

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA MISTURA
METANOL-ETANOL

JEAN ARAÚJO HAURADOU

ITACOATIARA – AM
2025

JEAN ARAÚJO HAURADOU

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA MISTURA
METANOL-ETANOL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, vinculado à Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. ELSON ALMEIDA DE SOUZA

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

H375e Hauradou, Jean Araújo
Estudo eletroquímico da reação de oxidação da mistura metanol-
etanol / Jean Araújo Hauradou. - 2025.
40 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Elson Almeida de Souza.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade
Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia de
Itacoatiara, Curso de Química Industrial, Itacoatiara, 2025.

1. Eletroquímica. 2. Metanol. 3. Etanol. 4. Eletrocatalisadores. I.
Souza, Elson Almeida de. II. Universidade Federal do Amazonas.
Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia de Itacoatiara. Curso de
Química Industrial. III. Título

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela graça de conceder-me o dom da vida, pela oportunidade de viver e aprender, por me dar força, perseverança, guarnição e clareza para seguir firme neste caminho dos estudos.

A minha namorada e companheira Stephany Teixeira da Silva, que é meu porto seguro e a minha maior inspiração. Seu amor, paciência e incentivo foram o pilar para minha motivação de continuar seguindo em frente na busca dos meus objetivos.

Aos meus pais, Gladimir Rosas Hauradou e Jeane Nunes Araújo, pelos incentivos, conselhos e amor que me guiam pelo caminho da retidão e pela confiança que sempre depositaram em mim.

Aos meus irmãos, Agda Lys, Luan Gabriel e Dennis, pelo apoio e por acreditarem em meu potencial.

Agradeço ao meu amigo Márcio Anselmo pelo auxílio, apoio, incentivo e parceria nos estudos.

Agradeço o meu orientador/professor Dr. Elson Almeida de Souza pelos ensinamentos, paciência e compreensão. Pela oportunidade de participar de projetos de iniciação científica que foram cruciais na minha formação acadêmica. Ao LEMAv pela experiência na imersão a pesquisa e ao grupo de pesquisa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram neste trabalho.

Agradeço a UFAM/ICET.

RESUMO

O mundo está mudando seu sistema de energia. Sistemas baseados em hidrogênio, ou seja, células a combustível que convertem hidrogênio em eletricidade estão sendo investigados. A limitação do gás hidrogênio como combustível, em função da disponibilidade, nas células a combustível tem direcionado para o uso de álcoois como o etanol e metanol. Na tentativa de melhorar o desempenho do processo de eletro-oxidação dos álcoois utilizados neste trabalho, utilizou-se os eletrocatalisadores de PtRu/C, PtSn/C e Pt/C para comparação, preparados pelo método do Ácido Fórmico (MAF). Nesse trabalho foram realizadas síntese dos eletrocatalisadores, caracterização física (DRX e MEV) e caracterização eletroquímica via voltametria cíclica e curvas cronoamperométricas em meio ácido. A partir dos resultados obtidos de caracterização física dos eletrocatalisadores de PtRu/C e PtSn/C, revelou características importantes para o seu desempenho. A análise por Difração de Raios X (DRX) indicou a formação de ligas binárias de PtRu/C e PtSn/C, sugerida pela ausência de picos distintos para os metais de liga, e uma característica de baixa cristalinidade. Ademais, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que os materiais possuem uma morfologia composta por aglomerados de nanopartículas dispersas no suporte de carbono, com tamanhos variando entre 10 e 50 nm. Na caracterização eletroquímica, PtRu/C e PtSn/C apresentaram atividade eletrocatalítica satisfatória para eletro-oxidação de metanol, etanol e mistura metanol-etanol em comparação com Pt/C. Os dados eletroquímicos mostraram que PtRu/C foi mais ativo na oxidação nas proporções 30%:70% e 50%:50% metanol-etanol destacando-se na oxidação da mistura, seguida do perfil cronoamperométrico na proporção 50%:50% que mostrou maior atividade catalítica para eletro-oxidação da mistura metanol-etanol durante o decaimento de densidade de corrente ao longo do tempo. A proporção 10%:90% apresentou resposta para a eletro-oxidação para da mistura metanol-etanol frente ao eletrocatalisador de PtSn/C, seguida do voltamograma cronoamperométrico com proporções 10%:90% e 30%:70% mostrando-se ativo para atividade catalítica da oxidação da mistura metanol-etanol em potencial fixo (0,6V). Diante esses dados, o uso de catalisadores binários é pertinente para compreensão de desempenho da eletro-oxidação da mistura metanol-etanol, caracterizando que maior proporção de etanol na mistura alcoólica é ativo para eletro-oxidação frente ao eletrocatalisador de PtSn/C e maior proporção de metanol na mistura alcoólica é ativo para eletro-oxidação frente ao eletrocatalisador de PtRu/C.

Palavras-Chaves: Eletroquímica, metanol, etanol.

ABSTRACT

The world is undergoing a transition in its energy system. Hydrogen-based systems, namely fuel cells that convert hydrogen into electricity, have been widely investigated. However, limitations related to hydrogen gas availability as a fuel in fuel cells have driven research toward the use of alcohols such as ethanol and methanol. In an effort to improve the performance of the alcohol electro-oxidation process investigated in this study, PtRu/C, PtSn/C, and Pt/C electrocatalysts were employed for comparison, all prepared by the Formic Acid Method (FAM). This work involved the synthesis of the electrocatalysts, physical characterization by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and electrochemical characterization through cyclic voltammetry and chronoamperometric measurements in acidic media. The physical characterization results of the PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts revealed important features related to their performance. X-ray diffraction analysis indicated the formation of binary alloys in PtRu/C and PtSn/C, suggested by the absence of distinct diffraction peaks corresponding to the alloying metals and by their low degree of crystallinity. Furthermore, SEM analysis showed that the materials exhibit a morphology composed of nanoparticle agglomerates dispersed on a carbon support, with particle sizes ranging from 10 to 50 nm. Electrochemical characterization demonstrated that PtRu/C and PtSn/C exhibited satisfactory electrocatalytic activity for the electro-oxidation of methanol, ethanol, and methanol–ethanol mixtures when compared to Pt/C. The electrochemical data indicated that PtRu/C showed higher activity for oxidation at methanol–ethanol ratios of 30:70 and 50:50, standing out in the oxidation of the mixture. Chronoamperometric profiles at the 50:50 ratio further revealed enhanced catalytic activity for methanol–ethanol mixture electro-oxidation, as evidenced by the current density decay over time. The 10:90 ratio exhibited a response for methanol–ethanol mixture electro-oxidation on the PtSn/C electrocatalyst, followed by chronoamperometric voltammograms at 10:90 and 30:70 ratios, which showed significant catalytic activity for mixture oxidation at a fixed potential of 0.6 V. Based on these results, the use of binary catalysts is relevant for understanding the electro-oxidation performance of methanol–ethanol mixtures. The findings indicate that higher ethanol proportions in the alcohol mixture favor electro-oxidation on PtSn/C electrocatalysts, whereas higher methanol proportions enhance electro-oxidation activity on PtRu/C electrocatalysts.

Keywords: Electrochemistry, methanol, ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão geral dos vários tipos de células de combustível.	12
Figura 2 - À esquerda: célula eletroquímica. À direita: componentes da célula eletroquímica. A) Entrada de gás; B) Eletrodo de trabalho (Au); C) Contra eletrodo; D) Saída de gás; E) Eletrodo de Referência	19
Figura 3 - Metodologia de preparação dos catalisadores	20
Figura 4 - Difractogramas de raios X dos eletrocatalisadores preparados	22
Figura 5 – Micrografia dos eletrocatalisadores preparados: (A) Pt/C, (B) PtSn/C e (C) PtRu/C.....	23
Figura 6 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido (H_2SO_4 a 0,5 mol/L), intervalo de potencial entre 0,05-1,8 V vs. ERH, $v = 50$ mV/s à temperatura ambiente. (— — —▶) varredura anódica e (—▶) varredura catódica.	24
Figura 7 - Voltamograma cíclico dos catalisadores em meio ácido (H_2SO_4 a 0,5 mol/L), intervalo de potencial entre 0,05 a 1,1 V vs. ERH, $v = 50$ mV/s à temperatura ambiente	25
Figura 8 – Estudos eletroquímicos na presença de etanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 50$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 3600 s	27
Figura 9 – Estudos eletroquímicos na presença de metanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 50$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 3600 s	28
Figura 10 – Estudos eletroquímicos na presença de metanol-etanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 10$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 1200 s.....	29
Figura 11 – Estudo eletroquímico na presença de metanol-etanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: (A e C), voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 10$ mV/s. À direita: (B e D), Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 1200 s	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporção estudada da mistura metanol – etanol para os eletrocatalisadores	21
Tabela 2 - Composição atômica nominal dos eletrocatalisadores preparados	22

ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC - Célula a combustível alcalina

CA – Cronoamperometria

CaC - Célula a combustível

DAFC – Célula a combustível de álcool direto

DE - Densidade de energia

DEFC - Célula a combustível de etanol direto

DMFC - Célula a combustível de metanol direto

ERH - Eletrodo de referência reversível de hidrogênio

EtOH – Etanol

MAF - Método do ácido fórmico

MCFC - Célula a combustível de carbonato fundido

MEA - Conjunto de eletrodo de membrana

PAFC - Célula a combustível de ácido fosfórico

PEM - Membrana de troca de prótons

PEMFC - Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

ROE - Reação de oxidação do etanol

ROM – Reação de oxidação do metanol

RRO - Reação de redução do oxigênio

SOFC - Célula a combustível de óxido sólido

UPD - Fenômeno de deposição de subpotencial

VC - Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 Célula a combustível	11
2.2 Célula a combustível de metanol direto e etanol direto (DMFC e DEFC).....	13
2.3 Eletrocatalisadores	16
3. OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo geral	18
3.2 Objetivos específicos.....	18
4. METODOLOGIA	19
4.1 Síntese dos eletrocatalisadores.....	20
4.2 Caracterização Física	20
4.3 Caracterização Eletroquímica.....	21
4.4 Deposição do nanocompósito na superfície do eletrodo	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Caracterização Física	22
5.1.1 Difração de Raios X	22
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	23
5.2 Perfil do Au	24
5.3 Voltametria no eletrólito suporte	25
5.4 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença de Etanol	26
5.5 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença de Metanol	28
5.6 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença da mistura Metanol- Etanol	29
6. CONCLUSÃO	33
7. REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

O fornecimento de fontes de energia seguras, ecologicamente corretas é essencial para uma vida sustentável e de alta qualidade, estando sujeitas a desafios sociais, políticos, ambientais e econômicos (Ehteshami *et al.*, 2014). A energia é o recurso importante para o desenvolvimento de um país, e a utilização de energia *per capita* está crescendo de forma considerável. Ao mesmo tempo, o consumo de combustíveis fósseis continua a aumentar, deixando danos progressivos que começaram durante a revolução industrial (Stambouli, 2011).

