon monoxide (CO). CO strongly adsorbs at the catalyst surface, poisoning its active sites, and decreasing the FC efficiency.^[10]

Conventionally, alcohol-fuelled FCs use acid proton-exchange membranes and platinum-based catalysts.^[11] The catalysts (Pt or other highly active materials) develop a critical role in the cost and durability of the FC system.^[3] The Pt-based anodes and cathodes represent 35–42% of the total FCs cost. Therefore, since the partial oxidation pathway (without the release of 12 e⁻) dominates on pure Pt catalysts, the greatest challenge in developing catalysts for ethanol oxidation is to facilitate C–C bond cleavage and thereby total oxidation at low potentials.^[9] For this purpose, some strategies have been widely applied, such as (i) the incorporation of more oxyphilic materials, (ii) the modification of the catalyst morphology, and (iii) the change/modification on the support material.

DEFCs still suffer from the limited activity and stability of Pt NPs, even for the best catalysts. These problems are derived from the loss of Pt electrochemical surface area (ESA) over time, caused by the corrosion of carbon support and Pt dissolution/aggregation. Pt NPs possess high surface energies that induce severe Oswald ripening and/or grain growth during the operation of the FC.^[12] One-dimensional (1D) structures (such as NWs or nanotubes) may overcome the drawbacks presented by the

NPs utilization due to features, such as: (i) their high surface area-to-volume ratio, (ii) the presence of large areas of smooth crystal planes and (iii) lower number of surface defect sites.^[13] To the best of our knowledge, there are few papers comparing carbon-supported commercial (state-of-the-art) Pt nanocatalyst with Pt particles having NWs morphology, aiming to study the benefits caused by the morphologic change towards EOR.

In this paper, we studied the electrocatalytic activity of carbon-supported Pt NWs towards ethanol and CO-monolayer oxidation in acidic media. The Pt/C NWs were synthesised without the use of any surfactant, template or stabilizing agent, and, were compared with a commercial Pt/C from Johnson Matthey. With this, we studied the effects caused by the morphology modification to further develop highly active electrocatalysts, which may be successfully applied as anodes for DEFCs. Notably, we demonstrate that the NW morphology has a positive effect on the catalytic activity of the catalyst showing almost 2-fold higher mass activity in comparison with the commercial NPs Pt catalyst.

Experimental Section

Nanowires synthesis

Pt NWs were synthesized by the chemical reduction of the metallic precursor by formic acid (CH_2O_2 , Sigma-Aldrich[®], 98–100%)^[12,14] without the utilization of surfactants, template or stabilizing agents. The entire synthesis route was carried out in aqueous solution and under normal conditions of temperature and pressure (25 °C and 1 atm). The carbon-supported Pt NWs were synthesized with 40 wt% metal loading in relation to carbon support.

The synthesis of Pt was made using hexachloroplatinic acid (Sigma-Aldrich[®], 37.5% of Pt) dissolved in an aqueous solution. Firstly, suitable amounts of hexachloroplatinic acid were dissolved in 4 mL of ultrapure water and left in an ultrasonic bath (Ultrasonic QR500) for ~30 min. Afterwards, the dissolved solution was filled with more ultrapure water until a total volume of 80 mL. 6.0 mg carbon black Vulcan XC-72R powder was added to the solution and stirred for 15 min. Then, formic acid was slowly added, and the suspension was stirred for more 15 min. The resulting solution was stored for 72 h to allow the NWs growth. After 72 h, the solution changed from black to colourless (indicating the successful reduction of metallic precursors) and the catalysts powder dropped down to the ground of the reaction flask. After that, the solution was vacuum-filtered, washed several times with ultrapure water and dried in an oven for 30 min at 60 °C, and finally stored for further electrochemical and physical characterizations. This catalyst was named Pt/C NWs.

Electrode preparation and electrochemical measurements

The electrochemical measurements were performed at room temperature in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution saturated with high purity N₂ (White Martins, 99.9 %) to eliminate all dissolved O₂. All experiments were carried out in a conventional one compartment Pyrex[®] glass three-electrode electrochemical cell, using an Autolab Model PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat. A Pt spiral wire was used as the counter electrode, a reversible hydrogen electrode (RHE) prepared at the same electrolyte solution immersed in a Luggin capillary was used as the reference electrode, and a glassy carbon disk (GC, 3 mm in diameter) was used as working electrode. The supporting electrolyte was used to produce hydrogen in the reference electrode, by applying a constant negative

potential of -6.0 V. All aqueous solutions used at this work were prepared with ultrapure water (Gehaka model MS 2000 system, $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Before the measurements, the GC electrode was polished with a $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ α -alumina slurry, then, washed with 2-propanol and sequentially with ultrapure water in an ultrasonic bath, to remove the surface residues and renew the electrode surface, before each experiment. For the synthesis of the catalytic composites, 2.9 mg of the catalyst was weighed and added to a solution composed of $1000 \text{ }\mu\text{L}$ of 2-propanol and $30 \text{ }\mu\text{L}$ of 5 wt. % Nafion[®] (~5% lower aliphatic alcohols, Sigma Aldrich[®]). The resulted ink was sequentially submitted to ultrasonic bath for 20 min for the dispersion and homogenization of the powder catalysts in the solution. Further, $5 \text{ }\mu\text{L}$ of the catalyst ink was deposited dropwise to the GC electrode surface and dried at room temperature.

Initially, the electrodes were first submitted to 500 voltammetric cycles between 0.05 and 0.80 V to obtain reproducible voltammograms. Then, cyclic voltammograms were carried out in the previously deaerated solution, as aforementioned, in a potential window ranging from 0.05 V to 1.30 V (2 cycles) performed in the presence and absence of ethanol at 20 mV s^{-1} . For the study of the EOR, ethanol was added ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.5 %) until a 0.5 mol L^{-1} concentration. Then, steady-state polarization curves taken before and after the accelerated degradation tests were compared. The synthesized catalyst was compared with a commercial Pt/C (Pt on carbon black, from Johnson Matthey[™]) in order to study the benefits caused by the morphology change (from NPs to NWs). This catalyst was named Pt/C NPs JM.

The chronoamperometric (CA) tests were carried out fixing the potential at 0.5 V (potential of professional interest) for 900 s , to visualize the stability and to obtain some information about the catalyst's resistance toward poisoning by intermediate species

derived from the EOR. Steady-state polarization curves were carried out in a potential window from 0.1 to 0.8 V from the potentiostatic current measured after 200 s of polarization at each potential, allowing a straightforward visualization of the ethanol oxidation onset potential and the electrochemical activities of the synthesized catalysts.

CO stripping experiments were carried out in a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte. For this measurement, the same activation procedure described before was made. The CO voltammograms were obtained after bubbling CO gas into the electrochemical cell for 5 min applying 0.05 V *versus* RHE. Then, the electrolyte was sequentially purged with high purity N₂ for 25 min to remove the CO remaining in the solution. Sequentially, the CO stripping voltammogram was obtained (1 cycle) between 0.05 V and 1.30 V *versus* RHE at 20 mV s⁻¹. Derivative voltammetry was used to obtain more precise information regarding the EOR mechanism. The derivative voltammograms were constructed from the derivative of the first cycle of ethanol oxidation voltammogram, between 0.05 and 1.2 V *versus* RHE. All electrochemical results presented in this paper are normalized by the electrochemically active surface area (ECSA) and potentials referred *versus* RHE.

Physical characterisation

The XRD patterns were obtained using a Brucker D8 Advance diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) machine. The patterns were generated at 50 kV and 100 mA with a scanning speed of 2° min⁻¹ and sweep range between 20° and 90°. The diffractograms were compared with the JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) crystallographic cards. The morphology of the catalysts and their sizes were observed by transmission electron microscopy (TEM) using an FEI Tecnai 12 at an 80-kV accelerating voltage.

2. Results and discussion

2.1. Physical characterisation

Fig. 1 shows the TEM micrographs of the commercial Pt/C NPs JM (Fig.1A) and the synthesized Pt/C NWs catalyst (Fig.1B). Pt NWs were successfully synthesized by the formic acid reducing agent methodology since well-defined multi-armed star-like Pt NWs can be seen. The images allow the observation of large quantities of NWs with high uniformity aspect, widely dispersed over the support. In Fig. 1B, Pt NWs are composed of several short arms of Pt with approximately 20 and 4 nm in length and diameter, respectively.

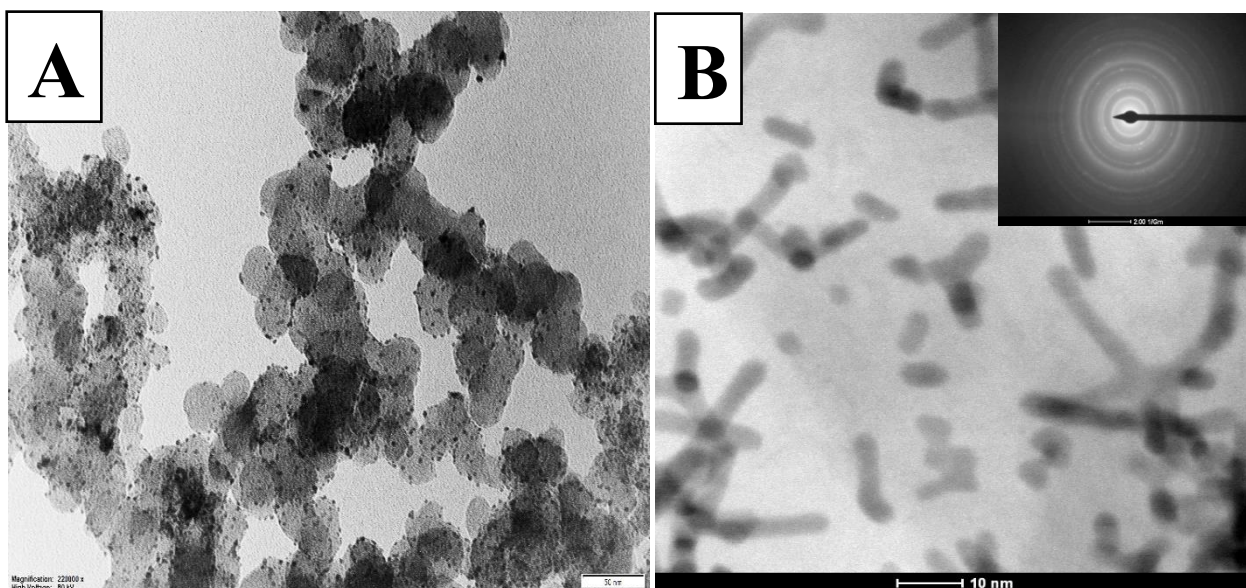


Figure 1. TEM micrographs of the synthesized nanowires: (A) Pt/C NPs JM and (B) Pt/C NWs catalysts. The inset is the SEAD for Pt/C NWs catalyst (Figure 1B).

The good dispersion of the Pt NWs over the carbon support may indicate a good interaction between the metallic atoms and the exposed crystal planes of the carbon.^[14]

The selected-area diffraction (SEAD) pattern (Fig. 1B inset) reveals a series of bright concentric rings, which can be attributed to face-centered cubic (*fcc*) structure of crystal Pt, which is similar to that of bulk Pt.^[15,16] These bright rings are attributable to {111} (inner ring), {200}, {220} and {311} (outer ring) planes, confirming that this method produces high crystallinity NWs.^[14–16]

The powder XRD patterns for the commercial Pt/C NPs JM and the synthesised Pt/C NWs catalysts are in Fig. 2. Similar peak positions are observed for both catalysts. The diffraction peak at $2\theta = 26.54$ is ascribed to the graphite carbon (PDF card no. 001-0646). For the both catalysts, the peaks at $2\theta = 39.91^\circ$, 46.44° , 67.75° , 81.60° and 86.21° are assigned to *fcc* phase of single-crystal Pt reflections planes (111), (200), (220), (311) and (222), respectively, in accordance with PDF card no. 004-0802, in agreement with TEM images shown in Fig.1. In addition, the Pt(220) diffraction peak slightly shifted to higher 2θ values (Fig. 1B inset), which can be due to the NWs anisotropic structure.^[17]

According to Sun et al.^[18], the reduction reaction used to form the NW at room temperature leads to a prolonged reduction rate, favouring the anisotropic growth since, according to the lowest energy principle, since for *fcc* structures, the order of surface energies is $(111) < (100) < (110)$. Thus, the relative growth rate along the closed-packed $\langle 111 \rangle$ direction is increased. However, the exact growth mechanism is not fully known.^[16]

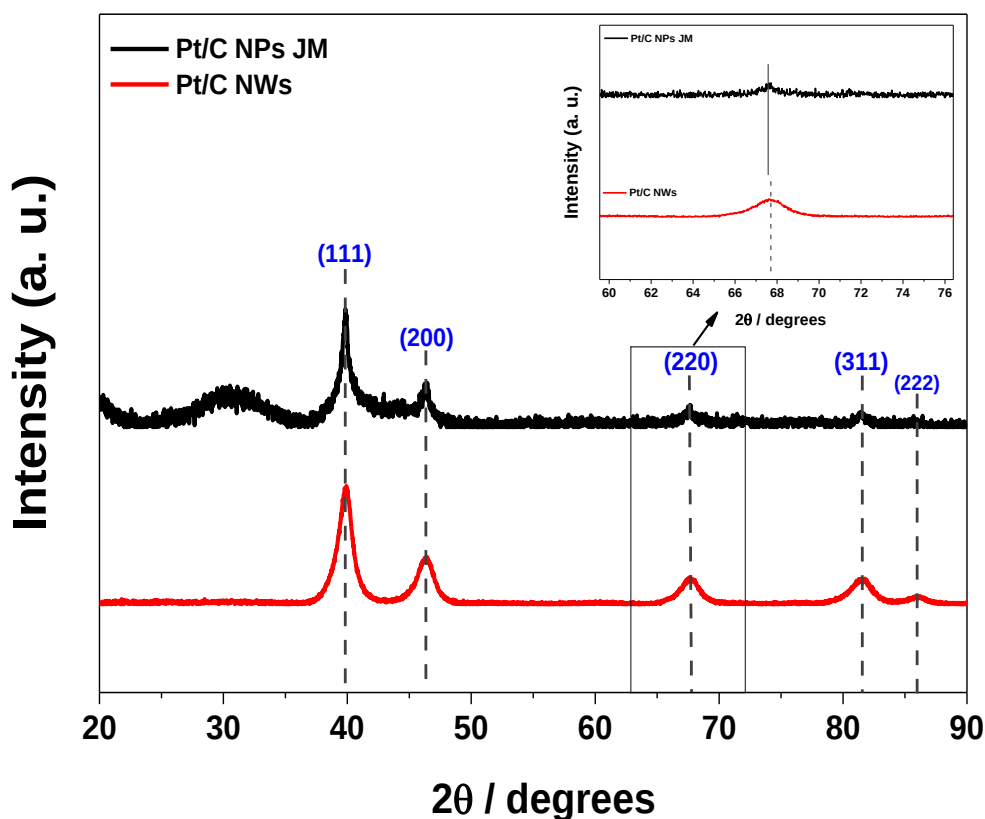


Figure 2. XRD patterns of the Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts. The inset is the enlarged Pt(220) diffraction peak for both catalysts.

2.2. Electrochemical characterisation

Fig. 3 shows the cyclic voltammograms (second scan), recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ between 0.05 V and 1.30 V *versus* RHE at 20 mV s⁻¹, for the synthesized NWs catalyst in comparison with the commercial NP Pt/C. Both catalysts show typical profiles of carbon supported Pt-based catalysts in acidic media. The voltammograms display pairs of well-defined peaks in the hydrogen adsorption/desorption region (0.05 to 0.30 V *versus* RHE), probably due to both a preferential exposure of multiple crystallographic planes^[19], a high double layer region (0.4 to 0.7 V *versus* RHE) and the formation/reduction of Pt oxide (0.8 to 1.3 V *versus* RHE).^[20]

The ECSA of Pt was calculated from the area of desorption of atomic hydrogen on CV curve (0.0 – 0.3 V *versus* RHE), considering that the charge required to oxidize a hydrogen monolayer on Pt surface is 0.21 mC cm⁻².^[21] These values were used to normalize the currents presented in this work. As both catalysts possess a high amount of Pt, all regions on the CV are well-defined. However, since the synthesized Pt/C catalyst formed NWs with a long diameter (4 nm), the hydrogen adsorption/desorption region and the Pt oxide formation/reduction region differ from those of the commercial Johnson Matthey Pt/C catalyst.

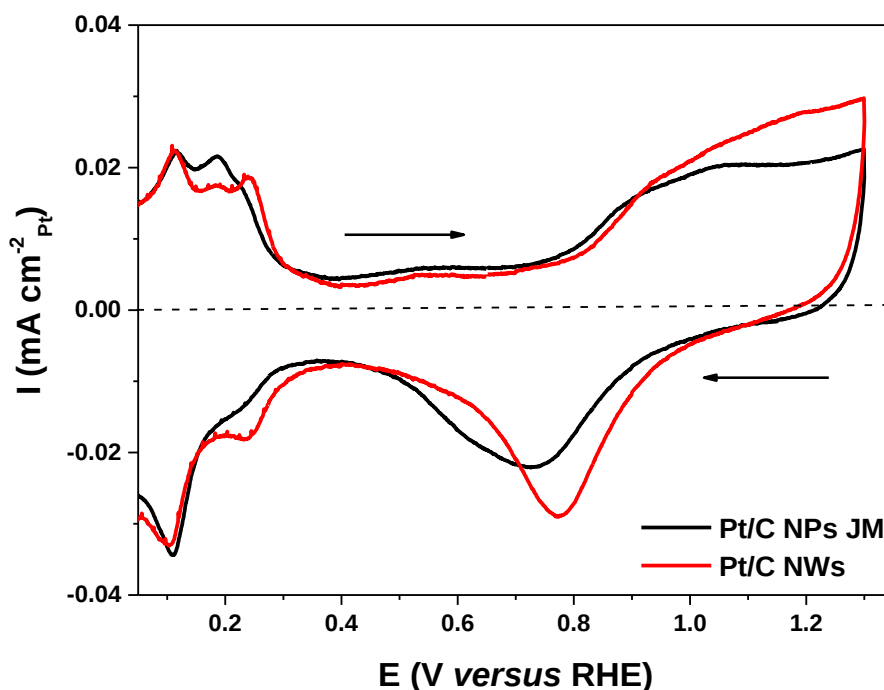


Figure 3: Cyclic voltammograms (second cycle) recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ for the Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Differences in the oxide region indicates that the Pt/C NWs catalyst show a weakened chemical adsorption (reduced oxyphilicity) with O-containing species (CO_{ads} and/or OH_{ads}) in comparison with the commercial Pt/C JM catalyst, which can arise from

its larger size in longitudinal direction, weakening the CO_{ads} and OH_{ads} bonds.^[17] Since the proportion of low-coordination atoms (LCAs; defects) is directly related to the O-containing species adsorption force, we can conclude that the synthesized NWs possess less quantity of LCAs than the commercial catalyst.^[17] In the hydrogen desorption region, the main peaks at ~ 0.11 V and ~ 0.27 V (0.21 V for the commercial Pt/C catalyst) *versus* RHE show the presence of (110) contributions and linear (100) sites,^[22] by reference of published single crystal studies.

In contrast, the first peak is more pronounced than the second peak for the synthesized Pt/C NWs catalyst, which corresponds to the presence of (110) step sites on (111) terraces, which arise from (111) x (111) junction.^[22] Further evidence of shell sites are found in the shown before XRD and TEM data. In addition, the XRD patterns showed a strong (111) diffraction peak which may indicate a preferential growth along (111) direction, whilst and the TEM clearly showed large quantities of multi-armed single-crystal Pt NWs. The commercial catalyst showed a broader second peak (0.21 V) which is attributed to contributions from short (110) terraces or kinks,^[22] indicative of the NP (cubooctahedral or icosahedral) shape. The presence of a peak at ~ 0.55 V *versus* RHE for the synthesized Pt/C NWs catalyst is also an indication of presence (111) terraces contribution.^[22]

Fig. 4 shows the CO-monolayer stripping cyclic voltammetry data recorded in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 20 mV s^{-1} . CO-monolayer stripping voltammetry is generally used to provide information about the tolerance of the catalysts to poisoning by CO. A more negative potential is related to an improved CO tolerance. The different peaks observed are related to different symmetries and size domains over the catalyst surfaces.^[22]

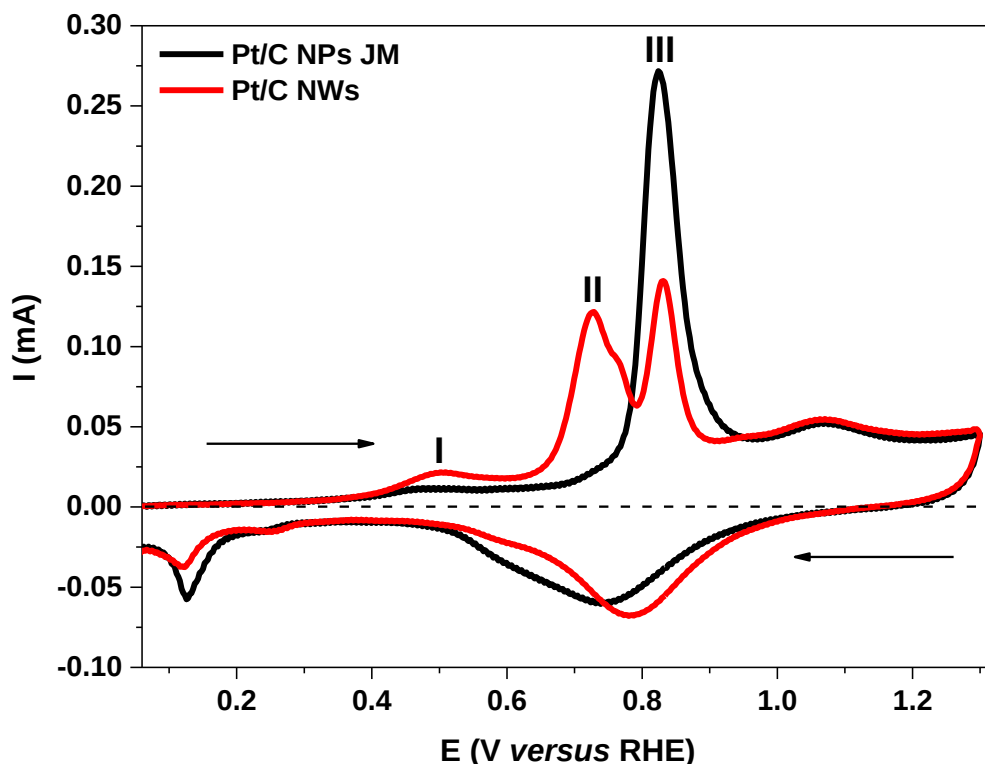


Figure 4. CO-monolayer stripping voltammetry (first scan) on Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 20 mV s^{-1} .

The hydrogen desorption region ($0.0 - 0.20 \text{ V versus RHE}$) is entirely suppressed on both catalysts, confirming the saturation of the catalysts surfaces with adsorbed CO (CO_{ads}).^[23] The pre-peak around $0.45 \text{ V versus RHE}$ (peak I, commonly known as pre-ignition or pre-oxidation wave) is higher for the synthesized Pt/C NWs catalyst, which happens prior the dominant CO oxidation peak (0.8 V versus RHE).^[24] This pre-peak has been subjecting of many studies CO tolerance since it anticipates the oxidation reaction, which is the heart of the alcohol oxidation in FCs.^[25] The occurrence of such a pre-peak is a bit controversial, and many explanations has been proposed, such as: (i) shift of bridge-bonded CO (CO_b , weakly adsorbed) to linear-bonded CO (CO_L , strongly adsorbed), (ii) preferential oxidation of CO_b , (iii) oxidation of a weakly adsorbed or

kinetically unstable CO state, (iv) preferential oxidation at or near defect sites and (v) the oxidation been driven by a rearrangement of CO-induced by the potential.^[26]

The sharp current peak II on Pt/C NWs catalyst on 0.73 V *versus* RHE is comparable with the “butterfly” peak, which is observed in CO oxidation in perchloric solution.^[27] This peak appears in 0.1 mol L⁻¹ HClO₄ solution and corresponds to the reversible adsorption of OH (OH_{ads}). In this sense, this peak, in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solution, may be attributed to a filling-in process by OH_{ads} on the Pt defects in the closed-packed adlayer.^[27] However, the formation of a full OH_{ads} adlayer on H₂SO₄ solution is inhibited due to the strong adsorption.^[27]

Lai et al.^[28] employed a combination of electrochemical and theoretical techniques to study the CO and methanol electro-oxidation on stepped single-crystal Pt and Rh electrodes. They studied the mechanism and kinetics of CO electro-oxidation on Pt electrode on a number Pt[*n*(111) x (111)] vicinal surfaces. For an *fcc* metal, these surfaces are composed of terraces of (111) orientation, which are (*n* – 1) atoms wide, separated by monoatomic steps of (110) orientation. In the CO oxidation study, a pronounced catalysing effect of steps was observed. Higher step density lowers the overpotential of CO oxidation with peak potentials difference for Pt(553) and Pt(111) equals to 0.17 V between them. This was attributed to the preferential formation of O-containing species at the steps sites compared to the terrace sites. In this sense, we suggest that the occurrence of the peak II for the NW catalyst in Fig. 4 may be an indication of the steps sites filling-in by OH_{ads}, on a similar way of the “butterfly” peak for the CO oxidation on perchloric acid.

Chen et al.^[29] studied the specific reactivity of step sites towards CO adsorption and oxidation on Pt single crystals vicinal to Pt(111), in which the behaviour of stepped surfaces for different terrace length and step symmetry was also studied. The oxidation of CO_{ads} was studied either clean or step decorated by irreversibly adsorbed Bi and Te. The authors observed that the CO stripping peak on Pt(110) steps and Pt(100) steps shifted negatively with the increase of the step density, demonstrating the active role of steps for CO oxidation. If the Pt steps were blocked with Bi or Te, the CO oxidation peak shifted positively. Also, the peak potential of CO oxidation for Pt(554)-Bi and Pt(554)-Te are similar, indicating that the effect of the adatoms is to quench the charge on the steps. The peak potential shifts negatively with increasing step density for Pt(554)-Bi on both crystallographic zones, indicating that CO oxidation is affected by the length of the (111) terraces and could be reflecting on the local potential of zero total charge (pztc) of the terraces.

The commercial Pt/C NPs catalyst CO-monolayer stripping voltammogram is in excellent agreement with the voltammogram profile presented in the literature, for carbon-supported Pt NPs recorded at 20 mV s⁻¹.^[30] This catalyst shows CO oxidation only above 0.60 V *versus* RHE with a single-peak (peak III) centered at ~0.82 V *versus* RHE, which can be ascribed to the CO oxidation taking place on (100) surface domain.^[30] Despite having the highest oxidation peak, the commercial Pt/C catalyst displays the most positive value for CO_L oxidation onset potential, which indicates high difficult to oxidize CO_{ads} on Pt NPs surface. Further, the Pt/C NWs catalyst possesses a higher amount of defects (Pt(111)) than the commercial catalyst; then it was able to oxidize CO at a less positive potential. The CO oxidation onset potential was 0.68 V for Pt/C NWs catalyst and 0.77 V for Pt/C NPs JM catalyst.

