

Nathalia Abe Santos

**“Novas estratégias no estudo da eletro-oxidação de etanol:
nanocatalisadores multimetálicos e análises dos produtos de reação”**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestrado em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

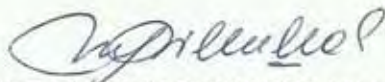
**Araraquara
2013**

NATHALIA ABE SANTOS

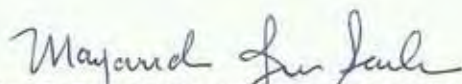
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 20 de maio de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof^ª. Dr^ª. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof^ª. Dr^ª. MARGARIDA JURI SAEKI
Instituto de Biociências / UNESP / Botucatu - SP



Prof. Dr. GIUSEPPE ABÍOLA CÂMARA DA SILVA
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul / UFMS / Campo Grande - MS

Dedico....

*Aos meus amados pais: Mathias e Arlete, às
minhas irmãs, aos meus sobrinhos por todo
amor, apoio, confiança e compreensão.*

Aos meus cunhados por todo apoio e confiança.

Ao meu noivo pela companhia, paciência e compreensão.

*Aos meus avós Zé e Lourdes (“in memoriam”) pelo incentivo aos
estudos e principalmente pelo exemplo de vida.*

Agradeço....

À Deus.

À Profa. Hebe de las Mercedes Villullas, pela oportunidade, ensinamento e orientação.

À Profa. Elisete Aparecida Batista, pela contribuição nas medidas de FTIRAS.

Ao Prof. Juan Feliu, por toda paciência, pelo ensinamento e transferência de conhecimento durante 3 meses que passei no seu laboratório.

Aos meus companheiros de laboratório e aos ex-companheiros de laboratório: Ronan, Sara, Bruno, Thiago A., Denis, Fernanda, Ometto e Irã, pela convivência, descontração e discussões científicas, mas principalmente pela amizade e amparo nos momentos difíceis.

Aos meus companheiros por três meses do laboratório em Alicante: Ruben R., Rosi, Elton, Juan V., Ana, Carlos e Ruben I., pelo acolhimento, pelas discussões científicas, pela convivência e pelos momentos de descontração e festas.

Ao LNLS, pelas medidas de DXAS.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pela oportunidade.

À FAPESP, pelas bolsas concedidas para a realização do mestrado (Processo 2010/13733-8) e do estágio no exterior (Processo 2012/01040-3) .

***“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é também uma criança colocada perante fenômenos naturais que a impressionam como um conto de fadas.”
Marie Curie***

***Ninguém é tão grande que não possa aprender,
nem tão pequeno que não possa ensinar.
Escopo***

Resumo

Nesse trabalho foi realizado um estudo comparativo das propriedades físicas e eletrônicas e das atividades catalíticas para a oxidação de etanol de nanopartículas bi e trimetálicas suportadas em pó de carbono. Para a obtenção dos catalisadores as nanopartículas foram preparadas inicialmente em estado coloidal pelo método de poliol e posteriormente suportadas em carbono (Vulcan XC-72), utilizando quantidades adequadas para obter catalisadores com composição metal:carbono de 20:80 (em massa). Nanopartículas dos sistemas binários e ternários PtSn, PtRh, PtRu, PtSnRu e PtSnRh com composições atômicas nominais 70:30 e 70:15:15, respectivamente, foram preparadas misturando-se os precursores metálicos no início da síntese. Os sistemas ternários PtSn-PtRh e PtSn-PtRu foram sintetizados pela mistura de nanopartículas bimetálicas em estado coloidal antes da etapa de suporte em carbono. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de absorção de raios X (DXAS). O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada por varreduras de potencial e cronoamperometria em solução ácida de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Para a avaliação das áreas dos catalisadores foram realizadas medidas de oxidação de CO adsorvido. Experimentos de espectroscopia no infravermelho *in situ* (FTIRAS *in situ*) foram realizados para verificar a distribuição dos produtos da reação de oxidação de etanol. O estudo mostrou que os catalisadores têm atividades catalíticas significativamente diferentes tanto para a oxidação de etanol quanto para a oxidação de CO adsorvido, sendo o material PtSn/C o mais ativo para oxidar etanol e o catalisador PtSnRh/C e PtSnRu/C são mais efetivos para oxidar CO. As medidas de FTIRAS mostraram a formação de CO adsorvido para o catalisador PtRh/C, indicando que a oxidação de etanol ocorre com quebra da ligação C-C nesse material. De modo geral, foi observado que os dados de atividades catalíticas não tem correlação direta com as características eletrônicas dos materiais, evidenciando que os processos de superfície envolvidos no mecanismo bifuncional são relevantes nas reações de oxidação de CO e de etanol nos materiais estudados.

Palavras-chave: Eletrocatalise, oxidação de etanol, nanopartículas, catalisadores nanoestruturados.

Abstract

In this work, a comparative study of physical and electronic properties and catalytic activities for ethanol oxidation of carbon-supported binary and ternary metallic nanoparticles was carried out. For the catalysts, the nanoparticles were initially synthesized in colloidal state by a polyol method and subsequently supported on carbon powder (Vulcan XC-72) in amounts adequate to obtain catalysts with nominal composition metal:carbon 20:80 (in mass). The nanoparticles of the binary and ternary systems PtSn, PtRh, PtRu, PtSnRu and PtSnRh with nominal atomic compositions 70:30 and 70:15:15, respectively, were prepared from the mixture of the metal precursors at the beginning of the synthesis. The ternary systems PtSn-PtRh and PtSn-PtRu were synthesized by mixing the binary nanoparticles in colloidal state before the supporting step. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electronic microscopy (TEM) and Dispersive X-ray absorption spectroscopy (DXAS). The general electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry in H_2SO_4 solution (0.5 mol L^{-1}). The catalytic activity for ethanol oxidation was evaluated by potential sweeps and chronoamperometry in acid solutions of ethanol (0.5 mol L^{-1}). Experiments of oxidation of adsorbed CO were done for the evaluation of the catalysts active areas. Infrared spectroscopy (FTIRAS *in situ*) measurements were performed to study the product distribution of the ethanol oxidation reaction. All these studies showed that the catalysts have catalytic activities substantially different for ethanol oxidation reaction as well as for the oxidation of adsorbed CO, and that while the PtSn/C catalyst is the most active for ethanol oxidation PtSnRh/C and PtSnRu/C are more effective for CO oxidation. FTIRAS measurements evidenced formation of adsorbed CO for PtRh/C indicating that ethanol oxidation involves breaking of the C-C bond on this material. In general, data on catalytic activity do not show a direct correlation with the electronic characteristics of the materials, evidencing that the surface processes involved in the bifunctional mechanism are relevant to the oxidation of CO and ethanol on the catalysts studied in this work.

Key-words: electrocatalisys, ethanol oxidation, nanoparticles, nanostructured catalysts.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas DXAS.....	21
Figura 2 – Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas FTIRAS [40].....	23.
Figura 3 - Difractogramas de raios X dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais binários.....	25
Figura 4 - Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais binários. A linha solida vertical em 67,4° indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.....	25
Figura 5 - Micrografias TEM do nanocatalisador trimetálico PtSnRh/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados.....	29
Figura 6 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador trimetálico PtSnRh/C e dos correspondentes materiais bimetálicos.....	30
Figura 7 - Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos <i>in situ</i> para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais bimetálicos. Borda L ₃ da Pt. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . Condições de polarização: 0,5V.....	31
Figura 8 - Comparação da intensidade integrada dos espectros de absorção de raios X normalizados mostrados na Figura 5.....	32
Figura 9 - Voltametrias cíclicas entre 0,05 e 0,8 V dos catalisadores trimetálicos e materiais bimetálicos. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ . As curvas mostradas foram registradas após 3 ciclos.....	33
Figura 10 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,15 e 1 V. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 20 min. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	34
Figura 11 - Representação da adsorção de CO sobre uma superfície metálica.....	35
Figura 12 - Varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V em solução de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ . A figura inserida mostra a varredura de potencial para o catalisador PtRh/C nas mesmas condições. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.....	36

Figura 13 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,5 V para os catalisadores ternários e binários em solução de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.....	38
Figura 14 - a) Espectros coletados entre 0,50 a 0,65 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Rh e para os catalisadores binários. b) Detalhe da região em que aparecem as bandas de CO adsorvido. Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.....	40
Figura 15 - Espectros de FTIRAS coletados em 0,90 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Rh e para os catalisadores binários. Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.....	40
Figura 16 - Comparação das áreas integradas das bandas dos espectros (normalizadas pela área ativa) em função do potencial aplicado para os catalisadores ternários e binários. a) Acetaldeído (933 cm ⁻¹); b) ácido acético (1280 cm ⁻¹).....	41
Figura 17 - Difractogramas de raios X dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais binários.....	43
Figura 18 - Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais binários. A linha solida vertical em 67,4° indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.....	44
Figura 19 - Micrografias TEM do nanocatalisador trimetálico PtSnRu/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados.....	46
Figura 20 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador trimetálico PtSnRu/C e dos correspondentes materiais bimetálicos.....	47
Figura 21 - a) Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos <i>in situ</i> para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais bimetálicos. Borda L ₃ da Pt. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . Condições de polarização: 0,5V. b) Comparação da intensidade integrada dos espectros de absorção de raios X normalizados mostrados na Figura 19 a.....	48
Figura 22 - Voltametrias cíclicas entre 0,05 e 0,8 V dos catalisadores trimetálicos e materiais bimetálicos. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ . As curvas mostradas foram registradas após 3 ciclos.....	49

Figura 23 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,15 e 1 V. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 20 min. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹	50
Figura 24 - a) Varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V em solução de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 10 mV s ⁻¹ . As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt. (b) Detalhe das varreduras de potencial para os catalisadores PtRu/C, PtSnRu/C e PtSn-PtRu/C.....	51
Figura 25 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,5 V para os catalisadores ternários e binários em solução de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.....	52
Figura 26 - Espectros coletados entre 0,50 a 0,65 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Ru e para os catalisadores binários. Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.....	53
Figura 27 - Espectros de FTIRAS coletados em 1,0 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Ru e para os catalisadores binários. Solução: etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com argônio.....	54
Figura 28 - Comparação das áreas integradas das bandas dos espectros (normalizadas pela área ativa) em função do potencial aplicado para os catalisadores ternários e binários. a) Acetaldeído (933 cm ⁻¹); b) ácido acético (1280 cm ⁻¹).....	55
Figura 29 - Representação dos planos de um cristal cúbico de face centrada de faces de baixos índices de Miller.....	58
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . a) Pt policristalina, b) Pt (100), c) Pt (110) e d) Pt (111).....	62
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol em diferentes concentrações para a) Pt (111), b) Pt (100); detalhes da região da adsorção/dessorção de hidrogênio na figura inserida; e c) Pt (110). Concentrações de etanol indicadas na Figura em mol L ⁻¹	64
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos de Pt (111) e de eletrodos escalonados Pt (n, n, n-1), com o número de átomos nas terraças indicado na Figura, em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e 50 mV s ⁻¹	65

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes concentrações de etanol. a) Pt (111), b) Pt (20, 20, 19), c) Pt (15, 15, 14), d) Pt (13, 13, 12) e e) Pt (7 7 6). Concentrações em mol L^{-1} indicadas na Figura.....	67
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} para os eletrodos de plano basal, indicados na Figura, em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	69
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados, indicados na Figura.....	70
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados (n+1, n-1, n-1), indicados na Figura.....	71
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados (n n n-1), indicados na Figura.....	72
Figura 38 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para Pt (111) e eletrodos escalonados com grande números de terraça, indicados na Figura.....	73
Figura 39 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de plano basal, indicados na Figura, em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	73
Figura 40 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (111). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	74
Figura 41 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (110). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	75
Figura 42 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (100). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	75
Figura 43 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de AG em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + AG $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos escalonados, indicados na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	76

SUMÁRIO

1 Introdução	13
1. 1 Células a combustível	13
1. 2 Reação de oxidação de etanol	14
1. 3 Eletrocatalisadores para a oxidação de etanol	15
1. 4 Método de poliol	16
2 Objetivos	18
3 Metodologia	19
3. 1 Preparação dos nanocatalisadores	19
3. 2 Difratomia de raios X	20
3. 3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	20
3. 4 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS)	20
3. 5 Preparação do eletrodo de trabalho	21
3. 6 Caracterização eletroquímica	22
3. 7 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção <i>in situ</i> (FTIRAS)	22
4. Resultados	24
4. 1 Sistema PtSnRh	24
4. 1. 1 <i>Difratomia de raios-X</i>	24
4. 1. 2 <i>Microscopia de transmissão eletrônica (TEM)</i>	28
4. 1. 3 <i>Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos</i>	30
4. 1. 4 <i>Voltametria cíclica</i>	33
4. 1. 5 <i>Estudo da oxidação de CO adsorvido</i>	34
4. 1. 6 <i>Atividade catalítica para a oxidação de etanol</i>	36
4. 1. 6. 1 <i>Voltametria cíclica</i>	36
4. 1. 6. 2 <i>Cronoamperometria</i>	37
4. 1. 6. 3 <i>Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção <i>in situ</i></i>	38
4. 2 Sistema PtSnRu	43
4. 2. 1 <i>Difratomia de raio X</i>	43
4. 2. 2 <i>Microscopia de transmissão eletrônica</i>	45
4. 2. 3 <i>Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos</i>	47
4. 2. 4 <i>Voltametria cíclica e oxidação de CO</i>	49
4. 2. 5 <i>A oxidação de etanol no sistema PtSnRu</i>	50
4. 2. 6 <i>Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção <i>in situ</i></i>	52
5. Conclusões	56
6. Estudos realizados durante o estágio no exterior	57
6. 1 Introdução	57
6. 2 Metodologia	60
6. 2.1 <i>Preparação dos eletrodos monocristalinos</i>	60
6. 2.2 <i>Materiais e equipamentos</i>	60
6. 3 Medidas eletroquímicas em monocristais	61
6. 4 Oxidação de etanol em superfícies monocristalinas de Pt	63
6. 4. 1 <i>Varição da concentração etanol em meio sulfúrico</i>	63
6. 4. 2 <i>Oxidação de etanol em meio perclórico</i>	65
6. 4. 3 <i>Efeitos superficiais na oxidação de ácido glicólico</i>	73
6. 5 Conclusões	78
7 Referências	79

1. Introdução

1.1 Células a combustível

A produção e o crescente consumo de energia trazem grande preocupação para a sociedade, uma vez que os modelos atuais de geração de energia acarretam mudanças no meio ambiente e contribuem para o aumento dos índices de poluição. Nesse contexto, buscam-se hoje fontes energéticas alternativas, sendo desejável que sejam sustentáveis e não nocivas ao meio ambiente.

Entre as possibilidades de obtenção de energia limpa, encontram-se as células a combustível, que são dispositivos que apresentam alta eficiência de conversão energética e podem ser usadas tanto como fontes de energia estacionárias quanto para substituir as baterias e os motores de combustão [1-5] e podem ser instaladas em locais com alta densidade de população ou em locais remotos. Além disso, produzem menor quantidade de resíduos tóxicos e, como são dispositivos que não possuem partes móveis, não produzem poluição sonora [1-3].

Há diferentes tipos de células a combustível. Alguns deles, como as chamadas células de membrana de troca protônica (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell –PEMFC”), operam em baixas temperaturas. Dentre tais dispositivos, a mais eficiente é a célula que utiliza gás hidrogênio como combustível, o qual é oxidado sobre um anodo de Pt. No entanto, o gás hidrogênio apresenta alguns inconvenientes, tais como difícil armazenamento e transporte. Além disso, o hidrogênio produzido por reforma contém uma pequena quantidade de CO que se adsorve na superfície do catalisador (envenena os sítios de reação) diminuindo o desempenho da célula [5-6].

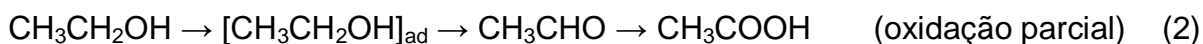
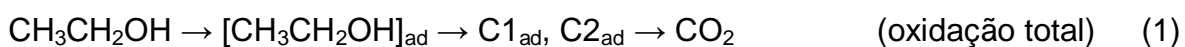
Nesse contexto, as células a combustível de álcool direto (Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC) apresentam-se como alternativa para minimizar os problemas associados ao hidrogênio combustível. Nesse sentido, as vantagens das DAFCs estão associadas ao uso de um combustível líquido (um álcool como metanol ou etanol). Apesar de serem bastante promissoras e também operarem em baixas temperaturas [6-9], ainda é de fundamental importância aumentar a velocidade das reações de oxidação dos combustíveis para atingir desempenhos compatíveis com as aplicações práticas. Além disso, muitos aspectos relativos à catálise das reações

que ocorrem nos anodos das DAFCs ainda necessitam ser elucidados. Assim, estudos sistemáticos dessas reações sobre diferentes materiais catalíticos poderão contribuir para a melhor compreensão da cinética e dos mecanismos da oxidação dos combustíveis e para o desenvolvimento das DAFCs em diversas aplicações desejadas.

Entre os álcoois, o etanol é um combustível bastante atrativo por ter baixa toxicidade e alta densidade energética, além de ser derivado de recursos naturais. É particularmente interessante para o Brasil, onde já existe um sistema de produção e distribuição bem desenvolvido porque esse combustível é produzido em grande quantidade e largamente utilizado em veículos automotivos [10].

1.2 Reação de oxidação de etanol

O esquema simplificado da oxidação de etanol em meio ácido esta apresentado abaixo [11]:



A formação de CO_2 ocorre através de intermediários adsorvidos C1 e C2 (intermediários com 1 e 2 átomos de carbonos, respectivamente, com diferentes graus de desidrogenação).

Mesmo que atualmente o etanol seja considerado uma alternativa viável para substituir o hidrogênio, a reação de eletro-oxidação desse álcool se processa a velocidades consideravelmente baixas devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos [10]. Além disso, para a oxidação completa da molécula do álcool a CO_2 , é necessária a ruptura da ligação C-C, o que é considerado até hoje um dos maiores problemas da eletrocatalise do etanol [12]. O desempenho dos melhores catalisadores disponíveis ainda é insuficiente para promover a quebra dessa ligação, razão pela qual a oxidação do etanol se dá de forma incompleta, limitando o uso do etanol nas DAFCs em aplicações práticas.

1.3 Eletrocatalisadores para a reação de oxidação de etanol

A Pt é o metal puro mais ativo para a oxidação dos combustíveis usados nas PEMFCs e DAFCs, sendo comumente utilizada no anodo das células a combustível na forma de nanopartículas. Em consequência, a Pt e suas ligas são materiais de grande importância para a eletrocatalise da oxidação de álcoois. No entanto, a Pt pura é rapidamente envenenada por espécies intermediárias da reação de oxidação do álcool que ficam adsorvidas na superfície [13].

Vários estudos têm abordado a oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt ou à base de Pt [14-25]. Atualmente, a diminuição da quantidade de Pt utilizada, a minimização do envenenamento da Pt por intermediários de reação, e oxidação completa do etanol são as principais metas da maioria dos trabalhos sobre a eletrocatalise de oxidação desse álcool. De maneira geral, estudos sobre catalisadores bimetálicos e trimetálicos, obtidos pela adição de outros metais à Pt na forma de liga ou óxidos, mostram que esses materiais apresentam melhores resultados quando comparados à Pt pura.

Dentre as diversas possibilidades de combinação entre a Pt e outros metais, o sistema PtSn ainda é o mais estudado para a oxidação de etanol. Atualmente, esse sistema binário é considerado o mais ativo para a oxidação de etanol, pois apresenta maiores correntes de oxidação e menores potenciais de início da reação quando comparados à Pt pura ou mesmo a outros sistemas à base de Pt [17, 24]. Apesar do aumento da atividade catalítica para a oxidação do etanol e a melhora no desempenho da célula obtidos com a utilização de materiais à base de PtSn, a extensão da conversão completa do etanol em CO_2 e H_2O ainda é bastante baixa, sendo o álcool convertido quase que exclusivamente a acetaldeído e ácido acético [13]. Além disso, dados da literatura indicam que a clivagem da ligação C-C é inibida pela presença de Sn [25].

Além do sistema PtSn, destacam-se aqueles obtidos pela adição de Rh à Pt [26-29]. Bergamaski et al. [27], investigaram catalisadores bimetálicos PtRh com diferentes composições e verificaram que a eficiência da conversão do álcool a CO_2 aumenta com a adição de Rh. Esse trabalho também revelou que o aumento da quantidade Rh acarreta o aumento da razão CO_2 /acetaldeído e a diminuição das correntes de oxidação [27]. De maneira geral, apesar dos catalisadores de PtRh não apresentarem altas correntes de eletro-oxidação de etanol, os mesmos exibem

maiores rendimentos de CO_2 quando comparados à Pt pura ou às suas ligas contendo Sn ou Ru, por exemplo. No entanto, ainda é necessário compreender melhor a origem da melhora catalítica alcançada pela adição de Rh, que pode ser de natureza eletrônica [20] ou conferida pela geração de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos, o que permite a atuação do mecanismo bifuncional [10]. Apesar da combinação entre Pt e Rh oferecer benefícios para a eletro-oxidação de etanol e dos indícios de que a quebra da ligação C-C é favorecida por esse sistema [20, 26, 27], as correntes de oxidação de etanol em PtRh são muito baixas e, em consequência, a atividade catalítica ainda necessita ser melhorada. Sendo assim, os eletrocatalisadores de PtRh poderiam se tornar mais promissores para a oxidação do etanol se um terceiro elemento for adicionado para aumentar a atividade e as correntes de oxidação do combustível.