O aumento da demanda energética e os problemas ambientais relacionados aos combustíveis fósseis têm mobilizado a humanidade na busca por fontes de energia limpas e renováveis (Santos *et al.*, 2018). Como dispositivos eletroquímicos, as células a combustível (CaCs) convertem combustíveis como o hidrogênio em eletricidade, sem gerar nenhuma poluição, representando a chave para a prosperidade futura e um ambiente global saudável. As CaCs garantem uma operação silenciosa, sem ruído ou vibração, convertem a reação química de combustíveis diretamente em energia elétrica de forma limpa e eficiente, usando hidrogênio ou hidrocarbonetos como combustível e produzindo água como subproduto, contribuindo para sua versatilidade em aplicações portáteis, estacionárias e móveis. Elas são mais eficientes na conversão de energia em eletricidade do que os motores de combustão interna e a maioria dos sistemas de combustão (Sebbani *et al.*, 2025; Stambouli, 2011).

Entre as diferentes opções, as células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) têm adquirido um status privilegiado devido a sua versatilidade para aplicação em um grande número de diversos aparelhos portáteis e na indústria automotiva (Gomes *et al.*, 2013). Ademais, a temperatura operacional do PEMFC é tipicamente limitada a 80 °C (Dresch *et al.*, 2021). Essa baixa temperatura de operação torna as PEMFCs muito atraentes, especialmente no campo de aplicações móveis, pois leva a uma inicialização rápida da célula (Lee *et al.*, 2005).

As principais vantagens das células a combustível do tipo DAFC (Células a Combustível de Álcool Direto) é a sua capacidade de não precisar estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos, surgindo como uma solução promissora para a produção de energia limpa, principalmente porque geram energia diretamente, minimizando as emissões prejudiciais ao utilizar combustíveis

sustentáveis, como etanol e metanol (Lamy *et al.*, 2002; Al-Dies & Awad, 2025). O álcool é alimentado diretamente na célula de combustível sem nenhuma modificação química prévia e é oxidado no ânodo enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. Esta característica evita problemas relacionados à produção, purificação e armazenamento de hidrogênio (Spinacé *et al.*, 2005).

A célula a combustível de etanol direto (DEFC) tem atraído muita atenção no ramo da pesquisa devido a sua baixa toxicidade e por ter uma oxidação completa que gera 8,0 kWh kg⁻¹, comparada ao metanol que possui 6,1 kWh kg⁻¹ de oxidação (Akhairi & Kamarudin, 2016). O objetivo de uma DEFC é converter etanol em dióxido de carbono por meio de uma reação de oxidação completa, produzindo assim 12 elétrons em uma única reação, ao contrário da célula a combustível de metanol direto (DMFC) que produz 6 elétrons para cada oxidação completa de metanol a CO₂ (Akhairi & Kamarudin, 2016).

A eletro-oxidação do etanol possui um complicado mecanismo de reação em múltiplas etapas, que envolve uma série de intermediários, oxidantes adsorvidos e subprodutos resultantes da oxidação incompleta do etanol. Seus intermediários adsorvidos são CO_{ads} e resíduos de hidrocarbonetos com um carbono – C1 e dois carbonos - C2 e os produtos finais da oxidação são principalmente acetaldeído e ácido acético (Guo *et al.*, 2008). No entanto, metais puros isolados não proporcionam eficiência catalítica satisfatória, devido ao rápido envenenamento dos sítios catalíticos gerados durante a reação de oxidação, que se adsorvem na superfície do catalisador, bloqueando sítios ativos e exigindo substituição frequente (Almeida *et al.*, 2012). Dessa forma, busca-se novos catalisadores anódicos, que sejam capazes de romper a ligação C-C, e liberar 12 elétrons e oxidar completamente as espécies envenenadas em potenciais mais baixos (Ekrami-Kakhki *et al.*, 2017).

Eletrocatalisadores de platina (Pt) com alguns metais, como rutênio (Ru) e estanho (Sn), foram extensivamente investigados para melhorar a tolerância ao CO e a atividade catalítica para a oxidação dos álcoois. Os nanomateriais bimetálicos de PtRu/C são reconhecidos como eletrocatalisadores tolerantes ao envenenamento por CO e esse comportamento podem ser explicados pelo mecanismo bifuncional (Santos *et al.*, 2018). Espécies oxigenadas nucleiam no segundo metal, a potenciais menores que na platina, e promovem a oxidação do CO adsorvido em sítios de Pt, deixando sítios livres para a oxidação anódica do combustível (Dos Santos *et al.*, 2005).

O metanol é o combustível mais estudado e o que apresenta os melhores resultados, sendo os eletrocatalisadores PtRu/C os mais ativos. Além disso, o efeito eletrônico do Ru enfraquece a adsorção de CO na Pt via encolhimento da rede e transferência parcial de elétrons, favorecendo a remoção oxidativa do CO (Wang *et al.*, 2021).

Estudos recentes têm mostrado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos que os eletrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação do etanol. Além disso, muitos estudos indicaram que a modificação dos catalisadores de Pt pela introdução de Sn pode diminuir o potencial de início da oxidação do etanol, em comparação com a Pt pura (Carmo *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2006). Sendo assim, o estudo deste trabalho tem como objetivo analisar se proporções de mistura de metanol-etanol potencializa na eletro-oxidação frente a esses catalisadores.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

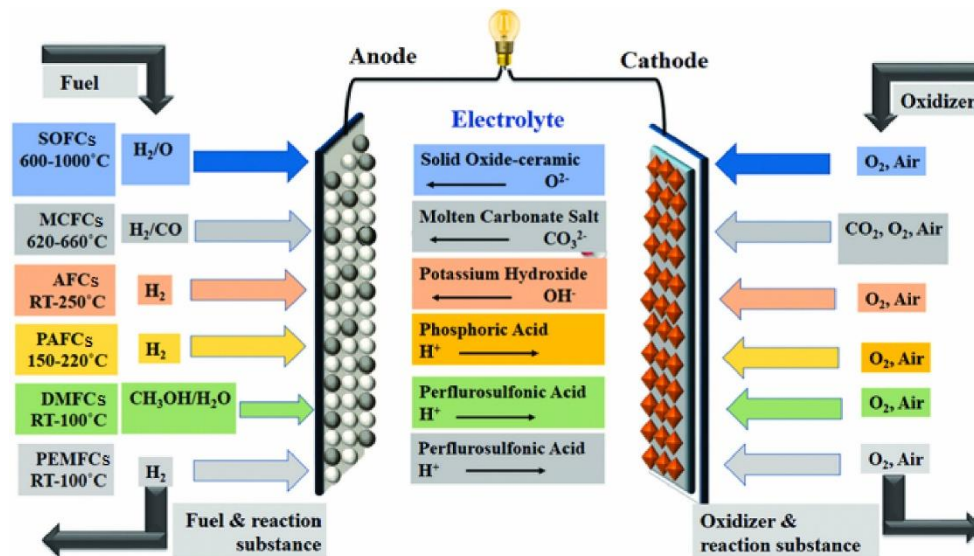
2.1 Célula a combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico de conversão de energia que pode produzir eletricidade diretamente a partir de vários combustíveis, incluindo hidrogênio, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados etc., com a ajuda de um oxidante como o ar ambiente, destacando-se por suas vantagens distintas, incluindo alta eficiência energética, zero emissões de carbono e versatilidade de combustível. Semelhante às baterias, uma célula a combustível funciona separando um par de reações redox em oxidação anódica e redução catódica independentes, e seu componente principal também é uma camada de eletrólito interligado por dois eletrodos, convertendo energia química em eletricidade por meio de reações eletroquímicas, sem perda de energia relacionada à combustão (Wang *et al.*, 2024; Deng *et al.*, 2025).

As células a combustível variam de acordo com sua temperatura operacional, eficiência, aplicações e custos. Considerando com base na escolha do combustível e eletrólito, elas são classificadas em categorias como célula a combustível de óxido sólido (SOFC) atuando em alta temperatura (600 – 1000 °C) com eletrólito sólido cerâmico de óxido metálico e utilizam hidrogênio como combustível. Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC) atua em alta temperatura (620 – 660 °C) com mistura de sal de carbonato fundido como eletrólito suspenso em uma matriz

cerâmica porosa e quimicamente inerte de eletrólito sólido de beta-alumina e tem o hidrogênio como combustível. Célula a combustível alcalina (AFC) opera em temperaturas entre (60 – 250 °C) com eletrólito alcalino de hidróxido de potássio (KOH) em solução à base de água utilizando hidrogênio como combustível. Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) utiliza eletrodos de papel carbono e ácido fosfórico líquido (H_3PO_4) como eletrólito e operando em temperatura entre (150 – 220 °C) utilizando hidrogênio como combustível. Célula a combustível de metanol direto (DMFC) tem como principal fonte de energia o combustível metanol, operando em baixa temperatura entre (80 – 100 °C), utilizando polímeros de troca iônica perfluorada como eletrólito, sendo os mais comuns o Fleion da Asahi Chemical e o Nafion da Dupont usados tanto para DMFC quanto para a célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), conforme ilustrado na Figura 1 (Mekhilef *et al.*, 2012; Deng *et al.*, 2025).

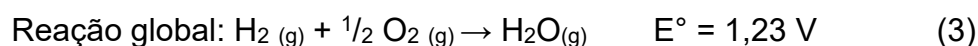
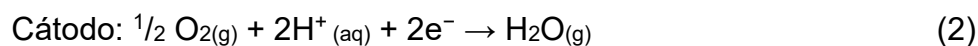
Figura 1 - Visão geral dos vários tipos de células de combustível



Fonte: Adaptado de Deng *et al.*, 2025.