Fig. 5 shows the cyclic voltammograms for EOR obtained at room temperature and 20 mV s^{-1} scan rate. Both catalysts presented the characteristic profile of the ethanol oxidation in acidic media on carbon-supported Pt. The hydrogen adsorption region was fully inhibited, indicating strong adsorption of ethanol molecules at the catalysts surface active sites at the initial potential of $0.05 \text{ V versus RHE}$. Besides, for the analysis of the EOR onset potential, the value of current density was fixed in 5 mA cm^{-2} . With the potential increasing, the EOR current densities for both catalysts increases until $\sim 0.80 \text{ V}$ and then decrease between 0.90 V and 1.30 V , with the maximum current being obtained at 0.80 V . In potentials greater than 0.80 V , the Pt surface is covered with O-containing species, and OH_{ads} starts to inhibit the catalysis, then, the EOR began to decrease.^[31]

Significant voltammetric changes were observed with the morphology change from NPs to NWs, in which the Pt NPs JM catalyst showed less overall EOR with an onset potential of $\sim 0.73 \text{ V}$. In contrast, the synthesized Pt NWs catalyst displayed significantly higher overall EOR activity with much lower ethanol oxidation onset potential ($\sim 0.57 \text{ V}$). The negatively shifted onset potential is even comparable with state-of-art bimetallic catalysts.^[32] In addition, the synthesized Pt NWs also showed an increased oxidation current density, about 5-fold higher than the commercial Pt NPs (between 0.20 and $0.90 \text{ V versus RHE}$). The high activity towards EOR for the synthesized Pt/C catalyst in comparison with the commercial Pt/C NPs catalyst may be due to the Pt NWs morphology, which is comprised of a specific ensemble of large crystal facets and a less density of surface defect sites.^[32] Also, the active surface area and the grain size of the NWs can contribute directly to enhanced electrochemical activity and properties.^[20]

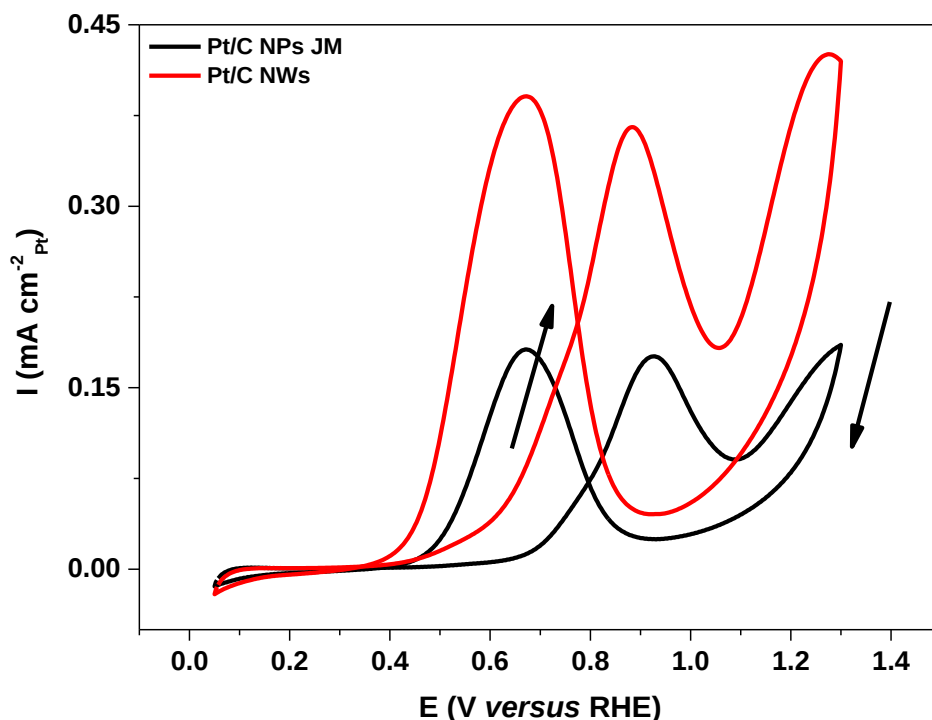
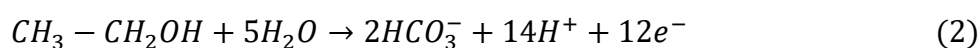
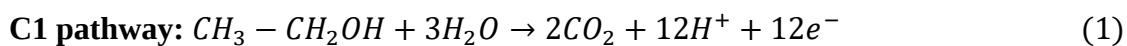


Figure 5. Cyclic voltammograms (second cycle) for the electrochemical oxidation of ethanol 0.5 mol L^{-1} dissolved in H_2SO_4 for Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25^\circ\text{C}$.

Fig. 6 shows the first derivatives of the anodic sweep for Pt/C NPs JM and Pt/C catalysts, as detailed described by Murthy and Manthiram.^[33] Some insights about the ethanol oxidation mechanism can be obtained by using derivative voltammetry; however, up to now, a detailed ethanol oxidation mechanism remains unclear, since many parallel and consecutive reactions can happen, resulting in more than forty possible volatile and adsorbed species.^[26,27] Currently, a dual-pathway mechanism on Pt catalysts is broadly accepted either for acid or alkaline environments:^[14,28]



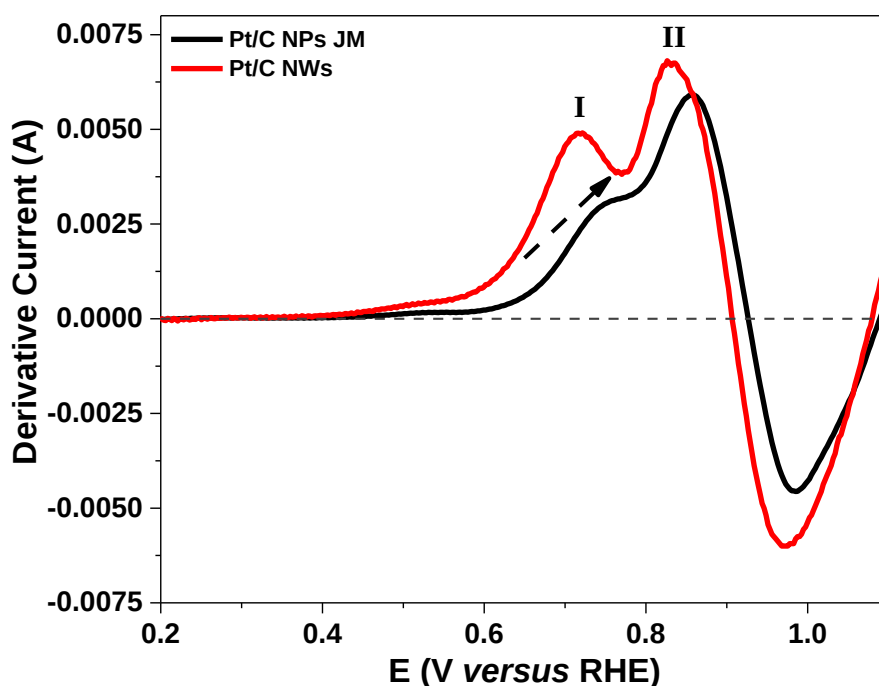
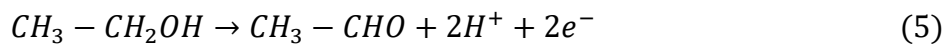
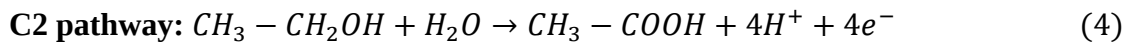
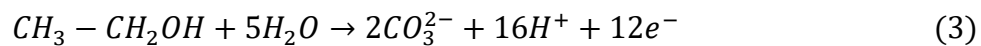
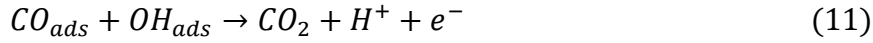
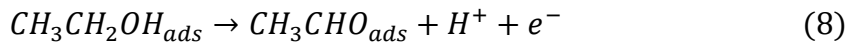
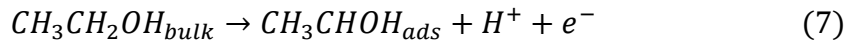
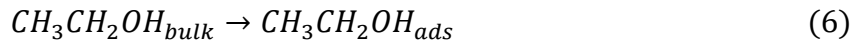


Figure 6. First derivative voltammograms of the anodic scans for ethanol oxidation on Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts obtained in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol at 20 mV s⁻¹.

The C1 pathway leads to the complete ethanol oxidation to CO₂ through CO_{ads} intermediate delivering 12 e⁻ of energy. Hence, the C2 pathway represents the partial oxidation of ethanol to acetate (delivering 4 e⁻) or to acetic acid (delivering 2 e⁻) without the C–C bond cleavage [36]. At low potential (< 0.4 V), the ethanol oxidation starts with

the adsorption of ethanol at the Pt surface (equation 6). Furthermore, adsorbed ethanol can suffer oxidation to acetaldehyde or CO (derived from the dissociative adsorption, equations 7 to 11). Besides, reaction 4 occurs preferentially at potentials higher than 0.8 V, in which water molecule is activated, forming O-containing species. Reaction 5 happens preferentially at potentials below 0.6 V, where the dissociative adsorption of water occurs (reaction not shown).^[14]



The derivative curves in Fig. 6 displays two positive peaks, which was more defined for the Pt/C NWs catalyst. The electrocatalytic behaviour is similar for both catalysts between 0.2 and 0.4 V, which is the region where dissociative adsorption and the subsequent ethanol's hydrogen removal occurs, resulting in the catalysts coverage by CO_{ads}. Then, the derivative current starts to grow (for both catalysts) and stops at around 0.82 V (Peak II). In this region, the oxidation of CO_{ads} (equation 11) to CO₂ can be the rate-determining step (rds) for the catalysts. The peak I (about 0.73 V) is related to EOR through the C1 pathway (total oxidation), consequently, the higher this peak, the greater the amount of ethanol being oxidized. Whether this pathway did not happen, this peak would not exist (dashed arrow); hence, the C2 pathway would be dominating.

The Pt/C NWs catalyst shows the highest peak I, which can be associated with the ethanol's adsorption on the exposed crystal planes or defects of the NWs. Therefore, the total oxidation path (C1) releasing 12 e⁻ of energy happening (preferentially); hence, in this region, the rds is the oxidation of CO_{ads} to CO₂. The further increase of the potential around 0.83 V leads to more coverage of Pt sites with OH, blocking the ethanol adsorption and consequently decreasing the EOR, resulting in the third peak at both catalysts. However, the Pt/C NWs catalyst showed the higher second peak (greater than peak I), and thus, the C2 pathway is dominating releasing 4 e⁻ and 2 e⁻ depending on the formed by-product, which cannot be identified by this method.

The Pt/C NPs JM catalyst showed the lowest ethanol oxidation, and a higher second peak should indicate that the C2 pathway is also dominating at this catalyst. This observation can be explained by the high affinity of Pt for intermediary carbonaceous species, evidenced by the higher amount of LCAs. The derivative current reaches its minimum value at ~0.96 V for both catalysts, since, at this point, OH species are strongly adsorbed at the catalyst's sites, blocking the adsorption of ethanol from the bulk solution. The ethanol oxidation onset potential for Pt/C NWs catalyst is much lower than Pt/C NPs JM catalyst. This fact can be attributed mainly to the NW morphology, which allows enhanced ethanol adsorption for further oxidation. In Fig.6, the ethanol oxidation onset potential for Pt/C NPs JM and Pt/C NWs catalysts are 0.67 and 0.60 V, respectively, which are very close to the values obtained at cyclic voltammetry tests (Fig. 5).

Chronoamperometric tests at 0.5 V (potential of practical interest) are shown in Fig. 7, to complement the voltammetric study. A quick decay of capacitive current at the beginning of the measurement, followed by a change to steady-state current after around

400 s can be seen for both catalysts. This decay is due to the double layer loading and a poisoning effect caused mainly for CO_{ads} intermediate species.^[2,17]

The Pt/C NWs catalyst displays the highest anodic current density ($0.0062 \text{ mA cm}^{-2}$) that is more than 5-fold higher the current density presented by the commercial Pt/C NPs JM ($0.0012 \text{ mA cm}^{-2}$) at the end of the experiment. These values are in total agreement with the data showed in Fig. 5, indicating a better EOR and less coverage of the surface by intermediate by-products for the synthesized catalyst, which derives from the unique NW morphology.

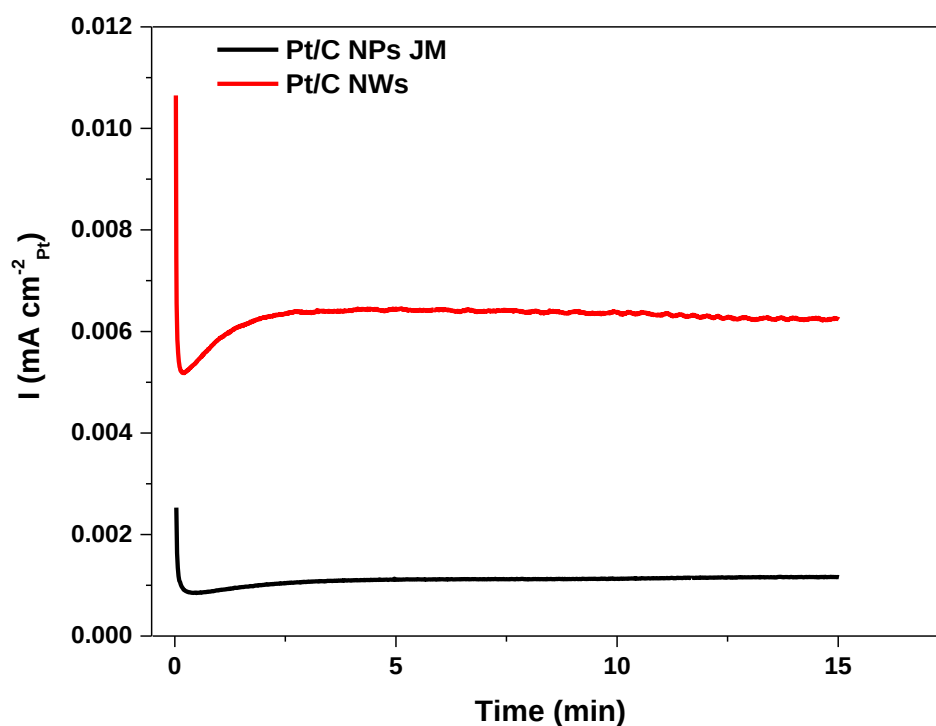


Figure 7. Chronoamperometric curves obtained for catalysts Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts, in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ethanol solution during 15 min. The electrodes were polarized at 0.5 V. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Steady-state polarization curves are very useful to get information about the electrochemical oxidation of ethanol on electrocatalysts. The polarization curves in Fig.8 were complemented by the corresponding Tafel plots (inset), which provides a straightforward comparison of the oxidation onset potential and the electrochemical activity.^[38] The polarization curves confirmed the trend in both Figs. 4 and 6, indicating more ethanol oxidation activity for the synthesized Pt/C NWs in comparison with the commercial Pt/C catalyst.

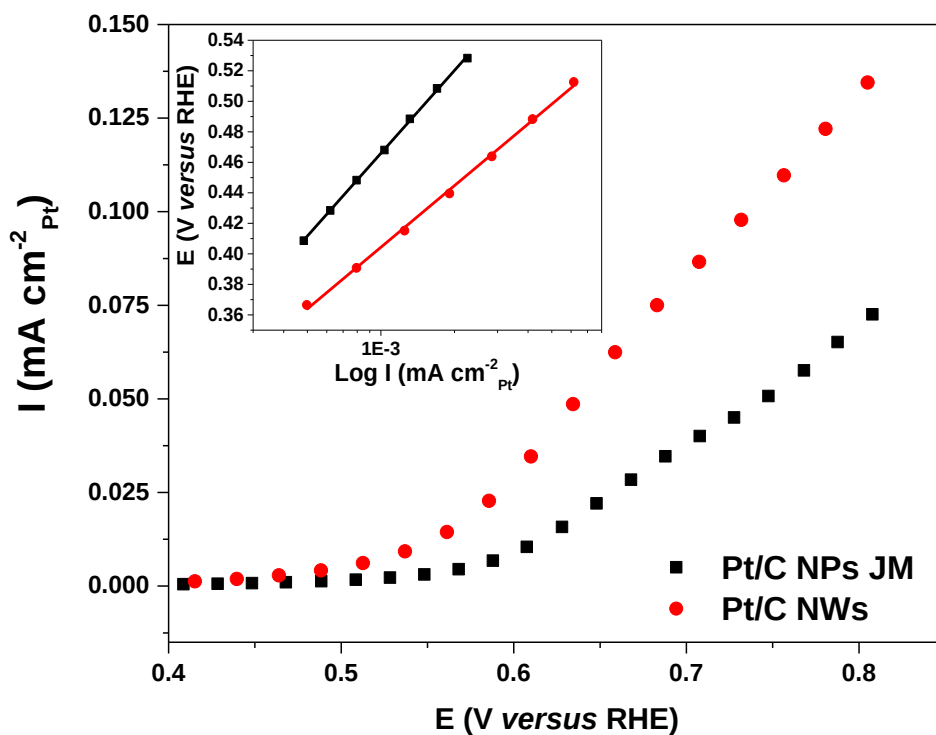


Figure 8. Steady-state polarization curves for the electrochemical oxidation of in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol solution and recorded for Pt/C NPs Johnson Matthey and Pt/C NWs catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The inset shows the corresponding Tafel plots for each catalyst.

The Tafel slopes were 180.32 and 134.15 mV dec⁻¹ for Pt/C NPs JM and Pt/C NWs catalyst, respectively. The Tafel slopes for both catalysts are relatively far from each other, indicating that different rds can be happening for both catalysts.^[19,20] The literature report that values around a reference value of 120 mV dec⁻¹ can be obtained on single-crystal carbon-supported Pt catalysts. Therefore, those values aforementioned are in excellent agreement with literature. Generally, the Tafel slope allows the observation of whether the rds is the transfer of the first or second electron and if a chemical reaction is involved.^[41] Thus, for the synthesized Pt/C NWs catalyst, the obtained slope value (close to 120.0 mV dec⁻¹) is in agreement with mechanism-Temkin-type adsorption for both OH_{ads} and ethoxy adsorption at low potentials.^[31] For the commercial Pt/C NPs JM catalyst, the value of 180.32 mV dec⁻¹ indicates that the rds is controlled by the ethanol dehydrogenation or acetic acid formation or a combination of both.^[42] The CO and ethanol oxidation onset potentials and Tafel slopes values are summarized in Table 1.

Table 1. CO and ethanol oxidation onset potential and Tafel slopes for all catalysts synthesized in this study.

Catalyst	CO oxidation onset potential [V]	Ethanol oxidation onset potential [V] ^a	Current density at 900s [mA cm ⁻²] ^b	Tafel slopes [mV dec ⁻¹]	Mass activity (A mg ⁻¹ Pt) @ [0.8 V versus RHE ^a]
Pt/C NPs JM	0.77	0.41	0.0012	180.32	0.007
Pt/C NWs	0.68	0.36	0.0062	134.15	0.013

^a Values obtained by Tafel plots.

^b Values obtained by chronoamperometric experiment.

Although the values of Tafel slopes, the modification of the morphology (NPs to NWs) moved the oxidation onset potential to more negative values. In addition, it should

be pointed out that different Tafel slopes can be obtained depending on the by-products distribution,^[43] which cannot be identified by this method. However, since the EOR is a complex reaction, the Tafel slope is not enough for the study of the species formed.

3. Conclusions

This paper describes the synthesis of carbon-supported Pt NWs using a simple, low cost, template-free and surfactant less chemical reduction of metallic precursor method by formic acid, to study the effects caused by the morphology modification towards the EOR and CO-monolayer oxidation, both in acidic media. The synthesized NWs presented improved catalytic activity compared with the commercial Pt/C Johnson Matthey catalyst, showing higher oxidation current density, as well as, lower onset potentials for ethanol and CO-monolayer oxidation, probably due to the presence of (110) step sites on (111) terraces. Further, TEM images confirmed the formation of NWs with approximately 20 and 4 nm in length and diameter, confirming the success of the applied methodology for synthesis.

The Pt/C NWs catalyst evidenced the benefits of its morphology since its structure comprises of a specific assembly of crystal facets and relatively small density of defects sites. Therefore, this catalyst demonstrated that NWs structures possess great electrocatalytic activity and efficiency towards ethanol and CO oxidation, showing a 0.05 V and 0.09 V of reduction in ethanol and CO-monolayer oxidation onset potential, respectively. Oxidation current density more than 5-fold higher in the potential window between 0.20 and 0.90 V *versus* RHE in comparison with the commercial NPs catalyst for EOR, was observed. The results confirm the feasibility of the applied method, since

the addition of C-supported Pt NWs facilitates the removal of intermediate species from the catalyst surface, producing efficient catalysts to be applied as anodes for DEFCs.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (grants: 305438/2018-2, 407274/2013-8, 400443/2013-9, 474261/2013-1, 304419/2015-0, and 310282/2013-6). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. We also would like to thank to FAPITEC/SE, Brazil.

4. References

- [1] A. Kirubakaran, S. Jain and R. K. Nema, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2009**, 13, 2430–2440.
- [2] E. Antolini, *J. Power Sources*, **2007**, 170, 1–12.
- [3] K. Vignarooban, J. Lin, A. Arvay, S. Kolli, I. Kruusenberg, K. Tammeveski, L. Munukutla and A. M. Kannan, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, **2015**, 36, 458–472.
- [4] M. M. De Souza, R. S. Gomes and A. L. De Bortoli, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 1–14.
- [5] A. Sayadi and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, **2016**, 215, 84–92.
- [6] M. A. F. F. Akhairi and S. K. Kamarudin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 4214–4228.
- [7] C. Lamy, E. M. Belgsir and J. M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, 799–809.
- [8] F. A. Zakil, S. K. Kamarudin and S. Basri, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**,

- 65, 841–852.
- [9] M. Li, W. P. Zhou, N. S. Marinkovic, K. Sasaki and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2013**, 104, 454–461.
 - [10] L. A. Soares, C. Morais, T. W. Napporn, K. B. Kokoh and P. Olivi, *J. Power Sources*, **2016**, 315, 47–55.
 - [11] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar and W. R. W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 9438–9453.
 - [12] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai and X. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, 50, 422–426.
 - [13] Y.-H. Wen, R. Huang, Z.-Z. Zhu and Q. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **2012**, 55, 205–210.
 - [14] E. S. Valério Neto, M. A. Gomes, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 178–188.
 - [15] S. Sun, D. Yang, G. Zhang, E. Sacher and J. P. Dodelet, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6376–6378.
 - [16] S. Sun, F. Jaouen and J.-P. Dodelet, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3900–3904.
 - [17] S. Wang, S. P. Jiang, X. Wang and J. Guo, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 1563–1569.
 - [18] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, M. N. Banis, R. Li, M. Cai and X. Sun, *Chem. - A Eur. J.*, **2010**, 16, 829–835.
 - [19] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher and J. P. Dodelet, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 571–574.
 - [20] D. Ruan, F. Gao and Z. Gu, *Electrochim. Acta*, **2014**, 147, 225–231.
 - [21] C. Zhang, L. Xu, Y. Yan and J. Chen, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 1–8.

- [22] Q. S. Chen, J. Solla-Gullón, S. G. Sun and J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 7982–7994.
- [23] I. J. McPherson, P. A. Ash, L. Jones, A. Varambhia, R. M. J. Jacobs and K. A. Vincent, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 17176–17187.
- [24] B. N. Grgur, N. M. Markovic, C. A. Lucas and P. N. Ross, *J. Serbian Chem. Soc.*, **2001**, 66, 785–797.
- [25] M. J. S. Farias, G. A. Camara and J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20272–20282.
- [26] Y. G. Yan, Y. Y. Yang, B. Peng, S. Malkhandi, A. Bund, U. Stimming and W. Bin Cai, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 16378–16388.
- [27] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 487–495.
- [28] S. C. S. Lai, N. P. Lebedeva, T. H. M. Housmans and M. T. M. Koper, *Top. Catal.*, **2007**, 46, 320–333.
- [29] Q. S. Chen, A. Berna, V. Climent, S. G. Sun and J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 11407–11416.
- [30] E. G. Ciapina, S. F. Santos and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 815, 47–60.
- [31] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu and R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 365–372.
- [32] W.-P. Zhou, M. Li, C. Koenigsmann, C. Ma, S. S. Wong and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 9824–9830.
- [33] A. Murthy and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 3827–3832.
- [34] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S.

- Marinkovic, P. Liu, A. I. Frenkel and R. R. Adzic, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 325–330.
- [35] G. R. O. Almeida, E. M. Sussuchi, C. T. de Meneses, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, 12, 7502–7517.
- [36] Y. Wang, S. Zou and W.-B. Cai, *Catalysts*, **2015**, 5, 1507–1534.
- [37] L. C. Silva-Junior, G. Maia, R. R. Passos, E. A. de Souza, G. A. Camara and M. J. Giz, *Electrochim. Acta*, **2013**, 112, 612–619.
- [38] G. R. Salazar-Banda, H. B. Suffredini, M. L. Calegaro, S. T. Tanimoto and L. A. Avaca, *J. Power Sources*, **2006**, 162, 9–20.
- [39] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L. Chen and X. Qiu, *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 1087–1090.
- [40] H. B. Hassan, *Open Electrochem. J.*, **2009**, 1, 19–27.
- [41] A. Kapałka, G. Fóti and C. Comninellis, *Electrochem. commun.*, **2008**, 10, 607–610.
- [42] A. Bach Delpeuch, T. Asset, M. Chatenet and C. Cremers, *Fuel Cells*, **2015**, 15, 352–360.
- [43] A. Pushkarev, I. Pushkareva, N. Ivanova, S. du Preez, D. Bessarabov, R. Chumakov, V. Stankevich, V. Fateev, A. Evdokimov and S. Grigoriev, *Catalysts*, **2019**, 9, 271.

2) The effect of adding Rh to carbon-supported Pt nanowires catalysts toward ethanol electro-oxidation

Edmundo S. V. Neto,^[a,b] Haoliang Huang,^[c] Andrea E. Russell,^{*[c]} Giancarlo R. Salazar-
Banda,^[a,b] Katlin I. B. Eguiluz^[a,b]

^[a] Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology, Institute of Technology and Research, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[b] Processes Engineering Post-Graduate Program, Tiradentes University, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[c] School of Chemistry, University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom.

* Corresponding Author: A.E.Russell@soton.ac.uk

Abstract

The present study reports on the synthesis of Pt and Pt–Rh nanowires (NWs) catalysts by chemical reduction of Pt and Rh precursors with formic acid at room temperature, without using surfactants or templates. The synthesized NWs were supported on high surface-area carbon Vulcan XC-72R powder and were synthesized on fixed atomic proportion of 1:1. The electroactivity of Pt/C and Pt–Rh/C NWs catalysts toward the ethanol and CO electro-oxidation was investigated in acidic media using CO-stripping, cyclic voltammetry (CV), derivative voltammetry, chronoamperometry, and steady-state polarization curves. Electronic features of the synthesized NWs catalysts were studied by *in situ* X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). Physical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). X-ray absorption spectroscopy (XAS) data indicated a modification of the Pt 5*d* band derived from electronic interactions with Rh, resulting in higher oxidation activity. Further, the NWs are more active for ethanol oxidation than the commercial Pt/C (Johnson Matthey™) catalyst. It is believed that Rh atoms favour the complete ethanol oxidation, while the NWs morphology allows better ethanol adsorption at catalysts surface for further oxidation. In addition, in the CO stripping test, a lower onset potential for Pt–Rh/C NWs catalyst is a result of the low CO adsorption (electronic effect due to Rh presence). The synthesized carbon-supported Pt and Pt–Rh NWs catalysts are promising alternatives for direct ethanol fuel cell (DEFC) anode.

Keywords: Nanowires; Ethanol; Oxidation; Electro-activity.