Embora os estudos de sistemas trimetálicos sejam ainda relativamente poucos, resultados interessantes foram publicados para o sistema PtSnRu. Antolini et al. [30] estudaram catalisadores PtSnRu com composições variadas e mostraram que os catalisadores suportados PtSnRu/C com razão atômica 1:1:0,3 têm melhor atividade catalítica para a oxidação de etanol que os catalisadores bimetálicos PtSn e PtRu. Já o catalisador trimetálico PtSnRu de composição 1:1:1 teve desempenho para a oxidação de etanol inferior ao dos catalisadores bimetálicos. A melhora na atividade do catalisador PtSnRu 1:1:0,3 foi atribuída ao efeito sinérgico dos óxidos de Sn e Ru e também ao menor tamanho de partículas. O desempenho fraco dos catalisadores PtSnRu 1:1:1 foi atribuído à substituição dos óxidos de Sn pelo óxido de Ru [30]. Outros resultados interessantes foram obtidos no trabalho de Rousseau et al. [31], que mostraram que a adição de Ru à catalisadores PtSn não envolve uma modificação na distribuição dos produtos da oxidação de etanol analisados por HPLC, mas melhora a densidade de potência e a estabilidade nos testes em célula unitária [31].

1.4 Método do poliol

De modo geral, o método do poliol permite a preparação de materiais nanoparticulados com bom controle das suas propriedades [32-39]. No entanto, há poucos trabalhos na literatura que reportam a utilização desse método para a preparação de catalisadores para oxidação de álcoois. Modificando-se algumas

variáveis da rota de síntese, como a temperatura, a presença de água no meio reacional, a adição de diferentes agente protetores, a adição de agente redutor extra e o tipo de precursor metálico, por exemplo, é possível preparar materiais com características variadas. Por essas razões, esse método de síntese foi escolhido para preparar os nanocatalisadores bi e trimetálicos à base de Pt visando estudar os efeitos da combinação de distintos metais na atividade catalítica da reação de oxidação de etanol.

O método, primeiramente proposto por Fièvet et al. [32], produz nanopartículas a partir da redução dos cátions metálicos por um poliol, como o etilenoglicol ou o dietilenoglicol, que atua como solvente e agente protetor no meio reacional. Posteriormente, Sun et al. [33] modificaram o procedimento do método, substituindo o etilenoglicol por dioctil éter como solvente, utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e oleilamina e ácido oleico como agentes protetores. O processo foi utilizado para o preparo de nanopartículas de FePt pela redução de acetilacetonato de platina e a decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em presença de ácido oleico e oleilamina [33]. Outra modificação do método foi posteriormente introduzida por pesquisadores do mesmo grupo que prepararam nanopartículas de FePt em outro solvente usando FeCl_2 como precursor e trietilboridreto de lítio (superhidreto) como agente redutor extra [34, 35]. Uma variação do procedimento que vem mostrando bons resultados foi realizada no Instituto de Química e consiste na substituição da carbonila do segundo metal por acetilacetonato [36-38] e acetato [39].

Neste contexto, esse método de síntese foi escolhido para sintetizar nanocatalisadores bi e trimetálicos a base de Pt para melhor entender a contribuição da combinação desses metais na atividade catalítica da reação de oxidação de etanol.

2. Objetivos

Estudar as atividades eletrocatalíticas e a distribuição de produtos de reação para a oxidação de etanol em catalisadores trimetálicos à base de Pt de diferentes composições e estruturas.

Para atingir o objetivo foram preparados catalisadores trimetálicos à base de Pt contendo Sn, Rh ou Ru (PtM_1M_2 e $\text{PtM}_1\text{-PtM}_2$; M_1 e $\text{M}_2 = \text{Sn, Rh ou Ru}$ e $\text{M}_1 \neq \text{M}_2$), na forma de nanopartículas suportadas sobre carbono. Esses catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas para determinar o tamanho e distribuição de tamanho de partícula, composição, cristalinidade, grau de formação de liga, estados de oxidação dos metais e propriedades eletrônicas. As atividades catalíticas para a reação de oxidação de etanol foram determinadas por técnicas eletroquímicas convencionais (voltametria cíclica e cronoamperometria) e os produtos e intermediários de reação foram avaliados por espectroscopia no infravermelho por absorção/reflexão *in situ*.

3. Metodologia

3.1 Preparação dos nanocatalisadores

Nanopartículas de PtSn, PtRh e PtSnRh, PtSnRu com composições nominais 70:30, 70:30, 70:15:15 e 70:15:15, respectivamente, foram preparadas inicialmente em estado coloidal pelo método do poliol. Quantidades adequadas dos precursores metálicos acetilacetato de platina e acetato de estanho e/ou acetilacetato de ródio e/ou rutênio e do redutor 1,2-hexadecanodiol foram colocadas em um balão de três bocas acoplado a um sistema de refluxo. Adicionou-se então dioctiléter ao sistema e a mistura foi agitada sob fluxo de argônio por 10 minutos para solubilizar os reagentes e remover oxigênio do meio reacional. A temperatura do sistema foi então elevada a 110 °C e adicionaram-se os agentes protetores ácido oleico e oleilamina. Em seguida, a mistura foi novamente aquecida até 220 °C para a adição de trietilboridreto de lítio (super-hidreto). Após alguns minutos, o sistema foi levado ao refluxo (298 °C) por 30 min e finalmente resfriado a temperatura ambiente.

As partículas foram separadas por centrifugação e limpas em hexano e etanol. O procedimento de limpeza foi realizado por, pelo menos, quatro vezes. As nanopartículas foram dispersas em uma mistura de hexano e isopropanol, à qual se adicionou carbono Vulcan XC-72, previamente tratado por 5 horas a 500 °C sob atmosfera de argônio. A mistura foi então mantida sob agitação magnética por 24 horas para garantir a ancoragem das nanopartículas sobre o suporte. Por fim, os catalisadores suportados (PtSn/C, PtRh/C, PtSnRh/C, PtSn-PtRh/C, PtSnRu/C e PtSn-PtRu/C) foram filtrados e lavados com água, etanol e acetona. O processo de filtração foi repetido três vezes. A razão nominal metal/carbono dos catalisadores suportados foi mantida igual a 20/80 em massa.

Os catalisadores trimetálicos PtSnRh/C e PtSnRu/C foram sintetizados com a mistura direta do precursores metálicos no início da síntese de poliol, enquanto os catalisadores trimetálicos PtSn-PtRh/C e PtSn-PtRu/C foram obtidos pela mistura das nanopartículas de PtSn e PtRh ou PtSn e PtRu, sintetizadas separadamente, antes da etapa de suporte.

3. 2 Difractometria de raios X

Todos os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X utilizando-se um difratômetro Rigaku D Max 2500 PC, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$).

3. 3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O estudo de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada em um equipamento Philips CM200, operando a 200 kV. Para a realização dos experimentos foi primeiramente preparada uma suspensão do catalisador em etanol que foi homogeneizada em banho ultrassônico por aproximadamente 5 min. Para depositar a amostra sobre a grade de microscopia (grade de cobre coberta com um filme Formvar), a mesma foi mergulhada na suspensão e deixada secar em condições ambiente.

3. 4 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS)

As análises de espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) foram realizadas *in situ* para avaliar as características eletrônicas dos eletrocatalisadores em diferentes condições de polarização.

Os experimentos de DXAS foram realizados na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O anel de armazenamento foi operado a 1,37 GeV. As medidas foram realizadas com energias em torno da borda L_3 da Pt ($11564,25 \text{ eV}$) utilizando-se um monocromador curvo de cristal de Si (111). O feixe foi focalizado sobre a amostra e, após ser transmitido, foi detectado por uma câmera CCD. A conversão dos dados, pixel para energia, foi realizada por comparação com o espectro obtido para uma folha de Pt. O eletrodo de trabalho era uma pastilha composta de catalisador (PtM/C, onde M = Sn e/ou Rh e/ou Ru) e Nafion. A quantidade de Pt foi mantida $6 \text{ mg de Pt por cm}^2$ para todos os materiais. As medidas *in situ* foram realizadas numa célula de acrílico e sob potencial constante (0,4; 0,5; 0,6; 0,8 e 1,0 V). A Figura 1 mostra a célula utilizada nas medidas de DXAS.

Para realizar uma análise quantitativa dos espectros foi realizada a integração da absorção da borda L_3 da Pt utilizando o método de Shukla [40].

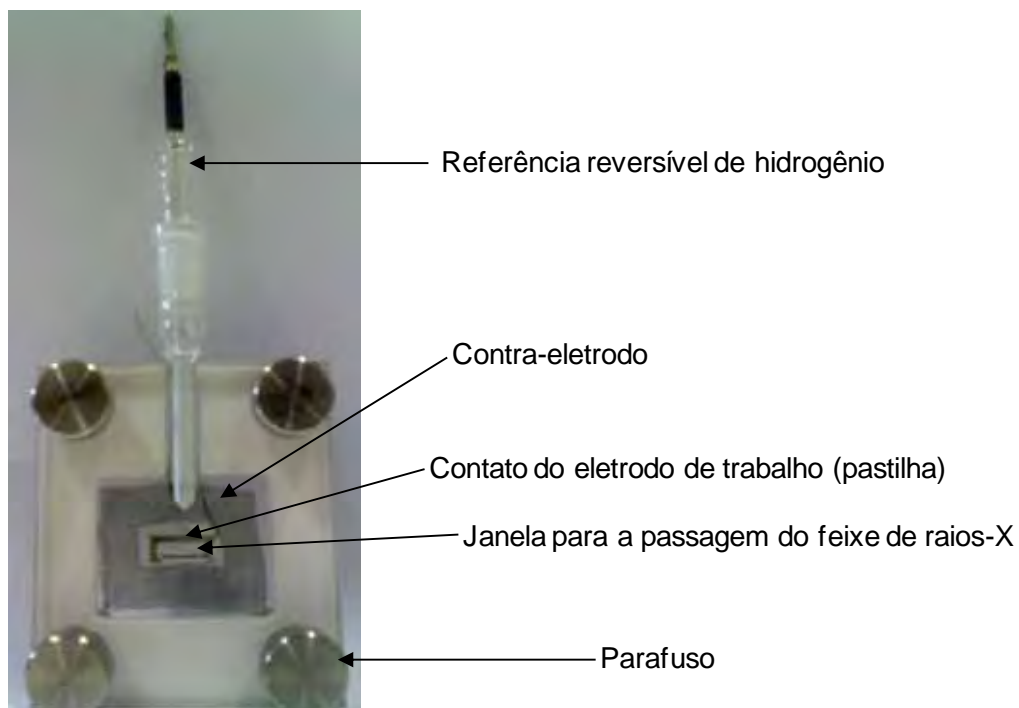


Figura 1 – Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas DXAS.

3.5 Preparação do eletrodo de trabalho

Os catalisadores foram depositados na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro previamente polido (alumina 0,3 μm). Preparou-se inicialmente uma suspensão do catalisador, adicionando-se uma quantidade apropriada do pó a uma mistura de álcool isopropílico e solução de Nafion® (Aldrich, 5% em massa). A mistura foi mantida em um banho ultrassônico por 20 min. Um volume de 10 μL da suspensão obtida foi depositado sobre o carbono vítreo e seco em temperatura ambiente [41]. O procedimento garantiu a dispersão homogênea do material e a presença de 28 μg de metais por centímetro quadrado de área geométrica do eletrodo para todos os catalisadores [41].

3. 6 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, utilizando um eletrodo auxiliar de Pt em um compartimento separado e um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução como referência. As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura (18,2 M Ω cm, Milli-Q, Millipore). Todos os experimentos foram realizados em soluções saturadas com argônio. O comportamento geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, entre 0,05 e 0,8 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e etanol 0,5 mol L⁻¹ por varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V, a 10 mV s⁻¹ e por cronoamperometria em 0,5 V por 90 min. Para realizar os experimentos foram utilizados um potenciostato-galvanostato Microquímica MQPG-02 (Palhoça-SC) e um potenciostato Autolab PGSTAT128N.

3. 7 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ* (FTIRAS)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por reflexão/Absorção *in situ* (FTIRAS) pode ser utilizada para elucidar a natureza das espécies presentes na interface eletrodo-eletrólito, o que é fundamental para a compreensão do mecanismo da eletro-oxidação do álcool. Processos importantes, como a adsorção dissociativa do álcool, formação, adsorção e oxidação de intermediários, bem como a natureza da interação dos mesmos com a superfície do catalisador, ou ainda a seletividade da reação, podem ser avaliados por essa técnica [42].

Nesse trabalho, os experimentos espectro-eletroquímicos foram realizados *in situ* em uma célula (Figura 2) específica para a técnica, como descrito na literatura [43]. Resumidamente, a célula é constituída de uma entrada central para o eletrodo de trabalho (camada ultrafina do catalisador depositada sobre Au), entradas laterais para os eletrodos de referência e auxiliar e para um borbulhador de gás argônio. A parte inferior da célula é aberta e o contato entre a célula e a janela de ZnSe é vedado por um anel de Teflon. Para os experimentos foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 com detector de MCT (telureto de mercúrio e cádmio). O controle do potencial foi realizado com um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT128N.

Primeiramente, um espectro de referência (R_0) foi coletado em 0,05 V, potencial no qual não ocorre nenhum processo faradaico. Na sequência, foram aplicados saltos de potencial (de 0,1 em 0,1V), sendo coletado um espectro (média de 100 interferogramas) em cada potencial. Os espectros foram normalizados a partir da relação $(R-R_0)/R$, onde R é o espectro coletado em um determinado potencial. Dessa maneira, as espécies formadas e consumidas durante a excursão de potencial são representadas por bandas negativas e positivas, respectivamente.

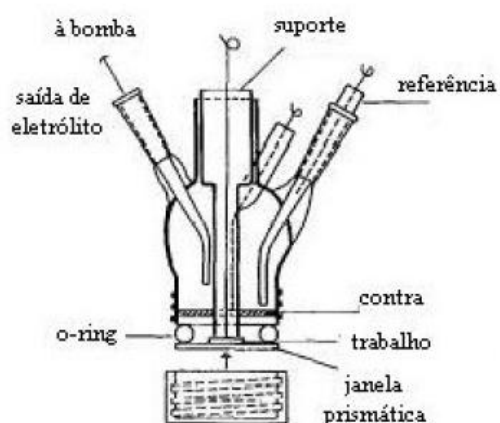


Figura 2 – Representação da célula eletroquímica utilizada nas medidas FTIRAS [43].

4. Resultados e Discussão

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados essa seção se divide em duas partes. Na primeira parte estão apresentados e discutidos todos os dados referentes aos estudos das propriedades físicas e à avaliação da atividade catalítica e dos produtos e intermediários formados na reação de oxidação de etanol para o sistema PtSnRh comparando-se os resultados obtidos para os materiais ternários PtSnRh/C e PtSn-PtRh/C e os respectivos binários PtSn/C, PtRh/C. A seguir, são apresentados e discutidos os estudos realizados para o sistema PtSnRu, que envolve uma análise comparativa dos catalisadores trimetálicos PtSnRu/C e PtSn-PtRu/C e dos bimetálicos PtSn/C e PtRu/C.

4.1 Sistema PtSnRh

4.1.1 Difractometria de raios-X

Os difratogramas obtidos para os catalisadores ternários PtSn-PtRh/C e PtSnRh/C estão apresentados na Figura 3, onde são mostrados também os dados correspondentes aos materiais binários PtSn e PtRh bem como os sinais correspondentes à estrutura fcc da Pt pura. Os resultados mostram que os catalisadores sintetizados apresentam estrutura cúbica de face centrada (fcc) típica da platina metálica (JCPDS 4-802), com picos em 2θ em aproximadamente 40, 46, 67 e 81°, correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Não foram observados sinais associados ao Sn e/ou Rh metálicos ou aos seus óxidos. Entretanto, não se pode descartar a presença dessas fases uma vez que o segundo metal poderia estar segregado na forma de partículas muito pequenas, que apresentariam sinais muito baixos e largos, e seus óxidos poderiam estar na forma amorfa.

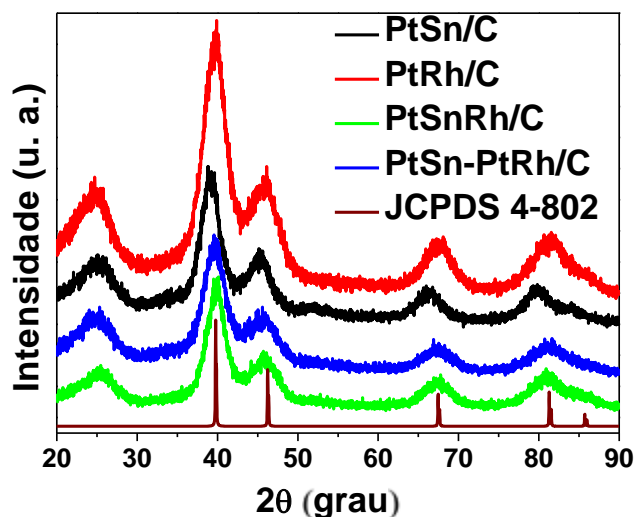


Figura 3 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais binários.

Os sinais referentes aos planos cristalográficos (220) da Pt, que aparecem em aproximadamente 67° , foram escolhidos para a análise mais detalhada dos dados por não sofrer interferência dos sinais de difração do suporte de carbono. Estes sinais de difração estão mostrados em detalhe na Figura 4.

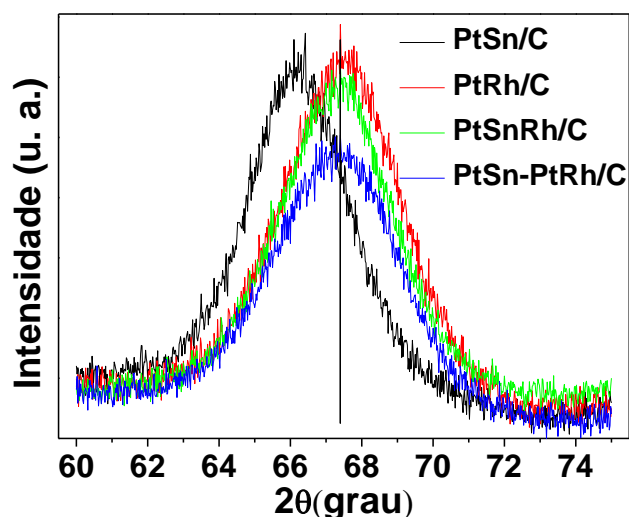


Figura 4 - Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais binários. A linha sólida vertical em $67,4^\circ$ indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.

Todas as amostras apresentaram picos de difração deslocados para diferentes valores de 2θ em relação à Pt metálica dependendo do material, o que evidencia a formação de uma fase liga [39]. O Rh metálico apresenta a estrutura

cúbica de fase centrada (JCPDS 5-685) enquanto o Sn metálico tem estrutura tetragonal (JCPDS 4-673). Os estudos de difração de raios X mostram somente picos referentes à estrutura cúbica de fase centrada da Pt e permitem inferir que o Sn e/ou Rh estão inseridos na estrutura cristalina da Pt. A inserção de um segundo metal na rede cristalina da Pt promove o aumento ou a diminuição do parâmetro de rede, caso seu raio atômico seja maior ou menor que o da Pt, respectivamente. Como o raio atômico do Sn (1,62 Å) é maior que o da Pt (1,36 Å), quando se forma uma liga PtSn mantendo-se a estrutura fcc ocorre uma expansão da rede cristalina. No caso da incorporação de Rh que tem raio atômico menor (1,34 Å) que o da Pt se produz uma contração da rede cristalina.

Enquanto o catalisador PtSn/C apresentou um deslocamento da posição dos picos de difração para menores valores de 2θ , o catalisador PtRh/C apresentou um pequeno deslocamento dos picos no sentido contrário. Como os catalisadores ternários contêm dois metais que deslocam os picos em sentidos contrários, o deslocamento dos picos não pode ser utilizado para avaliar a extensão do grau de formação de liga para esses materiais.

O sinal de difração dos planos (220) da Pt foi utilizado para o cálculo do parâmetro de rede, a , e do diâmetro médio de cristalito, d . Considerando que as partículas sejam esféricas, o tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer [39]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B} \cdot \cos\theta_B \quad (1)$$

onde d é tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico em radianos onde a intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo de máxima intensidade. O parâmetro de rede (a) foi calculado usando a equação:

$$a = \sqrt{2} \cdot \lambda / \sin\theta_B \quad (2)$$

Para os catalisadores bimetálicos, a porcentagem do segundo metal na fase liga, x_{Me} , foi estimada pela lei de Vegard [37]:

$$x_{Me} = x_{liga} (a_{Pt} - a_{ex}) / (a_{Pt} - a_L) \quad (3)$$

onde a_{Pt} é o parâmetro de rede da Pt pura (3,927 Å) [4], a_{ex} é o parâmetro de rede calculado para os catalisadores a partir da equação 2 e a_L é o segundo parâmetro de rede de referência, ou seja, o parâmetro de rede do segundo metal (Rh/C = 3,822 Å [27]) ou de uma solução sólida PtMe (Pt₃Sn = 4,00 Å [28]). x_{liga} é a fração molar do segundo metal no material utilizado como referência. No caso do Rh, para o qual a referência utilizada foi um catalisador do tipo Rh/C, $x_{liga} = 1$. Diferentemente, os cálculos para PtSn/C foram realizados tomando como referência a liga Pt₃Sn para a qual $x_{liga} = 0,25$. A tabela 1 mostra os resultados da análise dos dados de difratometria de raios X dos catalisadores sintetizados.