O cátodo nas Células a Combustível de Membrana de Troca de Prótons (PEMFCs) possui alimentação de ar passiva, permitindo que o oxidante (oxigênio) seja extraído diretamente do ar ambiente por convecção natural e transportado para as áreas ativas na camada catalítica do cátodo. Enquanto, as moléculas de hidrogênio são oxidadas na camada catalítica do ânodo e divididas em prótons e elétrons. As moléculas de oxigênio no cátodo reagem com os prótons, que migram da camada

catalítica do ânodo através do eletrólito, e com os elétrons (forçados, devido à natureza isolante do eletrólito da membrana, a migrar para o cátodo), formando moléculas de água (Calili-Cankir *et al.*, 2023). A seguir estão as semirreações eletroquímicas e a reação global para as PEMFCs:



2.2 Célula a combustível de metanol direto e etanol direto (DMFC e DEFC)

As células a combustível de hidrogênio são elogiadas por sua operação com zero emissões, mas enfrenta desafios significativos que dificultam sua ampla adoção, incluindo altos custos, complexidades no armazenamento que exigem compressão ou condições criogênicas, e a necessidade de uma extensa e cara infraestrutura de reabastecimento. Em contrapartida, o metanol e o etanol se apresentam como alternativas logísticas superiores. Por serem líquidos em condições ambientais, seu transporte e armazenamento são simplificados e muito mais seguros, permitindo que as DMFCs e DEFCs aproveitem e integrem-se à infraestrutura de reabastecimento de combustíveis líquidos já existente, eliminando a necessidade de estabelecer novas infraestruturas, como as exigidas para o hidrogênio (Phogat *et al.*, 2025; De Souza *et al.*, 2018).

A utilização do metanol como vetor energético e a sua oxidação eletroquímica direta em DMFC representam um desafio importante para a tecnologia de células a combustível de eletrólito polimérico, uma vez que o sistema completo seria mais simples sem um reformador e etapas de tratamento de reagentes (Antolini *et al.*, 2006). O metanol é o álcool monobásico mais simples, com proporção de hidrocarbonetos que permite sua conversão completa para gerar alta densidade energia. Dentre todos os combustíveis alcoólicos, o metanol, com apenas um átomo de carbono, apresenta a maior seletividade para a geração de dióxido de carbono durante o processo de oxidação (Wang *et al.*, 2025).

A DMFC que usa metanol diretamente como combustível, tem sido objeto de intensas investigações de pesquisa devido às suas inúmeras vantagens, como alta densidade de energia (4,8 Wh/cm³), facilidade de manuseio do combustível

(forma líquida) e baixas temperaturas de operação (0–60 °C) (Muthukumaran & Balaji, 2023).

Em termos de armazenamento e conversão de energia, as DMFCs oferecem uma solução promissora. Com a utilização do metanol como fonte de combustível, as DMFCs podem converter diretamente energia química em eletricidade por meio de processos eletroquímicos simples. Elas apresentam diversas vantagens, como facilidade de transporte, capacidade de armazenamento eficiente e alto conteúdo energético. Ao contrário das células a combustível tradicionais, limitadas pelo ciclo de Carnot, as DMFCs podem atingir uma eficiência de conversão teórica próxima de 92,5% em condições padrão, tornando-as uma opção atraente para geração de energia (Wang *et al.*, 2025).

O interesse em DEFCs cresceu consideravelmente devido à maior densidade energética do etanol, a ter uma menor taxa de passagem de combustível através da membrana e a afetar o desempenho do cátodo menos severamente (De Souza *et al.*, 2018). Além disso, o etanol é um combustível renovável e abundante derivado da biomassa, alinhando-se com o crescente foco em soluções de energia sustentável.

O etanol (EtOH), um álcool com dois carbonos e conhecido por seus diversos usos, é o mais adequado entre todos os álcoois. Estudos sobre o EtOH estão sendo desenvolvidos em muitas áreas diferentes, entre as quais estão as possibilidades de seu uso como combustível para transporte. As DEFCs são superiores às DMFCs e às CaCs de hidrogênio em vários aspectos, como maior segurança no armazenamento e transporte do EtOH e menor custo de produção e manutenção dos combustíveis de EtOH. As propriedades potenciais e teóricas, que vão desde a alta densidade de energia (DE) (8,0 kWh kg⁻¹), maior capacidade de sustentabilidade, boa portabilidade, armazenamento eficaz e as características físico-químicas exclusivas das DEFCs, tornam-nas elegíveis para células a combustível comercializadas de boa qualidade (Bishnoi *et al.*, 2025).

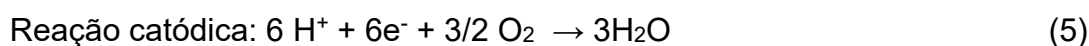
O objetivo principal de uma DEFC é converter etanol em dióxido de carbono por meio de uma reação de oxidação completa, produzindo assim 12 elétrons em uma única reação (Akhairi & Kamarudin, 2016). A eletro-oxidação do etanol pode ocorrer por diferentes vias, a maioria das quais leva à formação de produtos parcialmente oxidados, como acetaldeído e ácido acético; essa oxidação parcial, que resulta de

ligações C–C, consideradas como fortes, resulta em perda de eficiência (Azam *et al.*, 2019).

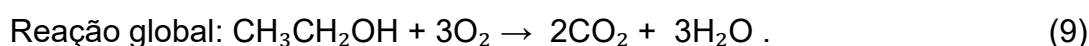
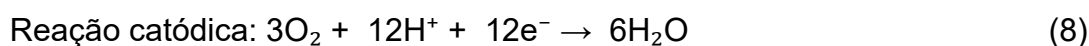
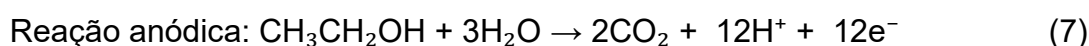
A DMFC e a DEFC geralmente apresentam uma construção em camadas, úteis para aquecimento e entrada e saída de reagentes, acompanhados por um Conjunto de Eletrodo e Membrana (MEA) situado bem no meio. Uma parte crucial da DMFC e DEFC, é o MEA que contém camadas para difusão juntamente com camadas catalíticas na extremidade do ânodo ou do cátodo, além de uma membrana isolante elétrica à base de polímero como seu elemento central (Baniam *et al.*, 2025).

A reação de oxidação do metanol e etanol (ROM e ROE) ocorre no ânodo do MEA. No eletrólito ácido, a ROM gera dióxido de carbono, prótons e elétrons no MEA. Em operação, uma mistura de metanol entra no eletrodo do ânodo e se desloca através da camada de difusão até encontrar a camada catalítica. Nesse ponto, as partículas de metanol e H₂O sofrem um processo eletroquímico que as separa em elétrons, prótons e várias substâncias resultantes. O dióxido de carbono gasoso é expelido pela porta de descarga. Os prótons gerados são transferidos através do eletrólito e chegam ao cátodo do MEA através da membrana de troca de prótons (PEM). Os elétrons fluem para fora da célula de combustível, onde geram eletricidade antes de atingir o cátodo através do trabalho do circuito externo. Uma vez no cátodo, sob a ação de um catalisador, as moléculas de oxigênio sofrem uma reação de redução com os prótons e elétrons, resultando na produção de condensado ou água. Essa reação catódica tem sido chamada de reação de redução do oxigênio (RRO) (Wang *et al.*, 2025; Baniam *et al.*, 2025).

Em eletrólitos ácido, os processos ROM, RRO em DMFC podem ser apresentados separadamente como:



As reações que ocorrem em DEFC são as seguintes:



2.3 Eletrocatalisadores

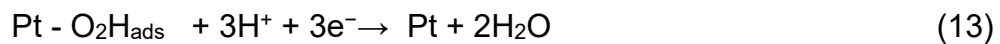
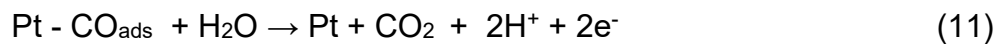
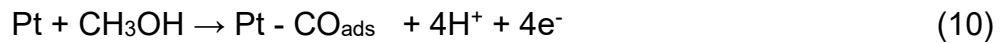
Os eletrocatalisadores ajudam a promover reações eletroquímicas, que são significativas em muitos sistemas de conversão de energia, incluindo células a combustível, eletrolisadores e baterias. O princípio dos eletrocatalisadores baseia-se no princípio de Sabatier, que afirma que a energia que liga o catalisador às espécies reativas não deve ser muito alta nem muito baixa. Este princípio sintetiza e seleciona materiais eletrocatalíticos que favorecem os processos eletroquímicos. Especificamente, a energia de ligação é crucial para a atividade do eletrocatalisador, pois se as interações não forem suficientemente fortes, a reação não ocorre, ou se forem muito fortes, as moléculas reagentes não conseguem desorver da superfície do catalisador. Esse princípio é muito importante para o projeto de catalisadores de eletrodo competentes para inúmeros processos eletroquímicos, incluindo células a combustível, bem como reações de eletro-oxidação orgânica (Bishnoi *et al.*, 2025).

O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Foi demonstrado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. Posteriormente, este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na eletro-oxidação de metanol e de etanol. A metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80 °C. Uma solução contendo os sais de platina e do co-catalisador é adicionada em etapas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado (Spinacé *et al.*, 2004).

A liga de Pt com metais de transição (M = Sn, Ru etc.) pode aparentemente aumentar a atividade catalítica. Enquanto isso, os efeitos de liga e de tensão induzidos pela liga podem modular a distribuição eletrônica da banda *d* da Pt, melhorar a capacidade de condutividade eletrônica e influenciar na força de ligação de intermediários nas superfícies metálicas, contribuindo para uma maior atividade intrínseca (Wan *et al.*, 2024). Os catalisadores bimetálicos mostram atividades específicas mais altas para a oxidação de metanol e etanol do que os catalisadores

simples. Isso pode ser atribuído ao efeito sinérgico do segundo metal (Çögenli & Yurtcan, 2018).