1. Introduction

The high fossil fuel consumption allied with an increasing environmental degradation led the search for alternative sources of producing energy.^[1] In this sense, fuel cells (FCs) emerged as environmental-friendly energy equipment which can be applied for many applications, such as (i) portable devices, (ii) stationary applications and (iii) vehicles.^[1] Ethanol can be very attractive to be used as fuel for FCs systems as long as its chemical energy is converted directly to electrical energy on a low-temperature reaction.^[2]

Ethanol offers several ideal properties such as (i) low toxicity, (ii) easy logistics, (iii) high production from renewable sources (fermentation of raw materials) and (iv) high energy density (8.0 kWh kg^{-1}).^{[2],[3]} In addition, when compared with other fuel, ethanol is less permeable through FCs polymeric membranes, cheaper and easier to transport and store. These characteristics make ethanol feasible and a good alternative for low-temperature FCs.^[3] The ideal reaction occurring at the anode of a direct ethanol fuel cell (DEFC) comprises the total ethanol oxidation to CO_2 and H_2O , which involves the C-C bond cleavage and 12 electrons (e^-) transfer per ethanol molecule.^[2]

However, one of the major problems regarding the ethanol oxidation is the lack of efficient catalysts which promote the total oxidation of ethanol to CO_2 , since despite the recent advances, the complete breaking of ethanol C-C bond in acidic solutions still is difficult.^[4] This reaction is complex and leads to the formation of strongly adsorbed species (like CO) and byproducts (mainly acetaldehyde and acetic acid). These species strongly adsorb at the catalyst surface, poisoning it, causing a considerable decrease of the FC overall efficiency.^{[2],[5]}

The most promising catalysts to fully oxidize ethanol involve alloying Pt with Rh. It is believed that the addition of Rh can increase the yield of CO_2 production by the

promotion of a more efficiently C–C bond cleavage, also facilitating the removal of strongly adsorbed CO-like species.^[6] Catalysts containing Pt and Rh can show high catalytic activity, attributed to the synergistic effect between these three constituents.^[2]

The catalytic efficiency and selectivity of catalysts also depend on their size and shape.^[7] The FCs technology still suffers from the limited activity and stability of Pt nanoparticles (NPs), even at the best catalysts. These problems are derived from the loss of Pt electrochemical surface area (ESA) over time, caused by the corrosion of carbon support and to the Pt dissolution/aggregation/Oswald ripening. Pt NPs also possess high surface energies that induce severe Oswald ripening and/or grain growth during the operation of the FC.^[8] Thus, one-dimensional (1D) structures (such as NWs or nanotubes) can overcome the drawbacks presented by the NPs utilization due to their unique features, such as: (i) high surface-area-to-volume ratio, (ii) long segment of smooth crystal planes and (iii) low number of surface defect sites.^[9] Additionally, the NWs morphology offers more area for the ethanol adsorption, which can lead to higher oxidation efficiencies.

In this paper, we report Pt and Pt-Rh NWs supported on carbon Vulcan XC-72R powder. We also studied the effect of adding Rh element to Pt toward ethanol oxidation, aiming to develop catalysts that can be successfully applied as anodes for DEFCs. Notably, the NWs were synthesised without the use of any surfactant, template, or stabilizing agent. We demonstrate that the NW morphology, the catalyst composition, and the composite support used have a synergistic effect on the catalytic activity of the catalysts.

Experimental Section

Nanowires synthesis

Pt and Pt–Rh NWs were synthesized by the chemical reduction of metallic precursors by formic acid (CH_2O_2 , Sigma-Aldrich[®], 98–100%)^{[8],[10]} without the utilization of surfactants, template or stabilizing agents. The entire synthesis route was carried out in aqueous solution and under ambient temperature and pressure conditions. The Pt–Rh NWs were synthesized with a fixed atomic proportion of Pt and Rh (1:1) over the carbon support, namely: Pt/C and Pt-Rh/C. Also, the Pt NWs supported on sol-gel SnO_2 modified carbon was named Pt/ SnO_2 /C. The NWs were obtained with 40 wt.% of metal loading in relation to the support.

The synthesis of Pt and Pt–Rh NWs was done using hexachloroplatinic acid (Sigma-Aldrich[®], 37.5% of Pt) and rhodium (III) chloride hydrate ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich[®], 99.0%) dissolved in an aqueous solution. Firstly, suitable amounts of hexachloroplatinic acid and/or rhodium (III) chloride hydrate were dissolved in 4 mL of ultrapure water in an ultrasonic bath for 30 min. Afterwards, the dissolved solution was filled with more ultrapure water until a total volume of 90 mL. After this initial procedure, 6.0 mg of carbon powder (Vulcan XC-72R) were added to the solution and stirred for 15 min. Then, formic acid was added, and the suspension was stirred for 15 min. The resulting solution was further stored for 72 h to allow NWs growth and avoid agglomeration. After 72 h, the solution changed from black to colourless (indicating the reduction of metallic precursors) and the catalysts powder dropped down to the ground of the reaction flask. After that, the solution was vacuum filtered, washed several times with ultrapure water and dried in an oven for 30 min at 60 °C, and finally stored for further electrochemical and physical characterizations. The synthesized catalysts were compared with the commercial Pt/C Johnson Matthey catalyst, namely: Pt/C JM.

Electrode preparation and electrochemical measurements

The electrochemical measurements were performed at room temperature in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution saturated with high purity N₂ (White Martins, 99.9 %) to eliminate all dissolved O₂. All experiments were carried out in a conventional one compartment Pyrex[®] glass three-electrode electrochemical cell, using an Autolab Model PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat coupled to a Hewlett-Packard (HP) computer. A Pt spiral wire was used as the counter electrode, a reversible hydrogen electrode (RHE) prepared at the same electrolyte solution immersed in a Lugging capillary was used as the reference system, and a glassy carbon disk (GC, 3 mm in diameter) was used as working electrode. The supporting electrolyte was used to produce hydrogen in the reference electrode, and a constant negative potential of -6.0 V was applied. All aqueous solutions used at this work were prepared with ultrapure water (Gehaka model MS 2000 system, 18.2 MΩ·cm).

Before the measurements, the GC electrode was polished with a 0.3 μm α-alumina solution, then, washed with 2-propanol and sequentially with ultrapure water in an ultrasonic bath, to remove the surface residues and renew the electrode surface, before each experiment. For the synthesis of the catalytic composites, 2.9 mg of the catalyst was weighed and added to a solution composed of 1000 μL of 2-propanol and 30 μL of 5 wt. % Nafion[®] (Sigma Aldrich). The resulted solution was sequentially submitted to ultrasonic bath for 20 min for the dispersion and homogenization of the powder catalysts in the solution. Further, a thin layer (5 μL) of the catalyst was deposited dropwise over the GC electrode surface and dried at room temperature.

Before to the CVs measurements, the electrodes were first submitted to 500 cycles of scanning between 0.05 and 0.80 V to activate the catalytic sites for further reaction and to obtain reproducible voltammograms. Then, CVs were carried out in the previously deaerated solution, as aforementioned, in a potential window ranging from 0.05 V to 1.30 V (2 cycles) performed in the presence and absence of ethanol at 20 mV s^{-1} . For the study of the ethanol oxidation reaction (EOR), ethanol was added ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.5 %) until a 0.5 mol L^{-1} concentration. Accelerated degradation tests were conducted by potential cycling between 0.05 and 1.30 V *versus* RHE for 1000 cycles at 50 mV s^{-1} in N_2 -purged $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ethanol solution, at room temperature. Then, steady-state polarization curves taken before and after the accelerated degradation tests were compared. In addition, all voltammograms presented were compared with the commercial Pt/C (Pt on carbon black, from Johnson Matthey™).

The chronoamperometric (CA) tests were carried out fixing the potential at 0.5 V (potential of technical interest) for 900 s, to visualize the stability and to obtain some information about the catalyst's resistance towards poisoning by intermediate species derived from the EOR. Steady-state polarization curves were carried out in a potential window from 0.1 to 0.8 V from the potentiostatic current measured after 200 s of polarization at each potential, allowing a straightforward visualization of the ethanol oxidation onset potential and the electrochemical activities of the synthesized catalysts.

CO stripping experiments were carried out in a $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. For this measurement, the same activation procedure described before was made. The CO voltammograms were obtained after bubbling CO gas into the electrochemical cell for 5 min applying 0.05 V *versus* RHE. Then, the electrolyte was sequentially purged with high purity N_2 for 25 min to remove the CO remained in the solution. Sequentially, the CO

stripping voltammogram was obtained (1 cycle) between 0.05 V and 1.30 V *versus* RHE at 20 mV s⁻¹. This analysis was made to calculate the electrochemical active area (ECA) and to study the tolerance of the synthesized catalysts towards poisoning by CO. For the ECA calculation, the area below the CO oxidation peak was used, assuming that the oxidation of a monolayer of linearly adsorbed CO involves a charge of 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$.^[11] Derivative voltammetry was done to obtain better information about the EOR mechanism. The derivative voltammograms were done from the derivative of the first cycle of ethanol oxidation voltammogram, between 0.05 and 1.2 V *versus* RHE. All electrochemical results presented in this paper are normalized by the ECA and were referred to the RHE.

Physical characterisation

The XRD patterns were obtained using a Brucker D8 Advance diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) machine. The patterns were generated at 50 kV and 100 mA with a scanning speed of 2° min⁻¹ and sweep range between 20° and 90°. The diffractograms were compared with the JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) crystallographic cards. The morphology of the catalysts and their sizes were observed by transmission electron microscopy (TEM) using an FEI Tecnai 12 at an 80-kV accelerating voltage.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were conducted at the B18 beamline at Diamond Light Source (United Kingdom). Each sample was ground and mixed with boron nitride before it was compressed into a pellet. XAS spectra of the pellets were recorded in transmission mode at the Pt L₃-edge and the Sn K-edge, and in fluorescence mode at the Rh K-edge. The spectra were collected in an H₂ atmosphere at room temperature to reduce the surface oxidation of metals, which facilitates the data

analysis. Pt or Rh foils were measured along with the samples in the reference channel for energy calibration. The data reduction and analysis of the XAS spectra were conducted using the Demeter software package (ATHENA and ARTEMIS, respectively).^[12] The edge step of each spectrum was normalized by subtracting the pre-edge with a linear function and the post-edge with a quadratic function. The energy shift was calibrated by choosing the zero crossings of the second derivative of the reference spectra as E_0 and assigning it to the corresponding tabulated value provided by ATHENA. The Fourier transformation from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra in k -space to those in R -space was conducted within a Hanning window function of $k = 3\text{--}15 \text{ \AA}^{-1}$ for the Pt edge data, and of $k = 3.6\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$ for the Rh edge data. The spectra in R space are not phase corrected.

EXAFS spectra were obtained by subtracting the corresponding XAS spectra with a background algorithm (AUTOBKG) provided by ATHENA. The fitting of EXAFS spectra was performed on ARTEMIS using input parameters of theoretic models from CIF files, ICSD 52250 for Pt and ICSD 52252 for Rh. For fitting Pt-Rh alloy, the nearest neighbours of these two models were changed to another atom with the same distance (2.74 Å). For Pt-Rh/SnO₂-C, Pt foil and Rh foil, multiple-shell fitting was performed on both Pt L₃ edge data and Rh K edge data using a well-constrained model based on the face-centred cubic structure of Pt and Rh. For other as-prepared Pt-Rh samples, double data set fitting was performed on the first coordination shell of the Pt edge and the Rh edge data. The amplitude reduction factors were determined to be 0.837 for Pt and 0.829 for Rh from the fitting of the corresponding foil spectra.

2. Results and discussion

2.1. Physical characterisation

The TEM images of the synthesized catalysts are shown in Fig. 1(A)–(B), which confirm the formation of Pt and Pt–Rh NWs. Fig 1A allows the observation of large quantities of multi-armed NWs with high uniformity aspect and highly dispersed over the carbon support. Besides, these NWs are composed of several short arms of Pt with approximately 20 and 4 nm in length and diameter, respectively. The excellent dispersion of the Pt NWs over the carbon support may indicate a functional interaction between the metallic atoms and the exposed crystal planes of the carbon.^[10]

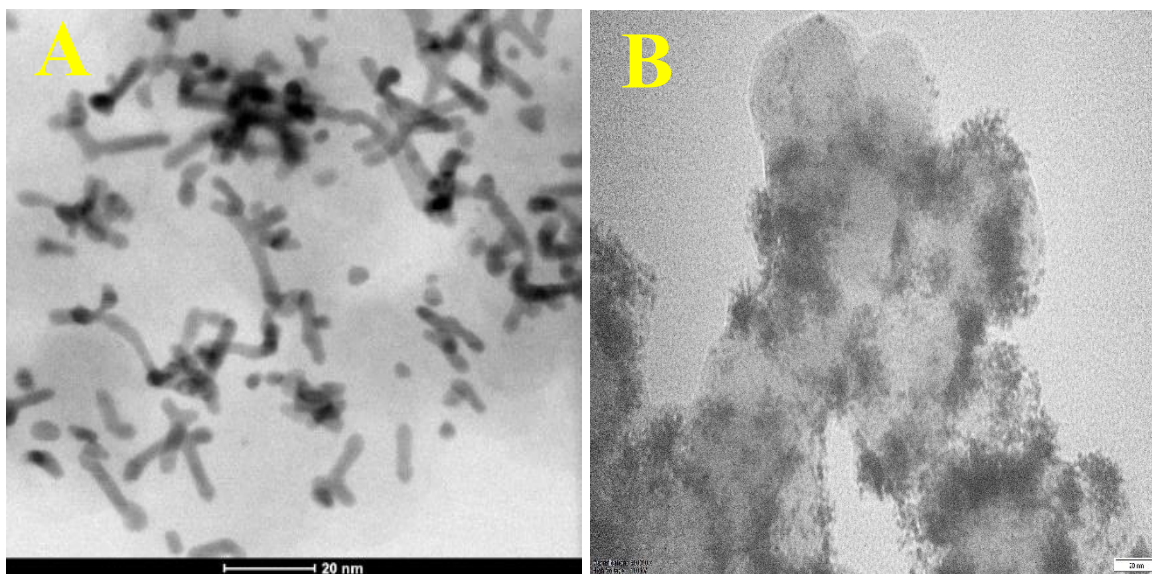


Figure 9. TEM micrographs of the synthesized nanowires: (A) Pt/C and (B) Pt-Rh/C catalysts.

The Pt-Rh/C catalyst, in Fig. 1B, presents a high degree of agglomeration over the carbon support, probably due to the presence of Rh atoms. Nevertheless, although some Pt-Rh NWs were widely clustered over the support, several Pt-Rh NPs were also observed for the Pt-Rh/C catalysts (Fig. 1B).

The powder XRD patterns obtained for Pt/C JM, Pt/C and Pt–Rh/C and catalysts are shown in Fig. 2. The Pt/C JM catalyst showed a diffraction peak at $2\theta = 30.34^\circ$, which is ascribed to the graphite carbon (PDF card no. 001-0646). For the Pt/C catalyst, the peaks at $2\theta = 39.91^\circ$, 46.44° , 67.75° , 81.60° and 86.21° are assigned to face-centred cubic (fcc) phase of polycrystalline Pt reflections planes (111), (200), (220), (311) and (222), respectively, in accordance with PDF card no. 004-0802.

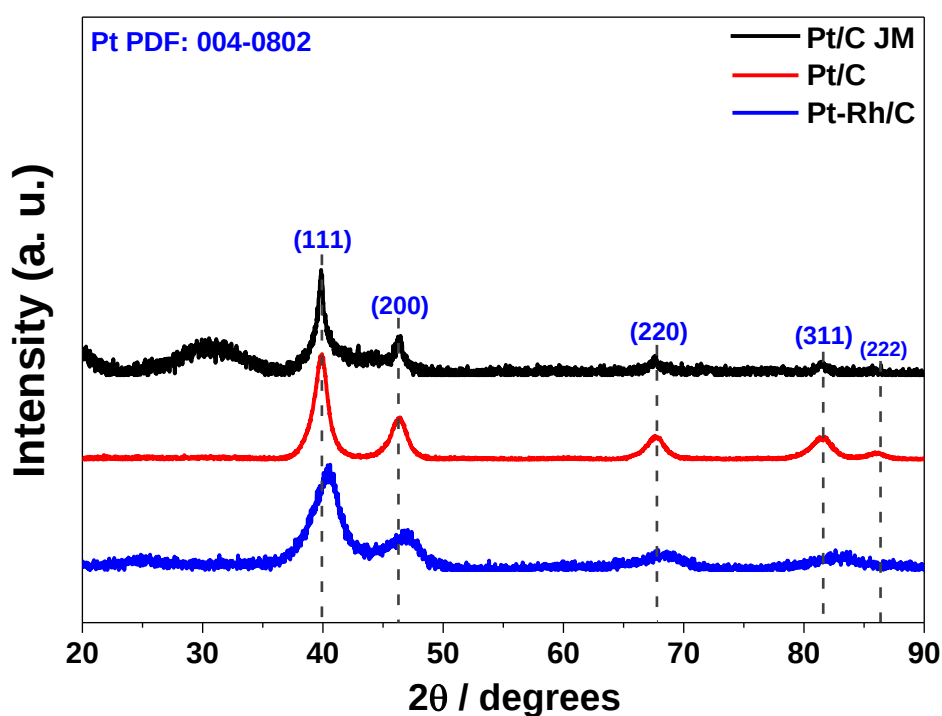


Figure 2. XRD patterns of the Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts.

The bimetallic Pt–Rh/C catalysts display similar XRD patterns as the pure Pt catalysts, showing that the *fcc* structure was maintained with the inclusion of Rh. Further, inspection reveals a shift of the Pt related peaks to higher 2θ . As the substitution of Pt atoms for atoms with the smaller radius, such as Rh ($2.690 \text{ \AA}$ for Rh and $2.774 \text{ \AA}$ for Pt)

results in contraction of the Pt crystal lattice, the shift can be attributed to the Pt–Rh alloy formation.

According to Vegard’s law, which assumes that the extent of alloying is linear with the contraction/expansion of the unit cell, it may indicate that Pt–Rh/C has a great extent of Pt–Rh alloying. Alternatively, due to the similar unit cell between Pt and Rh and the broadness of the peaks, we cannot eliminate the possibility that Pt and Rh present as separate phases in the Pt–Rh samples, which will be investigated below. The mixing of Pt–Rh was further studied by EXAFS at both the Pt L₃ edge (Fig. 3 on the left) and the Rh K edge (Fig. 3 on the right).

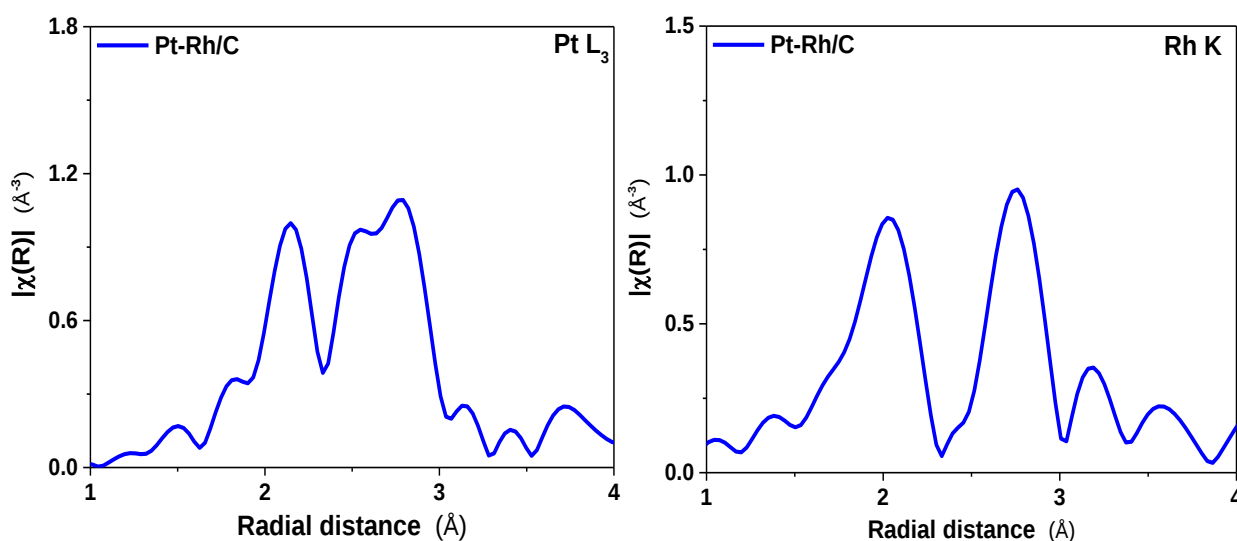


Figure 3. Fourier transform of (left) Pt L₃ edge and (right) Rh K edge spectra of Pt-Rh/C catalyst.

The fits of Pt–Rh/C catalysts and are shown in Fig. S1, and the obtained structural parameters are listed in Table 1. At the Pt L₃-edge, the spectrum of Pt-Rh/C shows a decrease in the amplitude in 2.5–2.8 $\text{\AA}$. In addition, at the Rh K edge, in the 1–3 $\text{\AA}$ range.

These differences at the Pt edge and the Rh edge indicate that the mixing of Pt and Rh in Pt-Rh/C sample.

To obtain further information of the metal mixing, a double dataset fitting was carried out at both the Pt edge and the Rh edge. A well-constrained model based on the *fcc* structure was used as the starting point for the fitting. These EXAFS results indicate that Pt and Rh exist as separate phases and in the form of individual Pt or Rh NPs, confirming the trend shown in Fig. 1 since the NWs coexists with large quantities of NPs.

For Pt–Rh/C catalyst, heteroatomic scattering paths between Pt–Rh must be included to produce good fits. The existence of Pt–Rh and Rh–Pt scattering paths is also suggested by the peak splitting at the first shell of the Pt and Rh data, which results from the phase cancelling of multiple scatterers at a close distance. The extent of mixing of Pt and Rh was extracted by EXAFS fitting. The fits for Pt L_3 edge and Rh K edge were carried out interactively by setting Pt–Rh and Rh–Pt in the same values for the bond length and it's mean square displacement, that is, $R_{Pt-Rh} = R_{Rh-Pt}$ and $\sigma^2_{Pt-Rh} = \sigma^2_{Rh-Pt}$. It should be noted that in order to yield a reasonable R factor, the goodness of fits, the R_{Pt-Rh} in Pt₁Rh₁/C is good.

The obtained structural parameters of Pt–Rh/C are robust. Thus, the fit of Pt–Rh/C and the obtained parameters are reasonable. The mixing of Pt and Rh was then studied using the obtained coordination number. Assuming narrow composition distributions over the particles, the extents of alloying of Pt (J_{Pt}) and Rh (J_{Rh}) were calculated using the following equation.^[13]

$$J_A = \frac{P_{A, observed}}{P_{A, random}} \quad (\text{Equation 1})$$

where

$$P_A = \frac{N_{AB}}{N_{AA} + N_{AB}} \quad (\text{Equation 2})$$

P is the coordination number ratio of A-B scattering to the sum of A-B and A-A, and the P for random alloy (P_{random}) is derived from the corresponding random alloy. For a perfect Pt_1Rh_1 solid solution, $N_{\text{Pt-Pt}} = N_{\text{Pt-Rh}}$ and $N_{\text{Rh-Rh}} = N_{\text{Rh-Pt}}$, then both $P_{\text{Pt, random}}$ and $P_{\text{Rh, random}}$ equal to 0.5. Thus, the values of J_{Pt} and J_{Rh} are calculated to be ~25% and ~133% for Pt-Rh/C catalyst (Table 1). Since for both samples, $J_{\text{Pt}} < 100\%$ and $J_{\text{Rh}} > 100\%$, no perfect Pt_1Rh_1 alloy was formed, and it is suggested that the interactions between atoms follow this order, $\text{Pt-Pt} > \text{Pt-Rh/Rh-Pt} > \text{Rh-Rh}$. Thus, the Pt-Rh NPs probably adopt a structure with Pt-rich in core and Rh rich in the shell.^[13] Besides, Pt-Rh alloys with Pt-rich in core and Rh rich in the shell were found in Pt-Rh/C.

Table 1. Structural parameters of Pt-Rh/C catalyst obtained from EXAFS fitting.						
Sample	Scattering path ^a	N ^b	R (Å) ^c	$\sigma^2 \times 10^2$ (Å ²) ^d	J (%)	R factor (%)
Pt-Rh/C	Pt-Pt	8.4(2)	2.751(1)	0.55(2)	25	1.2
	Pt-Rh	1.2(2)	2.73 ^e	0.48(8)		
	Rh-Rh	3(3)	2.71(3)	0.5(7)	133	
	Rh-Pt	6(3)	2.73 ^f	0.48(8) ^f		

^a Only scattering paths in the first coordination shell are presented;

^b N, the coordination number of the absorber-backscatter scattering pair; ^c R, the average distance of the pair; ^d σ^2 , the mean square relative replacement of the R.

^f The R and the σ^2 of Rh-Pt are set as the same as those of Pt-Rh, respectively.

2.2. Electrochemical characterisation

Fig. 4 shows the CO-monolayer stripping cyclic voltammetry data recorded on 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹. CO-monolayer stripping voltammetry is generally used to get information about the tolerance of the catalysts to poisoning by CO. A more negative potential is related to an improved CO oxidation. The first peak at around 0.50 V at all synthesized catalysts is related to a so-called pre-oxidation wave in which weakly adsorbed CO (bridge-bonded) is oxidized.^[14] The second peak, which is shifted to lower potential values for all the synthesized NW catalysts in comparison with the commercial Pt/C, is attributed to the strongly adsorbed CO oxidation.^[14] Therefore, all synthesized catalysts showed enhanced CO oxidation activity than the commercial catalyst.

Evidently, lower potential for CO-monolayer oxidation, second peak at ~0.55 V *versus* RHE, can be seen for Pt-Rh/C catalyst (in comparison with both Pt/C catalysts), evidencing the facilitated CO oxidation on materials with Rh. This better activity is probably related to more pronounced intrinsic catalytic properties, derived from an electronic effect on Pt atoms, caused by Rh presence. Rh atoms act promoting the availability of the proper amount of oxygen for CO-monolayer oxidation happens at lower potentials^[15] due to a bifunctional mechanism operating at the bimetallic catalyst. Interestingly, the Pt-Rh/C catalyst did not show a significant CO oxidation, a fact that could be attributed to the formation of NPs preferentially instead of NWs, as evidenced by TEM micrographs and EXAFS spectra shown in Fig. 1 and 3.

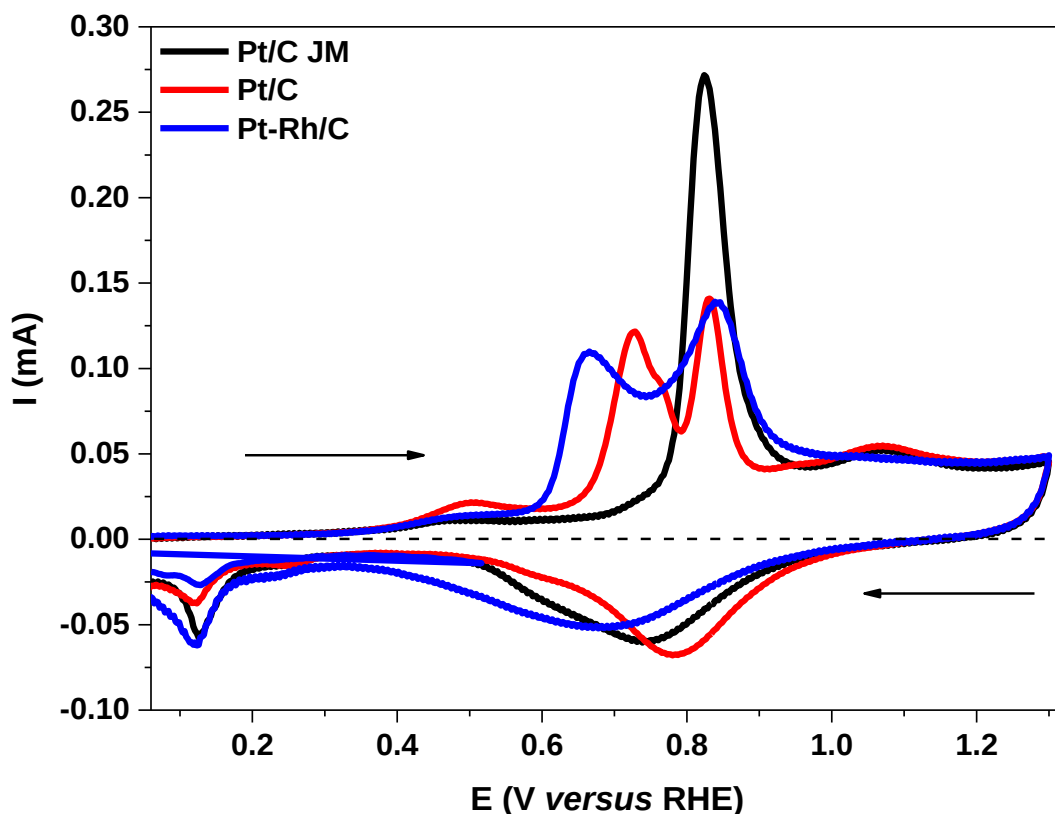


Figure 4. CO-monolayer stripping voltammetry on Pt/C JM, Pt/C and Pt–Rh/C catalysts in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹.