Tabela 1 - Propriedades estimadas dos dados de DRX dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais binários.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Teor de segundo metal na liga (% at.)	Composição nominal (atômica)
PtSn/C	2,8	3,987	20,5	70:30
PtRh/C	2,4	3,924	2,9	70:30
PtSnRh/C	2,5	3,933	---	70:15:15
PtSn-PtRh/C	2,3	3,932	---	70:15:15

Os resultados obtidos mostram que o parâmetro de rede encontrado para o catalisador PtSn/C (3,987 Å) é maior comparado ao da Pt suportada sobre carbono (3,927 Å), o que evidencia a expansão da rede cristalina e, conseqüentemente, a formação de uma solução sólida PtSn. Para o catalisador PtRh/C o parâmetro de rede é ligeiramente menor comparado ao da Pt, o que evidencia a formação de uma solução sólida PtRh com pouca quantidade de Rh na liga. Para todos os casos analisados, a quantidade do segundo metal na fase liga foi menor que a composição nominal, mostrando que o método de síntese não permitiu uma incorporação completa no retículo cristalino da Pt, sendo esperado que uma fração do segundo metal esteja presente na forma de óxidos ou como metal segregado. Conforme mencionado anteriormente, a ausência de sinais de difração relativos ao segundo metal na fase óxido não indica que este não esteja presente, pois se encontra provavelmente na forma amorfa.

4.1.2 Microscopia de transmissão eletrônica (TEM)

A Figura 5 apresenta as imagens de TEM para o catalisador trimetálico PtSnRh/C e os correspondentes materiais bimetálicos sintetizados. De maneira geral, as nanopartículas estão uniformemente dispersas sobre o carbono suporte para todos os materiais analisados. Foi observada a presença de algumas aglomerações para o catalisador PtSn/C, sendo que o material PtSnRh/C apresentou-se mais aglomerado que as amostras bimetálicas.

Para o catalisador PtSn-PtRh/C não foi realizada a análise de TEM. Uma vez que este material foi obtido pela mistura física das nanopartículas bimetálicas PtSn e PtRh, é razoável esperar que as partículas bimetálicas misturadas assumam o mesmo comportamento das partículas bimetálicas separadas e ancorem-se sobre o carbono de maneira bem distribuída e uniforme.

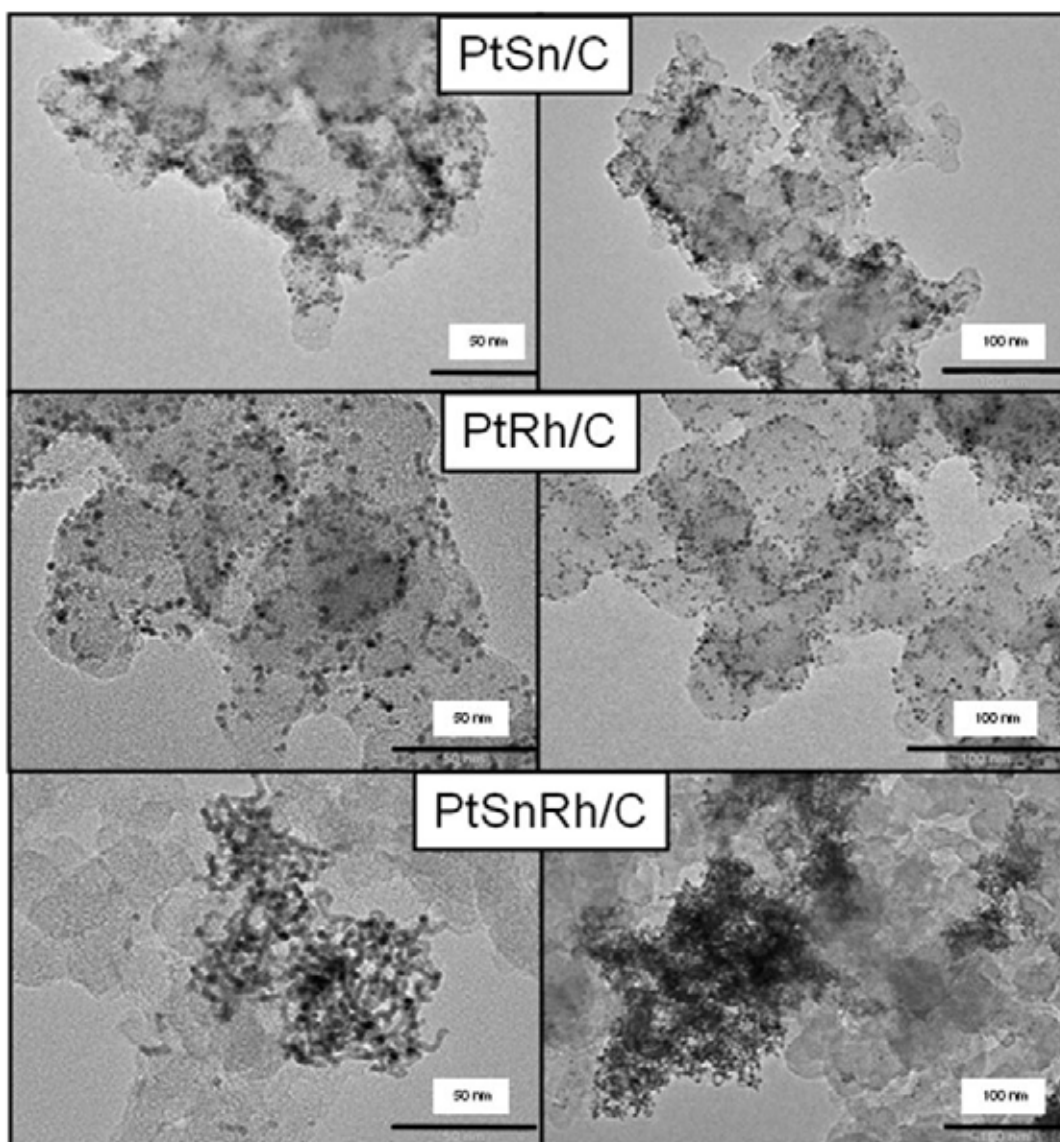


Figura 5 - Micrografias TEM do nanocatalisador trimetálico PtSnRh/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados.

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula mostrados na Figura 6 foram construídos estimando-se o tamanho de todas as partículas em uma região previamente determinada da imagem de TEM (cerca de 150 partículas por micrografia). O tamanho médio de partícula foi estimado pelo máximo de uma curva gaussiana ajustada ao histograma de distribuição de tamanho.

Os catalisadores bimetálicos PtSn/C e PtRh/C apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 2,8 e 2,7 nm, respectivamente, muito próximos aos respectivos tamanhos médios de cristalito, 2,8 e 2,4 nm, estimados a partir da análise de DRX. Já o material trimetálico apresentou tamanho médio de partícula (3,1 nm) ligeiramente maior que o tamanho médio de cristalino (2,5 nm). De modo

geral, os dados de TEM mostram-se bastante coerentes com os dados obtidos da análise por DRX e estão em excelente acordo com os valores esperados para o método [37-39].

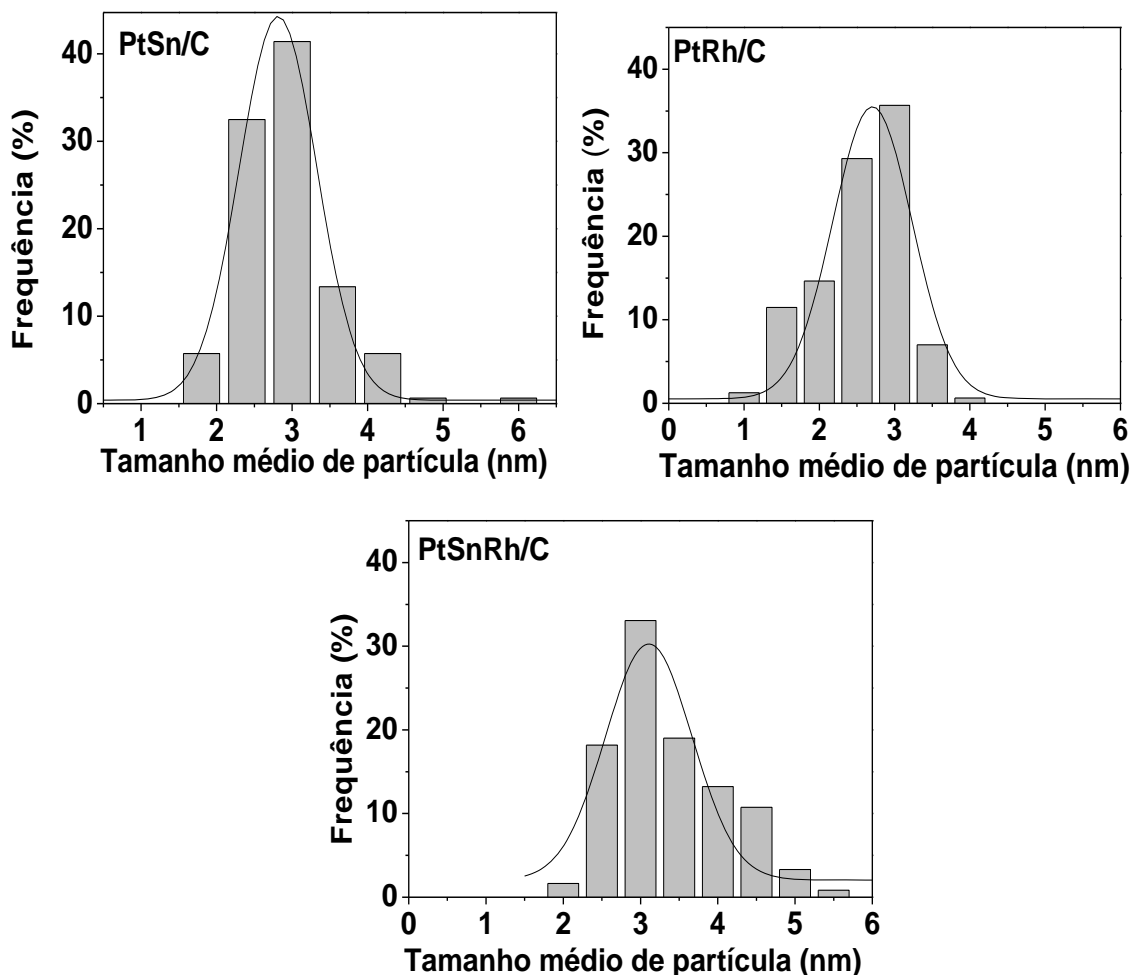


Figura 6 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador trimetálico PtSnRh/C e dos correspondentes materiais bimetálicos.

4.1.3 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos

A Figura 7 mostra a comparação dos espectros de absorção normalizados, obtidos para os diferentes catalisadores polarizados em 0,5V.

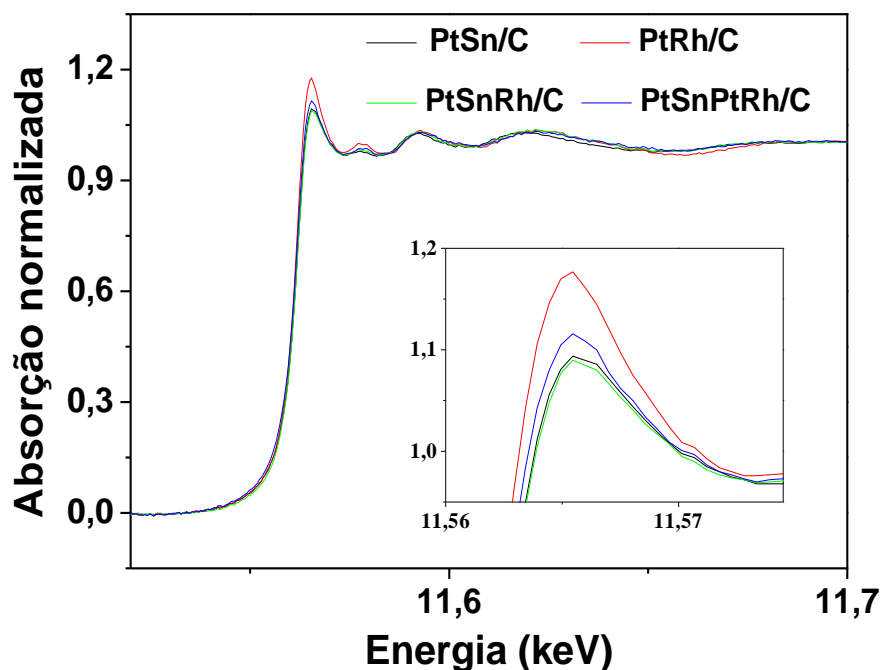


Figura 7 - Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos *in situ* para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Rh e os respectivos materiais bimetálicos. Borda L_3 da Pt. Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Condições de polarização: $0,5V$.

Pode-se verificar que os materiais apresentaram diferenças na altura da linha branca, um indicador qualitativo do preenchimento eletrônico da banda 5d da Pt, o que evidencia que a Pt possui diferentes propriedades eletrônicas dependendo do segundo metal. Para uma análise mais detalhada e quantitativa dessa propriedade, foi realizada a integração pelo método de Shukla [40], que consiste em integrar a curva Lorentziana que resulta ao subtrair uma curva arco tangente do espectro de absorção. A Figura 8 mostra a comparação dos valores das áreas obtidas integrando as curvas Lorentzianas para os catalisadores polarizados em $0,5 \text{ V}$. O catalisador PtRh/C apresentou a maior área de integração da lorentziana do conjunto avaliado, seguido dos catalisadores PtSn-PtRh/C, PtSn/C e finalmente PtSnRh/C. É interessante notar que, como esperado, o catalisador constituído da mistura de binários apresentou uma intensidade integrada intermediária comparada à dos catalisadores bimetálicos.

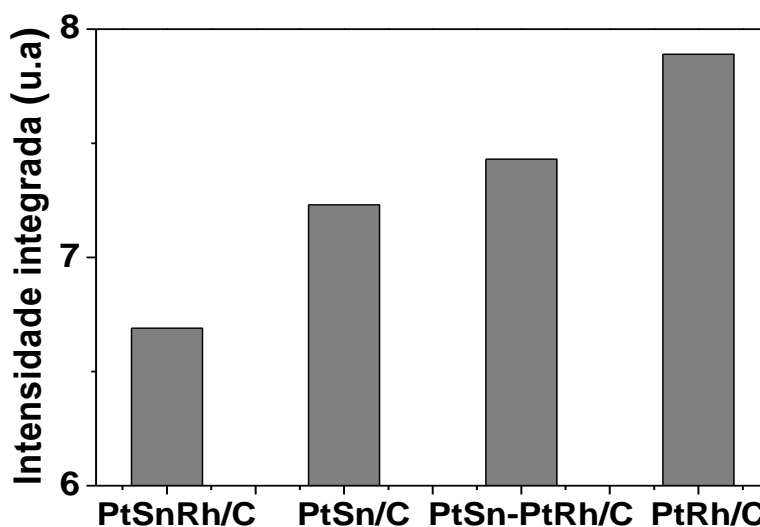


Figura 8 - Comparação da intensidade integrada dos espectros de absorção de raios X normalizados mostrados na Figura 5.

De maneira geral, foi possível obter catalisadores com diferentes condições de preenchimento da banda 5d da Pt, sendo que os resultados obtidos condizem com dados encontrados na literatura. Lima et al. [20] mostraram que para o catalisador PtRh/C polarizado em 0,4 V a intensidade integrada da linha branca é maior que para o catalisador Pt/C, mostrando que a banda 5d da Pt na liga PtRh está mais vazia comparada à da Pt pura, o que indica que o Rh causa o esvaziamento da banda. No caso do sistema PtSn, Godoi et al. [24] mostraram uma diminuição da intensidade integrada da linha branca para um catalisador PtSn/C comparado a um catalisador Pt/C e interpretaram esse efeito como um preenchimento da banda 5d da Pt devido à formação de uma fase liga PtSn. Os resultados aqui apresentados para o catalisador PtSn também estão de acordo com o trabalho de Kim et al. [25]. Os autores obtiveram espectros na região XANES para catalisadores Pt/C e PtSn/C e observaram que as intensidades integradas foram menores para todos os catalisadores PtSn/C comparados ao catalisador Pt/C, mostrando uma tendência decrescente com o aumento do teor de Sn na fase liga. Esse mesmo trabalho relacionou a tendência do preenchimento parcial da banda 5d da Pt com os elétrons doados do orbital 2p do Sn vizinho [25]. O trabalho ainda mostrou por análise de estrutura fina de absorção de raios X estendido (EXAFS) que a distância da ligação Pt-Sn parecia diminuir ligeiramente com o aumento do teor de

Sn na liga, sugerindo uma interação Pt-Sn mais forte com o aumento concentração de Sn [25].

4.1.4 Voltametria cíclica

A Figura 9 ilustra o comportamento eletroquímico geral dos diferentes catalisadores trimetálicos e os respectivos materiais bimetálicos. De modo geral, os materiais apresentaram perfis voltamétricos similares, típicos de catalisadores à base de Pt suportados sobre carbono. A boa definição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio atesta que os materiais se apresentam em excelente condição de limpeza, não sendo necessário tratamento térmico adicional para essa finalidade. Os catalisadores trimetálicos apresentaram densidades de corrente parecidas na região de adsorção/dessorção de hidrogênio. As maiores densidades de corrente foram observadas para PtRh/C.

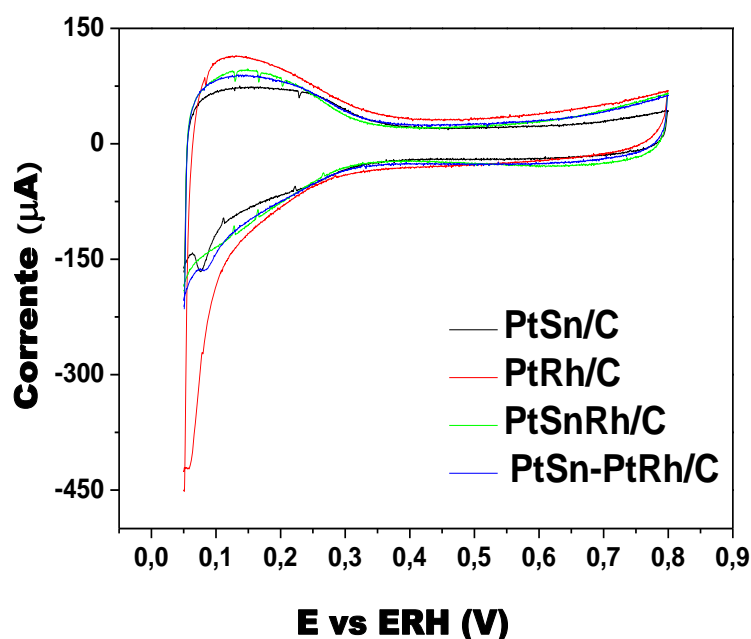


Figura 9 - Voltametrias cíclicas entre 0,05 e 0,8 V dos catalisadores trimetálicos e materiais bimetálicos. Solução: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com argônio. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . As curvas mostradas foram registradas após 3 ciclos.

4.1.5 Estudo da oxidação de CO adsorvido

Os experimentos de oxidação de CO adsorvido (*stripping* de CO) foram realizados para comparar as características da superfície dos distintos catalisadores e para estimar a área ativa. Para realizar as medidas, o eletrodo de trabalho polarizado em 0,15 V foi mergulhado em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com CO (99,5% mol/mol). Um fluxo contínuo de CO foi mantido na solução para adsorver o CO na superfície do catalisador. O borbulhamento de CO foi interrompido após 20 minutos de adsorção, e seguidamente foi borbulhado argônio durante 20 min para remover o CO dissolvido. Imediatamente, todo o CO adsorvido foi oxidado fazendo uma varredura de potencial a 5 mV s^{-1} de 0,15 a 1 V. Os resultados das medidas de oxidação de CO adsorvido obtidos para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura 10. A área eletroquimicamente ativa dos catalisadores preparados foi determinada pela carga envolvida na oxidação de CO adsorvido, considerando-se que a cobertura de CO para os eletrodos dos diferentes catalisadores seja completa (uma monocamada) e a carga idêntica à verificada em eletrodos de Pt ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$). A varredura imediatamente após a oxidação do CO foi utilizada como linha base para o cálculo das áreas ativas de Pt.