A oxidação eletrocatalítica do metanol envolve duas etapas em série: A primeira etapa é a adsorção e desidratação do metanol para formar as espécies de CO adsorvidas; a segunda etapa representa a oxidação irreversível das espécies de CO, levando à evolução de CO₂. A redução de oxigênio em Pt em meio ácido é geralmente caracterizada pelo mecanismo de Damjanovic em duas etapas: A primeira etapa é uma etapa eletroquímica correspondente à protonação do O₂, que é a etapa determinante da velocidade; em seguida, a espécie adsorvida formada, O₂H, é posteriormente reduzida a água, Reações 10-13 (Du *et al.*, 2007)



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar a atividade eletrocatalítica de nanopartículas bimetálicas suportados em carbono, sintetizadas pelo método do ácido fórmico, frente à reação de eletro-oxidação da mistura metanol-etanol.

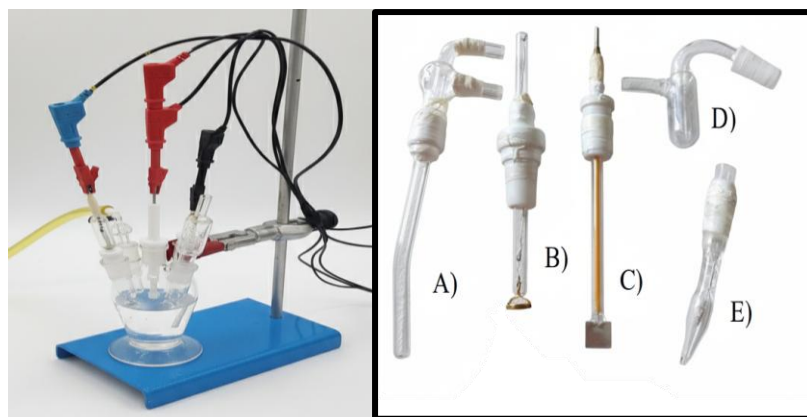
3.2 Objetivos específicos

- Preparar eletrocatalisador PtM/C, (M= Sn e Ru) por meio do método de impregnação por redução química;
- Avaliar a estrutura e morfologia dos catalisadores;
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores na presença do eletrólito suporte;
- Avaliar a atividade eletrocatalítica dos catalisadores na presença de metanol, etanol e mistura metanol-etanol.
- Compreender os fenômenos ocorridos nas superfícies eletródicas em meio ácido.

4. METODOLOGIA

As etapas do trabalho se concentraram na i) síntese dos catalisadores, ii) caracterização física, iii) caracterização eletroquímica do catalisador e iv) deposição do nanocompósito na superfície do eletrodo. A caracterização eletroquímica foi realizada mediante a voltametria cíclica e cronoamperometria. Inicialmente foi feito o processo de lavagem das vidrarias, em três etapas: banho em solução alcalina de permanganato de potássio (KMnO_4) a uma concentração de 4×10^{-3} mol/L por cerca de 24 horas; lavagem com solução ácida de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 3% em massa e depois ferveu-se água purificada, enxaguando as vidrarias por três vezes no mínimo. Além disso, a limpeza do eletrodo de trabalho (disco de ouro) usado para depositar os nanocompósitos de metal foi submetido a um polimento utilizando suspensão de alumina nas granulometrias de 0,3 e 1,0 μm , até que a superfície fique espelhada. Em seguida, o eletrodo de trabalho foi imerso em um becker contendo acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e submetido a um banho ultrassônico (modelo Q335D da QUIMIS), por um período de 10 minutos. O mesmo método foi aplicado à solução de permanganato de potássio (KMnO_4). O disco de ouro foi removido do banho de ultrassom e limpo utilizando uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em seguida, passou por três enxágues com água destilada aquecida. A Figura 2 mostra a célula eletroquímica de três eletrodos à esquerda e seus componentes à direita utilizado para fazer a análise de caracterização eletroquímica.

Figura 2 - À esquerda: célula eletroquímica. À direita: componentes da célula eletroquímica. A) Entrada de gás; B) Eletrodo de trabalho (Au); C) Contra eletrodo; D) Saída de gás; E) Eletrodo de Referência



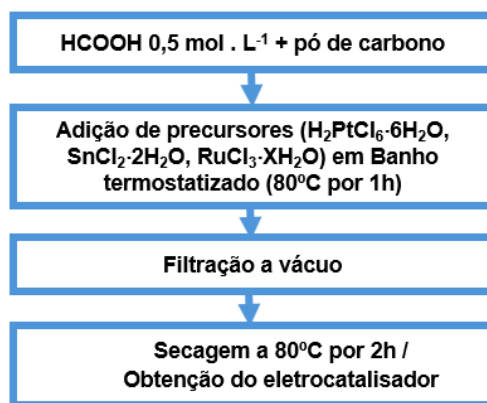
Fonte: O autor (2025).

4.1 Síntese dos eletrocatalisadores

O método de preparo dos eletrocatalisadores PtRu e PtSn suportados em carbono de alta área superficial (razão atômica 1:1, Pt₁Ru₁/C e razão atômica 3:1, Pt₃Sn₁/C) adotado foi o Método do Ácido Fórmico – MAF (Figura 3). Na preparação do eletrocatalisador, utilizou-se ácido fórmico como agente redutor (Spinacé *et al.*, 2004).

A preparação dos catalisadores (Figura 3) foi feita a partir de uma suspensão com solução de ácido fórmico contendo pó de carbono (Vulcan XC-72R). A dispersão resultante foi aquecida a 80 °C, com posterior adição, a cada intervalo de tempo (10 min) com duração de 1 hora, com frações do volume da solução com os reagentes precursores do catalisador devidamente calculadas para cada composição nominal. Teste da presença de íons da platina na solução foi feita com iodeto de potássio. Ao final da redução, o compósito foi seco na mufla (modelo 3000-10P, EDG) a 80 °C por 2 h, completando-se a preparação dos eletrocatalisadores (Spinacé *et al.*, 2004).

Figura 3 - Metodologia de preparação dos catalisadores



Fonte: O autor (2025).

4.2 Caracterização Física

O padrão de difração de raios X (DRX) foi obtido em um equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com fonte de CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm), a 40 kV e 30 mA. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Tescan operando a 10 kV e 50 k x ampliação, com as amostras sólidas fixadas em fita dupla face de cobre (Cu).

4.3 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrocatalisadores foi realizada mediante voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), com auxílio de um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB 302N). Faz parte da célula eletroquímica um eletrodo de trabalho de disco de ouro (usado como substrato), com 0,78 cm² de área, um eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH) e um contra eletrodo (placa de platina), imersos em um eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹). Uma VC foi realizada usando apenas o suporte de ouro para investigação da superfície livre de contaminantes e em atmosfera inerte após borbulhar N₂ por 10 min para desoxigenação do eletrólito suporte

4.4 Deposição do nanocompósito na superfície do eletrodo

A suspensão formada com 400 µL de isopropanol, 25 µL de nafion 5% e 1 mg de eletrocatalisador foi preparada e depositada sobre o disco de ouro (Au) com posterior evaporação de todo o solvente em temperatura ligeiramente acima do ambiente. VC foi utilizada para investigação da superfície eletródica (Souza *et al.*, 2014). Em seguida, como derradeiro passo foi estudar o comportamento dos eletrocatalisadores por meio da adição de etanol, metanol a 1 mol.L⁻¹ cada e mistura metanol-etanol (Tabela 1), através da voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ na faixa de potencial de 0,05 a 1,1 V vs. ERH e cronoamperometria, com o tempo de análise de 1 hora em potencial fixo de 0,6 V.

Tabela 1 – Proporção estudada da mistura metanol – etanol para os eletrocatalisadores

Pt/C	PtRu/C	PtSn/C
Proporção (%V_{metOH}:%V_{etOH})	Proporção (%V_{metOH}:%V_{etOH})	Proporção (%V_{metOH}:%V_{etOH})
30%:70%	30%:70%	0%:100%
50%:50%	50%:50%	10%:90%
70%:30%	70%:30%	30%:70%
	90%:10%	50%:50%
	100%:0%	70%:30%

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Física

5.1.1 Difração de Raios X

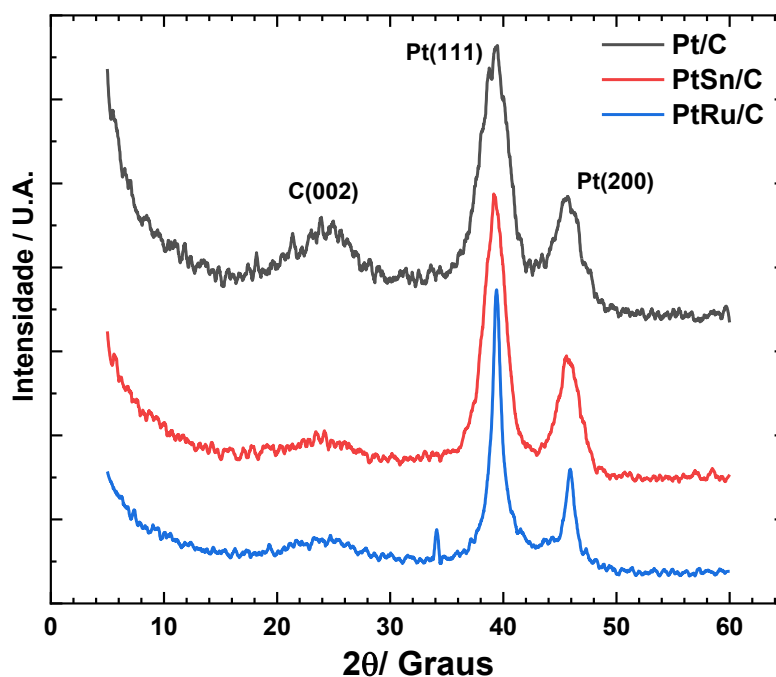
Os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C, PtRu/C foram preparados com composição atômica nominal de metal conforme Tabela 2 e proporção mássica de metal e carbono de 40 % de metal. Os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores estudados são mostrados na Figura 4. Os eletrocatalisadores apresentaram reflexões típicas da estrutura cúbica de face centrada da platina policristalina (JCPDS 04-0802) ou espécies ricas em platina, considerando os valores de 2θ em 40 e 47° que são associados aos planos (111), (200), respectivamente (Silva-Júnior *et al.*, 2023; Souza *et al.*, 2014).

Tabela 2 - Composição atômica nominal dos eletrocatalisadores preparados

Eletrocatalisadores	Razão atômica nominal (Pt:Sn:Ru)		
	Pt	Sn	Ru
PtSn/C	3	1	--
PtRu/C	1	--	1

Fonte: O autor (2025).