Despite having the highest oxidation peak, the commercial Pt/C JM catalyst displays the most positive value for CO oxidation onset potential, which indicates difficult oxidation of the CO adsorbed on Pt surface due to a high affinity between CO and Pt. In addition, this oxidation peak may be associated with a CO oxidation process taking place on (111) domain.^[16] On the other hand, for the synthesized catalysts, the oxidation peak at ~0.72 V is ascribed to CO oxidation taking place on (100) surface domain and at ~0.8 V to the CO oxidation on a different crystallographic orientation (111), as described before for nanosized Pt surfaces in acid media.^[16] The multiplicity of CO oxidation peak for both synthesized catalysts is derived from the CO adsorption on

different crystallographic orientations. The CO oxidation onset potential was, in order: Pt-Rh/C < Pt/C (0.68 V) < Pt/C JM (0.77 V).

Moreover, the Pt-Rh/C catalyst had a slight improvement in the catalytic activity toward CO oxidation, which could be derived from the bifunctional mechanism caused by the presence of Rh atoms. The latter can be attributed to a high difficulty of oxidizing CO at Pt catalysts since Pt has more affinity with CO, which strongly adsorbs on Pt structure, blocking its free active sites stopping the CO adsorption, and consequently, decreasing the overall oxidation rate. On the other hand, the modification of Pt with Rh results on a down-shift of the Pt 5d-band centre, caused by the lattice mismatch, and to an electronic interaction between Pt and Rh atoms. Hence, the Pt reactivity or the adsorption strength between Pt and CO (Pt-CO) leads to faster oxidation of CO-monolayer.^[17] Conversely, both bifunctional and electronic effects may also contribute to an enhanced kinetic towards CO oxidation on Pt-Rh catalysts and an improved water dissociation to form adsorbed OH, thus, increasing the CO-O coupling.^[18] A trend that is expected at this work, evidenced by the shape of the voltammogram and the lower strongly adsorbed CO onset potential of Pt-Rh/C catalyst.

The presence of multiple peaks aforementioned at the synthesized catalysts in forwarding scanning may be due some features, such as: (i) presence of crystalline surface defects (or steps), (ii) high crystallite size (lowering d-band centre, as mentioned before), (iii) more surface area of NWs (in comparison with the commercial catalyst) and (iv) presence of adsorbed OH. Note that commercial Pt/C JM catalyst did not show a second peak, which can be ascribed to the CO oxidation occurring on a different a low index Pt(*hkl*) surfaces.

Fig. S2 shows the cyclic voltammograms recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ scan rate. All catalysts showed typical profiles of carbon-supported Pt-based catalysts, presenting pairs the hydrogen adsorption/desorption peaks (0.05–0.30 V *versus* RHE), probably due to a preferential exposure of highly active crystal facets,^[19] but this region is lower for synthesized catalysts in comparison with the commercial catalyst. The hydrogen starts adsorbing in low potential values for all Rh-containing catalysts since the hydrogen adsorption starts on lower potential on Rh.^[20]

Clearly the effect of Rh content at Pt-Rh/C catalyst can be seen, which is evidenced by some features, such as: (i) restriction of the double layer region with the addition of Rh (an oxyphilic element) and (ii) enlargement of the Pt hydroxide/oxide region with the probably occurrence of co-oxidation of Rh surfaces.^[6] Also, the Rh-containing catalyst presented the lower potential for oxygen reduction (~ 0.7 V *versus* RHE), which can be an indication of the successful Rh deposition (formation of Pt-Rh alloy). This observation is in total agreement with the data showed by Lima et al.^[18] for Pt-Rh NPs.

Fig. 5 shows the cyclic voltammograms for EOR obtained using all the studied catalysts. All catalysts presented the characteristic profile of the ethanol oxidation in acidic media. The hydrogen adsorption region was fully inhibited indicating strong adsorption of ethanol molecules at the catalysts surface active sites at the initial potential of 0.05 V *versus* RHE.^{[21],[22]} Unlike the CO-monolayer oxidation, in EOR, the overall oxidation enhancement is related to the fact that the Rh addition increases the ability towards the C–C bond cleavage.^[23]

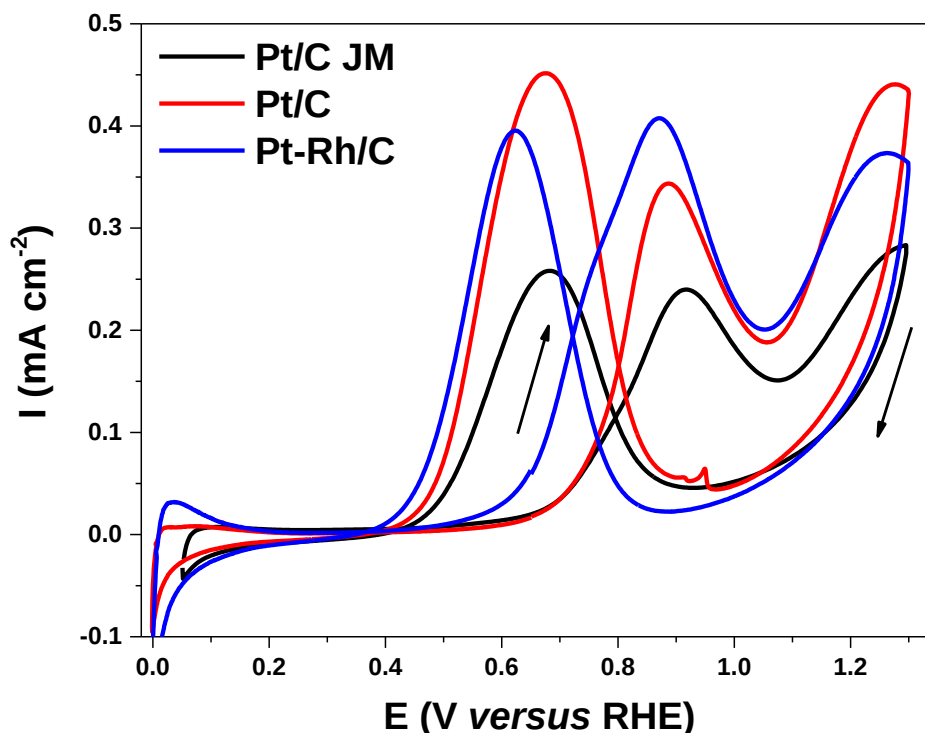


Figure 5. Cyclic voltammograms (second cycle) for the electrochemical oxidation of ethanol 0.5 mol L^{-1} dissolved in H_2SO_4 for the Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rh species probably increases the yield of CO_2 production by the promotion of a more efficiently C–C bond dissociation,^[24] providing oxygen species at low potentials to the further oxidation of the intermediates produced in the ethanol's dissociative adsorption on the catalysts sites. Thus, the high activity towards EOR for Pt-Rh/C (higher peak at 0.9 V). The presence of Rh atoms improves the selectivity towards total oxidation of ethanol to CO_2 by increasing the C–C bond dissociation,^{[5],[23]} as mentioned above, lowering the EOR onset potential.

Fig. S3 shows polarization curves taken before and immediately after the durability test for all catalysts. Besides Pt/C catalysts, all catalysts showed a significant loss of activity after the accelerated degradation tests realization. After 1000 cycles, the

superior activity of Pt/C catalyst can be a results of the 1D NW structure (longer than the others catalysts), which makes Pt less vulnerable to dissolution, aggregation or Ostwald ripening during the system operation.^[25]

Fig. 6 shows the first derivatives of the anodic sweep for Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts, as described in detail by Murthy and Manthiram.^[26] Some insights about the ethanol oxidation mechanism can be obtained by using derivative voltammetry; however, up to now, a detailed ethanol oxidation mechanism remains unclear, since many parallel and consecutive reactions can happen, resulting in more than forty possible volatile and adsorbed species.^[27] Currently, a dual-pathway mechanism on Pt catalysts is broadly accepted either for acid or alkaline environments.^{[10],[28]}

The C1 pathway leads to the complete ethanol oxidation to CO₂ through CO_{ads} intermediate delivering 12 e⁻ of energy, and, the C2 pathway represents the partial oxidation of ethanol to acetate (delivering 4 e⁻) or to acetic acid (delivering 2 e⁻) without the C–C bond cleavage.^[28]

The curves in Fig. 6 displays two positive peaks, which was more defined for Pt/C and Pt-Rh/C catalysts. The current behaviour is similar for all catalysts between 0.2 and 0.4 V, which is the region where dissociative adsorption and the subsequent ethanol's hydrogen removal occurs, resulting in the catalysts coverage by CO_{ads}. Then, the derivative current starts to grow (for all catalysts) and stops at around 0.82 V (Peak II). In this region, the oxidation of CO_{ads} to CO₂ could be the rate-determining step (rds) for all catalysts. The peak I (about 0.73 V) is related to EOR through the C1 pathway (total oxidation), consequently, the higher this peak, the greater the amount of ethanol being oxidized. Whether this pathway did not happen, this peak would not exist (according to dashed arrow indication); hence, the C2 pathway would be dominating.

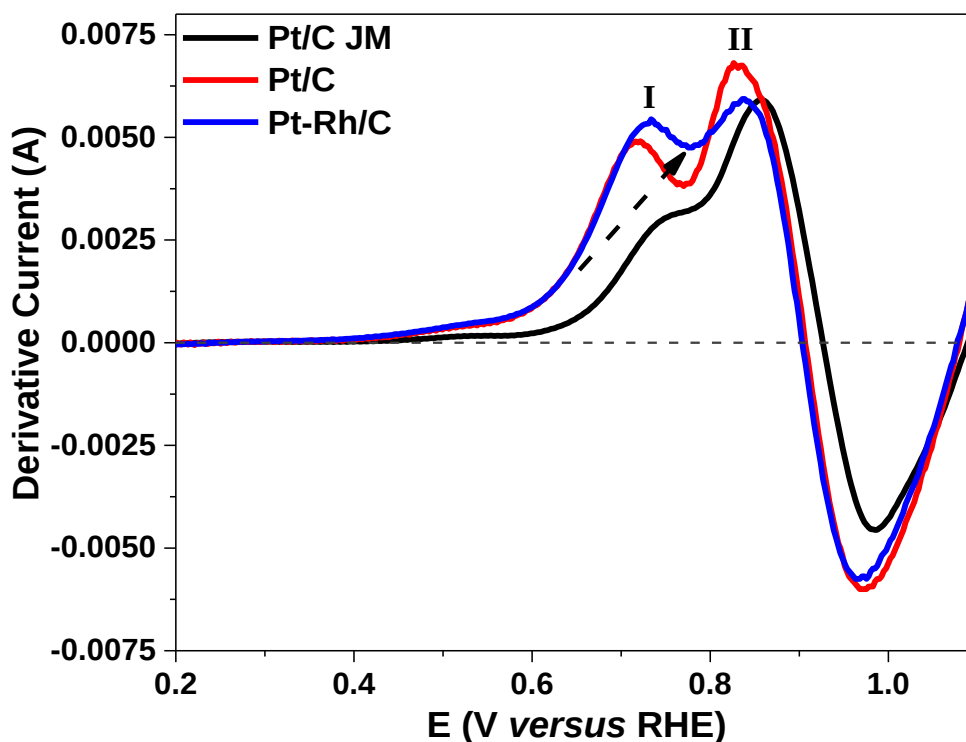


Figure 6. First derivative voltammograms of the anodic scans for ethanol oxidation on Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts obtained in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol at 20 mV s⁻¹.

The Pt/C and Pt-Rh/C catalysts showed a much higher peak I in comparison with the Pt/C JM catalyst. This feature at the Pt/C catalyst can be associated to the NW morphology, while the latter catalyst can be associated with the interaction between Pt and Rh atoms, in which Rh modifies the Pt lattice improving the C–C bond cleavage, inhibiting the water activation, giving rise for higher ethanol oxidation. Therefore, the total oxidation path (C1) releasing 12 e⁻ of energy is happening (preferentially) and the rds is the oxidation of CO_{ads} to CO₂.^[10] The further increase of the potential around 0.83 V leads to more coverage of Pt sites with OH, blocking the ethanol adsorption and consequently decreasing the EOR, resulting in the third peak. The Pt/C catalyst showed

the higher second peak, and thus, the C2 pathway is dominating releasing 4 e⁻ and 2 e⁻ depending on the formed by-product, which cannot be identified.

The Pt/C JM catalyst showed low ethanol oxidation (in comparison with Pt/C NW catalyst) since a higher second peak should indicate that the C2 pathway is dominating at this catalyst. This observation can result from the high affinity of Pt for intermediary carbonaceous species. The derivative current reaches its minimum value at ~0.96 V for all catalysts, since, at this point, OH species are strongly adsorbed at the catalyst's sites, blocking the adsorption of ethanol from the bulk solution. The ethanol oxidation onset potential is equal for Pt/C, and Pt-Rh/C catalysts, which are much lower than at the commercial Pt/C catalyst, with values equal to 0.68, 0.62 and 0.62 V *versus* RHE for Pt/C JM, Pt/C, and Pt-Rh/C, respectively, whose are close to the values obtained at cyclic voltammetry tests (Fig. 5).

Chronoamperometric tests at 0.5 V (potential of technical interest) are shown in Fig. 7. All catalysts show a quick decay of capacitive current at the beginning of the measurement, followed by a change to steady-state current after around 400 s. This decay is due to the double layer loading and a poisoning effect caused mainly for CO_{ads} intermediate species.^{[10],[29]} Both synthesized catalysts showed higher current density at the end of the experiment than the commercial Pt/C catalyst, indicating better EOR and less coverage of the surface of the catalyst by intermediate by-products. Further, the Pt-Rh/C catalyst showed a current density almost 2.5-fold higher than the Pt/C and Pt/C JM catalysts after 15 minutes. This activity may be attributed to a bifunctional mechanism operating on this catalyst, which provides a great C-C bond dissociation activity and better resistance to poisoning by intermediate species. Therefore, these catalysts possess more free catalytic active sites leading to further ethanol oxidation.^[10]

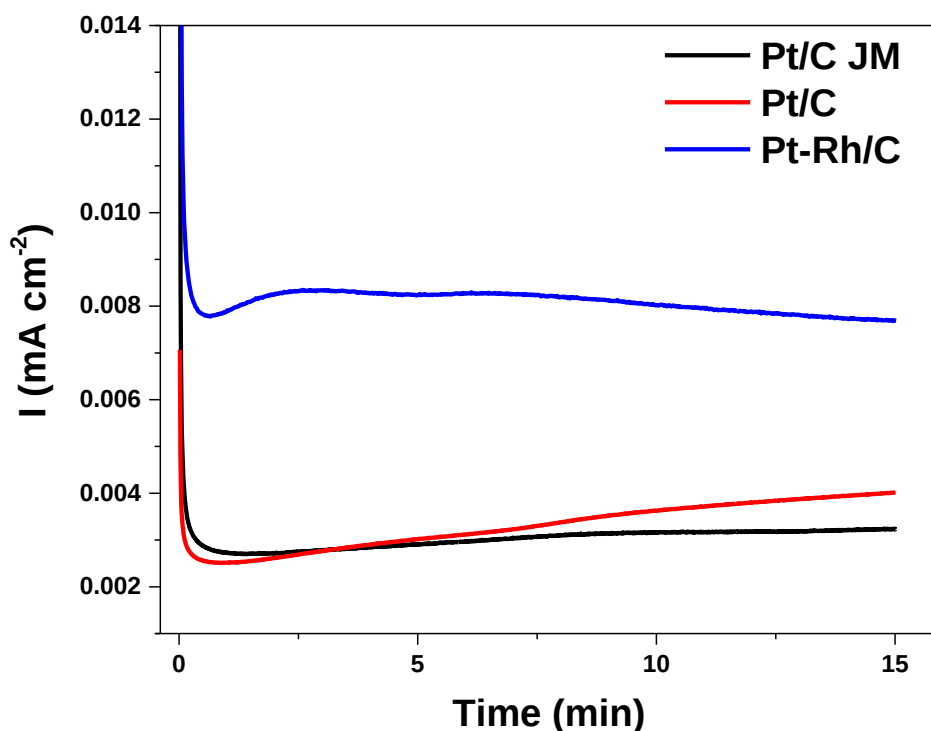


Figure 7. Chronoamperometric curves obtained for catalysts Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts, in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol solution during 15 min. The electrodes were polarized at 0.5 V. T = 25 °C.

Bergamaski et al.^[31] synthesized Pt–Rh/C catalysts by the reduction of the metallic precursors with formic acid and applied these catalysts to study the EOR in acidic media, also studying the influence of Pt–Rh/C catalyst composition towards the CO₂ production yield. The electrocatalytic activity was tested by chronoamperometric measurements at 0.8 V *versus* RHE. The current density for the bimetallic Pt–Rh catalyst suddenly decreased at the beginning of the experiment followed by a slow change to a quasi-steady state after 15 min, also showing higher current density than pure Pt/C catalyst at the end of the experiment. This improved activity was attributed to the bifunctional mechanism caused by the interaction between Pt and Rh. This observation is entirely in agreement with the data presented in Fig. 7.

Kim et al.^[32] synthesized PtRh and PtRu NWs by the electrospinning method with compositional variation from 1:3 to 2:1 and applied these NWs to study the methanol electro-oxidation reaction in acidic media. Chronoamperometric tests were carried out fixing the potential at 0.8 V (*versus* RHE) for 100 min. They observed that both Pt–Rh, and Pt–Ru NWs showed much higher catalytic activity at the end of the experiment than the commercial Pt–Ru NPs catalyst. This improved activity was ascribed to the NW morphology, which is more stable than NPs. This trend is also observed in Fig. 7.

Steady-state polarization curves are very useful to get information about the electrochemical oxidation of ethanol on electrocatalysts. The polarization curves (Fig. 8) were complemented by the corresponding Tafel plots (inset), which provides a straightforward comparison of the oxidation onset potential and the electrochemical activity.^[33] The polarization curves confirmed the trend in both Figs. 5 and 7, indicating that the onset potential of the ethanol oxidation was shifted negatively in around 0.03 V and 0.01 V for Pt–Rh/C and Pt/C catalysts, respectively, in comparison with the commercial Pt/C catalyst.

The Tafel slopes (inset in Fig. 8) were 178.38, 139.43 and 113.29 mV dec^{−1} for Pt/C JM, Pt/C and Pt–Rh/C catalysts, respectively. Tafel slopes for all the developed NWs catalysts are relatively close, indicating that similar rds can be happening for all catalysts.^{[35],[36]} For Pt/C and Pt–Rh/C catalysts, the Tafel slopes values were around the reference value of 120 mV dec^{−1} generally obtained on carbon-supported Pt catalysts. Generally, it allows the observation of whether the rds is the transfer of the first or second electron and if a chemical reaction is involved.^[37] Thus, the obtained slopes values (close to 120 mV dec^{−1}) are in agreement with mechanism-Temkin-type adsorption for both OH_{ads} and ethoxy adsorption at low potentials.^[38]

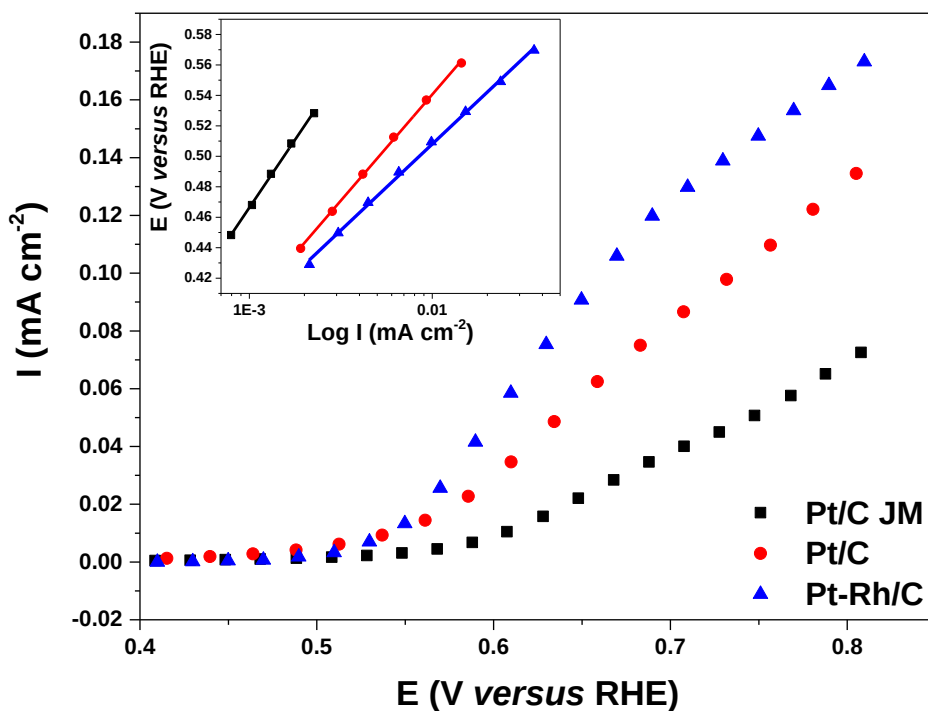


Figure 8. Steady-state polarization curves for the electrochemical oxidation of in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol solution and recorded for Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The inset shows the corresponding Tafel plots for each catalyst.

Bach Delpeuch et al.^[39] obtained a much higher value of EOR Tafel slope for Pt/C (160-170 mV dec⁻¹) and Pt-Rh/C catalysts (170-190 mV dec⁻¹). According to the authors, the rds on Pt/C and Pt-Rh/C catalysts (at room temperature) can be controlled by the ethanol dehydrogenation, by the acetic acid formation or by a combination of both processes. For the Pt-Rh/C catalyst, the EOR can be controlled by the C-C bond cleavage, and, since this reaction is highly energetic, it could explain higher Tafel slopes for the tri-metallic catalyst.

A similar trend is observed in this work since the pure Pt or Rh-containing catalysts showed higher slopes value. Although the values of Tafel coefficients are close, the addition of Rh profoundly improved the EOR, moving the oxidation onset potential to more negative values of potential.^[40] In addition, it should be pointed out that different Tafel slopes can be obtained depending on the by-products distribution.^[41] Since the EOR is a complex reaction, and thus, the Tafel coefficient is not enough for the study of the species formed. The CO and ethanol oxidation onset potentials and Tafel slopes values are shown in Table 2.

Table 2. CO and ethanol oxidation onset potential and Tafel slopes for all catalysts synthesized in this study.

Catalyst	CO oxidation onset potential (V)	Ethanol oxidation onset potential (V) [#]	Tafel slopes (mV dec ⁻¹)
Pt/C JM	0.77	0.45	178.38
Pt/C	0.68	0.44	139.43
Pt-Rh/C	0.61	0.42	113.29

[#] Values obtained by Tafel plots.

3. Conclusions

This paper describes the synthesis of Pt and Pt–Rh NWs supported on carbon Vulcan XC-72R powder using a simple, low cost, template-free and surfactant less chemical reduction of metallic precursors method by formic acid, to study the EOR in acidic media. All the synthesized NWs presented improved catalytic activity compared with the commercial Pt/C Johnson Matthey (JM) catalyst, showing higher oxidation

currents, as well as, lower onset potentials for ethanol oxidation. The formation of Pt–Rh alloy was confirmed by XRD and XAS, since the introduction of Rh atoms at Pt lattice, modified its properties, resulting in more active catalysts. TEM images confirmed the formation of NWs, confirming the success of the applied methodology.

The Pt-Rh/C catalyst has the highest catalytic activity towards EOR followed by Pt/C and Pt/C JM Catalysts, in sequence. The Pt-Rh/C NWs catalyst could efficiently oxidize ethanol since Rh atoms act promoting high efficiency towards the disruption of the ethanol C–C bond, improving its intrinsic electrocatalytic activity. The results confirm the feasibility of the applied method since the addition of Rh on C-supported-Pt facilitates the removal of intermediate species from the catalyst surface, producing efficient catalysts to be applied as anodes for DEFCs.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (grants: 305438/2018-2, 407274/2013-8, 400443/2013-9, 474261/2013-1, 304419/2015-0, and 310282/2013-6). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. We also would like to thank to FAPITEC/SE, Brazil, to The Royal Society and the Newton Fund (NMG\R1\180416 - Newton Mobility Grants 2018 Round 1) for financial support and scholarships. Additionally, we thank Diamond Light Source for instrument access on B18 (SP15151-8 and SP15151-9) and the station scientist Veronica Celorrio for her assistance.

4. References

- [1] J. Bai, X. Xiao, Y. Xue, J. Jiang, J. Zeng, X. Li, Y. Chen, J. Bai, X. Xiao, Y.

- Xue, J. Jiang, J. Zeng, X. Li and Y. Chen, **2018**, 1–9.
- [2] M. Li, W. P. Zhou, N. S. Marinkovic, K. Sasaki and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2013**, 104, 454–461.
- [3] C. V. S. Almeida, D. S. Ferreira, H. Huang, A. C. Gaiotti, G. A. Camara, A. E. Russell, K. I. B. Eguiluz and G. R. Salazar-Banda, *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, 254, 113–127.
- [4] Y. Suo and I. M. Hsing, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 7945–7950.
- [5] E. P. Leão, M. J. Giz, G. A. Camara and G. Maia, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 1337–1343.
- [6] L. A. Soares, C. Morais, T. W. Napporn, K. B. Kokoh and P. Olivi, *J. Power Sources*, **2016**, 315, 47–55.
- [7] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher and J. P. Dodelet, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 571–574.
- [8] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai and X. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, 50, 422–426.
- [9] Y.-H. Wen, R. Huang, Z.-Z. Zhu and Q. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **2012**, 55, 205–210.
- [10] E. S. Valério Neto, M. A. Gomes, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 178–188.
- [11] J. C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J. L. Rodríguez, M. J. Lázaro and E. Pastor, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 165, 676–686.
- [12] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, 12, 537–541.
- [13] J.-F. Lee, B.-J. Hwang, D.-G. Liu, M.-T. Tang, J.-M. Chen, G.-R. Wang, L. S. Sarma, S.-C. Shih and C.-H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11140–11145.

- [14] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 487–495.
- [15] F. H. B. Lima and E. R. Gonzalez, *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, 79, 341–346.
- [16] E. G. Ciapina, S. F. Santos and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 815, 47–60.
- [17] E. Higuchi, T. Takase and M. Chiku, *J. Power Sources*, **2014**, 263, 280–287.
- [18] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 617, 121–129.
- [19] Z. Wei, A. He, K. Su and S. Sui, *J. Energy Chem.*, **2015**, 24, 213–218.
- [20] A. Bach Delpeuch, M. Chatenet, M. S. Rau and C. Cremers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 10881–93.
- [21] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 4331–4338.
- [22] E. a. de Souza, M. J. Giz, G. a. Camara, E. Antolini and R. R. Passos, *Electrochim. Acta*, **2014**, 147, 483–489.
- [23] J. P. I. De Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez and F. C. Nart, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9825–9830.
- [24] N. Erini, R. Loukrakpam, V. Petkov, E. A. Baranova, R. Yang, D. Teschner, Y. Huang, S. R. Brankovic and P. Strasser, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 1859–1867.
- [25] B. Li, D. C. Higgins, Q. Xiao, D. Yang, C. Zhng, M. Cai, Z. Chen and J. Ma, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 162, 133–140.
- [26] A. Murthy and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 3827–3832.
- [27] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S. Marinkovic, P. Liu, A. I. Frenkel and R. R. Adzic, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 325–

330.