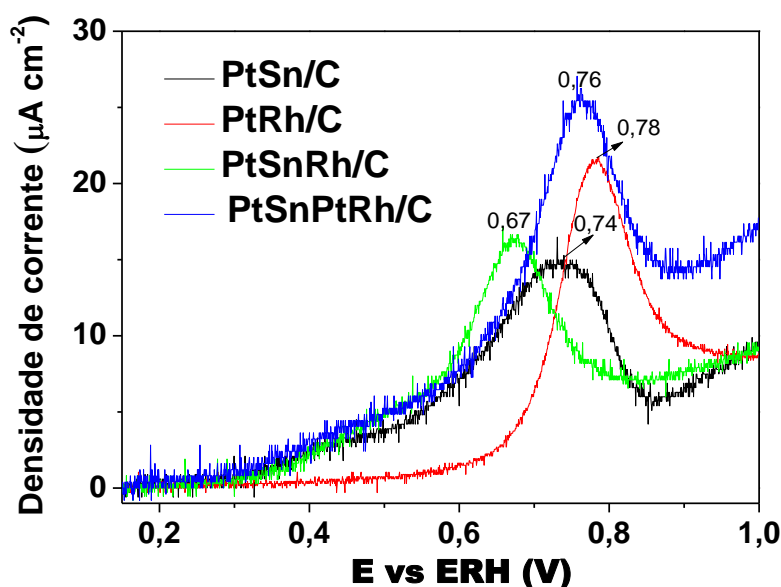


Figura 10 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,15 e 1 V. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 20 min. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

A análise dos dados revela que os materiais obtidos apresentaram diferenças significativas nos experimentos de oxidação de CO adsorvido. As curvas mostram que o catalisador trimetálico PtSnRh/C apresentou o menor valor de potencial de pico, seguido dos catalisadores PtSn/C, PtSn-PtRh/C e PtRh/C.

O modelo de Dewar [44] para a adsorção de CO sobre uma superfície metálica considera que ocorre uma transferência de densidade eletrônica entre o orbital 5σ do CO para a banda d vazia do metal, e que o metal por sua vez cede uma densidade eletrônica para os orbitais π antiligantes do CO, por retrodoação. (Figura 11). Assim, o preenchimento da banda 5d da Pt seria um limitante para adsorção do CO. Se o material apresentar a banda da Pt muito preenchida, a grande densidade eletrônica cedida pela Pt para os orbitais do CO faria a adsorção do CO mais forte, e o CO seria oxidado em potenciais mais altos. Por outro lado, se a banda 5d da Pt estiver pouco preenchida, o CO se adsorveria fracamente sobre o metal e poderia ser oxidado em potenciais menores.

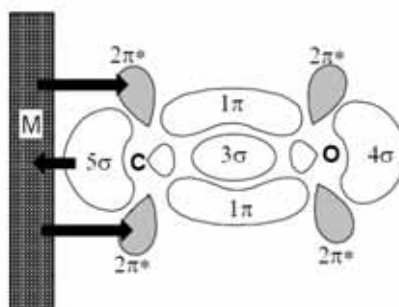


Figura 11 - Representação da adsorção de CO sobre uma superfície metálica [44].

Porém, em um trabalho recentemente publicado pelo nosso grupo [4], demonstrou-se que, no caso de catalisadores de PtRu, a oxidação de CO adsorvido é facilitada com o aumento do grau de liga e não apresenta correlação direta com o preenchimento da banda 5d da Pt.

É interessante notar que a tendência das curvas de oxidação de CO da Figura 10 parece estar correlacionada com o preenchimento da banda 5d da Pt avaliado a partir dos experimentos de DXAS (Figura 8), sendo que, o CO adsorvido parece ser mais facilmente oxidado à medida que a banda 5d da Pt é preenchida, o que tampouco concorda com o modelo de Dewar. No entanto, a oxidação de CO pode envolver também efeitos de superfície através do mecanismo bifuncional. Por exemplo, as diferentes atividades para a oxidação de CO_{ads} poderiam ser explicadas

pelo mecanismo bifuncional considerando que o mesmo seria favorecido pela formação de espécies oxidadas em baixos potenciais nos materiais contendo Sn enquanto a baixa atividade do catalisador PtRh/C poderia ser associada à alta estabilidade do óxido de ródio [45] que limitaria a capacidade de fornecer espécies oxigenadas para a oxidação de CO a CO_2 . Como a análise de DRX não permite avaliar a extensão da formação de liga para o catalisador PtSnRh/C, e como as distâncias interatômicas Pt-Sn e Pt-Rh nos catalisadores ternários são provavelmente distintas, não é possível tirar uma conclusão definitiva sobre qual efeito dominaria a atividade catalítica para a oxidação de CO desses catalisadores.

4.1.6 Atividade catalítica para a oxidação de etanol

4.1.6.1 Voltametria cíclica

A Figura 12 mostra as varreduras de potencial em solução ácida de etanol. Para todos os catalisadores, é possível observar que em potenciais menores que 0,3 V, as densidades de corrente são menores que as medidas em meio ácido sem álcool. Essa inibição dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio revela a competição entre o etanol e o hidrogênio pelos sítios de Pt.

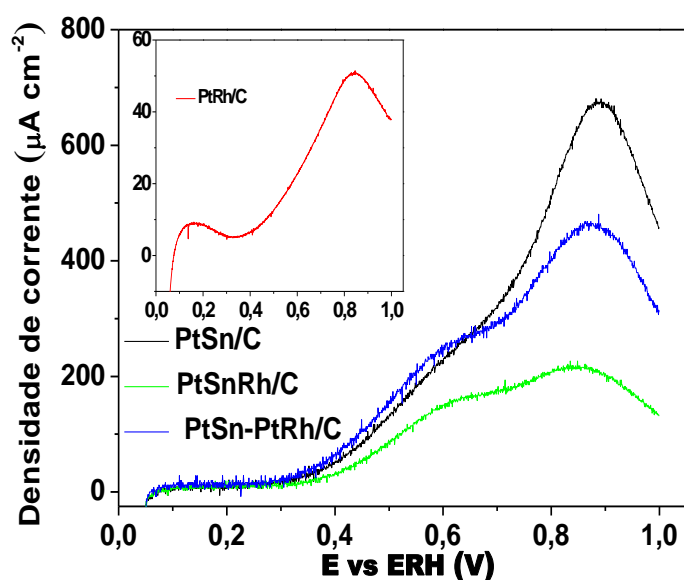


Figura 12 - Varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V em solução de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . A figura inserida mostra a varredura de potencial para o catalisador PtRh/C nas mesmas condições. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.

A Figura 12 evidencia que para os catalisadores PtSn/C e PtSnRh/C a oxidação do etanol se inicia em potenciais em torno de 0,35 V. Além disso, as curvas dos catalisadores PtSnRh/C e PtSn-PtRh/C mostram que durante a varredura de potencial ocorrem dois processos, evidenciados nos dois picos de corrente centrados próximos a 0,61 V e 0,85 V, com proporções de altura distintas para os diferentes catalisadores e o PtSn/C apresenta um ombro próximo a 0,6V e um pico de corrente próximo a 0,85 V. Por outro lado, a curva do catalisador PtRh/C (Figura inserida) apresentou apenas um pico de corrente. Essas diferenças estão relacionadas com mudanças na contribuição das diferentes vias do mecanismo de oxidação do álcool. Por exemplo, para a oxidação de acetaldeído em PtRh, Câmara et al. observaram dois picos centrados em 0,9 V e 1,2 V, sendo o pico em menor potencial relacionado à formação de CO₂ e o de maior potencial à formação de ácido acético [45].

4.1.6.2 *Cronoamperometria*

A avaliação da atividade catalítica para a oxidação de etanol foi realizada aplicando-se um salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V e registrando-se a corrente em função do tempo de polarização. As medidas foram realizadas em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, saturada com argônio. A Figura 13 mostra as curvas de oxidação de etanol em 0,5 V para os catalisadores preparados. Após o salto de potencial de 0,05 V a 0,5 V a densidade de corrente aumenta abruptamente no início da curva, sendo esse processo associado ao carregamento da dupla camada elétrica. A queda da corrente verificado ao longo do tempo é associada à formação de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície do catalisador.

Os catalisadores que contêm Sn na forma de liga apresentaram as maiores densidades de corrente de oxidação de etanol. A melhor atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol desses catalisadores pode ser atribuída à presença de Sn na fase liga e aos seus efeitos no preenchimento da banda 5d da Pt, como já foi mostrado em trabalhos anteriores do nosso grupo [24]. Observa-se claramente que catalisadores PtSn/C e PtSn-PtRh/C mostraram as maiores densidades de corrente do conjunto, enquanto o catalisador PtRh/C apresentou a menor atividade. A atividade PtSnRh/C é bem menor que a atividade catalítica do ternário PtSn-PtRh/C, o que pode ser interpretado como devido às diferenças nas distâncias interatômicas

Pt-Sn e Pt-Rh. De maneira geral, pode-se concluir que a presença de Sn é essencial para se obter maiores densidades de corrente para a oxidação de etanol.

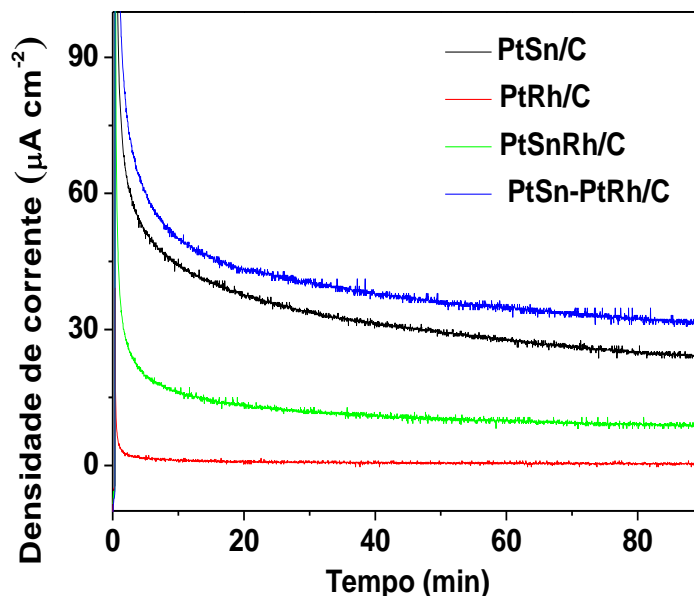


Figura 13 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,5 V para os catalisadores ternários e binários em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.

4.1.6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ*

As medidas de FTIRAS foram realizadas *in situ* em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. As espécies formadas e consumidas durante a excursão de potencial são representadas por bandas negativas e positivas, respectivamente.

O início de formação de produtos foi observado em 0,50 V para os catalisadores contendo Rh e em torno de 0,55 V com o catalisador de PtSn/C, como pode ser observado na Figura 14, na qual são mostrados os espectros coletados entre os potenciais de 0,50 e 0,65 V.

As bandas presentes nos espectros foram as seguintes: 1715 cm⁻¹ (estiramento C=O que tanto pode ter contribuição do ácido acético quanto do acetaldeído [46]), 1380 cm⁻¹ (estiramento simétrico do grupo carboxila do ácido acético [43]), 1280 cm⁻¹ (estiramento C-O do ácido acético [11, 16, 47]), 1113 cm⁻¹ (deformação C-H acetaldeído [11]) e 930 cm⁻¹ (estiramento assimétrico C-C-O do acetaldeído [11]). A banda positiva em 1045 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C-O de

álcool [46], aparece devido ao consumo de etanol na região da camada fina (camada de solução entre o eletrodo e a janela de infravermelho). A observação da formação de CO_2 , evidenciada pela presença de uma banda em 2342 cm^{-1} , foi prejudicada devido à presença de uma banda dupla (com dois ramos) nesta região, indicando a presença de CO_2 atmosférico dentro da câmara de infravermelho e, a qual não se conseguiu eliminar com o sistema de purga do equipamento. Na região destacada na Figura 14b, pode-se observar, para o catalisador de PtRh/C, bandas centradas em 2000 cm^{-1} e 1810 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas a CO ligado à superfície na forma linear e na forma de ponte, respectivamente. Para os demais catalisadores, essas bandas estão ausentes, ou presentes em intensidades muito baixas (como pode ser visto para o catalisador de PtSn/C). Isso demonstra que o catalisador de PtRh/C, assim como já foi observado em trabalhos anteriores da literatura [11, 26, 27], apresenta maior capacidade para a quebra da ligação C–C. Isso, entretanto, não se reflete na atividade catalítica, a qual é muito menor em comparação com os demais catalisadores testados, como pode ser visto tanto nas medidas de cronoamperometria (Figura 13), como nos resultados de FTIRAS, mostrados na Figura 15, a qual apresenta os espectros coletados em 0,9 V com os quatro catalisadores estudados. Observa-se nesta figura que as bandas de produtos (acetaldeído e ácido acético) são muito pouco intensas para o catalisador de PtRh, em comparação com os demais catalisadores.

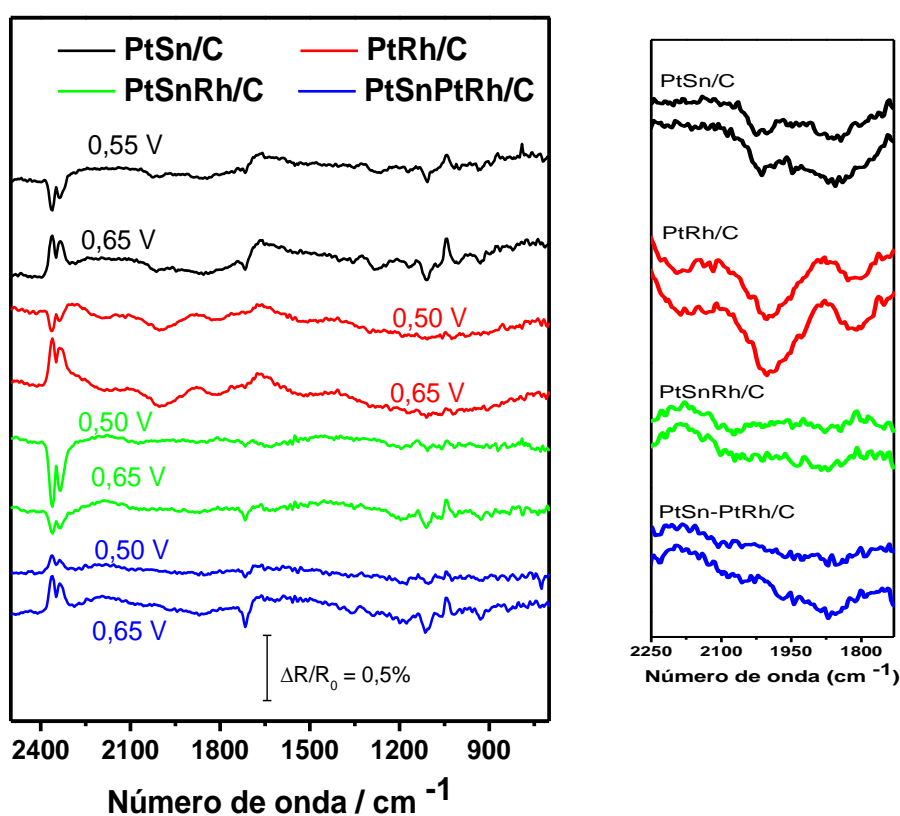


Figura 14 - a) Espectros coletados entre 0,50 a 0,65 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Rh e para os catalisadores binários. b) Detalhe da região em que aparecem as bandas de CO adsorvido. Solução: etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio.

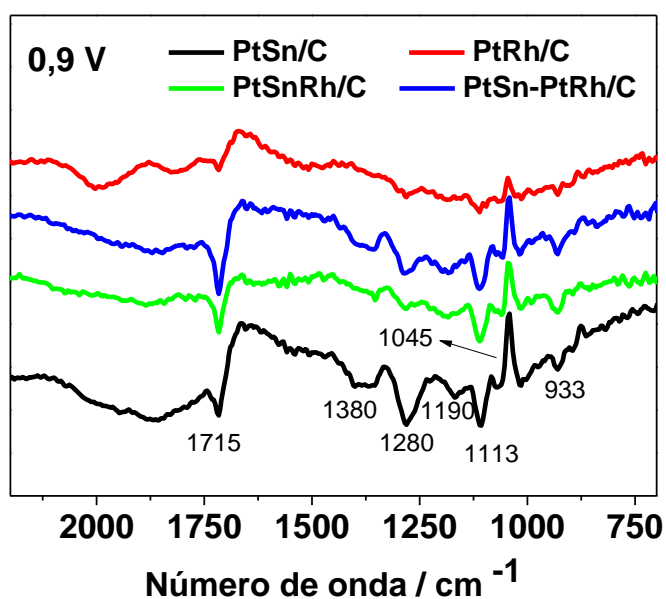


Figura 15 - Espectros de FTIRAS coletados em 0,90 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Rh e para os catalisadores binários. Solução: etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio.

A intensidade das bandas dos diferentes produtos em função do potencial para os catalisadores estudados são apresentadas na Figura 16. Para o acetaldeído foi integrada a banda em 933 cm^{-1} , e para o ácido acético a banda em 1280 cm^{-1} (pois a banda em 1715 cm^{-1} pode também ter contribuição do acetaldeído). As intensidades foram normalizadas dividindo-se a área de cada banda pela área ativa de Pt, calculada a partir da oxidação de uma monocamada de CO.

Só foi possível integrar a área da banda do ácido acético para esses dois catalisadores porque as bandas para o catalisador PtRh/C e o PtSnRh/C são pouco intensas e pouco definidas. Esses resultados mostram que a presença de Rh inibe a formação de ácido acético. É possível que a ausência do sinal de ácido acético para o catalisador PtRh/C esteja relacionada com a formação de CO adsorvido. Embora esse catalisador promova a quebra da ligação C-C dos intermediários adsorvidos, aparentemente não favorece a dessorção do intermediário acetato da superfície do metal impedindo que se forme ácido acético.

Dados relacionados às quantidades relativas de ácido acético e acetaldeído não são facilmente extraídos dos dados de FTIRAS, pois cada banda apresenta um coeficiente de absorvidade molar diferente e, em condições de camada fina, estes valores podem apresentar alterações, dificultando uma análise quantitativa.

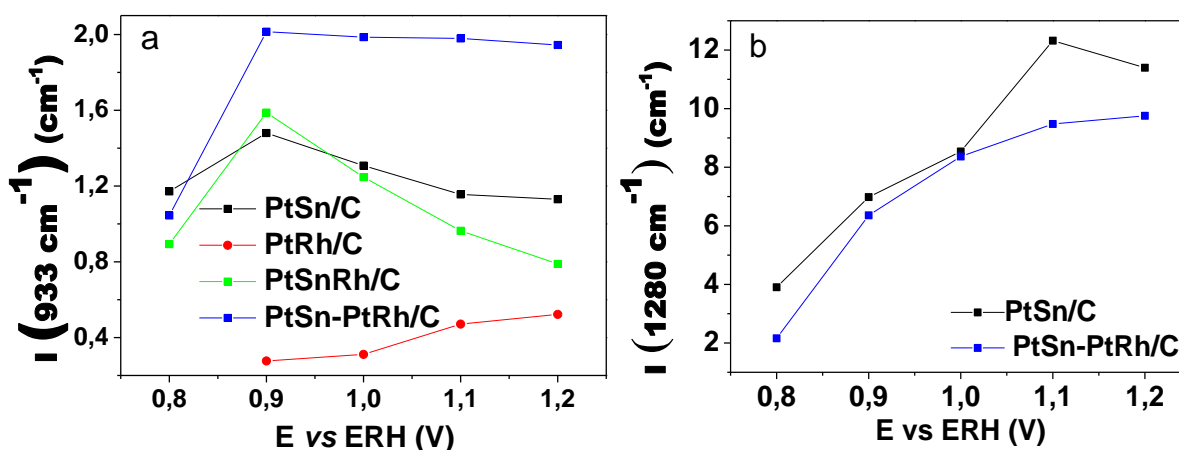


Figura 16 - Comparação das áreas integradas das bandas dos espectros (normalizadas pela área ativa) em função do potencial aplicado para os catalisadores ternários e binários. a) acetaldeído (933 cm^{-1}); b) ácido acético (1280 cm^{-1}).

Em síntese, os dados de FTIRAS para o catalisador binário PtRh/C mostram que esse catalisador é capaz de promover a quebra a ligação C-C, embora não

tenha boa atividade catalítica para reações de oxidação de CO adsorvido e de etanol, como demonstram o maior potencial de pico para a oxidação de CO adsorvido e as densidades de corrente modestas na medida cronoamperométrica. Em contraste, a presença do Rh no catalisador formado pela de mistura de binários resulta em densidades de corrente de oxidação de etanol bastante próximas às observadas para o catalisador PtSn/C. Para os materiais PtRh/C e PtSnRh/C, os experimentos de FTIRAS mostraram uma inibição da formação de ácido acético. Finalmente, o catalisador PtSnRh/C produziu a menor quantidade de produtos do conjunto, o que explica as baixas densidades de corrente apresentadas na cronoamperometria. Apesar de o material ter sido o mais eficiente para a oxidação de CO adsorvido, esse fato não deve necessariamente implicar em uma boa atividade para a oxidação do álcool, já que para essa reação a corrente líquida é o resultado da combinação das várias vias de reação que podem ocorrer simultaneamente.