Figura 4 - Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores preparados



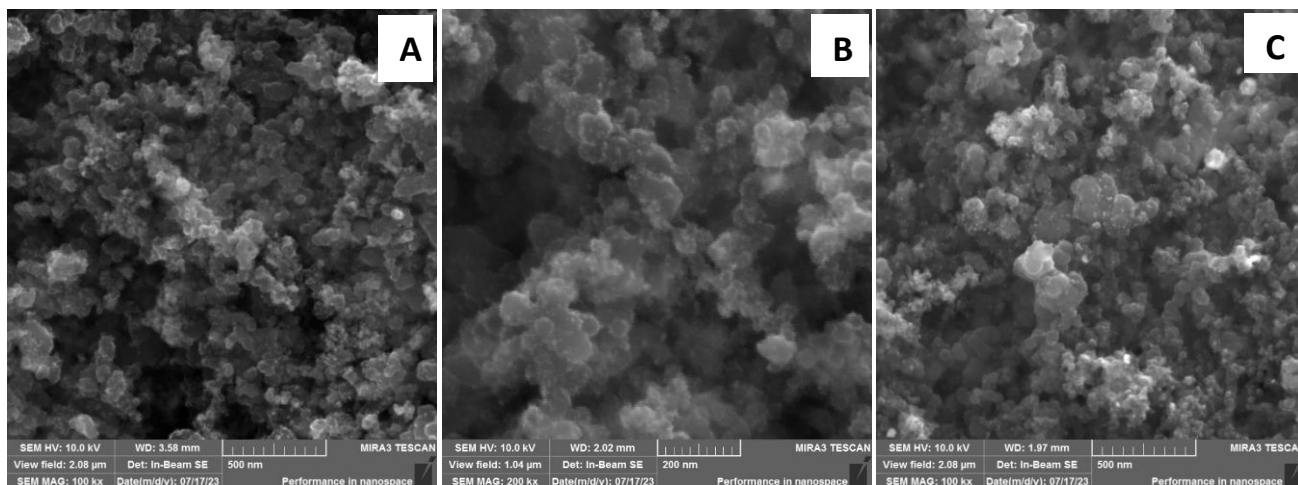
Fonte: O autor (2025).

Os eletrocatalisadores, de modo geral, apresentaram características de material pouco cristalino, uma vez que os picos mostraram-se moderadamente largos e pouco intensos. A reflexão localizada em torno de 25° é, possivelmente, atribuída no plano (002) do carbono tipo grafitica desordenada, o qual compõe a estrutura carbonácea do suporte. Assim como visto em outros trabalhos (Silva-Júnior *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2013), não existe distinção de reflexões associadas a Sn e Ru com relação à Pt nos eletrocatalisadores PtSn/C e PtRu/C, conseqüentemente as ligas binárias são favorecidas.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5 mostra as imagens de MEV para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C, PtRu/C. As micrografias revelam que os eletrocatalisadores exibem características de superfície semelhantes. Em geral, todas as amostras apresentam uma morfologia composta por aglomerados de nanopartículas incorporados na matriz carbonácea, com tamanhos de nanopartículas variando entre 10 e 50 nm.

Figura 5 – Micrografia dos eletrocatalisadores preparados: (A) Pt/C, (B) PtSn/C e (C) PtRu/C

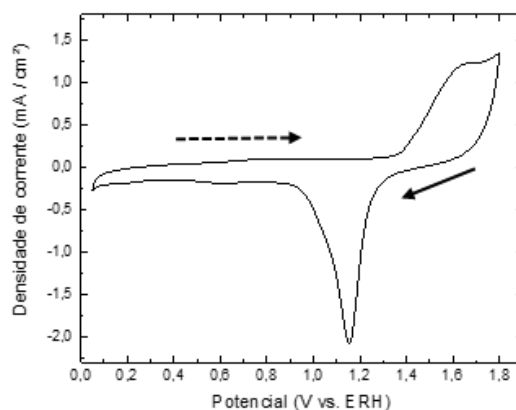


Fonte: O autor (2025)

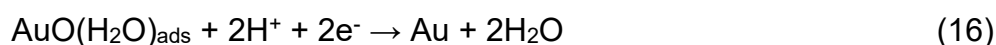
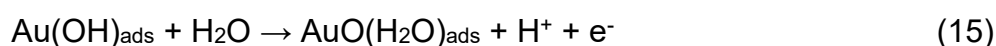
5.2 Perfil do Au

A etapa de voltametria cíclica (VC) na superfície do eletrodo de trabalho (disco de ouro), presente na Figura 6, teve o propósito de averiguar a presença de impurezas que pudessem interferir na análise, sendo realizada como uma limpeza eletroquímica em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. O gráfico exibe a formação de densidades de correntes anódicas (sentido direto) e densidades de correntes catódicas (sentido inverso), mostrando os picos característicos típicos do ouro em tal meio. No sentido direto, observa-se o crescimento de corrente a partir de aproximadamente 1,4 V, referente à oxidação do ouro (Reações 14 e 15), com a formação inicial do hidróxido de ouro e, subsequentemente, do óxido de ouro, atingindo o potencial de inversão em torno de 1,8 V. Após o pico de inversão, a varredura reversa iniciou com uma queda de corrente, formando um pico catódico entre 1,1 e 1,2 V, que corresponde à redução do óxido de ouro formado na varredura anódica (Reação 16), retornando, em seguida, ao início do ciclo (McCormick *et al.*, 2021).

Figura 6 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido (H_2SO_4 a 0,5 mol/L), intervalo de potencial entre 0,05-1,8 V vs. ERH, $v = 50$ mV/s à temperatura ambiente. (— — — — —) varredura anódica e (— — — — —) varredura catódica



Fonte: O autor (2025).



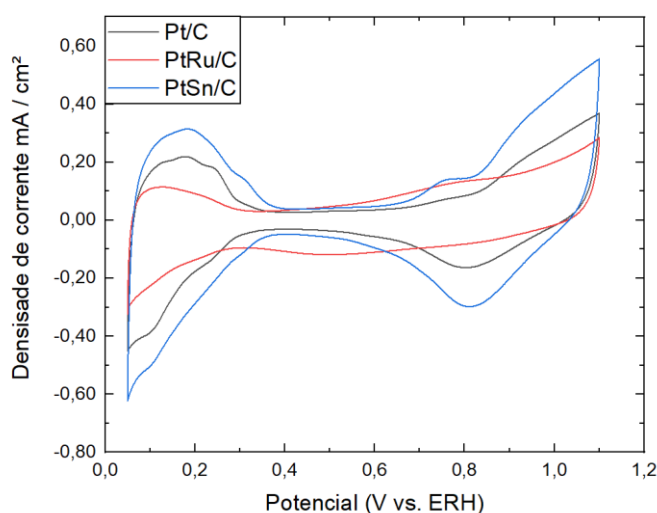
Na região de potencial situada entre 0,1-1,2V vs. ERH da Figura 6, nota-se uma densidade de corrente praticamente constante e próxima de zero, o que

caracteriza a região sem efeito faradáico na varredura anódica do voltamograma. Nesse sentido, o eletrodo de ouro está apto a ser utilizado como suporte do catalisador, visto que essa é a região de potencial utilizado para oxidação de álcool.

5.3 Voltametria no eletrólito suporte

O comportamento voltamétrico dos eletrocatalisadores Pt/C, PtRu/C e PtSn/C em eletrólito H_2SO_4 com a concentração de 0,5 mol/L, em uma faixa de potencial de 0,05 a 1,1 V vs. ERH na ausência de álcool, estão representados na Figura 7.

Figura 7 - Voltamograma cíclico dos catalisadores em meio ácido (H_2SO_4 a 0,5 mol/L), intervalo de potencial entre 0,05 a 1,1 V vs. ERH, $v = 50$ mV/s à temperatura ambiente



Fonte: O autor (2025).

Os voltamogramas dos eletrodos de Pt/C, PtRu/C e PtSn/C mostram que, os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio foram claramente identificados entre 0,05 e 0,4 V. A adsorção de hidrogênio na Pt começa em potenciais positivos para o potencial reversível do par redox H^+/H_2 , precedendo o processo de evolução do hidrogênio molecular, portanto, pode ser considerado como um caso particular de fenômeno de deposição de subpotencial (Underpotential Deposition Phenomenon - UPD) (Lukaszewski *et al.*, 2016). Isso é atribuído ao fato de que, na região de potencial UPD (0,05 e 0,4 V), o hidrogênio não consegue se adsorver em átomos de Ru ou Sn saturados com espécies oxigenadas (Carmo *et al.*, 2011). A região da dupla camada elétrica situada entre 0,4 a 0,7 V vs. ERH, entre as regiões de hidrogênio e oxidação da Pt, pode ser verificada para o eletrocatalisador de PtSn/C, enquanto para o PtRu/C a região não pode ser caracterizada devido à sobreposição parcial das regiões de

hidrogênio e oxidação da platina. Essa sobreposição é resultado da oxidação do Ru em potenciais mais baixos do que a Pt, o que faz com que região de oxidação da platina comece mais cedo.

Por último tem-se a região de oxidação da platina entre 0,7 a 1,1 V vs. ERH, tal região é caracterizada, na superfície da platina, pela formação de espécies oxigenadas (OH) e adsorvidas sobre sua superfície, onde os potenciais menores dentro dessa faixa estão relacionados com adsorção de OH, $Pt(OH)_{ads}$, formado pela interação da Pt com a água, e em potenciais maiores ocorre a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura catódica, o pico entre 0,7 a 0,9 V vs. ERH corresponde à redução de óxidos formados na varredura anódica (Santiago *et al.*, 2005; Iwasita, 2002).