- [28] Y. Wang, S. Zou and W.-B. Cai, *Catalysts*, **2015**, 5, 1507–1534.
- [29] G. R. O. Almeida, E. M. Sussuchi, C. T. de Meneses, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, 12, 7502–7517.
- [30] K. Bergamaski, E. R. Gonzalez and F. C. Nart, *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 4396–4406.
- [31] Y. S. Kim, S. H. Nam, H. S. Shim, H. J. Ahn, M. Anand and W. B. Kim, *Electrochem. commun.*, **2008**, 10, 1016–1019.
- [32] G. R. Salazar-Banda, H. B. Suffredini, M. L. Calegaro, S. T. Tanimoto and L. A. Avaca, *J. Power Sources*, **2006**, 162, 9–20.
- [33] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L. Chen and X. Qiu, *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 1087–1090.
- [34] H. B. Hassan, *Open Electrochem. J.*, **2009**, 1, 19–27.
- [35] A. Kapałka, G. Fóti and C. Comninellis, *Electrochem. commun.*, **2008**, 10, 607–610.
- [36] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu and R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 365–372.
- [37] A. Bach Delpeuch, T. Asset, M. Chatenet and C. Cremers, *Fuel Cells*, **2015**, 15, 352–360.
- [38] C. Xu, P. K. Shen, X. Ji, R. Zeng and Y. Liu, *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 1305–1308.
- [39] A. Pushkarev, I. Pushkareva, N. Ivanova, S. du Preez, D. Bessarabov, R. Chumakov, V. Stankevich, V. Fateev, A. Evdokimov and S. Grigoriev, *Catalysts*, **2019**, 9, 271.

Supplementary information for the paper

The effect of adding Rh on carbon-supported Pt nanowires catalysts toward ethanol electro-oxidation

Edmundo S. V. Neto,^[a,b] Haoliang Huang,^[c] Andrea E. Russell,^{*[c]} Giancarlo R. Salazar-
Banda,^[a,b] Katlin I. B. Eguiluz^[a,b]

^[a] Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology, Institute of Technology and Research, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[b] Processes Engineering Post-Graduate Program, Tiradentes University, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[c] School of Chemistry, University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom.

* Corresponding Author: A.E.Russell@soton.ac.uk

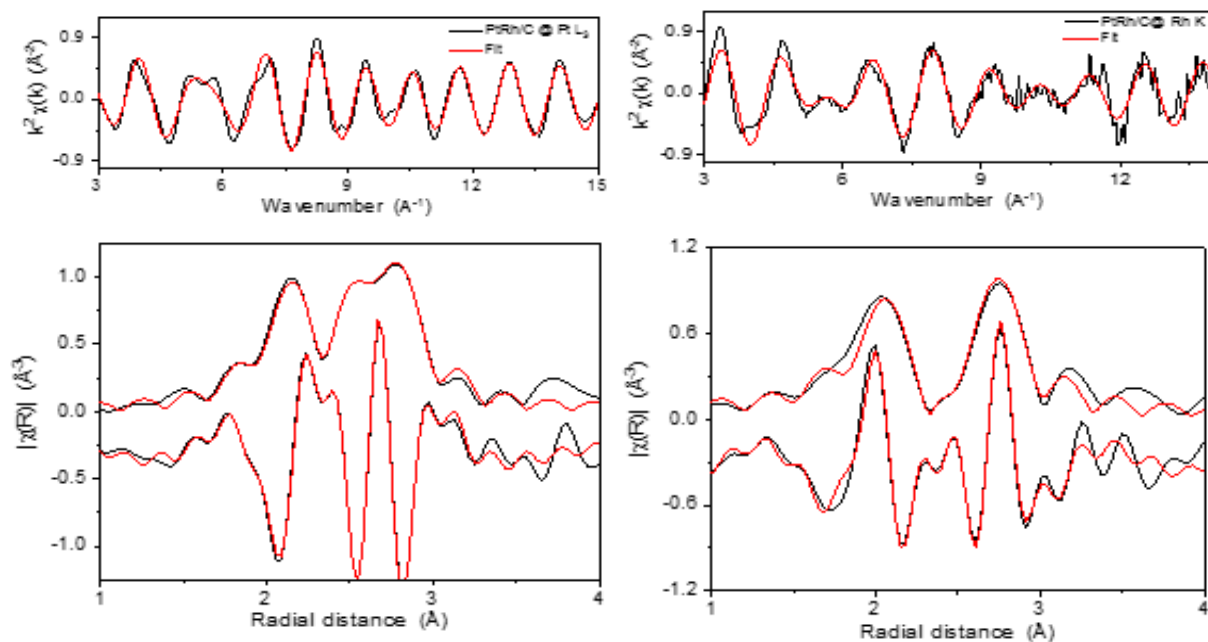


Figure S1: k^2 -weighted EXAFS spectra and their Fourier transform of (top) Pt-Rh/C at Pt L₃ edge (left column) and Rh K edge (right column) in the magnitude and the real part, along with the fits in red. The Fourier transforms were performed within a Hanning window function of $k = 3\text{--}15 \text{ \AA}^{-1}$ for the Pt edge, and of $k = 3.6\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$ for the Rh edge. The fittings were carried out in $R = 1.5\text{--}3.3 \text{ \AA}$ for the Pt edge and in $R = 1.5\text{--}3.2 \text{ \AA}$ for the Rh edge.

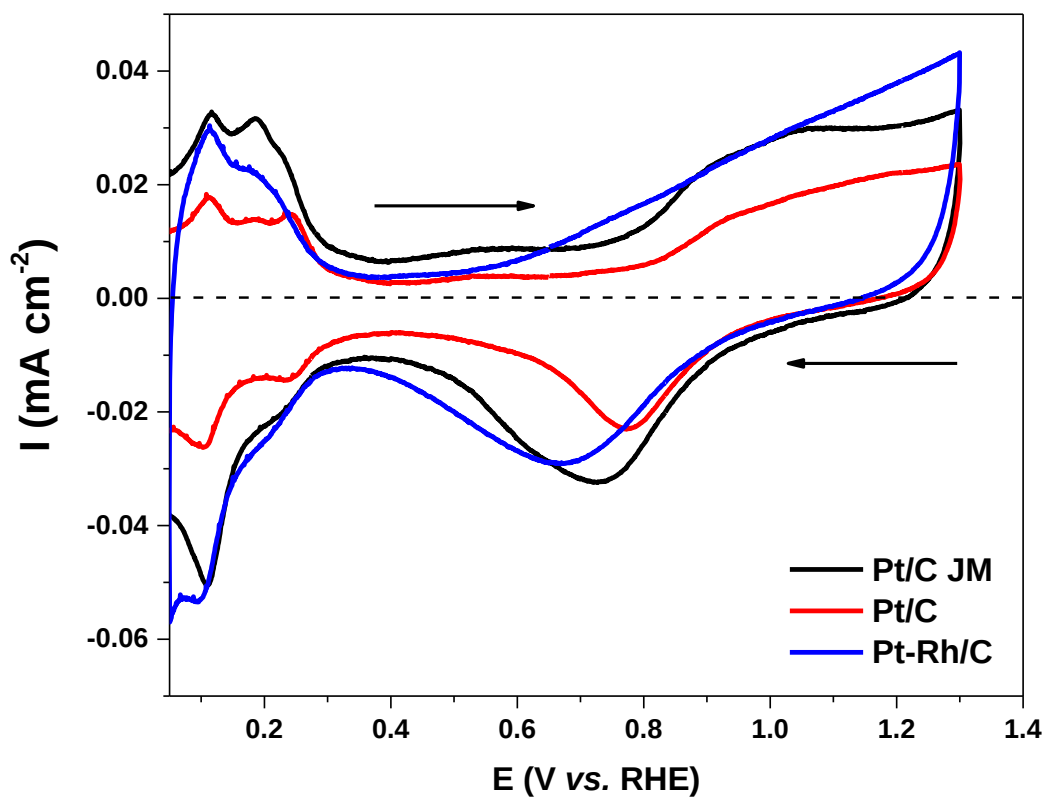


Figure S2: Cyclic voltammograms (second cycle) recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ for the Pt/C JM, Pt/C and Pt-Rh/C catalysts. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

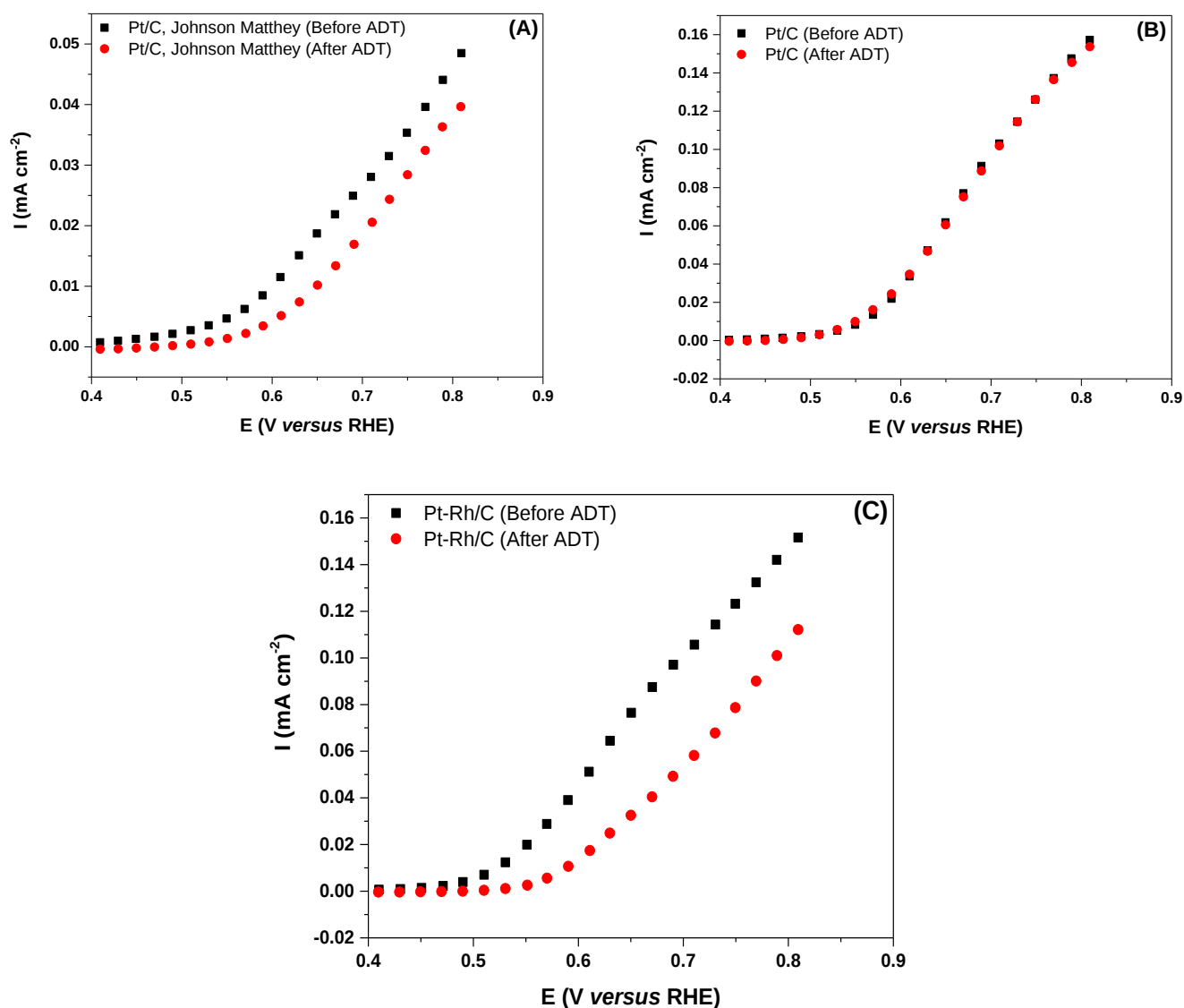


Figure S3. Comparison of the steady-state polarization curves voltammograms before (black) and after (red) the ADT for (A) Pt/C JM, (B) Pt/C and (C) Pt-Rh/C catalysts. Steady-state polarization curves was measured in N₂-saturated 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte solution at 25 °C at 1 mV s⁻¹.

3) Ethanol electro-oxidation on Pt and Pt-Rh nanowires catalysts supported on SnO₂-modified carbon

Edmundo S. V. Neto,^[a,b] Haoliang Huang,^[c] Andrea E. Russell,^{*[c]} Giancarlo R. Salazar-Banda,^[a,b] Katlin I. B. Eguiluz^[a,b]

^[a] Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology, Institute of Technology and Research, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[b] Processes Engineering Post-Graduate Program, Tiradentes University, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.

^[c] School of Chemistry, University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom.

* Corresponding Author: A.E.Russell@soton.ac.uk

Abstract

Pt and Pt–Rh nanowires (NWs) were synthesized by a soft chemical reduction of metallic precursors by formic acid method (room temperature). Neither surfactants nor templates were used during all synthesis route. The synthesized NWs were supported on both carbon (Vulcan XC-72R) and on carbon-modified with tin oxide (SnO_2) by sol-gel method (10 wt%. SnO_2). In addition, two samples using commercial SnO_2 were synthesized for comparison purposes. The electroactivity of Pt/C, Pt/ SnO_2 /C, Pt–Rh/C, Pt–Rh/ SnO_2 /C (commercial SnO_2) and Pt–Rh/ SnO_2 -C (sol-gel SnO_2) NWs towards the ethanol electro-oxidation in acidic media was investigated by CO-stripping, cyclic voltammetry, derivative voltammetry, chronoamperometry and steady-state polarization curves. The electronic features of the catalysts were studied by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) including *in situ* X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). Physical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). XAS data indicated the occurrence of a modification of the Pt 5d band derived from electronic interactions both with Rh and SnO_2 . The Pt–Rh/ SnO_2 -C NWs catalyst showed the highest overall activity, since is more active for ethanol oxidation than the commercial Pt/C (Johnson MattheyTM) catalyst and all the synthesized catalysts. This activity may be a result of an easy C–C bond dissociation and low CO adsorption (electronic effect due to Rh presence) and the bifunctional mechanism due to the oxophilic character of the SnO_2 . In addition, the NW morphology allows better ethanol adsorption surface for oxidation. Lastly, the kind of support applied on the catalyst also influences the catalytic activity.

Keywords: Nanowires; Ethanol Electro-Oxidation; Tin Oxide; Sol-Gel Method.

1. Introduction

Ethanol is a C-2 containing alcohol widely applied as fuel on alternative sources of energy production since it gathers important features, such as non-toxicity, easy transportation/storage and high energy density (8.0 kWh kg^{-1}).^{[1],[2]} In addition, ethanol can be produced from the fermentation of raw materials derived from cellulose.^[3] These characteristics makes ethanol a suitable alternative to be applied in fuel cells (FCs) systems, especially those operating at low temperature.^[3]

However, the complete ethanol oxidation reaction (EOR) is a complex multiple-electron process involving series of intermediates and products,^[4] and still is a challenge due its complexity. Until now, the complete ethanol oxidation, both in acidic or alkaline media remains virtually impossible,^[4] even in the state-of-the-art catalysts. The sluggish kinetics of EOR is the major roadblock for the further development of direct ethanol fuel cells (DEFCs) systems^[4]. The total oxidation of ethanol involves the cleavage of the C–C bond and the transfer of 12 electrons (e^-) per ethanol molecule.^[5] There is a consensus that the partial ethanol oxidation (without the C-C bond cleavage) dominates on pure Pt catalysts.^[5] To overcome this drawback, researchers has focused on basically two approaches: (i) incorporating an oxyphilic element (such as Rh) with Pt improving the overall EOR activity^[5] and (ii) modify the catalyst morphology from nanoparticles (NPs) to nanowires (NWs).

The most promising catalysts to fully oxidize ethanol involve alloying Pt with Sn and/or Rh. It is believed that the addition of Rh can increase the yield of CO_2 production by the promotion of a more efficiently C–C bond cleavage, also facilitating the removal of strongly adsorbed CO-like species.^[6] On the other hand, the SnO_2 can provide oxygen-containing species for the oxidation of intermediate species formed during the

dissociative adsorption of ethanol on the Pt active sites, namely a bifunctional mechanism.^[7] Catalysts containing Pt, Rh and SnO₂ can show high catalytic activity, attributed to the synergistic effect between these three constituents,^[5]

The catalytic efficiency and selectivity of catalysts also depend on their size and shape.^[8] The FCs technology still suffers from the limited activity and stability of Pt NPs, even at the best catalysts. These problems are derived from the loss of Pt electrochemical surface area (ESA) over time, caused by the corrosion of carbon support and to the Pt dissolution/aggregation/Oswald ripening. Pt NPs also possess high surface energies that induce severe Oswald ripening and/or grain growth during the operation of the FC.^[9] Thus, one-dimensional (1D) structures (such as NWs or nanotubes) can overcome the drawbacks presented by the NPs utilization due to their unique features, such as: (i) high surface area-to-volume ratio, (ii) long segment of smooth crystal planes and (iii) low number of surface defect sites.^[10] Additionally, the NWs morphology offers more area for the ethanol adsorption, which can lead to higher oxidation efficiencies.

Due to its high surface area, carbon powder is widely used as catalyst support for either anodes or cathodes. However, since carbon is an inert material, serving only as a mechanical support, conducting its modification with semiconductor oxides can be a viable alternative. For support modification, the sol–gel deposition method has some advantages since many multicomponent oxides can be synthesized with a higher degree of chemical purity and ease stoichiometry control.^{[11],[12]} The sol–gel method has been extensively reported in the literature to produce coating materials, ceramics and/or thin films to act as corrosion protection or even as sensors.

However, to the best of our knowledge, there are no papers reporting the modification of high surface area carbon by the sol-gel method to produce supporting for

nanocatalysts with controlled morphology such as NWs, and then, to synthesize highly active anodes for DEFC. The latter is the major novelty of our work. We applied the sol–gel method to modify carbon Vulcan XC-72R with SnO₂, which contributes to catalytic activity even when is used as a support.

In this paper, we report Pt and Pt-Rh NWs supported on carbon and SnO₂-modified carbon powder. We also studied the effect of the kind of support on both the synthesis of NWs and on their catalytic activity towards ethanol oxidation, aiming to develop catalysts that can be successfully applied as anodes for DEFCs. Notably, the NWs were synthesised without the use of any surfactant, template or stabilizing agent. We demonstrate that the NW morphology, the catalyst composition and the composite support used have and synergic effect on the catalytic activity of de catalysts.

Experimental Section

Carbon modification by sol–gel method

The carbon powder support (Vulcan XC-72R) was modified with SnO₂ by the sol–gel method following the methodology described by Suffredini et al.^[12] and Salazar-Banda et al.^[13] This method is a good alternative for synthesizing stable and highly active support materials for fuel cell anodes. The atomic proportion of SnO₂ supported on carbon was fixed in 10%. The modification of the carbon powder by SnO₂ is described briefly. The SnO₂ solution was prepared by dissolving ~15 µL of tin acetylacetonate (C₁₀H₁₄O₄Sn, 99.9% trace metals basis) in 10 mL solution composed of 2-propanol (Sigma Aldrich, 99.8 %) and glacial acetic acid (CH₃CO₂H, Sigma Aldrich, ≥ 99%) 3:2 (v/v). This solution was homogenised in an ultrasonic bath (Ultrasonic QR500) for 30 min, followed by the addition of 50 mg of carbon powder. This suspension was then sonicated again for

more 30 min. Then, the suspension underwent a thermal densification treatment at 400 °C for 1 hour under a N₂ atmosphere to remove the organic compounds. After this step, the resulting powder was ready to be applied for the synthesis of the metallic nanowires.

Nanowires synthesis

Pt and Pt–Rh NWs were synthesized by the chemical reduction of metallic precursors by formic acid (CH₂O₂, Sigma-Aldrich[®], 98–100%)^{[9],[14]} without the utilization of surfactants, template or stabilizing agents. The entire synthesis route was carried out in aqueous solution and under ambient temperature and pressure conditions. The Pt–Rh NWs were synthesized with a fixed atomic proportion of Pt and Rh (1:1) over the carbon support or SnO₂-modified carbon support, namely: Pt-Rh/C and Pt-Rh/SnO₂-C. In addition, the Pt NWs supported on sol-gel SnO₂ modified carbon was named Pt/SnO₂/C. The NWs were obtained with 40 wt.% of metal loading in relation to the support.

The synthesis of Pt and Pt–Rh NWs was made using hexachloroplatinic acid (Sigma-Aldrich[®], 37.5% of Pt) and rhodium (III) chloride hydrate (RhCl₃.xH₂O, Sigma-Aldrich[®], 99.0%) dissolved in an aqueous solution. Firstly, suitable amounts of hexachloroplatinic acid and/or rhodium (III) chloride hydrate were dissolved in 4 mL of ultrapure water in an ultrasonic bath for 30 min. Afterwards, the dissolved solution was filled with more ultrapure water until a total volume of 90 mL. After this initial procedure, 5.0 mg of SnO₂-modified carbon powder (or carbon) were added to the solution and stirred for 15 min. Then, formic acid was added, and the suspension was stirred for 15 min. The resulting solution was further stored for 72 h to allow NWs growth and avoid agglomeration. After 72 h, the solution changed from black to colourless (indicating the reduction of metallic precursors) and the catalysts powder dropped down to the ground

of the reaction flask. Thereafter, the solution was vacuum-filtered, washed several times with ultrapure water and dried in an oven for 30 min at 60 °C, and finally stored for further electrochemical and physical characterizations. In addition, a Pt-Rh catalyst supported on a mixture containing commercial SnO₂ (atomic proportion of 10%) and carbon Vulcan XC-72R was synthesized for comparison purposes. This catalyst was named Pt-Rh/SnO₂/C.

Electrode preparation and electrochemical measurements

The electrochemical measurements were performed at room temperature in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution saturated with high purity N₂ (White Martins, 99.9 %) to eliminate all dissolved O₂. All experiments were carried out in a conventional one compartment Pyrex[®] glass three-electrode electrochemical cell, using an Autolab Model PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat coupled to a Hewlett-Packard (HP) computer. A Pt spiral wire was used as the counter electrode, a reversible hydrogen electrode (RHE) prepared at the same electrolyte solution immersed in a Lugging capillary was used as the reference system and a glassy carbon disk (GC, 3 mm in diameter) was used as working electrode. To produce hydrogen in the reference electrode, the supporting electrolyte was used and a constant negative potential of -6.0 V was applied. All aqueous solutions used at this work were prepared with ultrapure water (Gehaka model MS 2000 system, 18.2 MΩ·cm).

Before the measurements, the GC electrode was polished with a 0.3 μm α-alumina solution, then, washed with 2-propanol and sequentially with ultrapure water in an ultrasonic bath, to remove the surface residues and renew the electrode surface, before each experiment. For the synthesis of the catalytic composites, 2.9 mg of the catalyst was

carefully weighted and added to a solution composed of 1000 μL of 2-propanol and 30 μL of 5 wt. % Nafion[®] (Sigma Aldrich). The resulted solution was sequentially submitted to ultrasonic bath for 20 min for the dispersion and homogenization of the powder catalysts in the solution. Further, a thin layer (5 μL) of the catalyst was deposited dropwise over the GC electrode surface and dried at room temperature.

To perform the CVs measurements, the electrodes were first submitted to 500 cycles of scanning between 0.05 and 0.80 V to activate the catalytic sites for further reaction and to obtain reproducible voltammograms. Then, CVs were carried out in the previously deaerated solution, as aforementioned, in a potential window ranging from 0.05 V to 1.30 V (2 cycles) performed in the presence and absence of ethanol at 20 mV s^{-1} . For the study of the EOR, ethanol was added ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.5 %) until a 0.5 mol L^{-1} concentration. Accelerated degradation tests were conducted by potential cycling between 0.05 and 1.30 V *versus* RHE for 1000 cycles at 50 mV s^{-1} in N_2 -purged 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 + 0.5 mol L^{-1} ethanol solution, at room temperature. Then, steady-state polarization curves taken before and after the accelerated degradation tests were compared. In addition, all voltammograms presented were compared with the commercial Pt/C (Pt on carbon black, from Johnson MattheyTM).

The chronoamperometric (CA) tests were carried out fixing the potential at 0.5 V (potential of technical interest) for 900 s, to visualize the stability and to obtain some information about the catalyst's resistance towards poisoning by intermediate species derived from the EOR. Steady-state polarization curves were carried out in a potential window from 0.1 to 0.8 V from the potentiostatic current measured after 200 s of polarization at each potential, allowing a straightforward visualization of the ethanol oxidation onset potential and the electrochemical activities of the synthesized catalysts.

CO stripping experiments were carried out in a 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte. For this measurement, the same activation procedure described before was made. The CO voltammograms were obtained after bubbling CO gas into the electrochemical cell for 5 min applying 0.05 V *versus* RHE. Then, the electrolyte was sequentially purged with high purity N₂ for 25 min to remove the CO remained in the solution. Sequentially, the CO stripping voltammogram was obtained (1 cycle) between 0.05 V and 1.30 V *versus* RHE at 20 mV s⁻¹. This analysis was made to calculate the electrochemical active area (ECA) and to study the tolerance of the synthesized catalysts towards poisoning by CO. For the ECA calculation, the area below the CO oxidation peak was used, assuming that the oxidation of a monolayer of linearly adsorbed CO involves a charge of 420 μC cm⁻².^[15] Derivative voltammetry was done to obtain better information about the EOR mechanism. The derivative voltammograms were done from the derivative of the first cycle of ethanol oxidation voltammogram, between 0.05 and 1.2 V *versus* RHE. All electrochemical results presented in this paper are normalized by the ECA and were referred to the RHE.

Physical characterisation

The XRD patterns were obtained using a Brucker D8 Advance diffractometer operating with Cu Kα radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) machine. The patterns were generated at 50 kV and 100 mA with a scanning speed of 2° min⁻¹ and sweep range between 20° and 90°. The diffractograms were compared with the JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) crystallographic cards. The morphology of the catalysts and their sizes were observed by transmission electron microscopy (TEM) using an FEI Tecnai 12 at an 80-kV accelerating voltage.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were conducted at the B18 beamline at Diamond Light Source (United Kingdom). Each sample was ground and mixed with boron nitride before it was compressed into a pellet. XAS spectra of the pellets were recorded in transmission mode at the Pt L₃-edge and the Sn K-edge, and in fluorescence mode at the Rh K-edge. The spectra were collected in an H₂ atmosphere at room temperature to reduce the surface oxidation of metals, which facilitates the data analysis. Pt or Rh foils were measured along with the samples in the reference channel for energy calibration. The data reduction and analysis of the XAS spectra were conducted using the Demeter software package (ATHENA and ARTEMIS, respectively)^[16]. The edge step of each spectrum was normalized by subtracting the pre-edge with a linear function and the post-edge with a quadratic function. The energy shift was calibrated by choosing the zero crossings of the second derivative of the reference spectra as E₀ and assigning it to the corresponding tabulated value provided by ATHENA. The Fourier transformation from extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra in k-space to those in R-space was conducted within a Hanning window function of k = 3–15 Å⁻¹ for the Pt edge data, and of k = 3.6–14 Å⁻¹ for the Rh edge data. The spectra in R space are not phase-corrected.