Atividades maiores que as obtidas nesse trabalho foram observadas por Adzic et al. para PtRh/SnO₂ [11, 26] que podem ser explicadas com base nas diferenças em composição. A maior quantidade de Rh na liga justifica uma maior produção de CO₂ enquanto a presença de SnO₂ explica a maior produção de ácido acético

4.2 Sistema PtSnRu

4.2.1 Difractometria de raios X

A Figura 17 mostra uma comparação dos difratogramas obtidos para os catalisadores ternários PtSn-PtRu/C e PtSnRu/C e os correspondentes materiais binetálicos, e evidencia que os quatro materiais sintetizados apresentam estrutura cúbica de face centrada (fcc) típica da platina metálica (JCPDS-802), com picos em 2θ aproximadamente iguais a 40, 46, 67 e 81°, correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Não foram observados sinais associados ao Sn e/ou Ru metálicos ou aos seus óxidos, embora não possa ser descartada a presença destas espécies na forma amorfa ou de partículas muito pequenas, como mencionado para o sistema PtSnRh. Os sinais correspondentes à estrutura fcc da Pt pura foram incluídos na Figura para facilitar a comparação da posição dos picos de difração.

Os picos (220) da Pt dos difratogramas da Figura 17 estão mostrados em detalhe na Figura 18. Como já mencionado na página 26, a análise mais detalhada foi realizada utilizando os sinais referentes aos planos cristalográficos (220) da Pt.

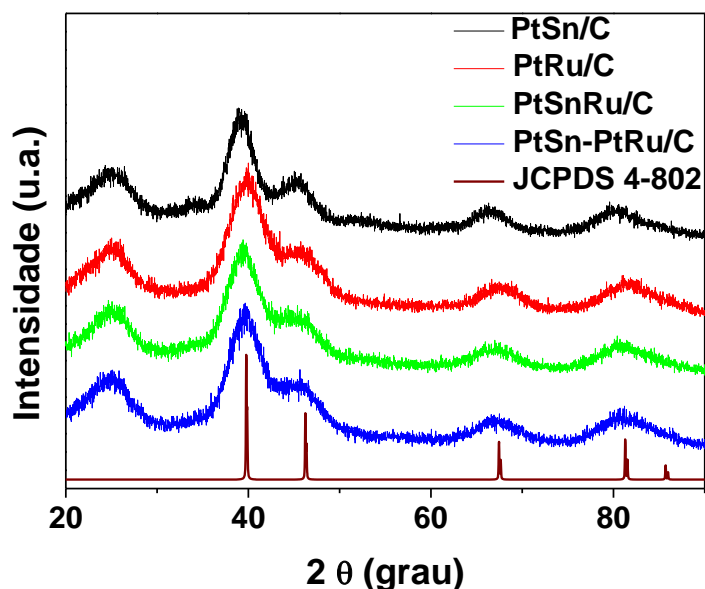


Figura 17 - Difractogramas de raios X dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais binários.

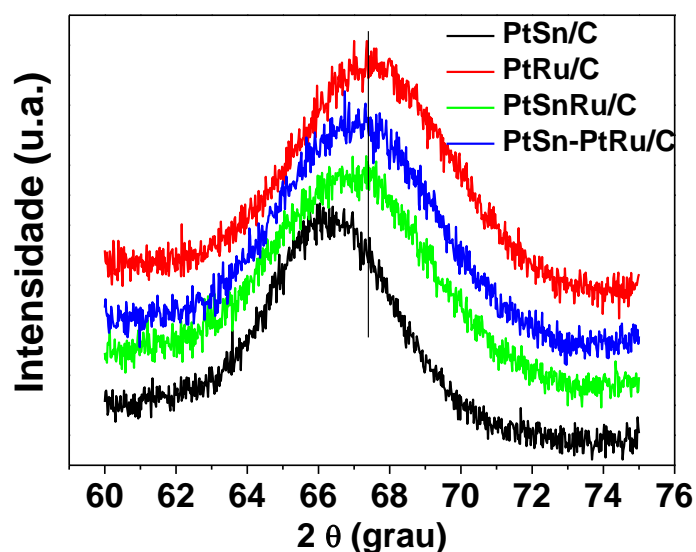


Figura 18 - Detalhe dos picos (220) da Pt para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais binários. A linha sólida vertical em 67,4° indica a posição do pico de difração dos planos (220) para a Pt metálica.

Lembrando que um aumento ou diminuição do parâmetro de rede resulta da inserção na rede cristalina da Pt de um segundo metal de raio atômico maior ou menor que o da Pt, respectivamente, os dados da Figura 18 mostram que para todas as amostras os picos de difração estão deslocados, evidenciando a formação de liga [39]. Como o Ru metálico tem estrutura hexagonal (JCPDS 6-663), o fato de serem observados apenas os picos referentes à Pt cúbica de fase centrada indica que o Ru foi inserido na estrutura cristalina da Pt formando liga. Como no caso anterior, um dos metais (Sn) provoca um deslocamento dos sinais para menores valores de 2θ enquanto o outro (Ru) promove o efeito contrário, impossibilitando a avaliação do grau de formação de liga para os catalisadores ternários.

O parâmetro de rede e o tamanho médio de cristalito foram avaliados, como no caso anterior, usando as equações 1 e 2 (página 26). A porcentagem atômica do segundo metal na fase liga foi estimada pela lei de Vegard (equação 3, páginas 26 e 27), usando com parâmetros de rede de referência 3,927 Å para a Pt [4], 4,00 Å para Pt_3Sn [28] e 3,866 Å para a liga equimolar PtRu [48]. Os resultados da análise dos dados de difração de raios X estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades estimadas dos dados de DRX dos catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais binários.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Teor de segundo metal na liga (% at.)	Composição nominal (atômica)
PtSn/C	2,7	3,987	20,5	70:30
PtRu/C	2,5	3,924	2,20	70:30
PtSnRu/C	2,8	3,931	---	70:15:15
PtSn-PtRu/C	2,2	3,929	---	70:15:15

Como mencionado na página 27, a formação de uma solução sólida PtSn no catalisador bimetálico é evidenciada pelo parâmetro de rede maior que o da Pt. Para o catalisador PtRu/C o parâmetro de rede é ligeiramente menor comparado ao da Pt (raio atômico do Ru igual a 1,34 Å, menor que o da Pt), o que evidencia a formação de uma solução sólida PtRu com pouca quantidade de Ru na liga. Os dados da tabela mostram que para ambos os materiais bimetálicos o teor de segundo metal na liga é inferior à composição nominal do material.

4.2.2 Microscopia de transmissão eletrônica

A Figura 19 apresenta as imagens de TEM para os catalisadores bimetálicos e para o ternário PtSnRu/C e mostra que, de modo geral, as nanopartículas estão dispersas sobre o carbono suporte de maneira uniforme com alguns aglomerados visíveis para o catalisador PtSn/C. Os catalisadores PtSn/C, PtRu/C e PtSnRu/C apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 2,8, 2,4 e 2,6 nm, respectivamente, muito próximos aos tamanhos médios de cristalito estimado dos dados de difração de raios X (Tabela 2). Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula estão mostrados na Figura 20.

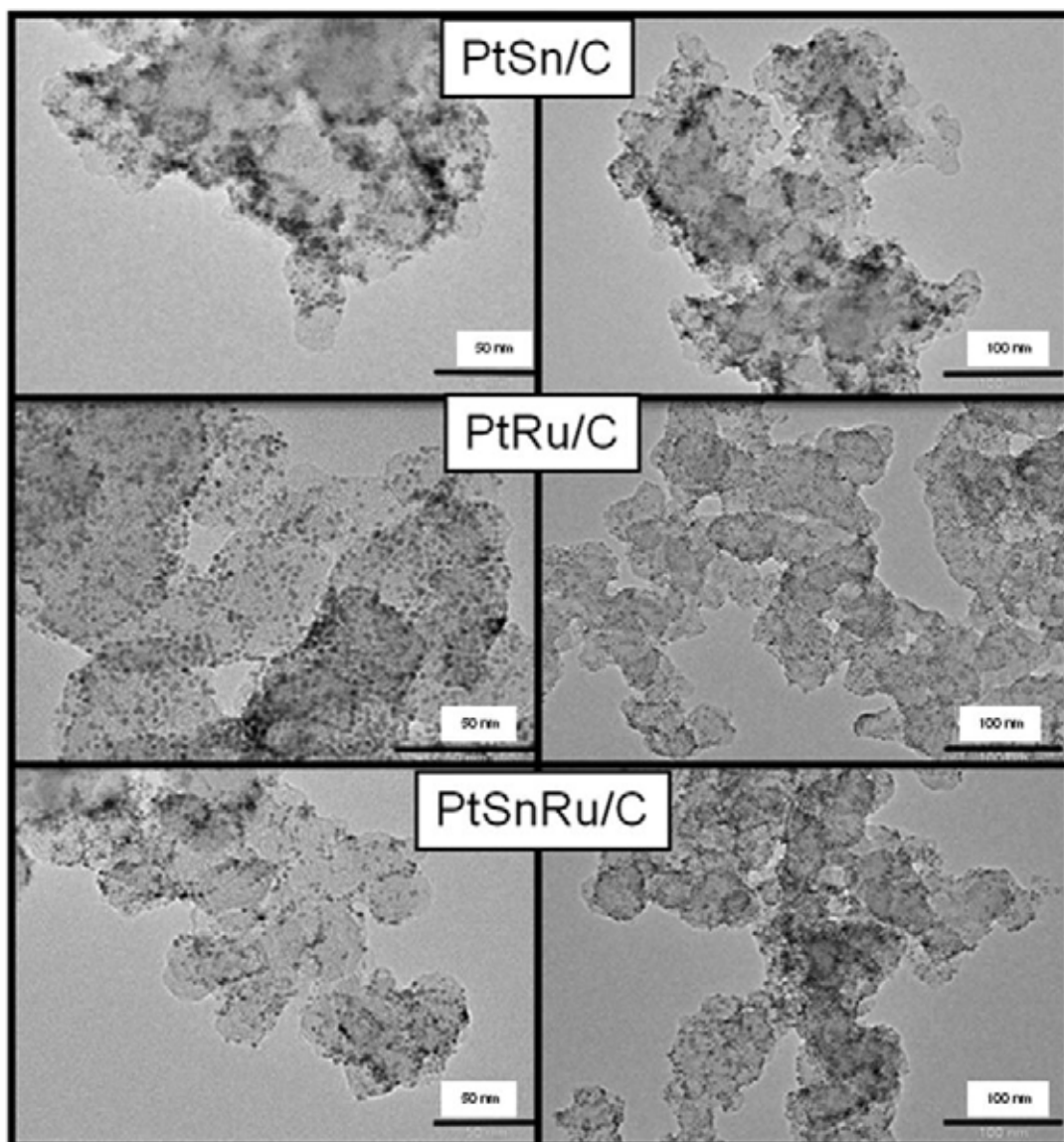


Figura 19 - Micrografias TEM do nanocatalisador trimetálico PtSnRu/C e dos correspondentes materiais bimetálicos sintetizados.

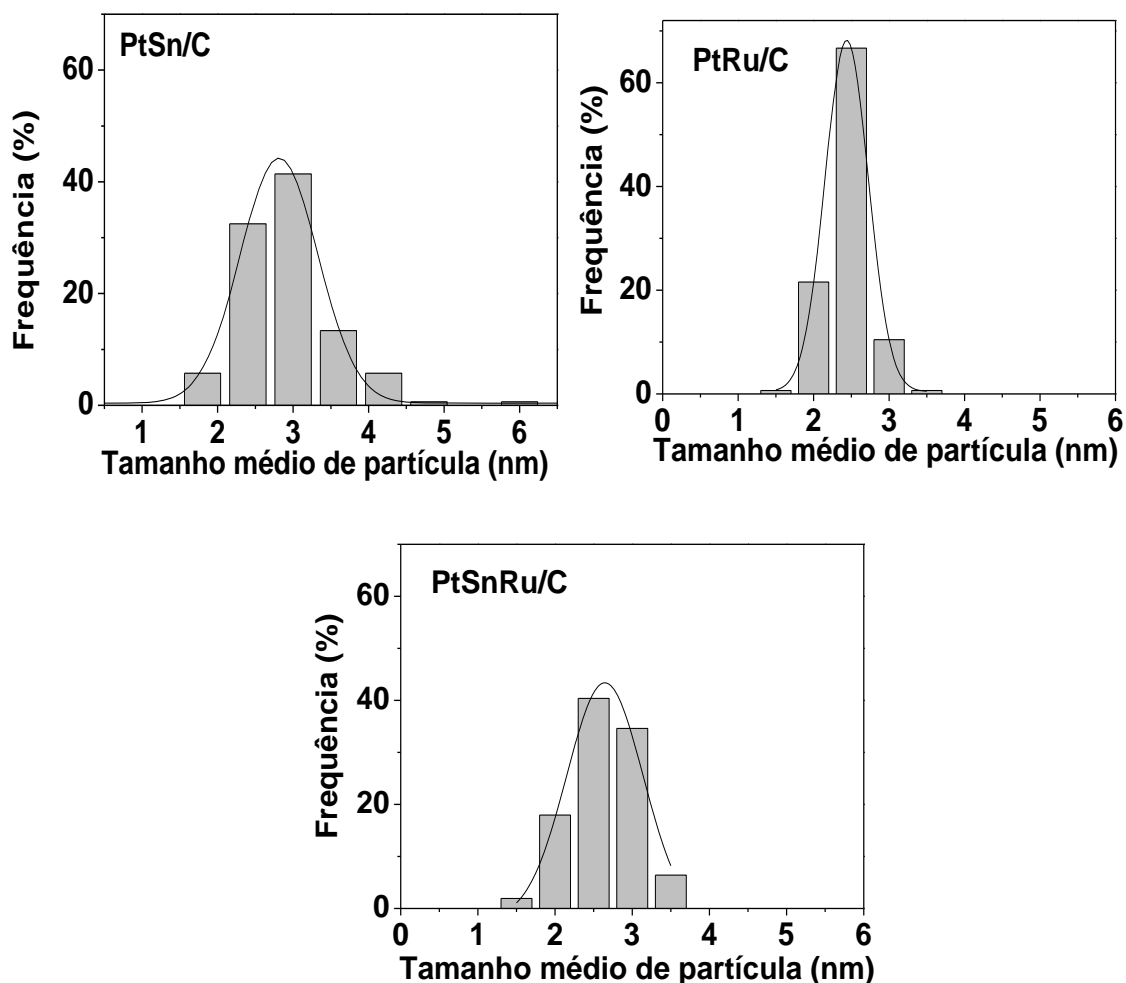


Figura 20 - Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador trimetálico PtSnRu/C e dos correspondentes materiais bimetálicos.

4.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos

Para o sistema PtSnRu também foi realizada uma análise detalhada e quantitativa das propriedades eletrônicas de maneira similar à descrita na página 31. Como mencionado anteriormente, a altura do pico na borda de absorção é um indicador qualitativo da vacância eletrônica da banda 5d da Pt, enquanto que a comparação quantitativa pode ser feita integrando o sinal [40].

As Figuras 21 a e b mostram os espectros de absorção obtidos para os diferentes catalisadores polarizados em 0,5 V e as respectivas absorções integradas. De maneira geral, os catalisadores mostram diferentes preenchimentos da banda 5d da Pt. Vários autores têm demonstrado que a presença de Ru provoca

o esvaziamento da banda 5 d da Pt tanto quando está incorporado na fase liga [20] quanto na forma de óxidos [4]. Como já discutido, o Sn na fase liga produz uma diminuição na vacância da banda. Novamente, se observa que o catalisador constituído da mistura de binários apresentou uma intensidade integrada intermediária comparada à dos catalisadores bimetálicos. Os dados obtidos para o ternário PtSnRu/C mostram que não houve variação significativa na vacância da banda 5d da Pt comparado ao catalisador PtRu/C.

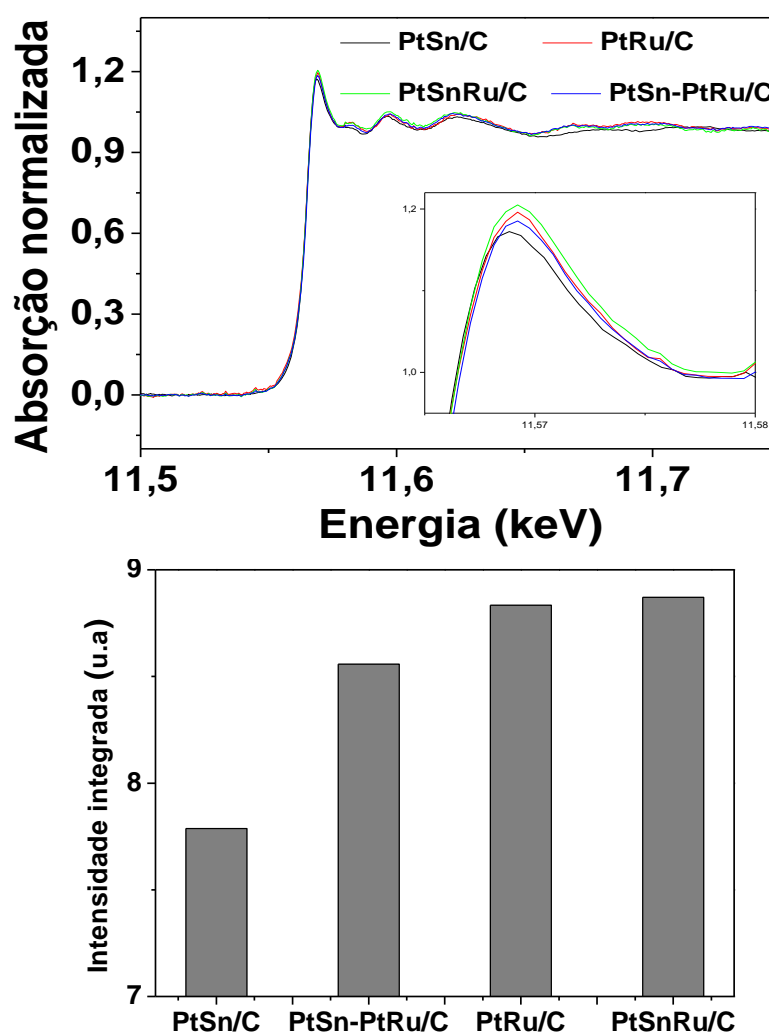


Figura 21 - a) Comparação dos espectros de absorção de raios X normalizados obtidos *in situ* para os catalisadores trimetálicos contendo Pt, Sn e Ru e os respectivos materiais bimetálicos. Borda L_3 da Pt. Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Condições de polarização: $0,5V$. b) Comparação da intensidade integrada dos espectros de absorção de raios X normalizados mostrados na Figura 19 a.

4.2.4 Voltametria cíclica e oxidação de CO adsorvido

A Figura 22 ilustra o comportamento eletroquímico geral dos diferentes catalisadores, que mostraram perfis voltamétricos típicos de catalisadores de Pt suportados sobre carbono. O catalisador PtRu/C apresentou as maiores densidades de corrente na região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

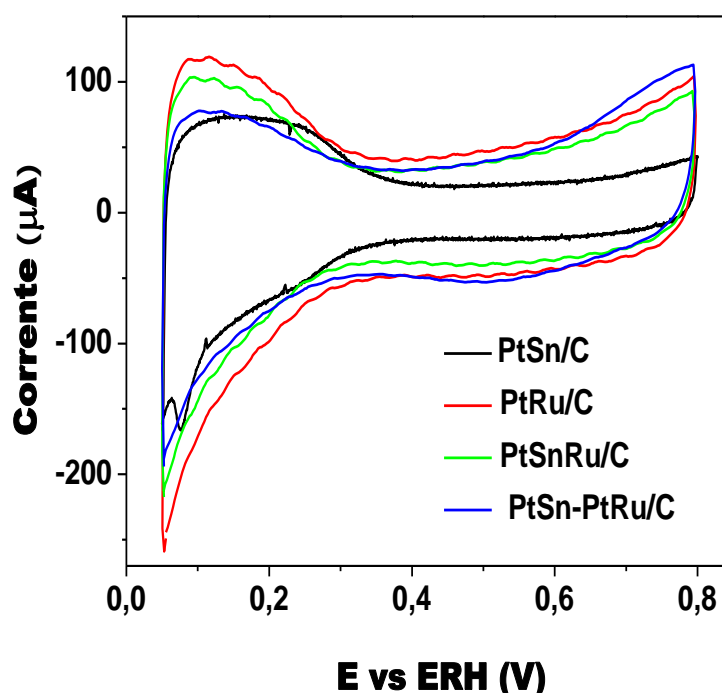


Figura 22 - Voltametrias cíclicas entre 0,05 e 0,8 V dos catalisadores trimetálicos e materiais bimetálicos. Solução: H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com argônio. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . As curvas mostradas foram registradas após 3 ciclos.

Na Figura 23 estão apresentadas as curvas de oxidação de CO adsorvido obtidas para os diferentes catalisadores. O valor do potencial de pico da oxidação aumentou na seguinte ordem para esta série de catalisadores: PtSnRu/C < PtRu/C < PtSn/C < PtSn-PtRu/C. Assim como no caso anterior (catalisadores contendo Rh), a liga trimetálica apresentou o menor valor do potencial para a oxidação do CO adsorvido.

Os dados demonstram também que não há uma correlação entre a oxidação de CO e a vacância da banda 5d da Pt, indicando que os efeitos eletrônicos não são dominantes. Além dos efeitos eletrônicos, a facilidade do metal menos nobre de adsorver espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a Pt facilita a oxidação

do CO (mecanismo bifuncional). Uma vez que, para que a oxidação ocorra, o CO e a espécie oxigenada que fornecerá o oxigênio para a formação do CO₂ deverão estar adsorvidos em sítios adjacentes, a distribuição de sítios na superfície também deve influenciar a atividade para oxidação de CO.