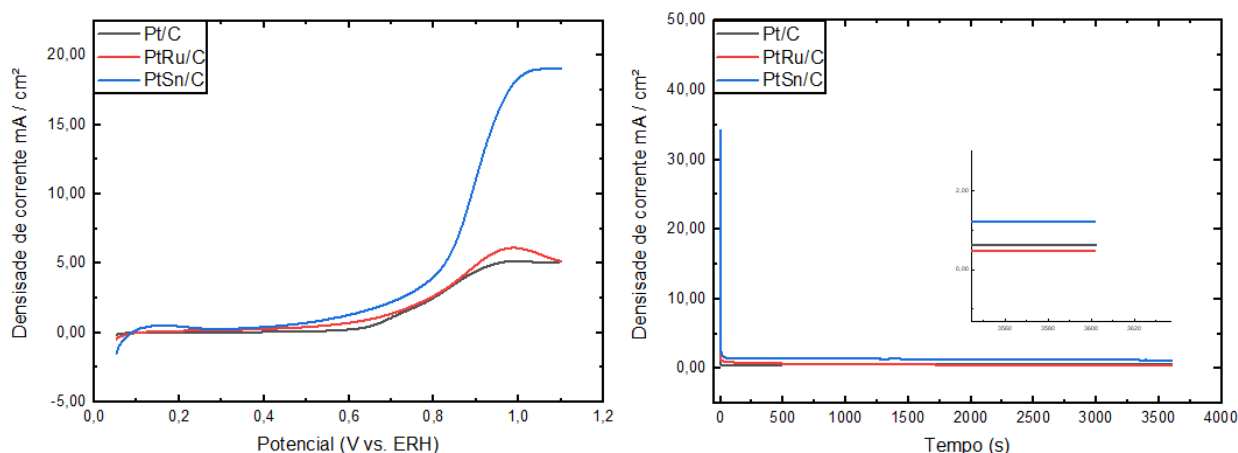
5.4 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença de Etanol

Para analisar a atividade de um eletrocatalisador na reação de oxidação usando voltametria anódica, três pontos principais no voltamograma anódico devem ser analisados. Primeiro ponto observa-se uma região de densidade de corrente quase que constante nos potenciais iniciais, segundo ponto é o início da eletro-oxidação com aumento gradual de densidade de corrente e terceiro ponto é apresentar densidade de corrente de pico que representa a atividade máxima do catalisador na oxidação das espécies de etanol e intermediários orgânicos até a formação de CO_2 (oxidação completa) ou produtos de oxidação parcial.

O primeiro indício, conforme observado na Figura 8 (À esquerda), da eletro-oxidação do etanol pode ser observado acima de 0,2 V (PtSn/C) e a 0,4 V vs. ERH para os demais eletrocatalisadores. Observa-se uma efetiva eletro-oxidação do etanol para o eletrocatalisador binário de PtSn/C, atingindo o máximo de densidade de corrente acima de 0,8 V vs. ERH. PtSn/C atinge densidades de corrente elevadas ao longo da varredura anódica, mostrando-se bem ativo na eletro-oxidação do etanol, o que é consistente com a indicação de PtSn ser um bom eletrocatalisador para a oxidação do etanol (Antolini & Gonzalez, 2011; Tripković *et al.*, 2009).

PtRu/C e Pt/C obtiveram inicialização da eletro-oxidação do etanol acima de 0,4 V. Com isso, resultando em uma resposta mais lenta para formação de espécies oxigenadas na superfície do segundo metal ou da platina e obtendo-se baixas densidades de corrente se comparada com a efetividade do catalisador de PtSn/C.

Figura 8 – Estudos eletroquímicos na presença de etanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 50$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 3600 s



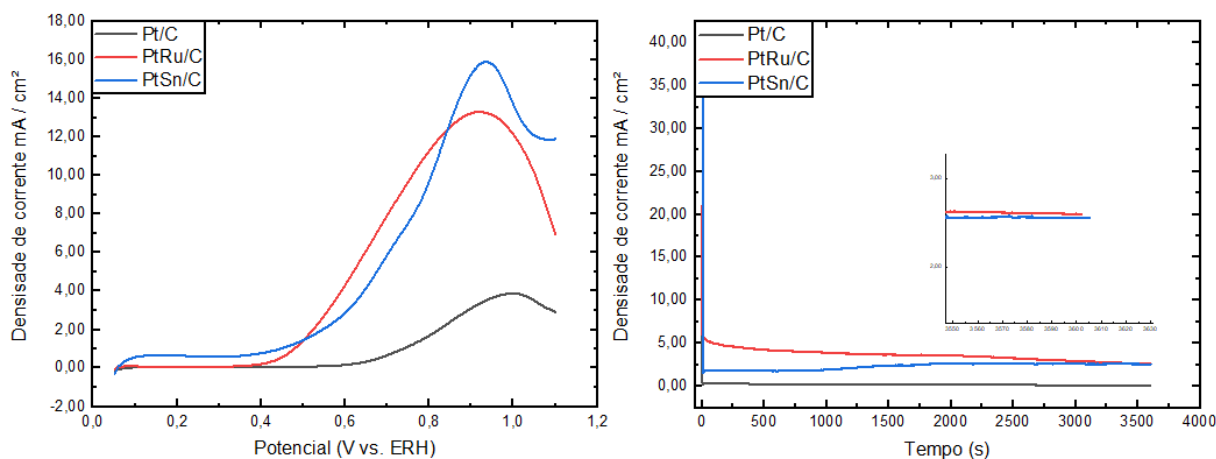
Fonte: O autor (2025)

A maioria dos catalisadores à base de platina atinge sua atividade de eletro-oxidação máxima na varredura anódica do voltamograma em uma faixa de potencial que frequentemente se concentra em torno de 0,5 V a 0,7 V. Com isso, usar potencial fixo de 0,6 V está próximo ao potencial onde a eletro-oxidação dos combustíveis acontece. Estudar nesse potencial permite medir o desempenho real do catalisador em condições que simulam a operação da célula a combustível. A cronoamperometria (Figura 8 à direita) foi realizada em potencial fixo de 0,6 V, para possível avaliação da atividade eletrocatalítica e estabilidade dos catalisadores na oxidação eletroquímica do etanol, onde a densidade de corrente foi medida em um período de 60 minutos. Com isso, pode se observar que há uma redução considerável nos valores da densidade de corrente nos primeiros segundos, após isso há uma lenta diminuição ao decorrer do tempo, isso acontece pela adsorção das moléculas de etanol nos sítios reativos da platina, e ao decorrer do tempo há uma lenta liberação e adsorção de novas moléculas de etanol, resultando em uma densidade de corrente quase constante no final da CA. Sendo assim, ao final da medida da cronoamperometria a densidade de corrente mais alta apresentada entre os catalisadores é o de PtSn/C com 1,220 mA/cm², seguida de Pt/C com 0,623 mA/cm² e PtRu/C com 0,480 mA/cm².

5.5 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença de Metanol

Nos potenciais de 0,05 a 0,3 V vs. ERH, conforme observado na Figura 9 (à esquerda), ocorre à inibição da região de adsorção-dessorção de hidrogênio, indicando que a adsorção do metanol ocorre em baixos potenciais, por volta de 0,05 V vs. ERH, o que aponta que o álcool não pode deslocar o hidrogênio adsorvido a baixos potenciais (Golikand *et al.*, 2006).

Figura 9 – Estudos eletroquímicos na presença de metanol em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 50$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 3600 s



Fonte: O autor (2025)

O primeiro pico observado na varredura anódica da Figura 9, na faixa de 0,8 a 1,0 V vs. ERH, é atribuído à eletro-oxidação efetiva do álcool a CO_2 e espécies menos oxidadas como formaldeído e ácido fórmico. A oxidação da platina via adsorção dissociativa da água na varredura direta também ocorre nessa faixa de potencial (Figura 7). O catalisador de PtRu/C mostra-se levemente mais efetivo para a eletro-oxidação do metanol, pois na varredura anódica observa-se uma inicialização mais rápida ocorrendo acima de 0,2 V vs. ERH. Sendo assim, Pt/C demonstrou um desempenho mais lento no surgimento dos primeiros indícios da eletro-oxidação do metanol (acima de 0,6 V vs. ERH) em comparação aos demais catalisadores.

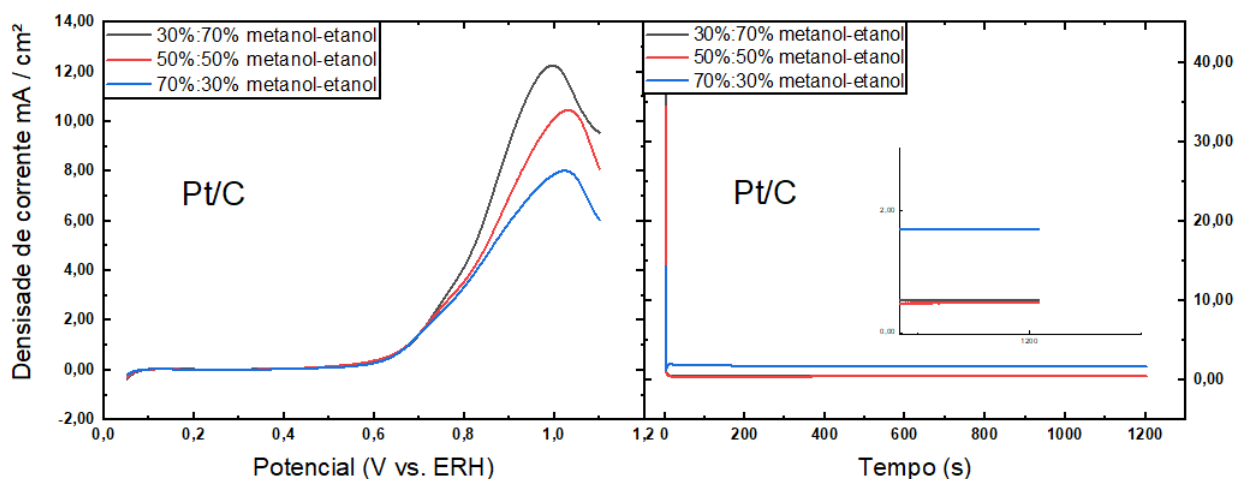
A cronoamperometria (Figura 9 – À direita) é importante para determinar a densidade de corrente que é gerada pelo catalisador quando se mantém o potencial fixo (0,6 V) em um determinado tempo (1 h) (Santos, 2018). Com isso, observou-se

uma redução gradual no valor da densidade de corrente ao decorrer do tempo, resultando em uma densidade quase constante ao final da cronoamperometria. Assim, ocorrendo a adsorção das moléculas de metanol nos sítios reativos da platina, e ao longo do tempo há uma lenta liberação e adsorção de novas moléculas de metanol. Contudo, o eletrocatalisador que apresenta maior densidade de corrente ao final da cronoamperometria é o PtRu/C com 2,60 mA/cm².