EXAFS spectra were obtained by subtracting the corresponding XAS spectra with a background algorithm (AUTOBKG) provided by ATHENA. The fitting of EXAFS spectra was performed on ARTEMIS using input parameters of theoretic models from CIF files, ICSD 52250 for Pt and ICSD 52252 for Rh. For fitting Pt-Rh alloy, the nearest neighbours of these two models were changed to another atom with the same distance (2.74 Å). For Pt-Rh/SnO₂-C, Pt foil and Rh foil, multiple-shell fitting was performed on both Pt L₃ edge data and Rh K edge data using a well-constrained model based on the

face-centred cubic structure of Pt and Rh. For other as-prepared Pt-Rh samples, double data set fitting was performed on the first coordination shell of the Pt edge and the Rh edge data. The amplitude reduction factors were determined to be 0.837 for Pt and 0.829 for Rh from the fitting of the corresponding foil spectra.

2. Results and discussion

2.1. Physical characterisation

The TEM images of the synthesized catalysts, in Fig. 1(A)–(E), confirm the formation of Pt and Pt–Rh NWs. All images allow the observation of large quantities of multi-armed NWs with high uniformity aspect and highly clustered to the support. The Pt/C (Fig. 1(A)) NWs were widely dispersed over the carbon support and composed of several short arms of Pt with approximately 20 and 4 nm in length and diameter, respectively. The good dispersion of the Pt NWs over the carbon support may indicate a good interaction between the metallic atoms and the exposed crystal planes of the carbon.^[14]

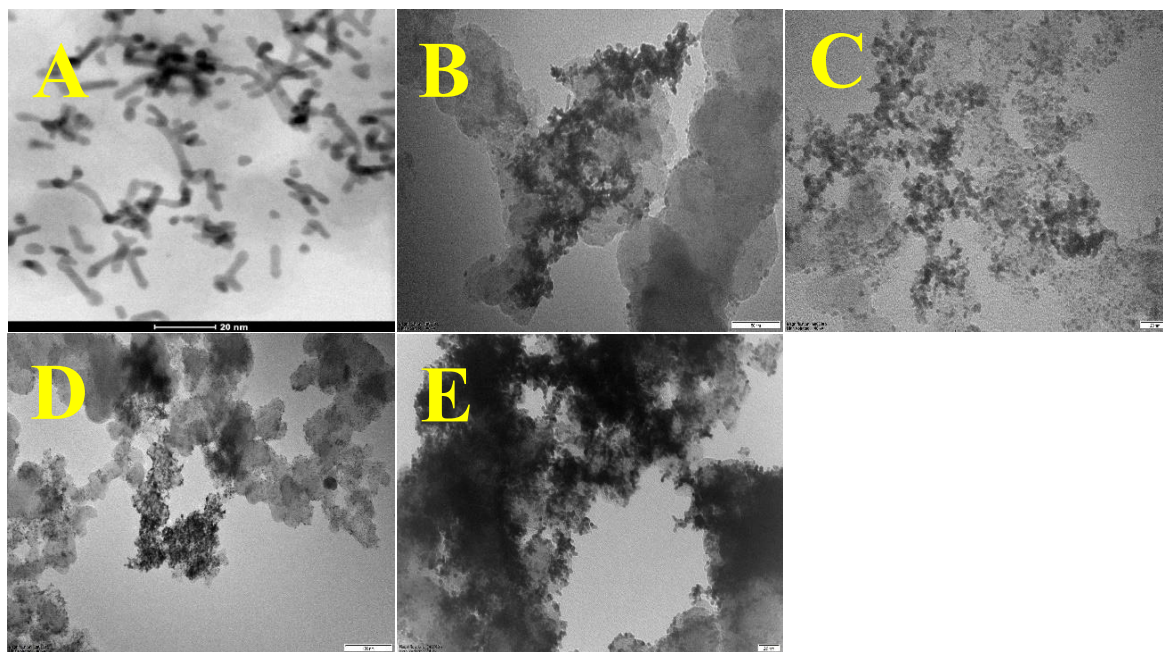


Figure 10. TEM micrographs of the synthesized nanowires: (A) Pt/C, (B) Pt/SnO₂/C, (C) Pt-Rh/C, (D) Pt-Rh/SnO₂/C and (E) Pt-Rh/SnO₂-C catalysts.

The Pt/SnO₂/C catalyst, in Fig. 1(B), presents a little degree of agglomeration over the modified carbon support, probably due to the presence of SnO₂. Nevertheless, although some Pt-Rh NWs were widely clustered over the support, several Pt-Rh NPs were also observed for the Pt-Rh/C catalysts (Fig. 1(C)). On the contrary, the Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts (Fig. 1(D) and 2(E)) are mainly formed by agglomerates of NWs.

The powder XRD patterns obtained for Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂-C catalysts are illustrated in Fig. 2. For the Pt/C catalyst, the peaks at $2\theta = 39.91^\circ$, 46.44° , 67.75° , 81.60° and 86.21° are assigned to face-centred cubic (*fcc*) phase of polycrystalline Pt reflections planes (111), (200), (220), (311) and (222), respectively, in accordance with PDF card no. 004-0802.

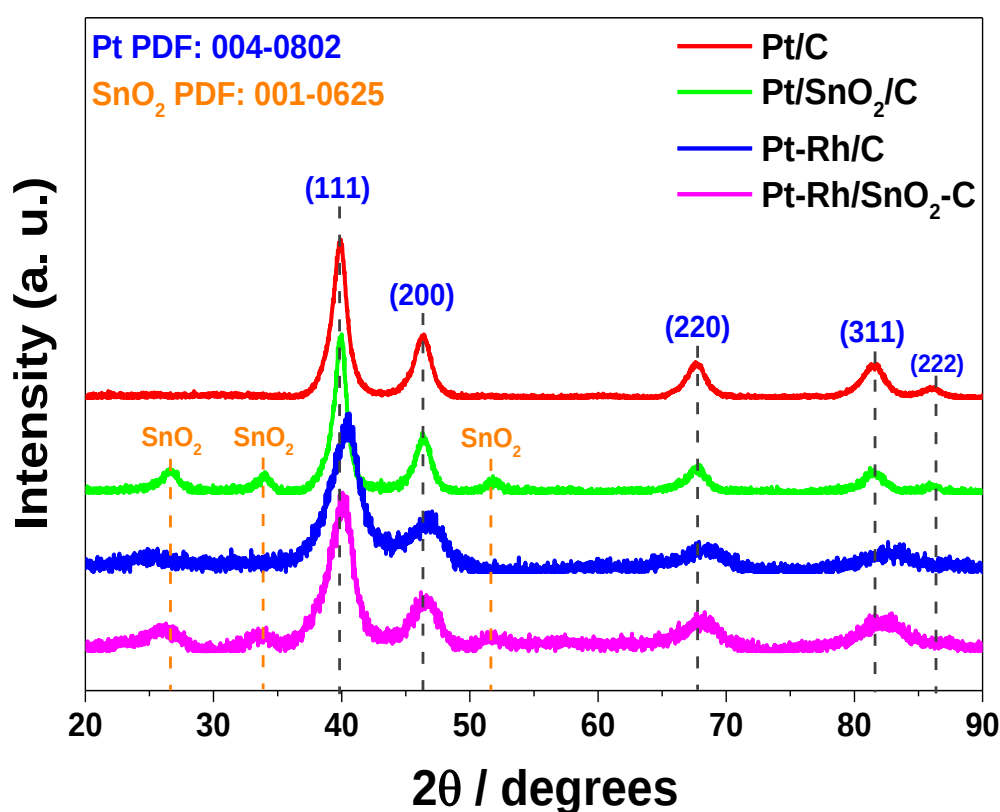


Figure 2. XRD patterns of the Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts.

The bimetallic Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂-C catalysts display similar XRD patterns as the pure Pt catalysts, showing that the *fcc* structure was maintained with the inclusion of Rh. Further, inspection reveals a shift of the Pt related peaks to higher 2θ and the extent

of the peak shift follows this order, Pt–Rh/C > Pt–Rh/SnO₂-C. As the substitution of Pt atoms for atoms with the smaller radius, such as Rh (2.690 Å; 2.774 Å for Pt) results in contraction of the Pt crystal lattice, the shift can be attributed to the Pt–Rh alloy formation.

According to Vegard's law, which assumes that the extent of alloying is linear with the contraction/expansion of the unit cell, it may indicate that Pt–Rh/C has a higher extent of Pt–Rh alloying than Pt–Rh/SnO₂-C. Alternatively, due to the similar unit cell between Pt and Rh and the broadness of the peaks, we cannot eliminate the possibility that Pt and Rh present as separate phases in the Pt–Rh samples, which will be investigated below. In addition, the successful deposition (by sol–gel) of SnO₂ on carbon for the Pt/SnO₂/C and Pt–Rh/SnO₂-C catalysts was verified by the presence of SnO₂ diffraction peaks at 26.47°, 33.80° and 2θ = 51.80° (PDF card no. 001-0625), also observed for the Pt–Rh/SnO₂/C catalyst.

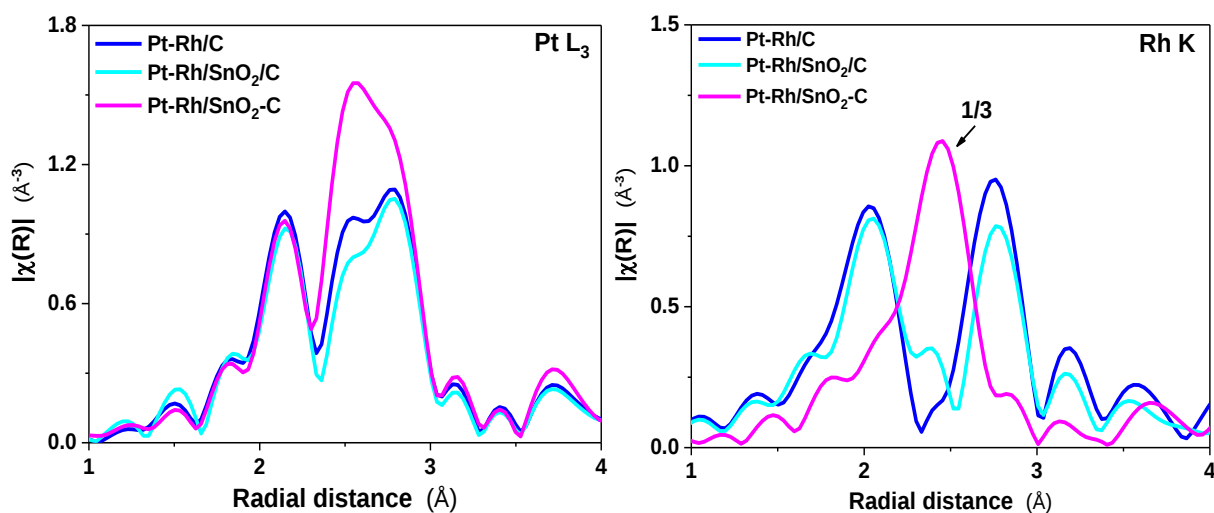


Figure 3. Fourier transform of (left) Pt L₃ edge and (right) Rh K edge spectra of Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C. The intensity of Pt-Rh/SnO₂-C data at Rh K edge was decreased to 1/3 for comparison.

The mixing of Pt–Rh was further studied by EXAFS at both the Pt L₃ edge (Figure 3 left) and the Rh K edge (Figure 3 on the right). The fits of Pt–Rh/SnO₂-C and Pt–Rh/C and are shown in Fig. S1 and Fig. S2, and the obtained structural parameters are listed in Table 1. The EXAFS spectra clearly show the differences between Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂-C in terms of coordination environment. At the Pt L₃-edge, the spectrum of Pt–Rh/C shows a decrease in the amplitude in 2.5–2.8 Å. At the Rh K edge, in the 1–3 Å range while the spectrum of Pt–Rh/SnO₂-C shows a single peak at ~2.5 Å, the spectra of Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂/C show a doublet at ~2 Å and ~2.8 Å. These differences at the Pt edge and the Rh edge clearly indicate that the mixing of Pt and Rh is distinct in Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂/C samples.

To obtain further information of the metal mixing, a double dataset fitting was carried out at both the Pt edge and the Rh edge. A well-constrained model based on the *fcc* structure was used as the starting point for the fitting. For Pt–Rh/SnO₂-C, this model yields good fits for both the Pt data and Rh data, with the coordination numbers of Pt–Pt and Rh–Rh of ~9.7 and ~9.3, respectively (Fig. S1 and Table 1). These EXAFS results indicate that Pt and Rh of Pt–Rh/SnO₂/C exist as separate phases and in the form of individual Pt or Rh nanoparticles.

For Pt–Rh/C and Pt–Rh/SnO₂-C catalysts, heteroatomic scattering paths between Pt–Rh must be included to produce good fits. The existence of Pt–Rh and Rh–Pt scattering paths is also suggested by the peak splitting at the first shell of the Pt and Rh data, which results from the phase cancelling of multiple scatterers at a close distance. The extent of mixing of Pt and Rh was extracted by EXAFS fitting. The fits for Pt L₃ edge and Rh K edge were carried out interactively by setting Pt–Rh and Rh–Pt in the same values for the bond length and its mean square displacement, that is, $R_{\text{Pt–Rh}} = R_{\text{Rh–Pt}}$ and $\sigma^2_{\text{Pt–Rh}} = \sigma^2_{\text{Rh–Pt}}$.

R_{Pt} . It should be noted that in order to yield a reasonable R factor, the goodness of fits, the R_{Pt-Rh} in Pt_1Rh_1/C is set to be equal to that in $Pt-Rh/C-SnO_2$.

The R_{Pt-Rh} values of $Pt-Rh/C$ and $Pt-Rh/SnO_2/C$ are expected to be very similar since they were synthesized under the same synthesis conditions and the SnO_2 of the $Pt-Rh/SnO_2/C$ is physically mixed with carbon at a low content (10 wt. %). The obtained structural parameters of $Pt-Rh/C$ are robust. If the R_{Pt-Rh} is set to 0.01 smaller or larger than that in $Pt-Rh/SnO_2-C$, the resulting R-factors and parameters are largely adjusted within the error of fitting. Thus, the fit of $Pt-Rh/C$ and the obtained parameters are reasonable. The mixing of Pt and Rh was then studied using the obtained coordination number.

Thus, the values of J_{Pt} and J_{Rh} are calculated to be ~25% and ~133% for $Pt-Rh/C$ and ~31% and ~112% for $Pt-Rh/SnO_2/C$ catalysts, respectively (Table 1). Since for both samples, $J_{Pt} < 100\%$ and $J_{Rh} > 100\%$, no perfect Pt_1Rh_1 alloy was formed, and it is suggested that the interactions between atoms follow this order, $Pt-Pt > Pt-Rh/Rh-Pt > Rh-Rh$. Thus, the $Pt-Rh$ nanoparticles probably adopt a structure with Pt-rich in core and Rh rich in the shell.^[17] To summarize, from EXAFS fitting, the mixings of Pt and Rh in $Pt-Rh/C$, $Pt-Rh/SnO_2/C$ and $Pt-Rh/SnO_2-C$, were suggested to be different. Whilst individual Pt and Rh NPs were found in $Pt-Rh/SnO_2-C$, $Pt-Rh$ alloys with Pt-rich in core and Rh rich in the shell were found in $Pt-Rh/C$ and $Pt-Rh/SnO_2/C$.

Table 1. Structural parameters of Pt–Rh/C, Pt–Rh/SnO₂/C and Pt–Rh/SnO₂-C, obtained from EXAFS fitting.

Sample	Scattering path ^a	N ^b	R (Å) ^c	$\sigma^2 \times 10^2$ (Å ²) ^d	J (%)	R factor (%)
Pt–Rh/C	Pt–Pt	8.4(2)	2.751(1)	0.55(2)	25	1.2
	Pt–Rh	1.2(2)	2.73 ^e	0.48(8)		
	Rh–Rh	3(3)	2.71(3)	0.5(7)	133	
	Rh–Pt	6(3)	2.73 ^f	0.48(8) ^f		
Pt–Rh/SnO ₂ /C	Pt–Pt	7.1(3)	2.751(2)	0.50(2)	31	0.9
	Pt–Rh	1.3(2)	2.730(5)	0.41(7)		
	Rh–Rh	3.5(7)	2.702(7)	0.5(1)	112	
	Rh–Pt	4.5(7)	2.730(5) ^f	0.41(7) ^f		
Pt–Rh/SnO ₂ -C	Pt–Pt	9.7(3)	2.757(2)	0.56(2)	0	0.7
	Rh–Rh	9.3(4)	2.686(2)	0.49(3)	0	1.3

^a Only scattering paths in the first coordination shell are presented;

^b N, the coordination number of the absorber-backscatter scattering pair; ^c R, the average distance of the pair; ^d σ^2 , the mean square relative replacement of the R.

^e set as the same as that of Pt–Rh/SnO₂/C to obtain a reasonably good R-factor;

^f The R and the σ^2 of Rh–Pt are set as the same as those of Pt–Rh, respectively.

2.2. Electrochemical characterisation

Fig. 4 shows the CO-monolayer stripping cyclic voltammetry data recorded on 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹. CO-monolayer stripping voltammetry is generally used to get information about the tolerance of the catalysts to poisoning by CO. All synthesized

catalysts showed enhanced CO oxidation activity than the commercial catalyst, evidenced by the lower oxidation onset potential (second peak at ~ 0.55 V *versus* RHE).

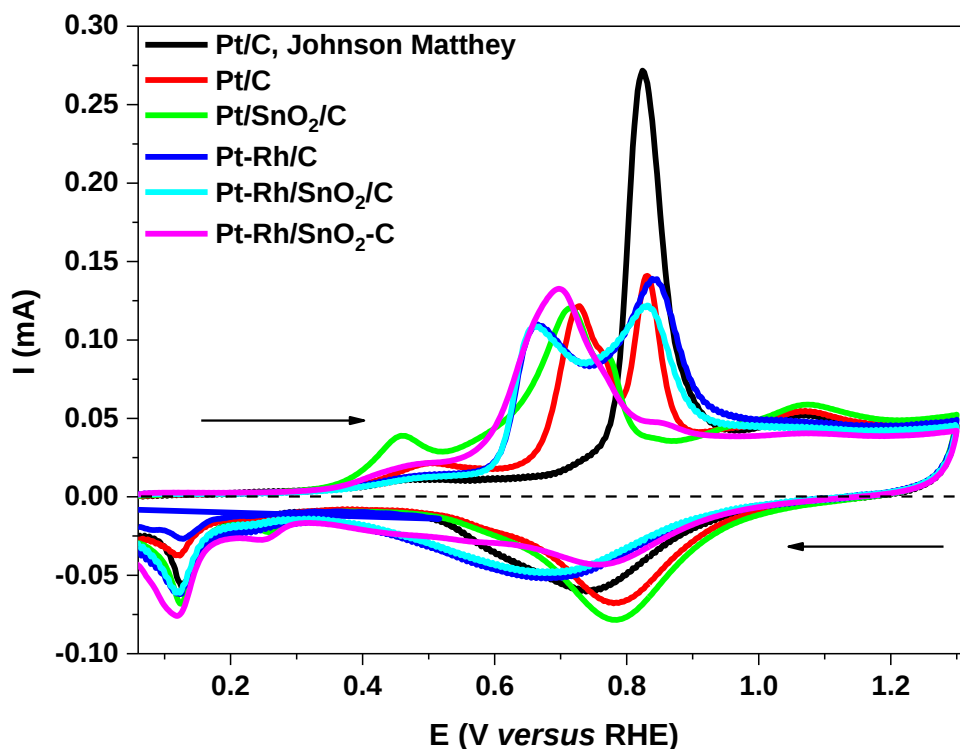


Figure 4. CO-monolayer stripping voltammetry (first scan) on Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt–Rh/C, Pt–Rh/SnO₂/C and Pt–Rh/SnO₂-C catalysts in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹.

The Pt–Rh/SnO₂/C catalyst showed less CO oxidation activity than Pt–Rh/SnO₂-C catalyst, evidencing better electronic properties derived from sol-gel synthesized SnO₂. Conversely, at the Pt–Rh/C catalyst, although the presence of Rh changes the electronic properties of Pt, promoting the availability of the proper amount of oxygen for CO-monolayer oxidation happens at lower potentials,^[18] this catalyst did not show a great CO oxidation, a fact that could be attributed to the formation of NPs preferentially instead of NWs, as evidenced by TEM micrographs (Fig. 1).

The commercial Pt/C catalyst displayed the most positive value for CO oxidation onset potential, which implies on a higher difficulty to oxidize CO adsorbed on Pt surface due to a high affinity between both. Farther, this oxidation peak may be associated with a CO oxidation process taking place on (111) domain.^[19] The others catalysts (synthesized ones) showed an oxidation peak at ~0.72 V, which is ascribed to CO oxidation taking place on (100) surface domain and another at ~0.8 V related to the CO oxidation happening on a different crystallographic orientation (111), as described before for nanosized Pt surfaces in acid media.^[19]

On the other hand, Pt/SnO₂/C catalyst showed lower potentials for CO oxidation in comparison with the commercial Pt/C and synthesized Pt/C NWs catalysts, probably due a synergistic effect between Pt and SnO₂ species, derived from a bifunctional effect, since Sn atoms adjacent to Pt atoms supplied oxygen-containing species for the oxidative removal of CO-like species.^[20] Hence, there is a multiplicity of CO oxidation peak for all synthesized catalysts, which is derived from the CO adsorption on different crystallographic orientations. The CO oxidation onset potential was, in order: Pt/SnO₂/C (0.58 V) < Pt-Rh/SnO₂-C (0.59 V) < Pt-Rh/C and Pt-Rh/SnO₂/C (0.61 V) < Pt/C (0.68 V) < Pt/C Johnson Matthey (0.77 V).

In addition, the Pt/SnO₂/C catalyst had a significant improvement in the catalytic activity, which could be derived from the bifunctional mechanism caused by the presence of Rh species. The latter can be attributed to a higher difficulty of oxidizing CO at Pt catalysts since Pt has more affinity with CO, which strongly adsorbs on Pt structure, blocking its free active sites stopping the CO adsorption, and consequently, decreasing the overall oxidation rate. On the other hand, the modification of Pt with Rh results on a down-shift of the Pt 5d-band centre, caused by the lattice mismatch, and to an electronic

interaction between Pt and Rh atoms. Hence, the Pt reactivity or the adsorption strength between Pt and CO (Pt–CO) leads to faster oxidation of CO-monolayer,^[20] as can be evidenced by Pt-Rh/SnO₂-C catalyst. Conversely, both bifunctional and electronic effects may also contribute to an enhanced kinetic towards CO oxidation on Pt–Rh catalysts and an improved water dissociation to form adsorbed OH, thus, increasing the CO–O coupling.^[21] A trend that is expected at this work, evidenced by the shape of the voltammogram and the lower strongly adsorbed CO onset potential of Pt-Rh/SnO₂-C catalyst.

The presence of multiple peaks at all synthesized catalysts (less pronounced on Pt-Rh/SnO₂-C catalyst) in forwarding scanning may be due some features, such as: (i) presence of crystalline surface defects, (ii) high crystallite size (lowering d-band centre, as mentioned before), (iii) more surface area of NWs (in comparison with the commercial catalyst) and (iv) presence of adsorbed OH. Note that commercial Pt/C Johnson Matthey did not show a second peak, which can be ascribed to the CO oxidation occurring on a different a low index Pt(*hkl*) surfaces. At the Pt-Rh/SnO₂-C catalyst, this peak was much lower than all catalysts, since the presence of Rh results on higher water dissociation, inhibiting this peak.

Fig. S1 shows the cyclic voltammograms recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ at 20 mV s⁻¹ scan rate. All synthesized catalysts showed typical profiles of carbon-supported Pt-based catalysts. A slight shoulder at ~0.74 V is observed at SnO₂-containing catalysts, which is attributed to the presence of SnO₂.^[6] All catalysts showed pairs the hydrogen adsorption/desorption peaks (0.05–0.30 V *versus* RHE), probably due to a preferential exposure of highly active crystal facets,^[22] but this region is clearly lower for all

synthesized catalysts. The hydrogen starts adsorbing in low potential values for all Rh-containing catalysts since the hydrogen adsorption starts on lower potential on Rh.^[23]

The effect caused by the presence of Rh and/or SnO₂ contents at Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts can be seen, which is evidenced by some features, such as: (i) restriction of the double layer region with the addition of Rh (an oxyphilic element) and (ii) enlargement of the Pt hydroxide/oxide region with the probably occurrence of co-oxidation of Rh and SnO₂ surfaces.^[6] In addition, all Rh-containing catalysts presented the lower potential for oxygen reduction (~ 0.7 V *versus* RHE), which can be an indication of the successful Rh deposition (formation of Pt-Rh alloy). This observation is in total agreement with the data showed by Lima et al.^[21] for Pt-Rh NPs.

Fig. 5 shows the cyclic voltammograms for EOR obtained using all the studied catalysts. All catalysts presented the characteristic profile of the ethanol oxidation in acidic media. The hydrogen adsorption region was totally inhibited indicating strong adsorption of ethanol molecules at the catalysts surface active sites at the initial potential of 0.05 V *versus* RHE.^{[24],[25]} Unlike the CO-monolayer oxidation, in EOR, the overall oxidation enhancement is related to the fact that the Rh addition increases the ability towards the C–C bond cleavage^[25] at Pt-Rh/SnO₂-C catalyst.

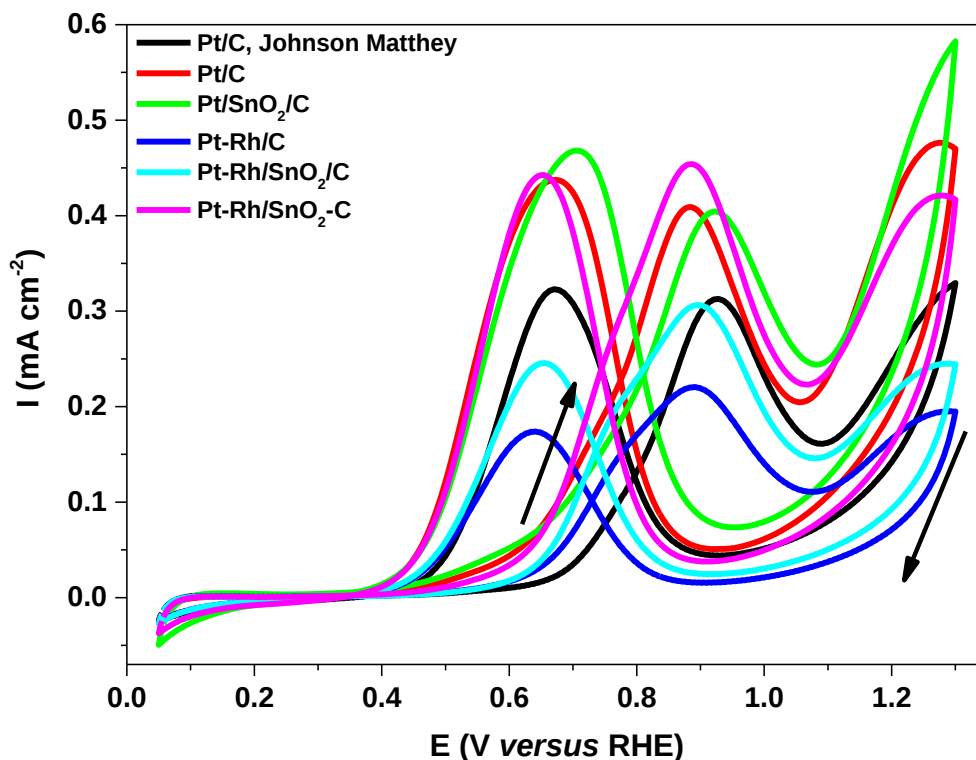


Figure 5. Cyclic voltammograms (second cycle) for the electrochemical oxidation of ethanol 0.5 mol L^{-1} dissolved in H_2SO_4 for the Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Further, the interaction between Rh and SnO₂ towards EOR is not fully understood. It is believed that Rh species increases the yield of CO₂ production by the promotion of a more efficiently C–C bond dissociation, whereas Sn is responsible for the bifunctional effect,^[7] providing oxygen species at low potentials to the further oxidation of the intermediates produced in the ethanol's dissociative adsorption on the catalysts sites. The high activity towards EOR for both Pt/C and Pt/SnO₂/C catalysts may be due the Pt NWs morphology and the electronic modification caused on Pt by the presence of SnO₂ species.