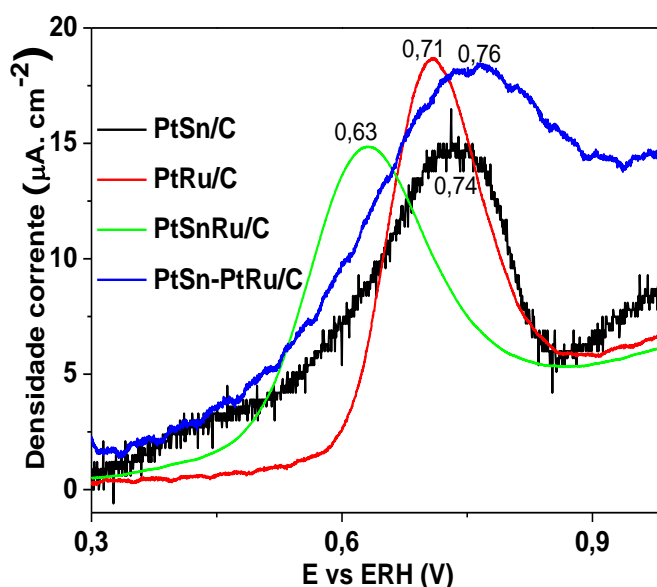


Figura 23 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido entre 0,15 e 1 V. Potencial de adsorção: 0,15 V. Tempo de adsorção: 20 min. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹.

4.2.5 A oxidação de etanol no sistema PtSnRu

As Figuras 24a e b mostram as varreduras de potencial em solução ácida de etanol. A análise das curvas evidencia que a oxidação do etanol começa em potenciais menores para os catalisadores que contem Sn. É possível observar que curva do catalisador PtSn-PtRu/C apresenta dois picos de potencial próximos a 0,55 V e 0,85 V. O catalisador PtSn/C apresenta um ombro próximo a 0,6 V e um pico de corrente perto de 0,85 V e a curva do catalisador PtRu/C e do PtSnRu/C apresenta apenas um pico de corrente. Essas diferenças poderiam estar relacionadas com mudanças na contribuição das diferentes vias do mecanismo de oxidação do etanol, como já foi discutido na página 37.

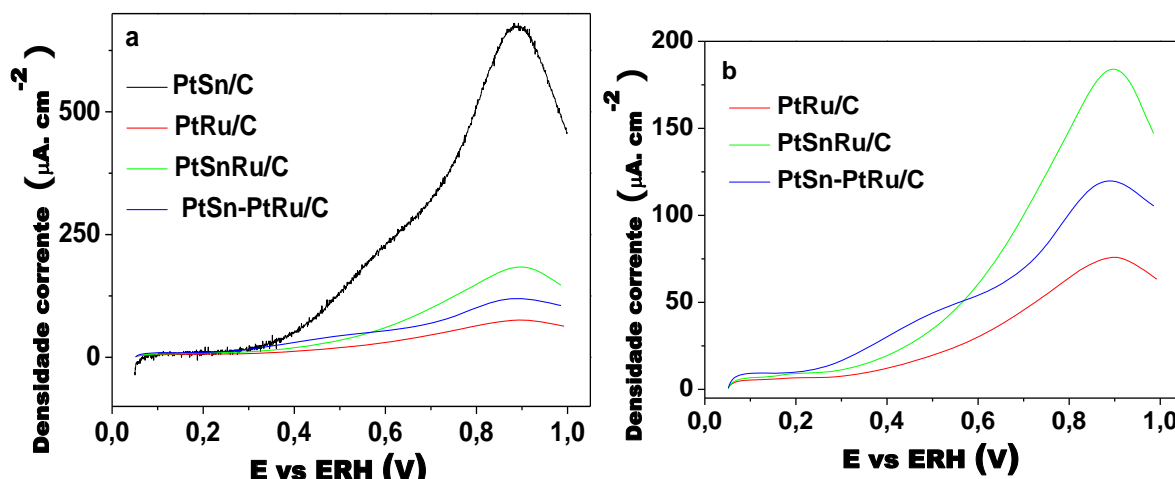


Figura 24 - a) Varreduras de potencial entre 0,05 e 1,0 V em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt. (b) Detalhe das varreduras de potencial para os catalisadores PtRu/C, PtSnRu/C e PtSn-PtRu/C.

A Figura 25 mostra as curvas de cronoamperometria em 0,5 V em solução de etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores desse conjunto. Assim como no sistema discutido anteriormente, os catalisadores que possuem Sn na forma de liga apresentaram as maiores densidades de corrente de oxidação de etanol. A melhor atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol do catalisador PtSn/C pode ser atribuída à presença de uma maior quantidade de Sn na fase liga e aos seus efeitos no preenchimento da banda 5d da Pt. O catalisador PtRu/C apresentou a menor densidade de corrente, mostrando-se menos eficiente para a oxidação de etanol. Novamente, pode-se concluir que a presença de Sn é essencial para se obter maiores densidades de corrente.

Ainda, o catalisador PtSnRu/C apresentou baixas densidades de correntes (Fig. 25) e o menor potencial de pico de oxidação de CO (Fig. 23), indicando, assim como no sistema PtSnRh, que um material que apresenta boa atividade para a oxidação de CO adsorvido não é necessariamente bom para oxidar etanol.

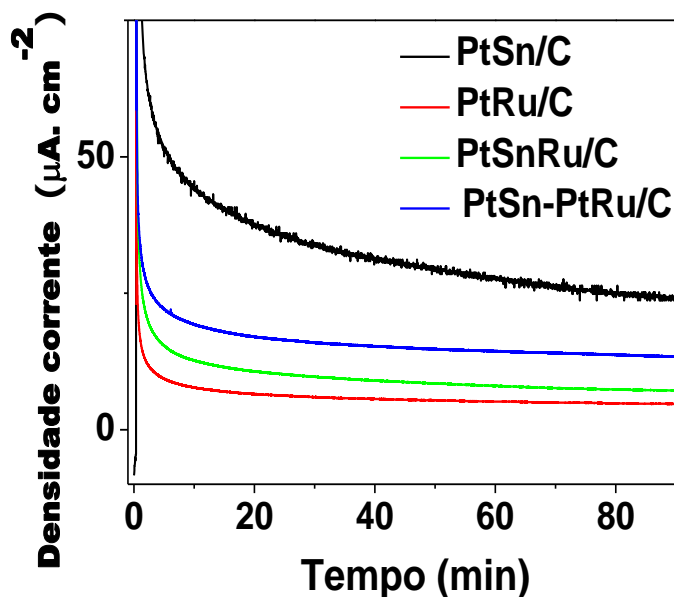


Figura 25 - Cronoamperometrias de oxidação de etanol em 0,5 V para os catalisadores ternários e binários em solução de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com argônio. As correntes foram normalizadas pela área ativa de Pt.

4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão/Absorção *in situ*

O início de formação de produtos foi observado no potencial em torno de 0,6 V com o catalisador PtSnRu/C e de 0,55 V com os demais catalisadores, como pode ser observado na Figura 26, na qual são mostrados os espectros coletados nos potenciais de 0,55 a 0,65 V. Deve-se notar que para o catalisador de PtSn-PtRu/C são apresentados espectros coletados em potenciais mais elevados (0,60 e 0,65V) pois não se observou sinal de formação de produto no potencial de 0,55 V.

As bandas presentes nos espectros são as mesmas mostradas na página 38.

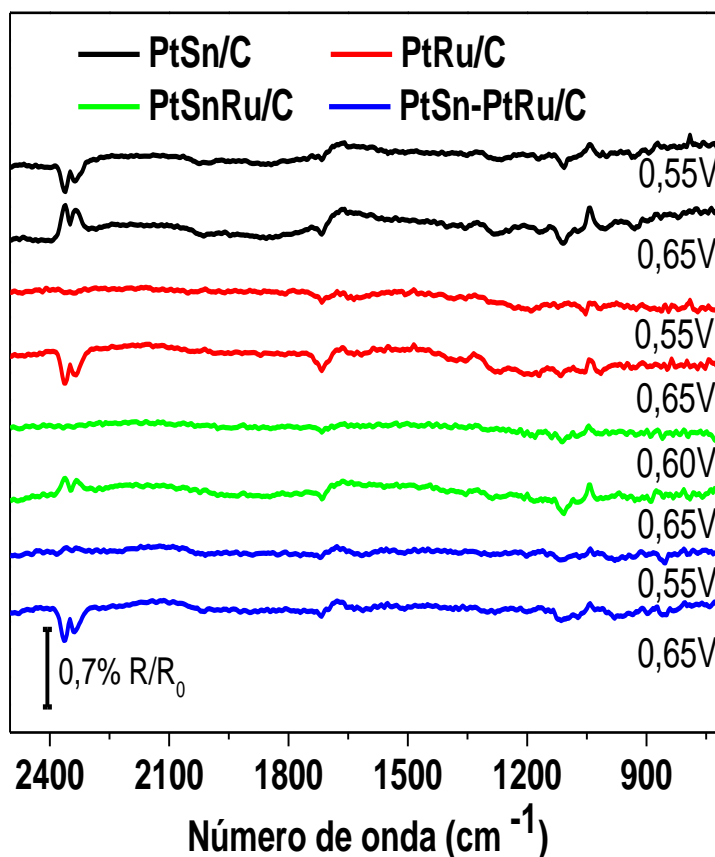


Figura 26 - Espectros coletados entre 0,50 a 0,65 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Ru e para os catalisadores binários. Solução: etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio.

Na Figura 27 são mostrados os espectros coletados em 1,0 V para os catalisadores do sistema PtSnRu. Neste potencial todas as bandas aparecem bem definidas, exceto no espectro coletado com o catalisador de PtSnRu/C, pois este apresenta muito baixa atividade para a eletro-oxidação do etanol (Figura 25). Com os outros três catalisadores (PtSn/C, PtRu/C e PtSn-PtRu/C) são observadas bandas intensas tanto de ácido acético quanto de acetaldeído. Não foram observadas bandas de CO_{ad} (em torno de 2000 cm^{-1} [47]) indicativas de quebra da ligação C–C, exceto o catalisador PtSn/C que apresentou uma banda com baixa intensidade, como já comentado na página 39.

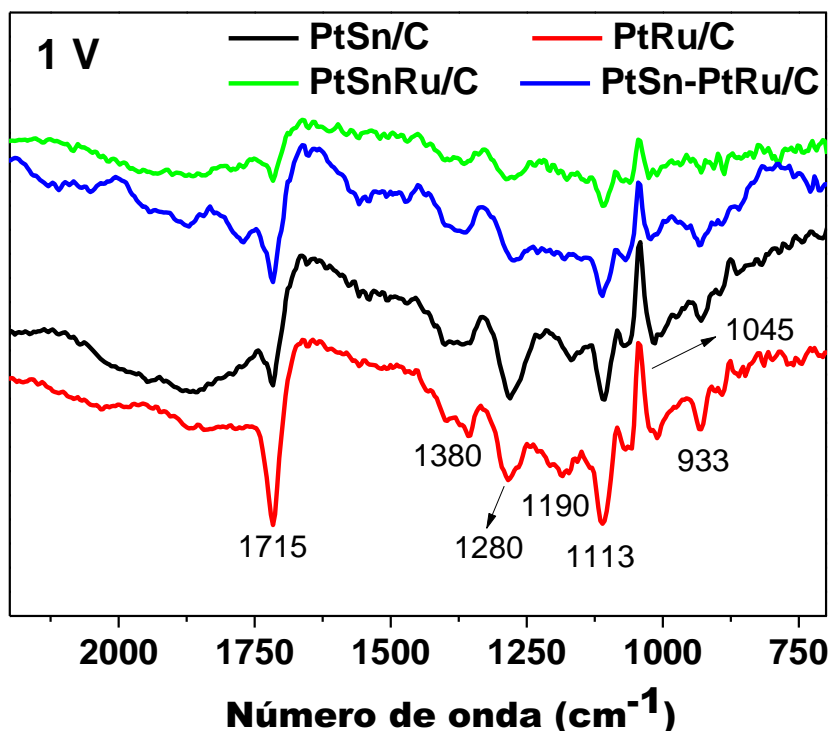


Figura 27 - Espectros de FTIR coletados em 1,0 V para os catalisadores ternários contendo Pt, Sn e Ru e para os catalisadores binários. Solução: etanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com argônio.

A intensidade das bandas em banda em 933 cm⁻¹ (acetaldeído) e em 1280 cm⁻¹ (ácido acético) foi integrada para os espectros obtidos em função do potencial e os resultados (normalizados pela área ativa da Pt) são apresentadas na Figura 28. Observa-se que o acetaldeído foi formado em maior quantidade para o catalisador de PtSn-PtRu/C, e o ácido acético para o PtSn/C.

Em resumo, os estudos realizados mostraram que o catalisador ternário PtSnRu/C produziu a menor quantidade de produtos do conjunto enquanto o ternário PtSn-PtRu/C formou as maiores quantidades de acetaldeído e quantidades modestas de ácido acético. O material PtRu/C, que apresentou as menores densidades de corrente na medida cronoamperométrica, não tem boa atividade catalítica para a oxidação de etanol. Os dados da Figura 28 mostram que há pouca produção de produtos nesse material. A diferença notável nas tendências de formação de produtos, nas correntes de oxidação de etanol nas medidas de cronoamperometria e as diferentes atividades para a oxidação de CO adsorvido dificultam uma análise dos efeitos das diferentes propriedades que podem estar

influenciando as diferentes vias do complexo mecanismo da reação de oxidação de etanol.

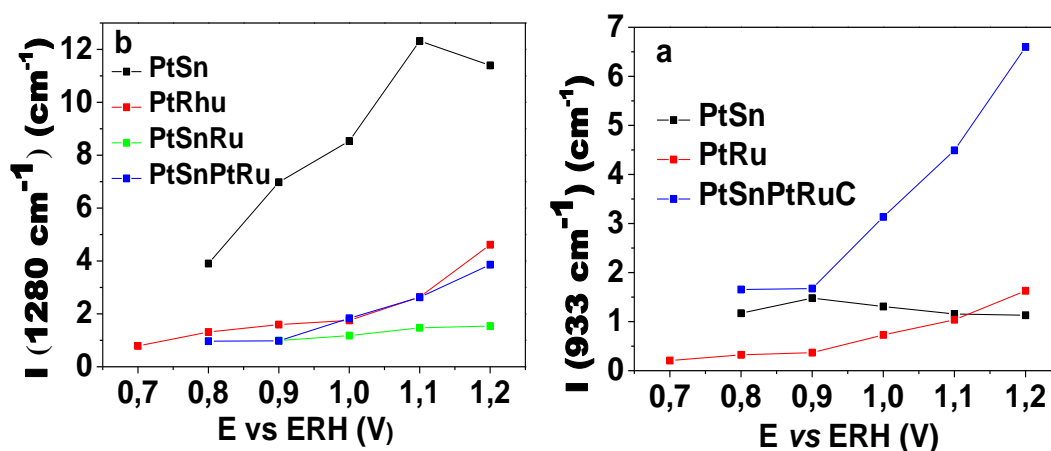


Figura 28 - Comparação das áreas integradas das bandas dos espectros (normalizadas pela área ativa) em função do potencial aplicado para os catalisadores ternários e binários. a) acetaldeído (933 cm⁻¹); b) ácido acético (1280 cm⁻¹).

5. Conclusões

- Os materiais preparados estão bem distribuídos sobre o carbono suporte.
- Os dados de DRX e TEM revelaram que o tamanho de cristalito e o tamanho de partícula são bastante próximos para todas as amostras, evidenciando o caráter monocristalino das nanopartículas.
- A presença de Rh ou Ru esvazia a banda 5d da Pt, enquanto que o Sn produz seu preenchimento.
- Os dados demonstraram que não há uma correlação entre a oxidação de CO e a vacância da banda 5d da Pt, indicando que os efeitos eletrônicos não são dominantes.
- Os dados de voltametria em meio de etanol mostram possíveis mudanças na contribuição das diferentes vias do mecanismo de oxidação do álcool para os diferentes catalisadores.
- Os catalisadores PtSn-PtRh/C e PtSn-PtRu/C apresentaram atividade catalítica para a oxidação de etanol bastante próxima ao catalisador PtSn/C. Com o estudo de FTIRAS foi possível observar que a presença de Rh e Ru inibe a formação de ácido acético.
- Os dados de FTIRAS mostram que o catalisador PtRh/C quebra a ligação C-C do etanol e produz CO_{ad} . Infelizmente não é possível uma conclusão mais assertiva sobre a oxidação de etanol a CO_2 , uma vez que o sinal CO_2 atmosférico foi um interferente.

6. Estudos realizados durante o estágio no exterior

Nessa seção são apresentados os resultados do trabalho desenvolvido durante o estágio de três meses no Instituto Universitário de Eletroquímica da Universidade de Alicante (Espanha) sob a supervisão do Prof. Juan M. Feliu, com Bolsa Estágio de Pesquisa No Exterior (BEPE) da FAPESP. Visando avaliar os efeitos catalíticos associados à orientação da superfície foram realizados experimentos sobre eletrodos monocristalinos de Pt que envolveram:

- i) estudos dos efeitos da concentração de etanol em solução de H_2SO_4 para os três planos basais;
- ii) estudos dos efeitos da concentração de etanol em solução de HClO_4 para Pt(111) e para superfícies escalonadas com terraças (111) e degraus monoatômicos (110);
- iii) Estudos comparativos envolvendo superfícies escalonadas com terraças (111) e degraus (110) ou (100) bem como os três planos basais (em soluções de HClO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol);
- iv) estudos dos efeitos da orientação cristalográfica na oxidação de ácido glicólico sobre os três planos basais da Pt e superfícies escalonadas com terraças (111) com degraus (110) ou (100).

6.1 Introdução

O mecanismo da oxidação de etanol não está totalmente elucidado e ainda apresenta aspectos controversos, como por exemplo, qual é a maneira pela qual se forma o ácido acético, se é por uma única etapa ou via acetaldeído. Além disso, a natureza das espécies adsorvidas também não está completamente elucidada. Gomes et al. mostraram que o mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol sobre Pt é mais complexo do que se acredita, com a formação de mais de 11 intermediários co-existentes [49]. Na faixa de potencial entre 0,50 V e 0,90 V, os intermediários adsorvidos formados da oxidação do etanol são gradualmente oxidado com o aumento do potencial e os sítios de Pt não são re-ocupado apenas por moléculas de etanol, mas também por outras espécies. Essas espécies têm uma

forte interação com a superfície da Pt e envenenam o catalisador. Acima de 0,90 V, a adsorção de etanol e a quebra de ligações C-C são inibidos pelo aumento das espécies oxigenadas adsorvidas sobre a Pt [49].

Sistemas fundamentais, como os monocristais de platina, são muito importantes para os estudos mecanísticos de reações de oxidação porque possuem superfícies com arranjos atômicos definidos, o que facilita a compreensão da interação entre a superfície do metal, reagentes e produtos.

Monocristais são cristais que possuem uma repetição ininterrupta de um conjunto de posições atômicas denominado de célula unitária. A estrutura tridimensional ordenada dos átomos de uma célula unitária pode ser descrita por três vetores, como mostra a Fig. 29.

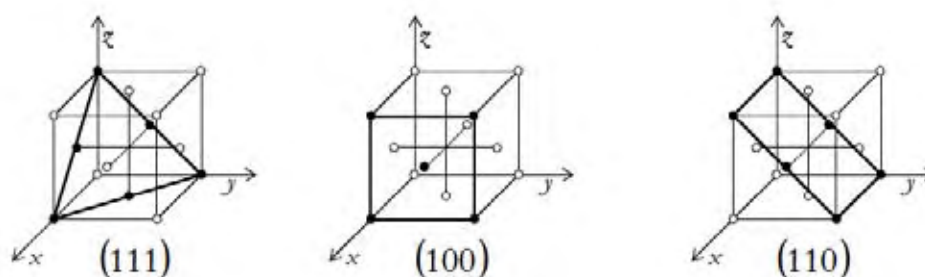


Figura 29 - Representação dos planos de um cristal cúbico de face centrada de faces de baixos índices de Miller [50].

As superfícies das células unitárias podem ser representadas pelos índices de Miller (hkl) que são números inteiros e resultado do inverso das coordenadas dos planos cartesianos. Um monocristal de platina é formado com a repetição organizada da célula unitária cúbica de face centrada. As representações das faces de baixo índice de Miller - os planos basais fcc(111), fcc(110) e fcc(100)- estão apresentadas na Fig. 29.

A estrutura da superfície da Pt pode influenciar fortemente a atividade catalítica. Estudos sobre eletrodos monocristalinos têm demonstrado a importância dos efeitos estruturais na eletrocatalise de diversas reações de interesse no desenvolvimento das células a combustível, como a redução de oxigênio [51, 52], a oxidação de metanol [53-55], e a oxidação de CO [56,57]. Estudos recentes da oxidação de etanol em eletrodos monocristalinos combinados com espectroscopia no infravermelho mostraram que o principal produto sobre Pt(111) é ácido acético enquanto o eletrodo Pt(110) é o mais ativo para a quebra da ligação C-C [58, 59].

Os estudos mencionados também permitiram avaliar a influência de degraus e terraços.