5.6 Voltamograma anódico e cronoamperometria na presença da mistura Metanol-Etanol

A Figura 10 (à esquerda) exibe o voltamograma anódico do catalisador de Pt/C na presença da mistura metanol-etanol em proporções (%V_{metanol}:%V_{etanol}) de 30%:70%, 50%:50% e 70%:30%. Sendo assim, o voltamograma apresentou inicialização de eletro-oxidação da mistura de álcoois semelhante para as diferentes razões de álcoois, com primeiros indícios acima de 0,4 V vs. ERH.

Figura 10 – Estudos eletroquímicos na presença de metanol-etanol em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, $v = 10$ mV/s. À direita: Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 1200 s

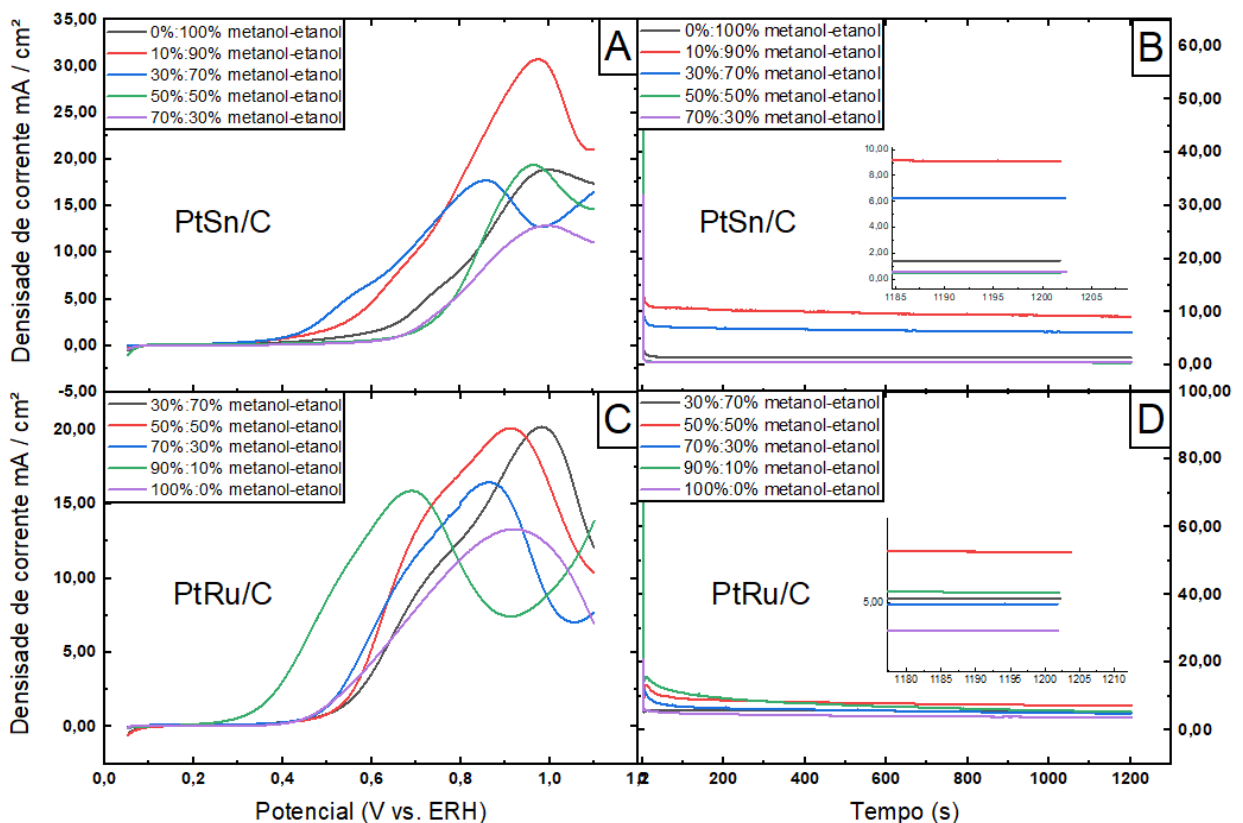


Fonte: O autor (2025)

Entretanto, cada proporção mostrou respostas diferentes em relação ao pico máximo de densidade de corrente presente a 1,0 V vs. ERH, tendo como o maior pico de densidade de corrente a proporção de 30%:70% da mistura de metanol-etanol,

mostrando-se bem ativo para a eletro-oxidação da mistura com maior quantidade de etanol. A cronoamperometria vista na Figura 10 (À direita) mostra curvas de decaimento de densidade de corrente para o catalisador de Pt/C em misturas de metanol-etanol. A proporção 70%:30% de metanol-etanol teve a maior taxa de decaimento de densidade de corrente em comparação com a proporção de etanol mais elevada, além de manter-se a uma densidade de corrente quase que constante ao longo da CA. Com isso, a densidade de corrente obtida para essa proporção ao final CA foi de 1,692 mA/cm², já para a proporção de 50%:50% obteve-se 0,482 mA/cm² e para a proporção de 30%:70%, 0,540 mA/cm².

Figura 11 – Estudo eletroquímico na presença de metanol-etanol em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol/L), à temperatura ambiente. À esquerda: (A e C), voltamograma anódico entre 0,05–1,1V vs. ERH, v = 10 mV/s. À direita: (B e D), Curvas Cronoamperométricas a 0,6 V e tempo de 1200 s



Fonte: O autor (2025)

O voltamograma na Figura 11A mostra a oxidação da mistura de metanol-etanol para o catalisador de PtSn/C. Desse modo, o voltamograma possui três respostas semelhantes para o início da oxidação, sendo as proporções 10%:90% e

30%:70% da mistura metanol-etanol que se destaca para a antecipação do potencial de oxidação. No potencial de 1,0 V vs. ERH a proporção 10%:90% apresentou a maior densidade de corrente de pico (valor de densidade de corrente mais elevado no pico), isso ocorre devido ao favorecimento da ROE na presença de maior quantidade na mistura de etanol no sistema com uso de PtSn/C. As demais proporções como 50%:50% e 70%:30%, apresentou densidades de corrente mais baixas durante a variação das proporções, indicando que a proporção que melhor se encaixa para o catalisador de PtSn/C são proporções com maior quantidade de etanol, o que aumenta a atividade catalítica frente à eletro-oxidação da mistura de metanol-etanol.

A partir da Figura 11B observamos que ao decorrer dos primeiros segundos de ativação do processo, há um decaimento brusco da curva, que se estabiliza ao longo do tempo. Esse rápido decaimento pode ser entendido como consequência da incompleta oxidação das misturas de metanol-etanol e adsorção desses produtos na superfície eletródica nos primeiros segundos. De acordo com a Figura 11B a proporção que melhor apresenta atividade catalítica frente a longos tempos de ativação para o catalisador de PtSn/C é a proporção 10%:90%, com valor de densidade de corrente de 9,105 mA/cm² ao final da cronoamperometria, seguida da proporção 30%:70% com 6,209 mA/cm² e 100% de etanol com 1,416 mA/cm².

A Figura 11C apresenta voltamograma anódico de PtRu/C em misturas de metanol-etanol com diferentes proporções. No potencial acima de 0,2 V vs. ERH tem-se os primeiros indícios de eletro-oxidação da mistura metanol-etanol, tendo como a proporção de 90%:10% uma resposta mais rápida para formação e efetiva eletro-oxidação, caracterizada pela maior proporção de metanol. Sendo assim, quanto maior proporção de metanol, mais rápida é a inicialização da oxidação na presença de PtRu/C. Entretanto, ao analisar a Figura 11C, observa-se que, apesar de as proporções de 50%:50% e 30%:70% (metanol-etanol) exibirem picos de oxidação entre 0,6-1,0 V vs. ERH e atingirem altas densidade de corrente, a inicialização da oxidação da mistura dos álcoois é mais lenta.

Conforme observado na Figura 11D, a densidade de corrente diminui com o tempo. Nos primeiros segundos de decaimento da corrente as proporções de 50%:50% e 90%:10% metanol-etanol mostram taxas de densidade de corrente superior às demais proporções. Entretanto, após 300 s, PtRu/C apresentou maior atividade catalítica na proporção 50%:50%, com densidade corrente quase constante

ao longo do tempo, superando a proporção 90%:10% metanol-etanol. Sendo assim, a proporção de 50%:50% da mistura metanol-etanol, atinge maior densidade de corrente ao final da cronoamperometria com valor de 7,177 mA/cm², seguida da proporção 90%:10% com 5,405 mA/cm² e a proporção 30%:70% com 5,150 mA/cm².

6. CONCLUSÃO

Portanto, o presente trabalho alcançou os objetivos de síntese e a avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C para a reação de eletro-oxidação de metanol, etanol e suas misturas, em comparação com o catalisador Pt/C. A caracterização física dos materiais sintetizados pelo Método do Ácido Fórmico (MAF), confirmou a obtenção dos eletrocatalisadores desejados. A Difração de Raios X (DRX) indicou a formação de ligas binárias PtRu/C e PtSn/C, essenciais para o mecanismo bifuncional. Por sua vez, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) demonstrou que os materiais possuem morfologia de nanopartículas (10-50 nm) dispersas no suporte de carbono.

Os resultados da caracterização eletroquímica, obtidos via Voltametria Cíclica e Curvas Cronoamperométricas, demonstraram que os eletrocatalisadores binários exibiram atividade eletrocatalítica satisfatória, superando o Pt/C na eletro-oxidação de metanol, etanol e mistura. Sendo assim, o eletrocatalisador PtSn/C mostrou-se ativo para eletro-oxidação de proporções maiores de mistura de etanol, enquanto para PtRu/C apresentou ser mais ativo no início da eletro-oxidação em proporções maiores contendo metanol na mistura.

Os testes cronoamperométricos expressaram boa atividade catalítica para os eletrocatalisadores a 0,6 V, apresentando valores de densidade de corrente quase estacionários ao longo dos 1200 s. A atividade catalítica (testes cronoamperométricos) do catalisador de Pt/C obteve melhor desempenho na proporção 70%:30% da mistura metanol-etanol, PtSn/C nas proporções de 10%:90% e 30%:70% da mistura metanol-etanol e para o catalisador PtRu/C na proporção 50%:50% da mistura metanol-etanol. Desta forma, a adição de metais de transição Sn e Ru a estrutura da platina potencializou a atividade catalítica dos eletrocatalisadores na oxidação da mistura metanol-etanol, podendo ser recomendado para aplicação prática em célula a combustível.