The Pt-Rh/SnO₂-C catalyst showed the highest current density. This is because the presence of Rh atoms improves the selectivity towards total oxidation of ethanol to CO₂ by increasing the C–C bond dissociation,^{[26],[27]} as mentioned above. Allied to this, the presence of SnO₂ makes water strongly adsorb and interact with Rh, at the catalyst surface, preventing that Rh and Pt sites react with water, making them free for ethanol oxidation.^[27] Moreover, SnO₂ acts providing OH species that will oxidize the dissociated CO at Rh sites, facilitating the ethanol dehydrogenation at Pt surface,^[27] increasing the oxidation current.

De Souza et al.^[25] observed that Rh helps in the formation of CO₂ during ethanol oxidation (complete oxidation). On the other hand, the presence of Sn species could facilitate the formation of the partially oxidized products as was observed by *in situ* infrared reflection absorption spectroscopy (*in situ* IRRAS), a trend that can occur, but it cannot be observed by the analysis presented on this paper. This interaction between SnO₂ and Pt also happens at Pt/C/SnO₂ catalyst increasing the Pt catalytic activity. Note that the better ethanol oxidation activity for these catalysts in comparison with the commercial Pt/C catalyst could be also due to the NW morphology.

Fig. S2 shows polarization curves taken before and immediately after the durability test for all catalysts. Besides Pt/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts, all catalysts showed a significant loss of activity after the accelerated degradation tests realization. After 1000 cycles, the superior activity of Pt/C catalyst could be attributed to the 1D NW structure (longer than the others catalysts), which makes Pt less vulnerable to dissolution, aggregation or Ostwald ripening during the system operation.^[28] In the case of Pt-Rh/SnO₂-C catalyst, there was a small loss of activity, in comparison with the Pt/C, which could be attributed to a higher degree of agglomeration.

Fig. 6 shows the first derivatives of the anodic sweep for Pt/C Johnson Matthey, Pt/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts, as described in detail by Murthy and Manthiram.^[29] Some insights about the ethanol oxidation mechanism can be obtained by using derivative voltammetry; however, up to now, a detailed ethanol oxidation mechanism remains unclear, since many parallel and consecutive reactions can happen, resulting in more than forty possible volatile and adsorbed species.^{[30],[31]} Currently, a dual-pathway (C1 and C2) mechanism on Pt catalysts is broadly accepted either for acid or alkaline environments.^{[4],[14]}

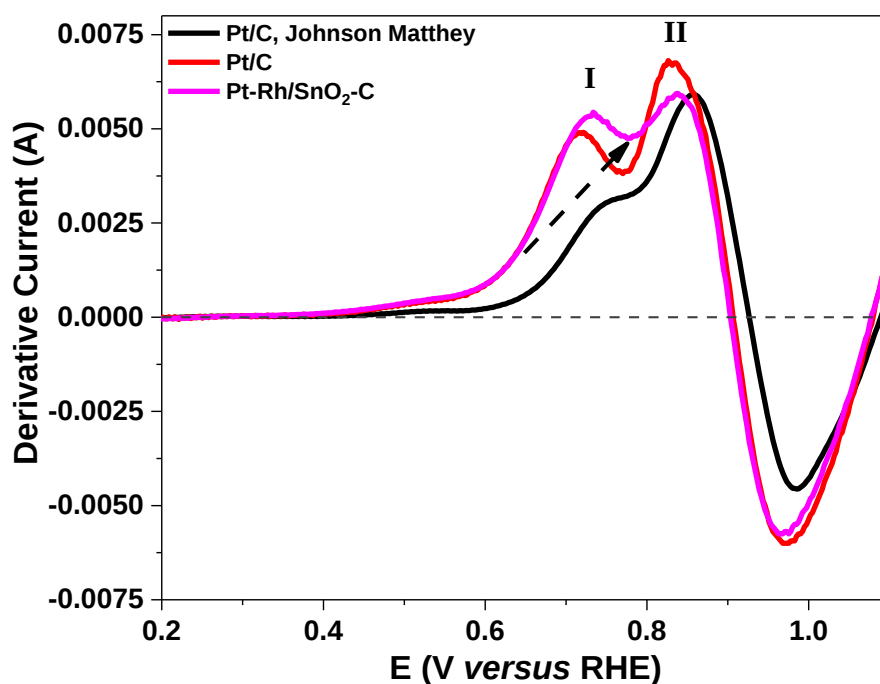


Figure 6. First derivative voltammograms of the anodic scans for ethanol oxidation on Pt/C Johnson Matthey, Pt/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts obtained in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol at 20 mV s⁻¹.

The C1 pathway leads to the complete ethanol oxidation to CO_2 through CO_{ads} intermediate delivering 12 e^- of energy. Hence, the C2 pathway represents the partial oxidation of ethanol to acetate (delivering 4 e^-) or to acetic acid (delivering 2 e^-) without the C–C bond cleavage.^[4]

At low potential ($< 0.4\text{ V}$), the ethanol oxidation starts with the adsorption of ethanol at the Pt surface. Furthermore, adsorbed ethanol can suffer oxidation to acetaldehyde or CO (derived from the dissociative adsorption, equations 9 to 13). With the further increase of potential, the SnO_2 in the catalyst may facilitate the CO removal from the catalyst surface by a Langmuir-Hinshelwood mechanism.^[6] In addition, reaction 6 occurs preferentially at potentials higher than 0.8 V , in which water molecule is activated, forming oxygen-containing species.

The curves in Fig. 6 displays two positive peaks, which was more defined for the Pt-Rh/ SnO_2 -C and Pt/C catalysts. The behaviour is similar for all catalysts between 0.2 and 0.4 V , which is the region where dissociative adsorption and the subsequent ethanol's hydrogen removal occurs, resulting in the catalysts coverage by CO_{ads} . Then, the derivative current starts to grow (for all catalysts) and stops at around 0.82 V (Peak II). In this region, the oxidation of CO_{ads} to CO_2 could be the rate-determining step for all catalysts. The peak I (about 0.73 V) is related to EOR through the C1 pathway (total oxidation), consequently, the higher this peak, the greater the amount of ethanol being oxidized. Whether this pathway did not happen, this peak would not exist (according to dashed arrow indication), hence, the C2 pathway would be dominating.

The Pt-Rh/ SnO_2 -C catalyst shows the highest peak I, associated with the interaction between Rh and SnO_2 , in which Rh improves the C–C bond cleavage, inhibiting the water activation, and, SnO_2 strongly adsorbs water to form M–OH,

releasing the Pt and Rh sites available for ethanol oxidation. Thus, the SnO₂ supplies OH species to fully oxidize the CO dissociated at Rh sites and Pt acts facilitating ethanol's dehydrogenation.^[30] Therefore, the total oxidation path (C1) releasing 12 e⁻ of energy is happening (preferentially) and the rate-determining step is the oxidation of CO_{ads} to CO₂.^[14] The further increase of the potential around 0.83 V leads to more coverage of Pt sites with OH, blocking the ethanol adsorption and consequently decreasing the EOR, resulting in the third peak. The Pt/C catalyst showed the higher second peak, and thus, the C2 pathway is dominating releasing 4 e⁻ and 2 e⁻ depending on the formed by-product, which cannot be identified by this analysis.

The Pt/C Johnson Matthey catalyst showed the lowest ethanol oxidation since a higher second peak should indicate that the C2 pathway is dominating at this catalyst. This observation can be explained by the high affinity of Pt for intermediary carbonaceous species. The derivative current reaches its minimum value at ~0.96 V for all catalysts, since, at this point, OH species are strongly adsorbed at the catalyst's sites, blocking the adsorption of ethanol from the bulk solution. The ethanol oxidation onset potential is equal for Pt-Rh/SnO₂-C and Pt/C catalysts, which are much lower than at the commercial Pt/C catalyst. For both catalysts, this fact can be attributed mainly to the NW morphology, which allows enhanced ethanol adsorption for further oxidation.

Chronoamperometric tests at 0.5 V (potential of technical interest) are shown in Fig. 7. All catalysts show a quick decay of capacitive current at the beginning of the measurement, followed by a change to steady-state current after around 400 s. This decay is due to the double layer loading and a poisoning effect caused mainly for CO_{ads} intermediate species.^{[14],[31]} The synthesised catalysts also show higher current density, at the end of the experiment, than the commercial Pt/C catalyst, indicating better EOR and

less coverage of the surface of the catalyst by intermediate by-products. Therefore, these catalysts possess more free catalytic active sites leading to further ethanol oxidation.^[14]

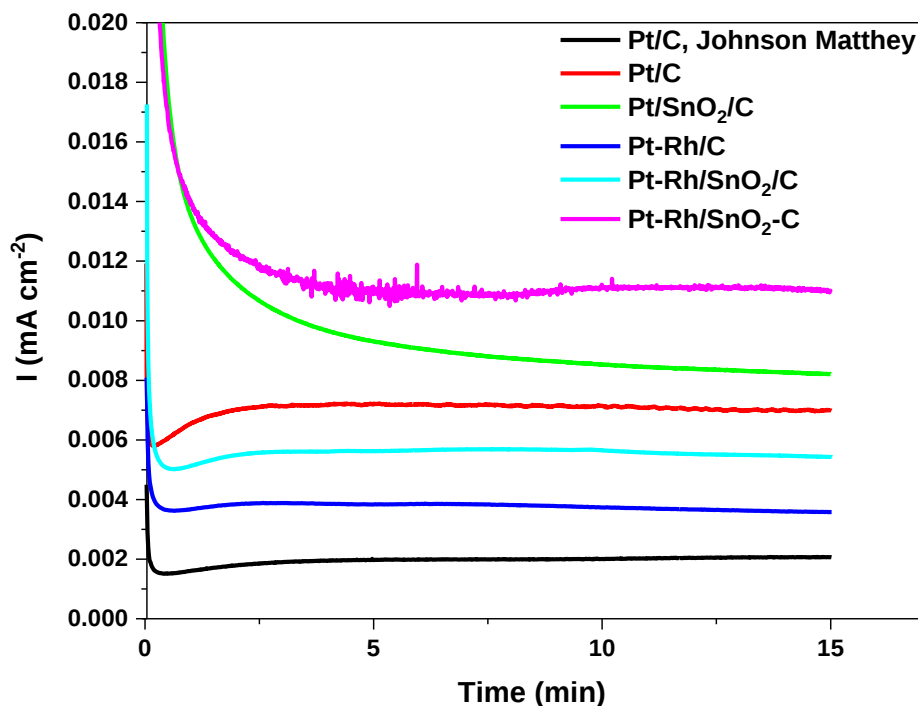


Figure 7. Chronoamperometric curves obtained for catalysts Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts, in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol solution during 15 min. The electrodes were polarized at 0.5 V. T = 25 °C.

Silva-Junior et al.^[32] synthesized carbon-supported PtRh and PtRhSn electrocatalysts with different atomic compositions by a polyol reduction method to study the EOR in acidic media and analysed the long-term stability of these catalysts by chronoamperometric measurements at 0.6 V vs. RHE during 20 min. They observed that the current densities for Pt₉₁Rh₀₉/C and Pt₆₁Rh₀₉Sn₃₀/C were much higher than the current densities presented by Pt₅₇Rh₄₃/C and Pt₂₈Rh₇₂/C, which fell to negligible values after 10

min of polarization. Apparently, the currents for ethanol oxidation decrease with growing amounts of Rh, suggesting that excess of Rh is deleterious for electrocatalytic activity in binary electrodes. On the other hand, the addition of Sn to the PtRhSn catalyst seems to facilitate the oxidation and adsorption steps, leading to higher ethanol oxidation activity. Similar behaviour is observed in Fig. 7 since the Pt-Rh/SnO₂-C showed the highest current density after 15 min of the experiment, which is attributed to both, bifunctional and electronic effects caused by the interaction between Pt, Rh and SnO₂.

Steady-state polarization curves are very useful to get information about the electrochemical oxidation of ethanol on electrocatalysts. The polarization curves are shown in Fig. 8 with the corresponding Tafel plots (inset), which provides a straightforward comparison of the oxidation onset potential and the electrochemical activity.^[13] The polarization curves indicated that the onset potential of the ethanol oxidation was shifted negatively in around 0.1 V and 0.06 V for Pt/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts, respectively, in comparison with the commercial Pt/C catalyst.

López-Suárez et al.^[33] synthesized Pt-Rh-Sn/C electrocatalysts and studied their activity towards ethanol oxidation. The Pt_x-Rh_y-Sn_z/C (x:y:z = 3:1:4, 6:2:4, 9:3:4) catalysts were synthesized by a sequential reductive precipitation method using formic acid as reducing agent. Polarisation curves demonstrated that the presence of Rh on the Pt-Sn/C catalyst leads to an expressive improvement in the catalytic activity towards ethanol electrooxidation since at low temperature in an acidic environment, the ability for C-C bond cleavage and CO oxidation are the rate-determining steps. Thus, the synergistic effect between Pt, Rh and Sn is responsible for the largely effective electrooxidation. This fact is in total agreement with the data showed at this paper.

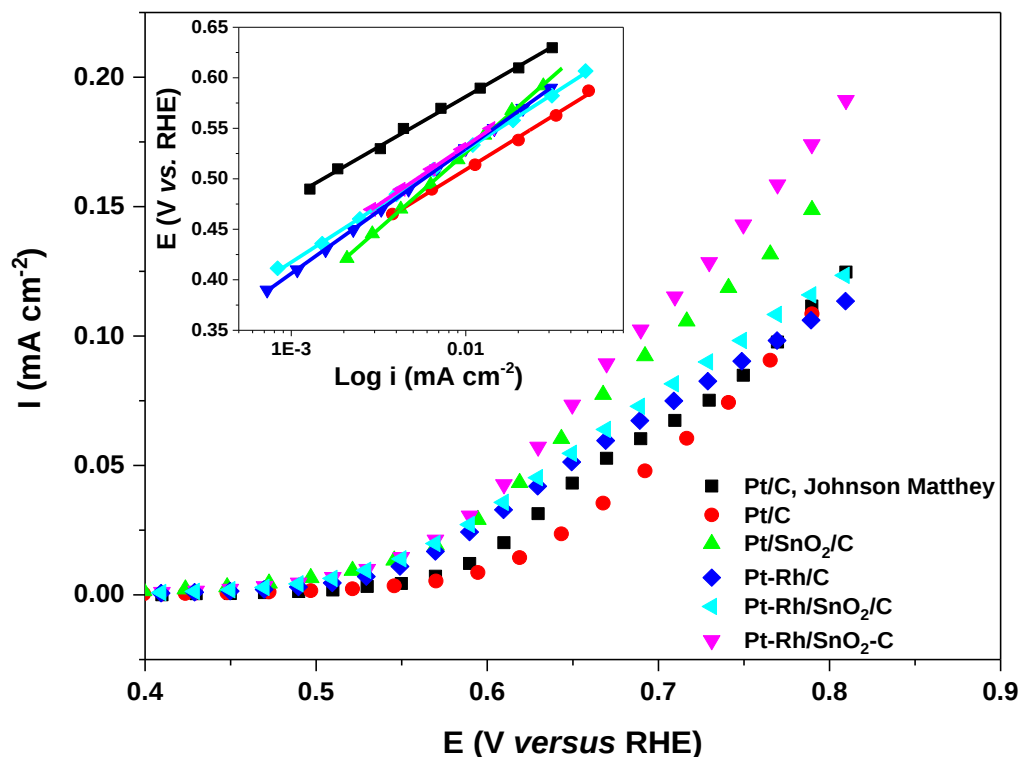


Figure 8. Steady-state polarization curves for the electrochemical oxidation of in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol L⁻¹ ethanol solution and recorded for Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The inset shows the corresponding Tafel plots for each catalyst.

The Tafel slopes were 99.40, 106.40, 151.64, 110.24, 116.54 and 123.53 mV dec⁻¹ for Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt-Rh/SnO₂-C, respectively. These values are relatively close, indicating that similar rate-determining steps (rds) can happen for all catalysts.^{[34],[35]} Tafel slopes values were around the reference value of 120 mV dec⁻¹ obtained on carbon supported Pt catalysts. Generally, it allows the observation of whether the rds is the transfer of the first or second electron and if a chemical reaction is involved.^[36] Thus, the obtained slopes values (close to 120 mV

dec⁻¹) are in agreement with mechanism-Temkin-type adsorption for both OH_{ads} and ethoxy adsorption at low potentials.^[37]

A much higher value of EOR Tafel slope for Pt-Rh-SnO₂/C (320-420 mV dec⁻¹) catalyst was obtained by Bach Delpauch et al.^[38] in comparison with Pt/C (160-170 mV dec⁻¹) and Pt-Rh/C catalysts (170-190 mV dec⁻¹). Therefore, the rds on Pt/C and Pt-Rh/C catalysts (at room temperature) can be controlled by the ethanol dehydrogenation, by the acetic acid formation or by a combination of both processes. For the Pt-Rh-SnO₂/C catalyst, the EOR can be controlled by the C-C bond cleavage, and, since this reaction is highly energetic, it could explain higher Tafel slopes for the tri-metallic catalyst.

Table 2. CO and ethanol oxidation onset potential and Tafel slopes for all catalysts synthesized in this study.

Catalyst	CO oxidation onset potential (V)	Ethanol oxidation onset potential (V) [#]	Tafel slopes (mV dec ⁻¹)
Pt/C, Johnson Matthey	0.77	0.49	99.40
Pt/C	0.68	0.46	106.40
Pt/SnO ₂ /C	0.58	0.51	151.64
Pt-Rh/C	0.61	0.47	110.24
Pt-Rh/SnO ₂ /C	0.61	0.50	116.54
Pt-Rh/SnO ₂ -C	0.59	0.38	123.53

[#] Values obtained by Tafel plots.

A similar trend is observed in this work since the Rh-containing or SnO₂-containing catalysts showed higher slopes value. Although the values of Tafel coefficients

are very close, the addition of Rh and SnO₂ highly improved the EOR, moving the oxidation onset potential to more negative values of potential.^[39] In addition, should be pointed out that different Tafel slopes can be obtained depending on the by-products distribution.^[40] Since the EOR is a complex reaction, and thus, the Tafel coefficient is not enough for the study of the species formed. The CO and ethanol oxidation onset potentials and Tafel slopes values are shown in Table 2.

3. Conclusions

This paper describes the synthesis of Pt and Pt–Rh NWs supported on carbon and SnO₂/C composite using a simple, low cost, template-free and surfactant less chemical reduction of metallic precursors method by formic acid, to study the EOR in acidic media. Previous to the NWs synthesis, the carbon Vulcan XC-72R was successfully modified with SnO₂ by the sol–gel method. All the synthesized NWs presented improved catalytic activity compared with the commercial Pt/C catalyst, showing higher oxidation currents, as well as, lower onset potentials for ethanol oxidation. The formation of Pt–Rh alloy was confirmed by XRD and XAS, since the introduction of Rh atoms at Pt lattice, modified its properties, resulting in more active catalysts. TEM images confirmed the formation of NWs, confirming the success of the applied methodology.

The Pt-Rh/SnO₂-C catalyst has the highest catalytic activity towards EOR followed by Pt-Rh/C, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/SnO₂/C and Pt/C Johnson Matthey Catalysts, in sequence. The Pt-Rh/SnO₂-C NW catalyst could efficiently oxidize more ethanol since Rh atoms act promoting high efficiency towards the disruption of the ethanol C–C bond and SnO₂ acts providing OH species to fully oxidize the dissociated CO at Rh sites, improving its intrinsic electrocatalytic activity. All results confirm the

feasibility of the applied method since the addition of Rh to SnO₂/C-supported-Pt facilitates the removal of intermediate species from the catalyst surface, producing efficient catalysts to be applied as anodes for direct ethanol fuel cells.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (grants: 305438/2018-2, 407274/2013-8, 400443/2013-9, 474261/2013-1, 304419/2015-0, and 310282/2013-6). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. We also would like to thank to FAPITEC/SE, Brazil, to The Royal Society and the Newton Fund (NMG\R1\180416 - Newton Mobility Grants 2018 Round 1) for financial support and scholarships. Additionally, we thank Diamond Light Source for instrument access on B18 (SP15151-8 and SP15151-9) and the station scientist Veronica Celorrio for her assistance.

4. References

- [1] E. Antolini, *J. Power Sources*, **2007**, 170, 1–12.
- [2] A. Sayadi and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, **2016**, 215, 84–92.
- [3] C. V. S. Almeida, D. S. Ferreira, H. Huang, A. C. Gaiotti, G. A. Camara, A. E. Russell, K. I. B. Eguiluz and G. R. Salazar-Banda, *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, 254, 113–127.
- [4] Y. Wang, S. Zou and W.-B. Cai, *Catalysts*, **2015**, 5, 1507–1534.
- [5] M. Li, W. P. Zhou, N. S. Marinkovic, K. Sasaki and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2013**, 104, 454–461.
- [6] L. A. Soares, C. Morais, T. W. Napporn, K. B. Kokoh and P. Olivi, *J. Power*

- Sources*, **2016**, 315, 47–55.
- [7] N. Erini, R. Loukrakpam, V. Petkov, E. A. Baranova, R. Yang, D. Teschner, Y. Huang, S. R. Brankovic and P. Strasser, *ACS Catal.*, **2014**, 4, 1859–1867.
 - [8] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher and J. P. Dodelet, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 571–574.
 - [9] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai and X. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, 50, 422–426.
 - [10] Y.-H. Wen, R. Huang, Z.-Z. Zhu and Q. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **2012**, 55, 205–210.
 - [11] M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca and M. A. Aegerter, *Ceram. Int.*, **1995**, 21, 403–406.
 - [12] H. B. Suffredini, V. Tricoli, L. A. Avaca and N. Vatisstas, *Electrochem. commun.*, **2004**, 6, 1025–1028.
 - [13] G. R. Salazar-Banda, H. B. Suffredini, M. L. Calegario, S. T. Tanimoto and L. A. Avaca, *J. Power Sources*, **2006**, 162, 9–20.
 - [14] E. S. Valério Neto, M. A. Gomes, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 178–188.
 - [15] J. C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J. L. Rodríguez, M. J. Lázaro and E. Pastor, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 165, 676–686.
 - [16] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **2005**, 12, 537–541.
 - [17] J.-F. Lee, B.-J. Hwang, D.-G. Liu, M.-T. Tang, J.-M. Chen, G.-R. Wang, L. S. Sarma, S.-C. Shih and C.-H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11140–11145.
 - [18] F. H. B. Lima and E. R. Gonzalez, *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, 79, 341–346.
 - [19] E. G. Ciapina, S. F. Santos and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 815,

47–60.

- [20] E. Higuchi, T. Takase and M. Chiku, *J. Power Sources*, **2014**, 263, 280–287.
- [21] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 617, 121–129.
- [22] Z. Wei, K. Su, S. Sui, A. He and S. Du, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 3068–3074.
- [23] A. Bach Delpéuch, M. Chatenet, M. S. Rau and C. Cremers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 10881–93.
- [24] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 4331–4338.
- [25] E. a. de Souza, M. J. Giz, G. a. Camara, E. Antolini and R. R. Passos, *Electrochim. Acta*, **2014**, 147, 483–489.
- [26] J. P. I. De Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez and F. C. Nart, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9825–9830.
- [27] E. P. Leão, M. J. Giz, G. A. Camara and G. Maia, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 1337–1343.
- [28] B. Li, D. C. Higgins, Q. Xiao, D. Yang, C. Zhng, M. Cai, Z. Chen and J. Ma, *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 162, 133–140.
- [29] A. Murthy and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 3827–3832.
- [30] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, J. Zhang, N. S. Marinkovic, P. Liu, A. I. Frenkel and R. R. Adzic, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 325–330.
- [31] G. R. O. Almeida, E. M. Sussuchi, C. T. de Meneses, G. R. Salazar-Banda and K. I. B. Eguiluz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, 12, 7502–7517.

- [32] L. C. Silva-Junior, G. Maia, R. R. Passos, E. A. de Souza, G. A. Camara and M. J. Giz, *Electrochim. Acta*, **2013**, 112, 612–619.
- [33] F. E. López-Suárez, M. Perez-Cadenas, A. Bueno-López, C. T. Carvalho-Filho, K. I. B. B. Eguiluz and G. R. Salazar-Banda, *J. Appl. Electrochem.*, **2015**, 45, 1057–1068.
- [34] Y. Bai, J. Wu, J. Xi, J. Wang, W. Zhu, L. Chen and X. Qiu, *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 1087–1090.
- [35] H. B. Hassan, *Open Electrochem. J.*, **2009**, 1, 19–27.
- [36] A. Kapałka, G. Fóti and C. Comninellis, *Electrochem. commun.*, **2008**, 10, 607–610.
- [37] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu and R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 365–372.
- [38] A. Bach Delpeuch, T. Asset, M. Chatenet and C. Cremers, *Fuel Cells*, **2015**, 15, 352–360.
- [39] C. Xu, P. K. Shen, X. Ji, R. Zeng and Y. Liu, *Electrochem. commun.*, **2005**, 7, 1305–1308.
- [40] A. Pushkarev, I. Pushkareva, N. Ivanova, S. du Preez, D. Bessarabov, R. Chumakov, V. Stankevich, V. Fateev, A. Evdokimov and S. Grigoriev, *Catalysts*, **2019**, 9, 271.