Nos anodos e catodos das células a combustível, o catalisador é utilizado na forma de nanopartículas para aumentar a área de superfície, visto que as reações de transferência de carga ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. As significativas diferenças entre materiais estendidos e nanopartículas dificultam a extrapolação de conclusões obtidas em estudos sobre as superfícies estendidas bem definidas de eletrodos monocristalinos para as superfícies dos catalisadores nanoparticulados. No entanto, é importante perceber que o tamanho e a forma de partículas nanométricas determinam o ordenamento atômico predominante na superfície das mesmas; ou seja, determinam quais planos cristalográficos estarão majoritariamente presentes na superfície (orientação preferencial). Por exemplo, foi proposto que se a forma tende à de um cuboctaedro os átomos da superfície estariam arranjados majoritariamente em planos (111), e que a razão dos arranjos (111)/(100) dos átomos na superfície seria dependente do tamanho de partícula [60]. No entanto, a superfície -e consequentemente a atividade- pode ser diferente mesmo que a forma das partículas seja a mesma em razão da alta mobilidade dos átomos na superfície, como recentemente demonstrado para nanopartículas de Pt [61].

Visando preencher a lacuna entre superfícies estendidas e ordenadas de eletrodos monocristalinos e os catalisadores práticos (nanoparticulados), estudos envolvendo tanto a preparação e caracterização de nanopartículas com formas diferentes quanto a avaliação dos efeitos de orientações preferenciais na eletrocatalise de diversas reações começaram a despertar um grande interesse nos últimos anos [62, 63]. Em razão das dificuldades de síntese de partículas com formas definidas predominantes, os estudos publicados envolvendo nanopartículas com diferentes formas ainda não são muito numerosos e, de maneira geral, tem sido restritos às partículas de metais puros. Os dados publicados, no entanto, mostram claramente que esse tipo de abordagem pode fornecer valiosas informações sobre a influência dos efeitos estruturais nas reações eletroquímicas, como se verifica no caso da reação de redução de oxigênio sobre partículas de Au [64] e nas reações de oxidação de metanol [65], ácido fórmico [65, 66], e moléculas aromáticas em nanopartículas de Pt preferencialmente orientadas [67].

Uma maior compreensão dos efeitos estruturais nos mecanismos de reação também é indispensável para subsidiar o desenvolvimento de novos catalisadores.

6.2 Metodologia

6.2.1 *Preparação dos eletrodos monocristalinos*

Os eletrodos utilizados foram produzidos pelo método de Clavilier [68] na Universidade de Alicante. Resumindo, o método baseia-se em fundir um fio de platina (99,99%) em um chama de propano e oxigênio até a formação de uma gota. Após um esfriamento lento, a gota toma a forma de um monocristal esférico. O corte e o polimento do monocristal para a obtenção de uma superfície orientada foi realizado com o auxílio de um goniômetro de 4 eixos de rotação e de um feixe de laser.

Antes de cada medida eletroquímica com monocristal, foram realizados a limpeza e o ordenamento da superfície da Pt utilizando o procedimento desenvolvido por Clavilier [69]. Primeiramente, o eletrodo de Pt foi aquecido ao rubro na chama (butano), seguido da transferência imediata para um balão com água Milli-Q e com atmosfera de $H_2 + Ar$ (1:3) para o resfriamento do metal sem tocar na água. Após o resfriamento, foi realizada a submersão do eletrodo na água do balão e o eletrodo com uma gota de proteção na superfície foi transferido para a célula eletroquímica limpíssima. Esse procedimento aproveita a propriedade catalítica da Pt para oxidar em altas temperaturas as impurezas adsorvidas na superfície. O aquecimento e o controle de H_2 na atmosfera durante o resfriamento auxiliam na reorganização da superfície devido à mobilidade dos átomos em alta temperatura e a ausência de O_2 não permite a formação significativa de óxidos superficiais.

6.2.2 *Materiais e equipamentos*

Para o desenvolvimento desse trabalho, foi empregada uma célula convencional de vidro Pyrex que continha uma abertura central utilizada para a entrada do eletrodo de trabalho e quatro aberturas superiores laterais, sendo que uma foi utilizada para a borbulhamento de gases na solução ou apenas na superfície do líquido, outra para entrada de um contraeletrodo de Pt, a terceira para a entrada

do Luggin que continha o eletrodo de referência reversível de hidrogênio e a última entrada lateral sempre permanecia fechada.

É importante destacar que durante os experimentos a superfície dos eletrodos de trabalho entrava em contato com o eletrólito na forma de um menisco, assegurando que as reações eletroquímicas estavam ocorrendo apenas na superfície organizada do eletrodo. Como a reatividade desses eletrodos de trabalho dependia de um sistema rigorosamente limpo, foi dada uma atenção especial para o processo de limpeza das vidrarias. A limpeza da célula e dos materiais de vidro utilizados durante os experimentos eletroquímicos começava com submersão em solução permanganato de potássio por no mínimo 12h. Após, os materiais eram lavados com uma solução de peróxido e ácido sulfúrico, submetidos a repetidos enxagues (no mínimo 5 vezes) com águas MilliQ e aquecidos com água até a ebulição por no mínimo 4 vezes.

As soluções utilizadas nas medidas foram produzidas com HClO_4 supra puro Aldrich, H_2SO_4 suprapuro Merck, etanol Merck 97% e água MilliQ, e os gases Ar e H_2 da Alpha Gaz.

Foram utilizados um Potenciostato eDAQ 161, um gerador de função EG&G PARC 175, e um sistema de gravação de dados eDAQ e-corder ED401.

6.3 Medidas eletroquímicas em monocristais

As Figuras 30 a–d mostram alguns dos resultados obtidos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . As curvas voltamétricas mostram simetria nos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, o que atesta as boas condições de limpeza do sistema. As simetrias observadas nas Figuras 30 b-d também mostram que os átomos que constituem os monocristais estavam bem orientados.

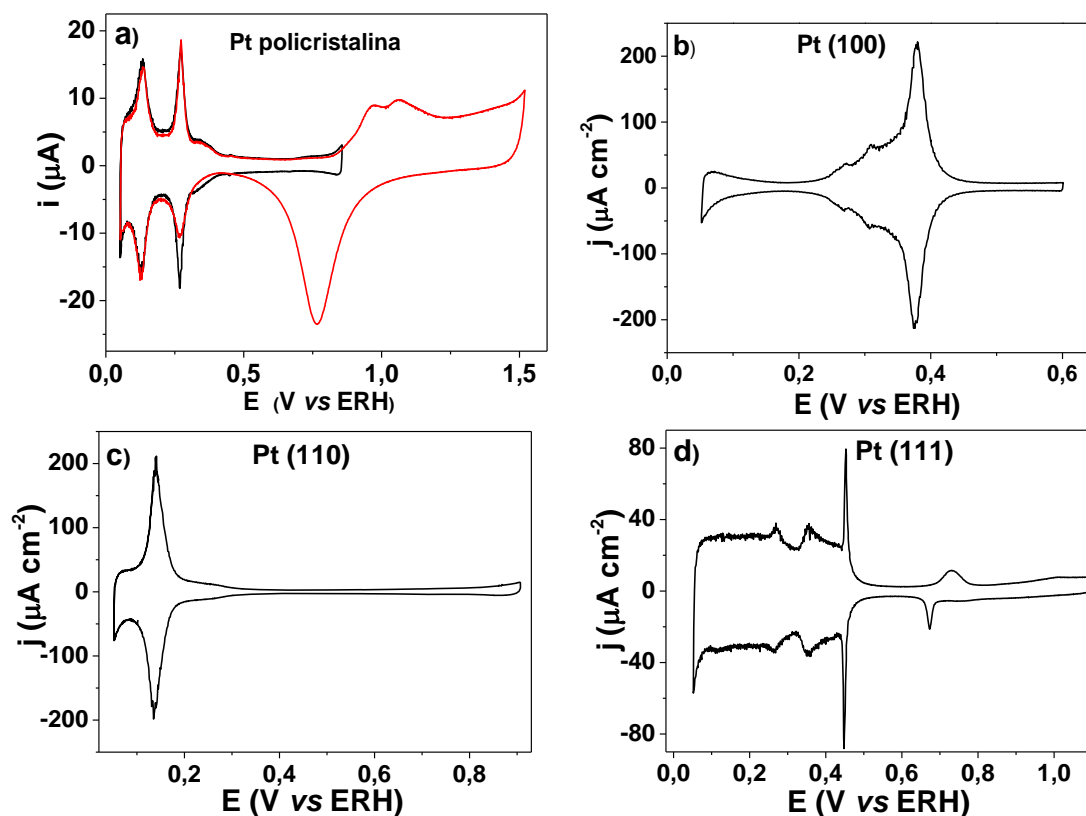


Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. a) Pt policristalina, b) Pt (100), c) Pt (110) e d) Pt (111).

A curva voltamétrica vermelha da Figura 30a não possui simetria na região de adsorção/dessorção de hidrogênio porque o potencial máximo chegou até $1,4 \text{ V}$, o que acarreta a reorganização da superfície devido principalmente à formação de óxidos superficiais em potenciais altos.

Na Figura 30b há um pico em torno $0,38 \text{ V}$ e sinais fracos em torno de $0,3 \text{ V}$. É conhecido que nessa superfície os processos observados na região entre $0,2$ e $0,45 \text{ V}$ correspondem aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e bissulfato [70].

A Figura 30c mostra o voltamograma cíclico correspondente à Pt (110), onde se observam um pico em $0,145 \text{ V}$ e um sinal entre $0,2$ - $0,3 \text{ V}$, ambos referentes aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio [70].

É observado que o perfil voltamétrico da Pt (111), Figura 30d, apresenta regiões claramente definidas. Entre os potenciais de $0,06$ - $0,35 \text{ V}$ ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio e na região entre $0,35$ e $0,6 \text{ V}$ se observa um pico agudo em $0,45 \text{ V}$ referente aos processos do bissulfato [70].

6.4 Oxidação de etanol em superfícies monocristalinas de Pt

6.4.1 Variação da concentração etanol em meio sulfúrico

As Figuras 31 a-c mostram a segunda varredura de potencial para os eletrodos de Pt com orientação (111), (110) e (100), a 50 mV s^{-1} em diferentes concentrações de etanol (Et), como indicadas nas Figuras. A inibição progressiva das correntes na região de adsorção/dessorção de hidrogênio com o aumento de concentração de etanol pode ser observada para os catalisadores Pt (110) e Pt (100).

Em potenciais acima do potencial de início, a forma da curva é dependente da concentração de etanol. Essa característica é mais evidente para o eletrodo Pt (111) (Figura 31a), pois em concentrações pequenas de etanol a varredura positiva apresenta apenas um pico de corrente enquanto em concentrações altas apresenta dois picos.

Outra observação é que a corrente de reativação na varredura negativa para a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol é menor que para a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sugerindo que os produtos formados na oxidação de etanol em concentrações mais altas são mais fortemente adsorvidos na superfície da Pt.

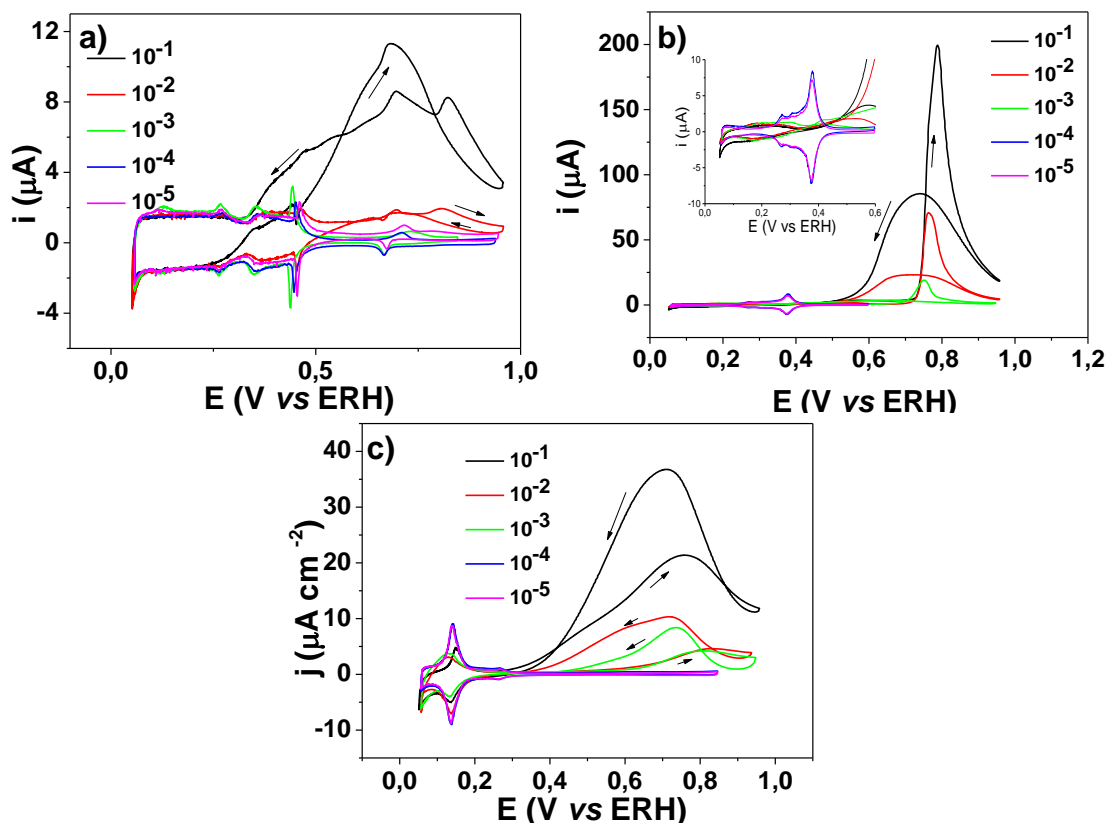


Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol em diferentes concentrações para a) Pt (111), b) Pt (100); detalhes da região da adsorção/dessorção de hidrogênio na figura inserida; e c) Pt (110). Concentrações de etanol indicadas na Figura em mol L^{-1} .

O eletrodo Pt (111) apresentou o menor potencial de início de oxidação e a menor histerese entre as correntes da varreduras positivas e negativas. Esses fatores indicam que esse eletrodo pode ser considerado o mais eficiente para a oxidação de etanol, porque se bloqueia pouco.

O eletrodo (100) (Figura 31b) apresenta o pico de corrente em potenciais mais altos entre os três eletrodos e a maior histerese entre as varreduras positivas e negativas. Portanto, é o eletrodo que mais é bloqueado.

O eletrodo Pt (110) (Figura 31c) apresenta um comportamento que pode ser considerado como intermediário entre os eletrodos Pt (111) e Pt (100).

6.4.2 Oxidação de etanol em meio perclórico

Para seguir a investigação da oxidação de etanol com diferentes concentrações de etanol foi escolhido o eletrodo Pt (111), pois esse apresentou uma resposta catalítica interessante mostrando menor bloqueio por intermediários adsorvidos. Para comparação, também foram escolhidos eletrodos escalonados Pt (n, n, n-2) que possuem diferentes quantidades de terraças (111) e degrau monoatômico com orientação (110). Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ porque o ClO₄⁻ não se adsorve especificamente [70].

A Figura 32 mostra uma comparação entre o branco do eletrodo Pt (111) e dos eletrodos escalonados Pt (n, n, n-2) que possuem terraças de orientação (111) e degrau monoatômico de orientação (110). O pico de corrente em 0,8 V na voltametria da Pt (111) foi atribuído à espécie OH_{ads} [70, 71].

As quantidades atômicas de terraças estão indicadas na Figura. É possível observar que o pico de corrente em correntes entre 0,3–0,4 V e o pico em 0,8 V referente aos estados de adsorção sobre orientações (111) da Pt, diminuem conforme diminui o tamanho da terraça, ao passo que aparece um sinal em 0,12 V referente ao processo de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a superfície Pt (110). As mudanças desses sinais ocorrem porque à medida que diminui a quantidade de átomos na terraça (111) aumenta a densidade de degraus (110) e, conseqüentemente, os eletrodos com maior densidade de degraus possuem características parecidas com o eletrodo de orientação (110).

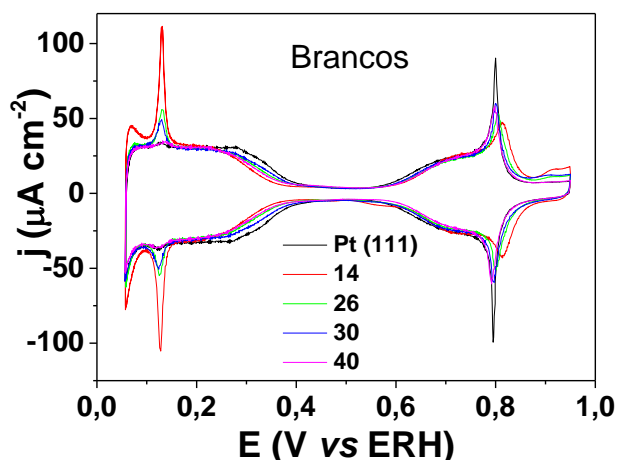


Figura 32 - Voltamogramas cíclicos de Pt (111) e de eletrodos escalonados Pt (n, n, n-1), com o número de átomos nas terraças indicado na Figura, em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e 50 mV s⁻¹.

As Figuras 33 a-e mostram uma comparação do efeito da concentração de etanol para os diferentes eletrodos. Na Figura foram utilizadas as segundas varreduras e indicadas a concentração e orientação dos eletrodos. Em concentrações altas de etanol é possível observar para todos os eletrodos um pico de corrente na varredura positiva centrado em aproximadamente 0,6 V.

Em concentrações baixas de etanol (10^{-3} mol L⁻¹ e 10^{-4} mol L⁻¹) é observado um pico de redução centrado em aproximadamente 0,56 V na varredura negativa, que provavelmente é referente à redução de um intermediário de 2 átomos de carbono formado da varredura positiva. Alguns autores propuseram que o pico de corrente na varredura negativa é dessorção redutiva de acetato [72], considerando assim que a corrente de oxidação do etanol está relacionada com a formação de ácido acético no seio da solução ou com a formação de acetato adsorvido.

Outra característica interessante nas curvas voltamétricas é o deslocamento do pico de corrente de oxidação para menores valores de potencial com o aumento da concentração de etanol no meio, o que sugere que em concentrações mais altas de etanol a oxidação é mais fácil.

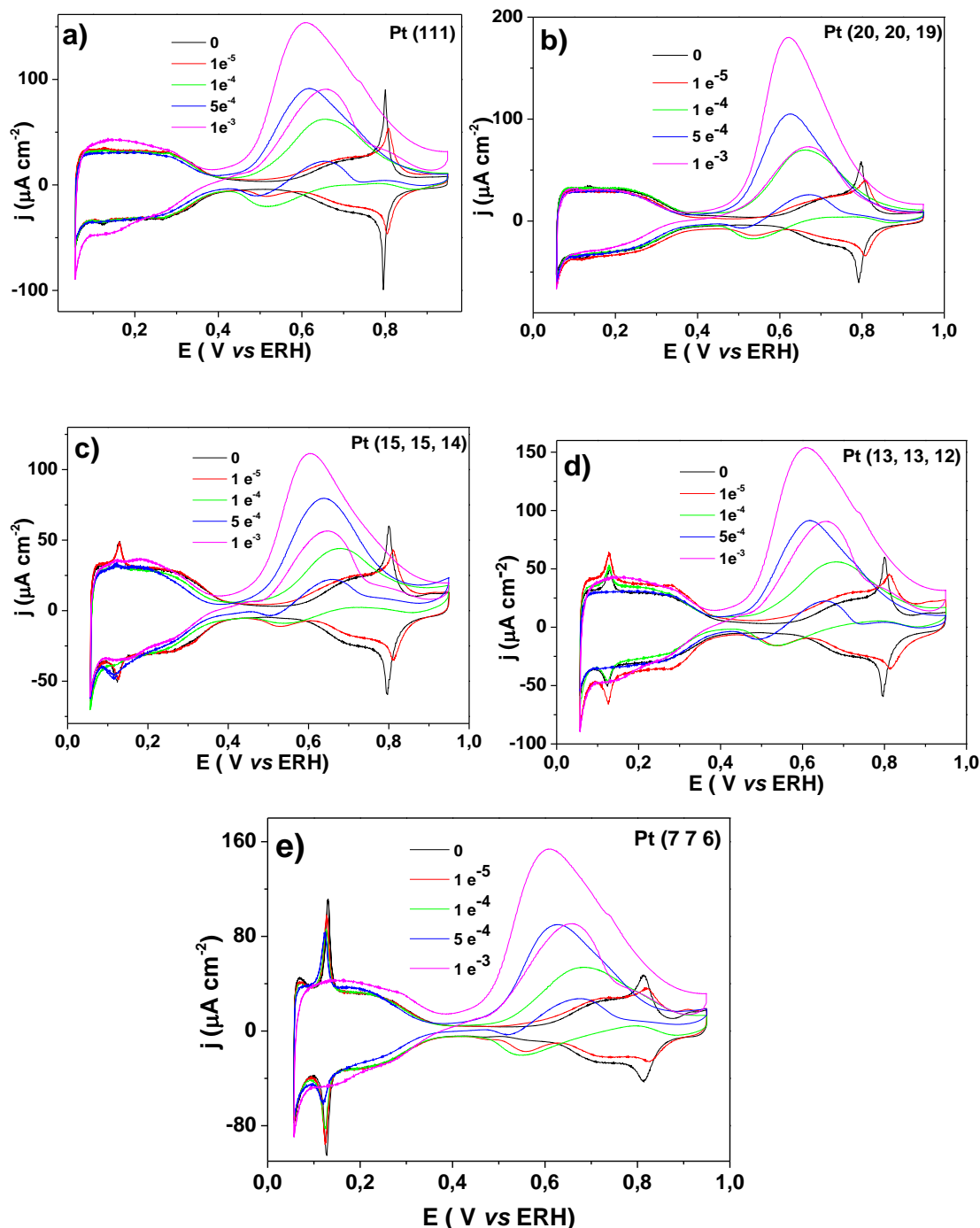


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes concentrações de etanol. a) Pt (111), b) Pt (20, 20, 19), c) Pt (15, 15, 14), d) Pt (13, 13, 12) e e) Pt (7 7 6) . Concentrações em mol L^{-1} indicadas na Figura.