7. REFERÊNCIAS

- Akhairi, M. A. F. & Kamarudin, S. K. (2016) Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(7): 4214-4228, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.145>.
- Al-Dies, A. M & Awad, S. (2025) Distinct influence of Cd in the electrocatalyst of Ni-Co-Cd/CNFs nanoparticles as a catalyst in direct alcohol fuel cells (DAFCs). *Solid State Ionics* 423: 116846, ISSN 0167-2738. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2025.116846>.
- Almeida, T.S.; Palma, L.M.; Leonello, P.H.; Morais, C.; Kokoh, K.B. & De Andrade, A.R. (2012) An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts. *Journal of Power Sources* 215: 53-62, ISSN 0378-7753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.061>.
- Antolini, E. & Gonzalez, E. R. (2011) Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid médium. *Catalysis Today* 160(1): 28–38, ISSN 0920-5861. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.018>.
- Antolini, E.; Salgado, J. R. C. & Gonzalez, E. R. (2006) The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental* 63(1–2): 137-149, ISSN 0926-3373. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.014>.
- Azam, A. M. I. N.; Lee, S.H.; Masdar, M. S.; Zainoodin, A. M. & Kamarudin, S. K. (2019) Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(16): 8566-8574, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.121>.
- Baniam, M.; Gholamian, E.; Yari, M. & Mehr, A. S. (2025) Innovative integration of DMFC in polygeneration energy systems for enhanced renewable fuel and power outputs. *Process Safety and Environmental Protection* 199: 107263, ISSN 0957-5820. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107263>.
- Bishnoi, P.; Mishra, k.; Sen, U. & Siwal, S. S. (2025) Electrocatalytic performance in direct ethanol fuel cells: Contributions of monometallic, bimetallic, and trimetallic catalysts. *Materials Today Catalysis* 11: 100124, ISSN 2949-754X. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2025.100124>.
- Calili-Cankir, F.; Ismail, M. S.; Ingham, D. B.; Hughes, K. J.; Ma, L. & Pourkashanian, M. (2023) Air-breathing polymer electrolyte fuel cells: A review. *Renewable Energy* 213: 86-108, ISSN 0960-1481. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.05.134>.
- Carmo, M.; Brandalise, M.; Oliveira Neto, A.; Spinacé, E. V.; Taylor, A. D.; Linardi, M. & Poço, J. G. R. (2011) Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(22): 14659-14667, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.031>

- Çögenli, M. S. & Yurtcan, A. B. (2018) Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(23): 10698-10709, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.081>.
- De Souza, M. M.; Gomes, R. S. & De Bortoli, A. L. (2018) A model for direct ethanol fuel cells considering variations in the concentration of the species. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(29): 13475-13488, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.096>.
- Deng, Z.; Miao, B.; Cui, Y.; Chen, J.; Pan, Z.; Liu, H.; Deendarlianto, D.; Suwarno, S. & Chan, S. H. (2025) Towards high-performance fuel cell systems: Comprehensive review of methods for modeling, control, and optimization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 224: 116122, ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.116122>.
- Dos Santos, L.; Colmati, F. & Gonzalez, E. R. (2006) Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. *Journal of Power Sources* 159(2): 869–877, ISSN 0378-7753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.086>.
- Dresch, M. A.; Matos, B. R.; Godoi, D. R. M.; Linardi, M.; Fonseca, F. C.; Villullas, H. de I. M. & Santiago, E. I. (2021) Advancing direct ethanol fuel cell operation at intermediate temperature by combining Nafion-hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(24): 13252-13264, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.123>.
- Du, C. Y.; Zhao, T. S. & Xu, C. (2007) Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A model-based electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Power Sources* 167(2): 265-271, ISSN 0378-7753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.048>.
- Ehteshami, S. M. M. & Chan, S.H. (2014). The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network – potentials and challenges. *Energy Policy* 73: 103–109, ISSN 0301-4215. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2014.04.046>
- Ekrami-Kakhki, M. S.; Saffari, J.; Farzaneh, N. & Abbasi, S. (2017) Enhanced Electrocatalytic Activity of Pt-M (M= Co, Fe) Chitosan Supported Catalysts for Ethanol Electrooxidation in Fuel Cells. *Journal of Nanostructures* 7 (4): 292-308. <https://doi.org/10.22052/jns.2017.45266>.
- Golikand, A. N.; Asgari, M.; Maragheh, M. G. & Shahrokhian, S. (2006) Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588(1): 155–160, ISSN 1572-6657. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.033>.
- Gomes, W. dos S.; Silva, U. L. V. & Souza, J. P. I. (2013). Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. *Química Nova* 36(4): 507–512. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000400004>

Guo, Y.; Zheng, Y. & Huang, M. (2008) Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells. *Electrochimica Acta* 53(7): 3102-3108, ISSN 0013-4686. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.024>

Iwasita, T. (2002) Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta* 47(22–23): 3663-3674, ISSN 0013-4686. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00336-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00336-5).

Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C. & Léger, J. M. (2002) Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources* 105(2): 283-296, ISSN 0378-7753, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00954-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00954-5).

Lee, D; Hwang, S. & Lee, I. (2005) A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC. *Journal of Power Sources* 145(2): 147-153, ISSN 0378-7753. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.067>.

Li, M.; Zhou, W. P.; Marinkovic, N.S.; Sasaki, K. & Adzic, R.R. (2013) The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂, *Electrochimica Acta* 104: 454-461, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.046>

Lukaszewski, M.; Soszko, M. & Czerwiński, A. (2016) Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview. *International Journal of Electrochemical Science* 11(6): 4442-4469, ISSN 1452-3981. <https://doi.org/10.20964/2016.06.71>.

McCormick, W., McDonagh, P., Doran, J., & McCrudden, D. (2021). Covalent Immobilisation of a Nanoporous Platinum Film onto a Gold Screen-Printed Electrode for Highly Stable and Selective Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Catalysts*, 11(10): 1161. <https://doi.org/10.3390/catal11101161>.

Mekhilef, S.; Saidur, R. & Safari, A. (2012) Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(1): 981-989, ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.

Muthukumar, B. & Balaji, S. (2023) Platinum studded synthetic clay and Nafion matrix electrocatalyst for the oxidation of methanol in acid and alkaline media for DMFCs. *Chemical Physics Impact* 6: 100204, ISSN 2667-0224. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100204>.

Oliveira Neto, A.; Dias, R. R.; Ribeiro, V. A.; Spinacé, E. V. & Linardi, M. (2006). Electro-oxidation of ethanol on electrocatalysts PtRh/C, PtSn/C and PtSnRh/C prepared by the alcohol reduction method. *Eclectic Chemistry*, 31(1): 81–88. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v31.1.2006.p81-88>.

Phogat, P.; Chand, B.; Shreya; Jha, R. & Singh, S. (2025) Hydrogen and methanol fuel cells: A comprehensive analysis of challenges, advances, and future prospects in clean energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 109: 465-485, ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.133>.

Santiago, E. I.; Paganin, V. A.; Do Carmo, M.; Gonzalez, E. R. & Ticianelli, E. A. (2005) Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575(1): 53–60, ISSN 1572-6657. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.003>.

Santos, M. C. L.; Nandenha, J.; Ayoub, J. M. S.; Assumpção, M. H. M. T. & Neto, A. O. (2018) Methanol oxidation in acidic and alkaline electrolytes using PtRuIn/C electrocatalysts prepared by borohydride reduction process. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 46(12): 1462 – 1471, ISSN 1872-5813. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30060-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30060-4)

Santos, R. A. T. Oxidação de Álcool Utilizando um Catalisador do tipo M/C/Composto de Coordenação. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia. Itacoatiara – AM. 2018.

Sebbani, I.; Ettouhami, M. K. & Boulakhbar, M. (2025) Fuel cells: A technical, environmental, and economic outlook. *Cleaner Energy Systems* 10: 100168, ISSN 2772-7831. <https://doi.org/10.1016/j.cles.2024.100168>

Silva-Junior, L. C.; Maia, G.; Passos, R. R.; de Souza, E. A.; Camara, G. A. & Giz, M. J. (2013) Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation, *Electrochimica Acta* 112: 612-619, ISSN 0013-4686, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.030>

Souza, E. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A.; Antolini, E. & Passos, R. R. (2014) Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta* 147: 483-489, ISSN 0013-4686. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.141>.

Spinacé, E. V.; Linardi, M. & Oliveira Neto, A. (2005) Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications* 7(4): 365-369, ISSN 1388-2481. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.02.006>.

Spinacé, E. V.; Oliveira Neto, A.; Franco, E. G.; Linardi, M., & Gonzalez, E. R. (2004) 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* 27(4): 648–654. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400020>.

Stambouli, A. B. (2011). Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(9): 4507–4520, ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.100>

Tripković, A. V.; Popović, K. D.; Lović, J. D.; Jovanović, V. M.; Stevanović, S.I.; Tripković, D. V. & Kowal, A. (2009) Promotional effect of Snad on the ethanol oxidation at Pt₃Sn/C catalyst. *Electrochemistry Communications* 11(5): 1030-1033, ISSN 1388-2481. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.004>.

Wan, Z.; Wan, X.; Ye, J.; Su, H.; Cheng, G.; Gao, J.; Gao, W. & Wen, D. (2024) Tuning d-band center of Pt via Pt-Pt₅La heterostructure interface as efficient and stable electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation reactions in DMFCs.

Chemical Engineering Journal 498: 155564, ISSN 1385-8947.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155564>.

Wang, L.; Luo, L.; Guo, Z.; Wang, Y. & Liu, X. (2025) Challenges and strategic advancements in platinum-based catalysts for tailored methanol oxidation reaction. Journal of Electroanalytical Chemistry 978: 118875, ISSN 1572-6657.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118875>.

Wang, Q.; Zhou, Y. W.; Jin, Z.; Chen, C.; Li, H.; & Cai, W. B. (2021). Alternative Aqueous Phase Synthesis of a PtRu/C Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. Catalysts, 11(8), 925. <https://doi.org/10.3390/catal11080925>

Wang, Y.; Xu, X.; Dong, G.; Zhang, M.; Jiao, K. & Leung, D. Y.C. (2024) Flexible fuel cells: A prospective review. Energy Reviews 3(4): 100099, ISSN 2772-9702.
<https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100099>.