Supplementary information for the paper

Ethanol electro-oxidation on Pt and Pt–Rh nanowires catalysts supported on SnO₂-modified carbon

Edmundo S. V. Neto^{a,b}, Haoliang Huang^c, Andrea E. Russell^c, Giancarlo R. Salazar-Banda^{a,b},

Katlin I. B. Eguiluz^{a,b,*}

^a *Laboratory of Electrochemistry and Nanotechnology, Institute of Technology and Research, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.*

^b *Process Engineering Graduate Program, Tiradentes University, 49.032-490, Aracaju, Sergipe, Brazil.*

^c *School of Chemistry, University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom.*

* Corresponding Author. Tel: + 55 79 32182190, FAX: + 55 79 32182190

E-mail address: katlinbarrios@gmail.com

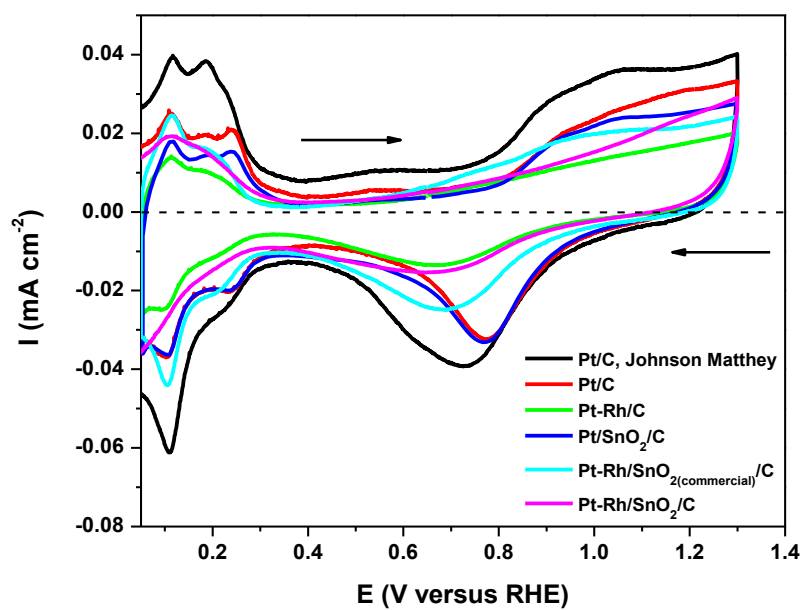


Figure S1: Cyclic voltammograms (second cycle) recorded in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ for the Pt/C Johnson Matthey, Pt/C, Pt/SnO₂/C, Pt-Rh/C, Pt-Rh/SnO₂(commercial)/C and Pt-Rh/SnO₂/C catalysts. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

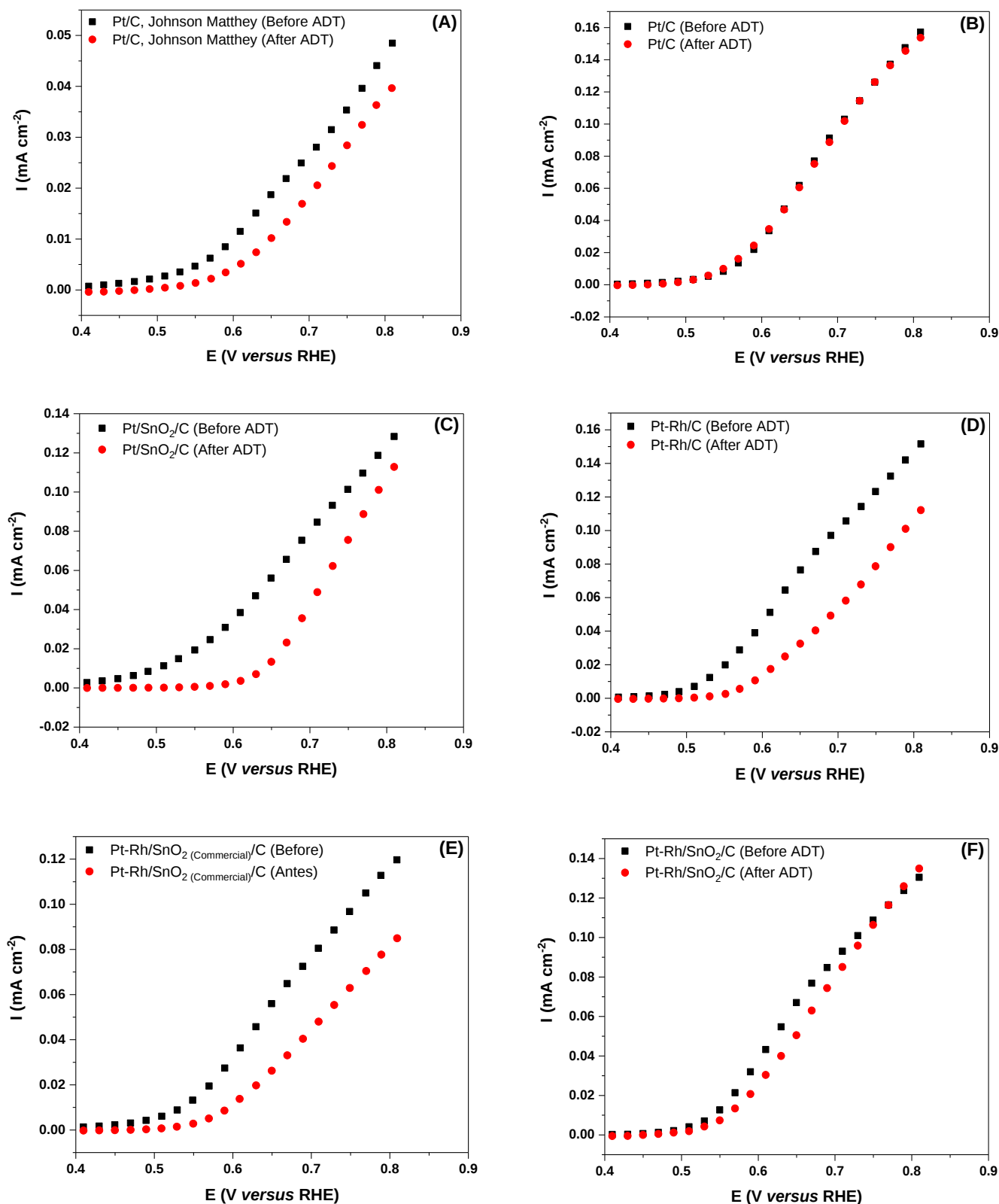


Figure S2 – Comparison of the steady-state polarization curves voltammograms before (black) and after (red) the ADT for (A) Pt/C Johnson Matthey, (B) Pt/C, (C) Pt/SnO₂/C, (D) Pt-Rh/C, (E) Pt-Rh/SnO₂(Commercial)/C and (F) Pt-Rh/SnO₂/C catalysts. Steady-state

polarization curves was measured in N₂-saturated 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte solution at 25 °C at 1 mV s⁻¹.

Capítulo V

5. OUTROS TRABALHOS

- 1) Edmundo S. V. Neto, Giancarlo R. Salazar-Banda, Katlin I. B. Eguiluz. Pt and Pd nanowires for fuel cells applications: A review (Journal of Power Source, International Journal of Hydrogen Energy).
- 2) Almeida, C. V. S, Valério Neto, E. S., Luís, Julieta, Sydney, Eguiluz, K. I. B, Salazar-Banda, G. R. Electrochemical activity and stability of Pt nanowires supported on polyhydroxylated fullerenes C₆₀(OH)_n (n = 8–44) towards ethanol oxidation in acid media. (Electrochimica Acta, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Materials Chemistry A, Journal of Power Sources).
- 3) Valério Neto, E. S., Almeida, C. V. S., Luís, Julieta, Sydney, Eguiluz, K. I. B, Salazar-Banda, G. R. Activity of Pt nanowires supported on functionalized fullerenes for ethanol electro-oxidation. (Electrochimica Acta, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Materials Chemistry A, Journal of Power Sources)
- 4) Jamylle Y. C. Ribeiro, Alisson V. dos Anjos, Edmundo S. Valério Neto, Giancarlo R. Salazar-Banda, Katlin I. B. Eguiluz. Influence of the carbon/SnO₂ ratio on Pt_{0.70}-Ir_{0.30}/C nanowire catalyst and its effects towards methanol electro-oxidation, (Catalysis Letters, International Journal of Hydrogen Energy)
- 5) Jamylle Y. C. Ribeiro, Alisson V. dos Anjos, Edmundo S. Valério Neto, Giancarlo R. Salazar-Banda, Katlin I. B. Eguiluz. The effects of the metallic loading of a Pt_{0.70}-Ir_{0.30}/C nanowire catalyst toward ethanol oxidation reaction. (Catalysis Letters, International Journal of Hydrogen Energy)

Capítulo VI

6. CONCLUSÃO

Nanofios de Pt e Pt-Rh suportados em pó de carbono Vulcan XC-72R ou misturas contendo pó de carbono e óxido de estanho foram sintetizados com sucesso, o que confirma a viabilidade dos métodos escolhidos, além do metal e do óxido semiconductor escolhidos. A melhor atividade catalítica foi apresentada pelo nanofio Pt-Rh/SnO₂-C. Esse fato é devido principalmente a um efeito sinérgico que ocorre entre o Rh e o SnO₂, mesmo quando este último é utilizado como suporte. O Rh atua modificando as propriedades eletrônicas da Pt, promovendo um maior rendimento da reação de clivagem da ligação C-C do etanol e, conseqüentemente, maior produção de CO₂, enquanto o SnO₂, atua fornecendo espécies oxigenadas para a oxidação dos intermediários. Fatores esses que resultam na maior atividade catalítica do nanofio Pt-Rh/SnO₂-C.

Todos os catalisadores sintetizados apresentaram os menores potenciais de início de oxidação de etanol e CO em comparação com o catalisador comercial Pt/C Johnson Matthey. As análises feitas por DRX e EXAFS para os catalisadores Pt-Rh confirmaram a formação de liga, o que atende totalmente o objetivo proposto pela pesquisa. No catalisador Pt/C, as imagens de TEM confirmam a formação de nanofios amplamente dispersos sobre o suporte de carbono, com diâmetro de 4 nm e comprimento médio de 20 nm. No caso do catalisador tipo liga Pt-Rh, as imagens de TEM mostraram nanofios mais aglomerados sobre o material de suporte, o que pode indicar uma maior formação de nanopartículas que nanofios, devido à presença de Rh e SnO₂.

Quando comparados apenas os catalisadores suportados em carbono, o nanofio Pt-Rh/C apresentou uma maior atividade catalítica que o nanofio Pt/C, pois a morfologia de nanofios com muitos defeitos de superfície e baixo número de átomos de baixa coordenação, permite uma maior adsorção de etanol sobre sua superfície, resultando em uma maior facilidade para a oxidação do etanol via caminho C1 (oxidação total, liberando

12 e⁻ de energia). Além disso, o Rh age gerando espécies OH_{ads} em potenciais mais baixos e modificando a estrutura eletrônica da Pt, facilitando a clivagem da ligação C-C do etanol. Esta modificação enfraquece a ligação Pt-intermediário e, conseqüentemente, diminui o potencial requisitado para oxidar as espécies-alvo, resultando em maior atividade catalítica. Assim, tendo todos os resultados em vista, a utilização de catalisadores tipo nanofios de Pt ou Pt-Rh é uma alternativa viável para produzir catalisadores mais eficientes e estáveis em longo prazo.

ANEXO

Procedimento Experimental

A síntese dos nanofios contendo Pt e Pt-Rh suportados em carbono e/ou carbono modificado com óxido de estanho, juntamente com a caracterização eletroquímica dos catalisadores e o estudo da eletro-oxidação do etanol, foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado na Universidade Tiradentes (UNIT). Já a caracterização física (DRX) foi realizada no Laboratório de Difractometria de Raios X situado no departamento de física da Universidade Federal de Sergipe (UFS). As medidas de absorção de raios X (XAS) foram realizadas no laboratório Diamond Light Source (Inglaterra, RU).

1 Reagentes

Na Tabela 1 estão descritos todos os reagentes utilizados durante a síntese dos catalisadores, do material de suporte e no preparo da solução utilizada para os testes. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água ultrapura, purificada pelo sistema Gehaka, além disso, as medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 2: Reagentes utilizados para realização dos experimentos.

Reagente	Procedência	Pureza
Ácido fórmico	Sigma-Aldrich®	98–100%
Ácido hexacloroplatínico	Sigma-Aldrich®	37,50% de Pt
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich®	95–97%
Cloreto de ródio hidratado	Sigma-Aldrich®	99%
CO	White Martins	99,9%
Etanol	Sigma-Aldrich®	99,8%
Iso-propanol	Sigma-Aldrich®	99,8%
Nafion®	Sigma-Aldrich®	5%
Nitrogênio	White Martins	99,9%
Pó de Carbono	Vulcan XC-72R	100%
Acetilacetato de estanho	Sigma-Aldrich®	99 % de metal

1.2 Modificação do carbono pelo método sol-gel

O suporte de pó de carbono Vulcan XC-72R foi modificado com SnO_2 pelo método sol-gel, em uma modificação da metodologia descrita por Salazar-Banda *et al.*, (2006) e Suffredini *et al.*, (2004). A solução de precursora de SnO_2 foi preparada adicionando aproximadamente 15 μL de acetilacetato de estanho ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Sn}$, 99,9% de metais), a 10 mL de solução composta por 2-propanol (Sigma Aldrich, 99,8%) e ácido acético glacial ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) 3:2 (v/v), adicionados separadamente. Esta solução foi submetida a um banho ultrassônico (Ultronique QR500) por 30 minutos para completa homogeneização seguido da adição de 5,0 mg de pó de carbono e a solução foi novamente deixada no banho ultrassônico por mais 30 minutos. Em seguida, a solução foi levada a um tratamento de densificação térmica a 400 °C durante 1 hora sob atmosfera de N_2 para remover os compostos orgânicos. Após este passo, o pó resultante estava pronto para ser aplicado na síntese de catalisadores.

1.3 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de Pt e Pt–Rh foram sintetizados pela rota livre de surfactante, usando ácido fórmico como agente redutor e sem adição de agente estabilizantes, em uma adaptação do procedimento experimental descrito por SUN *et al.*, (2011). Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa e a temperatura ambiente. Os catalisadores de Pt e Pt–Rh foram obtidos com 40% em massa de metal em relação ao suporte e a proporção atômica foi fixada na proporção 1:1.

Para o preparo dos catalisadores de Pt, foram pesadas quantidades adequadas de ácido hexacloroplatínico em um Becker de 10 mL, e em seguida foram adicionados aproximadamente 2 mL de água ultrapura. Posteriormente, a solução foi deixada sob agitação e após essa etapa, foi transferida para um Becker de 100 mL, onde foi adicionado mais água ultrapura até um volume de aproximadamente 70 mL. A solução resultante foi então levada para agitação, foram adicionados 0,06 g de suporte (carbono ou óxido de

estanho) para ancoragem do metal, e a solução foi deixada sob agitação por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado o agente redutor (ácido fórmico) e a solução foi deixada novamente em agitação por mais 15 minutos. Posteriormente, a solução foi estocada a temperatura ambiente por 72 horas para a ancoragem da Pt sobre o suporte e crescimento dos nanofios. Por fim, o produto foi filtrado a vácuo e levado para secagem na estufa a 60 °C por 30 minutos, para posterior armazenagem. Os catalisadores contendo a Pt suportada em carbono ou carbono modificado com SnO₂ foram denotados como Pt/C ou Pt/SnO₂/C, respectivamente. O fluxograma de preparação é apresentado na Figura 1.

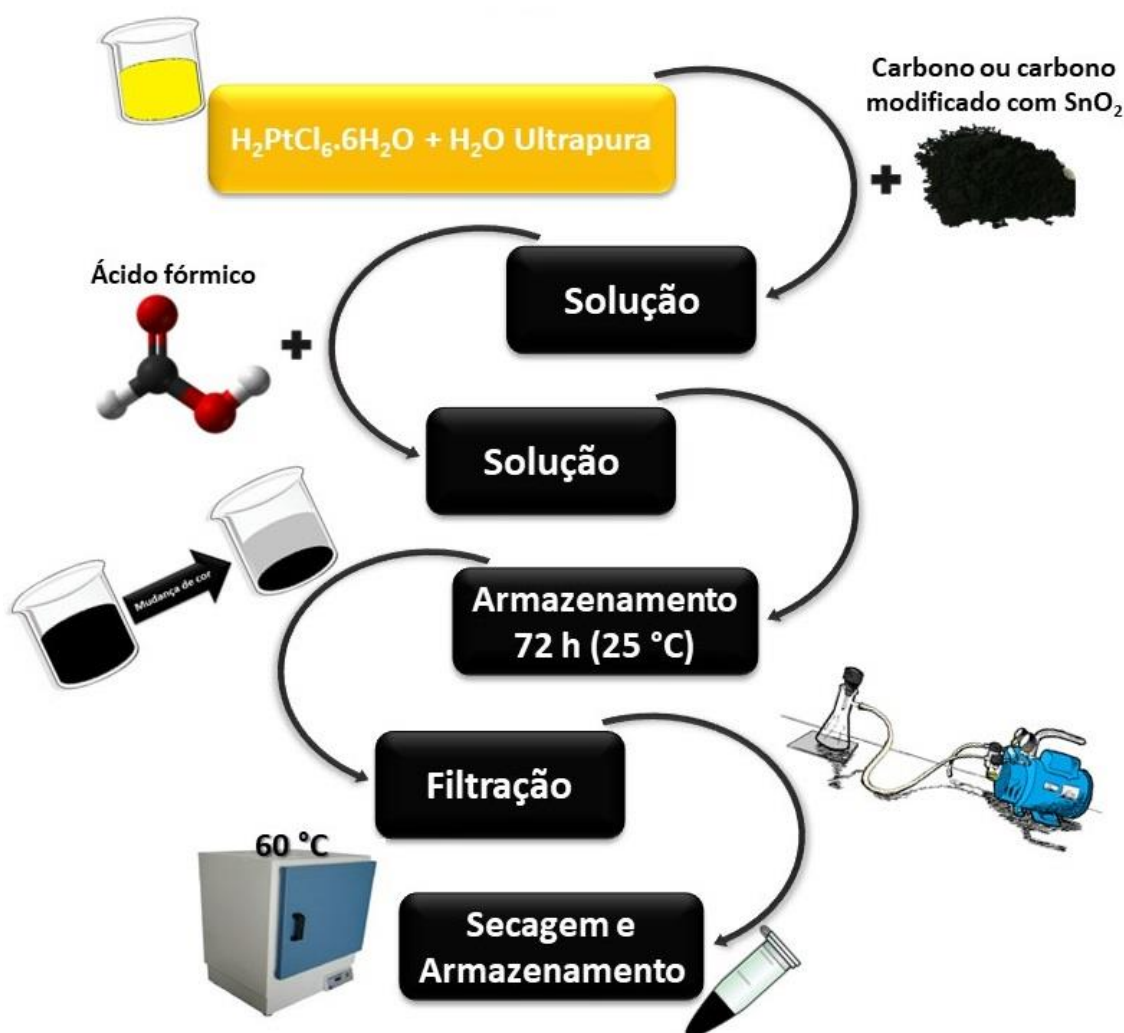


Figura 1: Fluxograma do método de preparação do catalisador Pt/C ou Pt/SnO₂/C pelo método da redução por ácido fórmico.

Para o preparo dos catalisadores de Pt-Rh, primeiramente foram pesadas quantidades adequadas de cloreto de ródio hidratado, em seguida foram adicionados 5 mL de água ultrapura e a solução foi levada para o banho ultrassônico por 30 minutos. A solução foi transferida para um Becker de 100 mL, onde foi adicionado mais água ultrapura até um volume de aproximadamente 90 mL. Então, o ácido hexacloroplatínico foi adicionado e a solução foi deixada sob agitação por 15 minutos. Sob agitação, foram adicionados 0,05 g de suporte (carbono modificado com óxido de estanho) para ancoragem dos metais.

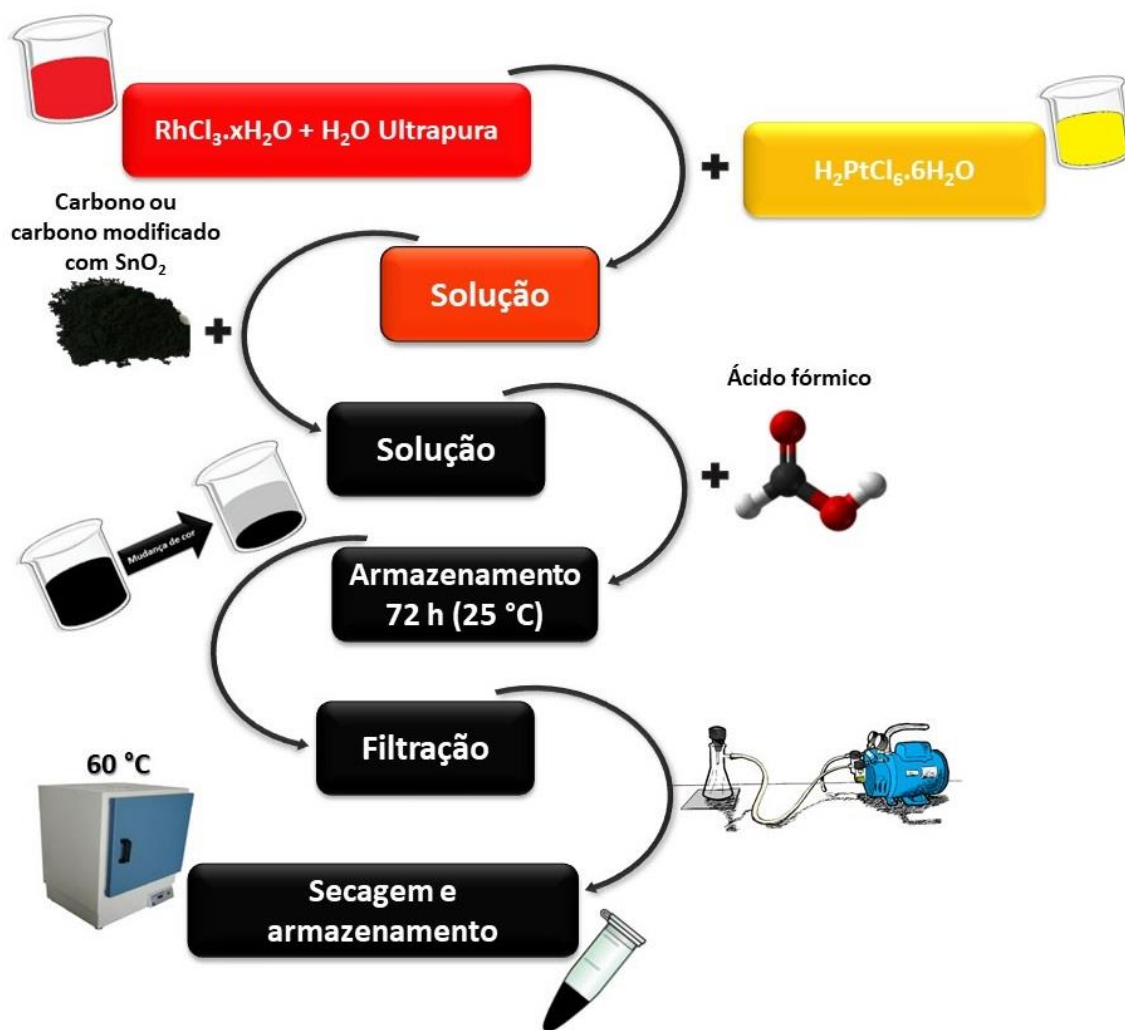


Figura 2: Fluxograma do método de preparação dos catalisadores contendo Pt-Rh/SnO₂/C (nanofios) pelo método da redução por ácido fórmico.

Em seguida, foi adicionado o agente redutor (ácido fórmico) e a solução foi deixada novamente em agitação por mais 15 minutos. Posteriormente, a solução foi estocada a temperatura ambiente por 72 horas para a ancoragem dos metais sobre o suporte e crescimento dos nanofios. Por fim, o produto foi filtrado a vácuo, lavado diversas vezes com água ultrapura e levado para secagem na estufa a 60 °C por 30 minutos, para posterior armazenagem. Os catalisadores tipo liga de Pt e Rh foram denotados como Pt_1Rh_1/C ou $Pt_1Rh_1/SnO_2/C$. O fluxograma de preparação é apresentado na Figura 2.

1.4 Eletrodos

Um eletrodo de carbono vítreo com 3 mm de diâmetro e área de 0,071 cm² modificado com uma fina camada dos catalisadores foi utilizado como eletrodo de trabalho e como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina na forma de espiral. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) imerso em um capilar de Luggin. Na Figura 3, estão representados todos os eletrodos utilizados para a realização do trabalho.

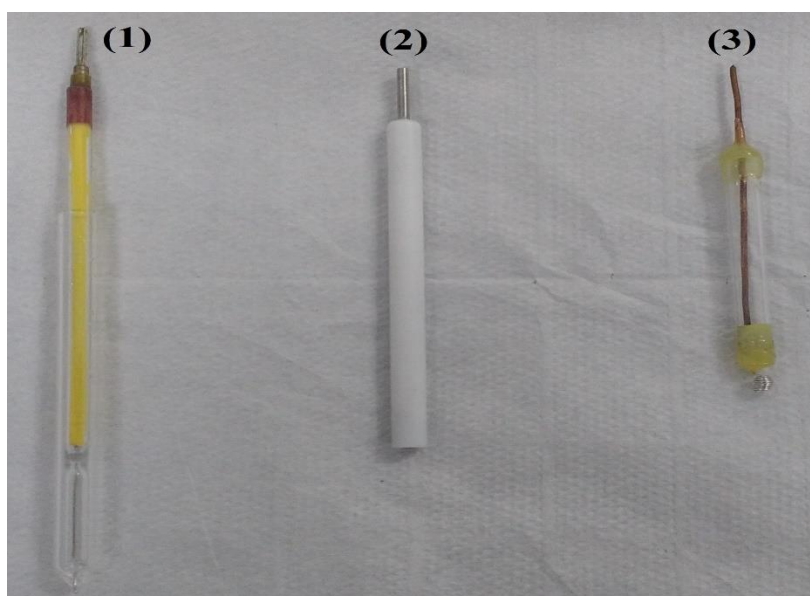


Figura 3: Eletrodos utilizados: (1) Eletrodo de referência (H_2), (2) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e (3) Contra eletrodo (fio de Pt).

Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente 6,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo necessário até gerar o hidrogênio.

1.5 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica com um único compartimento, confeccionada em vidro Pirex[®], com uma tampa de Teflon, a qual possui quatro orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases (Figura 4).

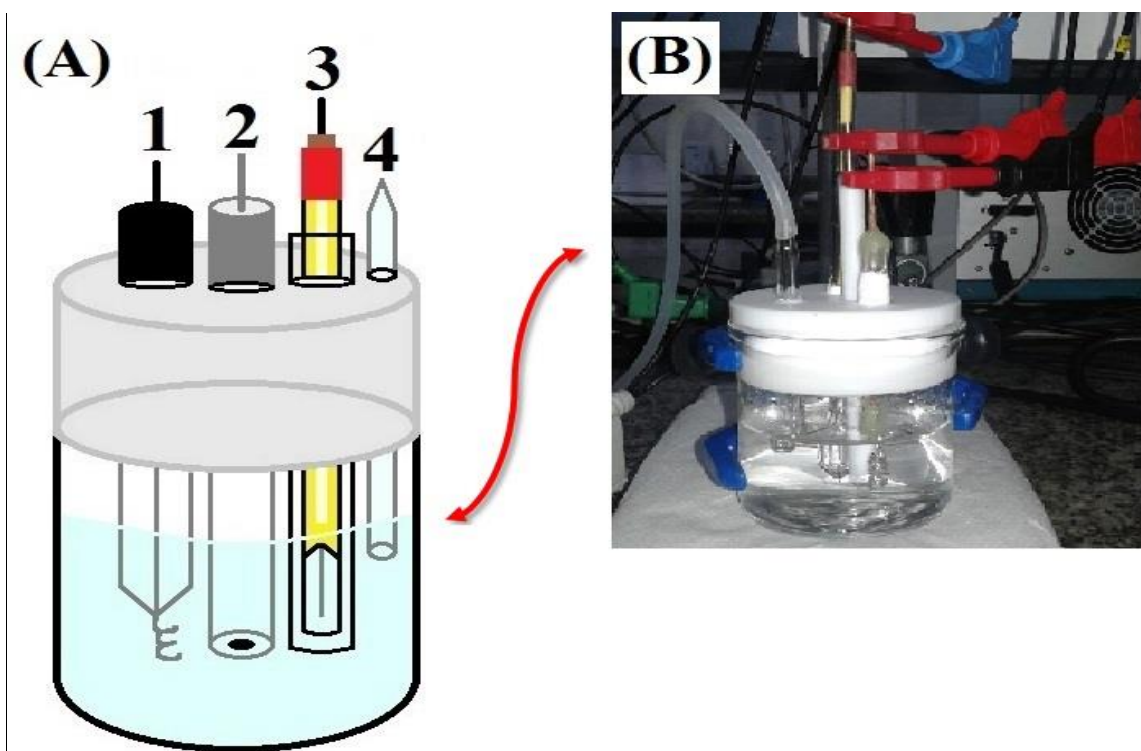


Figura 4: (A) Representação esquemática da célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo constituída por: (1) Contra eletrodo, (2) Eletrodo de trabalho, (3) Eletrodo de referência (H_2), (4) Entrada e saída de gases. (B) Imagem real da célula em funcionamento.

Durante a realização dos experimentos, a célula eletroquímica estava conectada a um potenciostato/galvanostato (modelo Autolab PGSTAT 302N) que por sua vez estava conectado a um computador, que apresentava e registrava os resultados obtidos. Os experimentos foram realizados e armazenados através do software NOVA 2.1 e os dados obtidos foram tratados com o auxílio do software Origin[®] versão 9.0. Adicionalmente, os padrões de difração de raios X obtidos, foram identificados com o auxílio do programa Match! e foram tratados com o software Origin[®] 9.0.

Todos os experimentos foram realizados utilizando de uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de etanol 0,5 mol L⁻¹. O eletrólito de suporte foi saturado com N₂, durante 10 minutos, antes do início da análise para a remoção do oxigênio dissolvido, e novamente após a inserção do álcool, por 5 minutos, para que o mesmo conseguisse chegar à superfície do eletrodo de trabalho.