No geral, esses dados sugerem que nas concentrações baixas usadas nesse trabalho é favorecido o processo de oxidação de etanol a ácido acético, uma vez que ocorre a dessorção de acetato na varredura negativa e que nas correntes da varredura positiva centradas no potencial de $0,6 \text{ V}$ ocorre a formação de acetato

adsorvido. Em altas concentrações também pode estar havendo a dessorção do acetato e o sinal da oxidação de CO_2 esta encobrindo. Ainda pode-se afirmar que o mecanismo de oxidação de etanol, que está diretamente relacionado com quantidade da espécie intermediária adsorvida (ou formada), depende da concentração do álcool. No entanto, para uma conclusão mais assertiva sobre os intermediários formados é necessário o complemento do estudo com a técnica espectroscópica *in situ*.

Continuando a investigação sobre a oxidação de etanol, foi realizado um estudo geral e comparativo entre os eletrodos de superfícies escalonadas com diferentes quantidades de terraças (111) e degrau monoatômico com orientação (110) ou (100). Nessa etapa, houve dificuldade na reprodutibilidade das medidas, provavelmente porque as formas das voltametrias e as intensidades das correntes da oxidação de etanol são muito sensíveis ao tempo que é necessário para realizar o menisco e à altura do menisco, condições que são difíceis de controlar. Uma reprodutibilidade melhor foi conseguida comparando a quinta varredura, quando o sistema estava mais estável. Por esse motivo, o quinto ciclo de cada medida foi utilizado para comparação.

A Figura 34 apresenta as curvas voltamétricas em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ etanol sobre as superfícies orientadas da Pt, como indicadas. É observada uma tendência de oxidação de etanol parecida ao sistema em meio de sulfúrico. O eletrodo Pt (111) mostra a menor histerese entre a varredura positiva e negativa. O eletrodo Pt (100) apresenta o maior pico de corrente na varredura positiva e a maior histerese entre as varreduras positivas e negativas. O eletrodo Pt (110) apresenta um comportamento intermediário entre os eletrodos Pt (111) e Pt (100). O eletrodo Pt (111) apresenta o menor potencial de início de oxidação de etanol e a menor corrente de pico de oxidação, seguido do eletrodo Pt (110) e por último Pt (100).

A corrente de oxidação no eletrodo Pt(111) aumenta em torno de 0,4 V e apresenta um ombro em torno de 0,55 V; continua a aumentar até um pico em torno de 0,63 V, segue diminuindo e aparece outro ombro cerca de 0,8 V. Na varredura negativa, a corrente aumenta até um máximo em 0,63 V e diminui com a diminuição de potencial. A corrente de oxidação na varredura negativa é maior que a corrente na varredura positiva.

Com base nos trabalhos de Cases et al, [72,73], a presença de três sinais no voltamograma da Pt (111) sugere a formação de três produtos. O ombro na

varredura positiva centrado em 0,56 V pode estar associado à oxidação de uma espécie adsorvida com um único átomo de carbono, proveniente da quebra da ligação C-C do etanol [72]; o máximo de corrente em 0,63 V pode ser devido a oxidação de uma espécie com 2 átomos de carbono [73] e o sinal próximo a 0,8 V estaria relacionado à formação de CO₂.

Esses resultados estão de acordo com a literatura. No eletrodo Pt (111) o principal produto é o ácido acético (correntes maiores no voltamograma na região 0,63 V), indicando que a rota de formação de ácido acético é mais favorecida. Já a quantidade de CO₂ formada é muito pequena (pequenas correntes no voltamograma na região 0,8 V, ver Fig. 34).

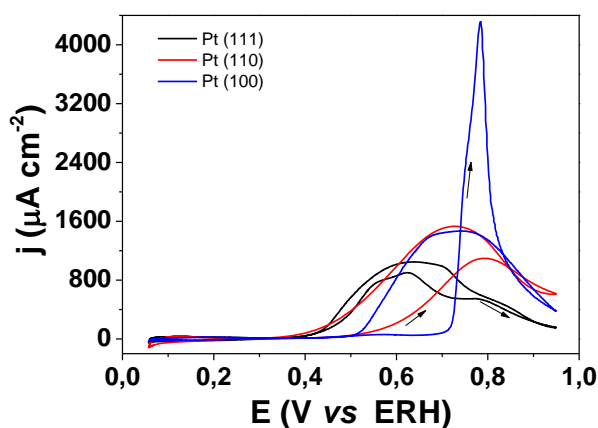


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 m V s⁻¹ para os eletrodos de plano basal, indicados na Figura, em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,1 mol L⁻¹.

No eletrodo Pt (110) a oxidação se inicia cerca de 0,5 V e tem apenas um pico de corrente na varredura positiva no potencial de 0,78 V.

O voltamograma da Pt (100) apresenta as maiores correntes de oxidação. O maior pico de corrente em 0,8 V, que está relacionado com a maior quantidade de CO₂ formado, e a maior diferença entre a corrente na varredura positiva e negativa indicam que essa é a superfície mais envenenada. Esses resultados sugerem que a superfície Pt(100) possui boa capacidade dissociativa do etanol e baixa eficiência de oxidação de CO a CO₂.

A Figura 35 apresenta uma comparação entre as voltametrias dos eletrodos escalonados Pt (n+1, n-1, n-1) e Pt (n, n, n-2). Já as Fig. 36a-b e 37a-b apresentam os voltamogramas separados para melhor visualização.

Os eletrodos Pt(311) e Pt(331), que possuem menor número de átomos na terraça e maior densidade de degraus, apresentam características mais parecidas com o eletrodo de superfície Pt (100) e Pt(110), respectivamente. Os outros eletrodos escalonados possuem perfis voltamétricos intermediários entre os eletrodos de planos responsáveis pela terraça (Pt (111)) e degraus (simetria (100) ou (110)).

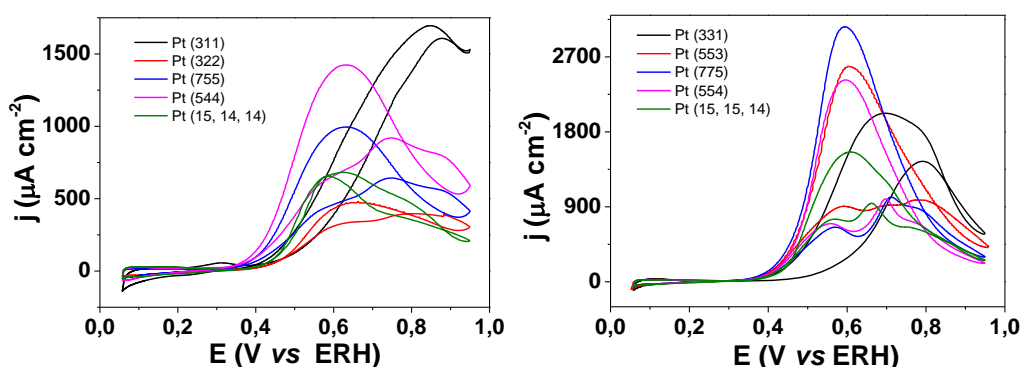


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados, indicados na Figura.

Os eletrodos escalonados Pt (755) e Pt (544) mostram curvas voltamétricas parecidas entre si e parecidas com o eletrodo Pt (111), as quais sugerem a formação de 3 intermediários que possivelmente são as mesmas espécies formadas para a oxidação de etanol sobre a superfície (111) da Pt.

Os eletrodos escalonados Pt (331), Pt (775), Pt (554), e Pt (15, 15, 14) apresentam curvas voltamétricas que indicam a formação de 3 intermediários, que possivelmente também são os mesmos intermediários formados para a oxidação de etanol sobre a Pt (111). Observa-se uma grande diferença entre as correntes nas varreduras positiva e negativa, o que sugere que na varredura positiva se formam intermediários que são difíceis de serem oxidados.

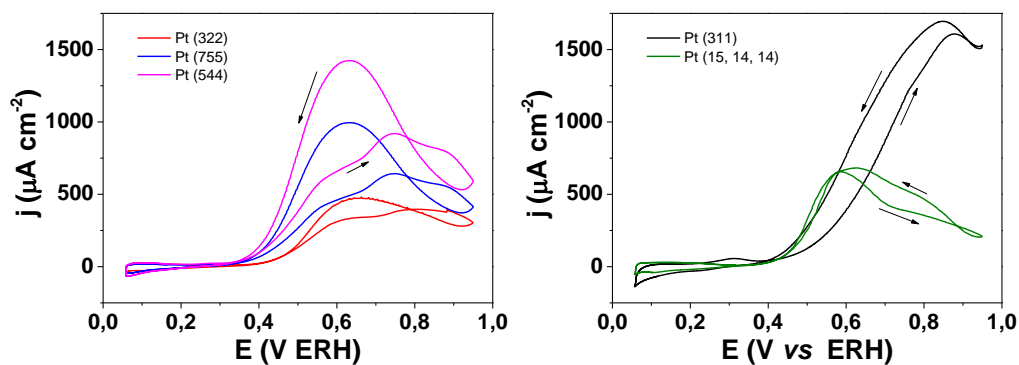


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados (n+1, n-1, n-1), indicados na Figura.

É interessante destacar que as curvas dos eletrodos Pt (775), Pt (554) e Pt (15, 15, 14) mostradas na Figuras 37a, apresentam um deslocamento do pico observado em $0,67 \text{ V}$ para maiores valores conforme diminui o número de átomos na terraça, mostrando que a oxidação da espécie de dois carbono torna-se mais difícil (maior potencial de pico de corrente) com o menor número de átomos na terraça e maior densidade de degraus. A diminuição dos átomos na terraça, ainda parece aumentar a histerese entre a varredura positiva e negativa.

Esses resultados são razoáveis, uma vez que a superfície escalonada que tem mais densidade de degraus (menor terraça) tende a ter as características oxidativas mais parecidas com a superfície do degrau. Já a superfície que possui a maior quantidade de terraças tende a ter as características da superfície da terraça. Assim, quanto maior a terraça (111), mais fácil a oxidação do etanol a ácido acético.

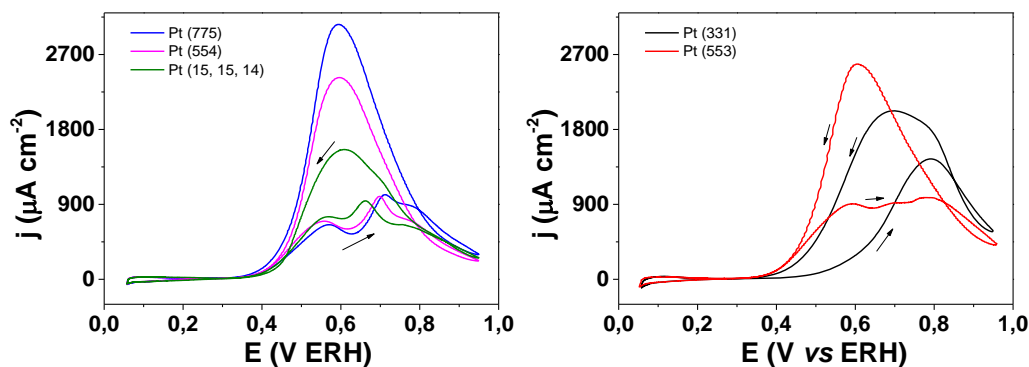


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos escalonados (n, n, n-1), indicados na Figura.

Fazendo uma comparação geral, o eletrodo escalonado Pt (15, 14, 14) parece ser o menos envenenado com espécies adsorvidas. Já o eletrodo Pt (15, 15, 14) mostra o menor envenenamento dentre os eletrodos escalonados da série Pt (n, n, n-2). A Figura 38 mostra uma comparação entre esses eletrodos que possuem número de átomos em terraças $n = 29$ e 30 , respectivamente, e Pt (111). O eletrodo Pt (15, 15, 14) mostra os 3 picos mais definidos na varredura positiva, destaca-se o pico em $0,67 \text{ V}$ referente à oxidação da espécie com 2 átomos de carbono. O eletrodo Pt (15, 14, 14) parece ter apenas 2 espécies formadas: a espécie de 1 átomo de carbono majoritariamente em $0,57 \text{ V}$ e o CO adsorvido. Comparando essas voltametrias, infere-se que os defeitos influem bastante no mecanismo de reação de oxidação de etanol, e que provavelmente o defeito com orientação (100) favorece a quebra da ligação C-C e gera intermediários com um átomo de carbono enquanto os defeitos com orientação (110) favorecem o mecanismo da oxidação de espécies com dois átomos de carbono.

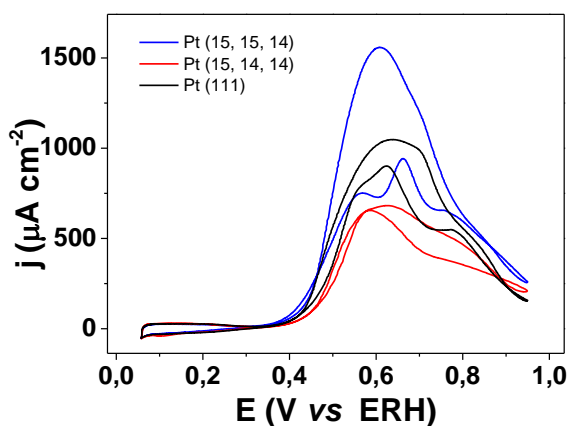


Figura 38 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol a 50 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para Pt (111) e eletrodos escalonados com grande números de terraça, indicados na Figura.

6.4.3 Efeitos superficiais na oxidação de ácido glicólico

Também foi iniciado um estudo sobre oxidação de ácido glicólico (AG) em eletrodos monocristalinos. A Figura 39 mostra os voltamogramas característicos dos eletrodos de plano basal, indicados na Figura, em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} . A simetria nos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio atesta as boas condições de limpeza do sistema e mostra que as superfícies dos monocristais estavam bem orientadas.

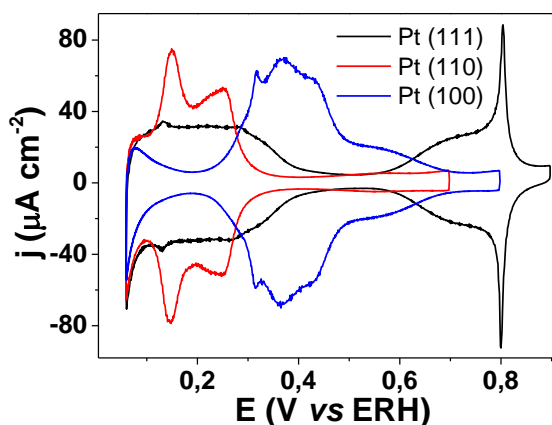


Figura 39 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de plano basal, indicados na Figura, em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam os voltamogramas de oxidação de AG sobre os eletrodos de plano basal em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + AG $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No geral, é observado que nas condições experimentais desse trabalho não se observam correntes significativas de oxidação de AG. O trabalho de Orts et al. [74] mostra que a molécula de ácido glicólico em meio de H_2SO_4 começa a oxidar em potenciais acima de $1,0 \text{ V}$.

Comparando os perfis voltamétricos para Pt (111) obtidos em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ácido glicólico + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 e o perfil obtido apenas em ácido (Fig. 40) percebe-se que são bem similares até o potencial de $0,30 \text{ V}$, que é a região da adsorção/dessorção de hidrogênio.

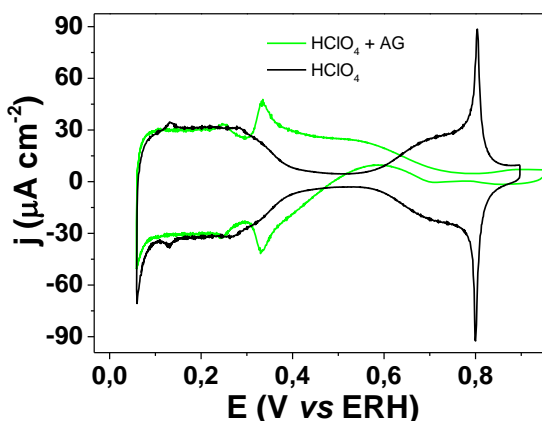


Figura 40 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (111). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

As características interessantes do perfil são: i) o pico cerca de $0,33 \text{ V}$ no voltamograma em meio de ácido glicólico que pode ser devido a adsorção/dessorção de ácido glicólico na superfície, ii) o decaimento na varredura positiva próximo de $0,5 \text{ V}$, e iii) a elevação da corrente na varredura negativa que pode ser devida à oxidação do ácido glicólico ou de algum produto adsorvido formado na varredura positiva. Orts et al. estudaram a adsorção de ácido glicólico em meio de ácido sulfúrico e identificaram um sinal parecido na região de $0,3 \text{ V}$ que foi atribuído à adsorção/dessorção de ácido glicólico na superfície da Pt (111) [74].

A Figura 41 mostra uma comparação entre o voltamograma branco da Pt (110) e o obtido em meio HClO_4 + AG. Também existe uma mudança do perfil na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, com deslocamento do pico para

menores valores de potencial provavelmente devido à adsorção de ânion glicolato. A mudança nessa região e o perfil do voltamograma são similares ao resultado obtido para a oxidação de AG em meio de H_2SO_4 encontrado na literatura [74]. Isso indica que o AG se adsorve fortemente na superfície, é pouco reativo e inibe a adsorção de hidrogênio.

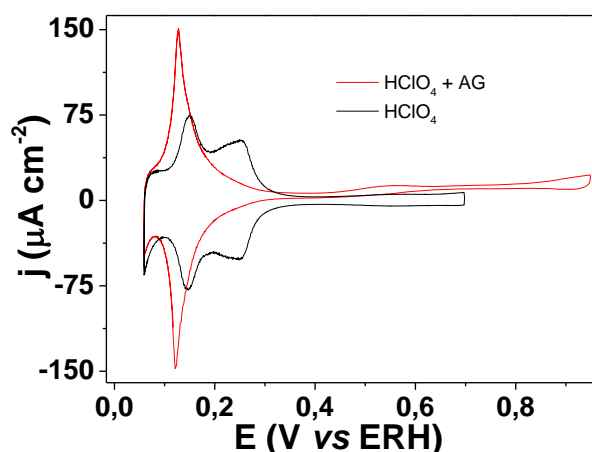


Figura 41 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (110). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

A Figura 42 mostra os voltamogramas de Pt (100) em HClO_4 e AG e o branco. Observa-se uma mudança no perfil na região de adsorção/dessorção de hidrogênio na voltametria com AG comparada com a voltametria obtida em solução de HClO_4 que indica uma adsorção forte do ânion. Entretanto, em baixos potenciais a curva obtida na presença de AG quase coincide com a curva do branco.

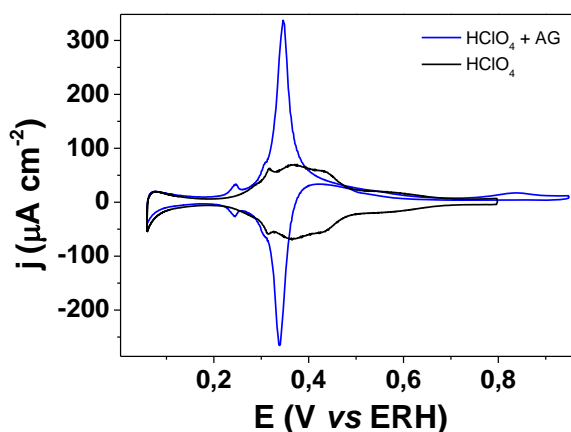


Figura 42 - Voltamograma cíclico branco (—) e da oxidação de AG (—) em Pt (100). Diferentes soluções indicadas na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

A oxidação de AG também foi estudada sobre a superfície de eletrodos escalonados Pt (n+1, n-1, n-1) e Pt (n, n, n-2): Pt (15, 14, 14), Pt (544), Pt (15, 15, 14) e Pt (554). A Fig. 43 apresenta as curvas voltamétricas para esses eletrodos que evidenciam que também não são muito ativos para a oxidação de AG em potenciais menores que 0,9 V.

Os eletrodos com maior densidade de degraus Pt (544) e Pt (554) têm características de adsorção/dessorção similares à superfície de degrau, como já era esperado. No eletrodo Pt (544) ocorre a adsorção/dessorção de íons glicolato em um potencial próximo de 0,23 V e para o eletrodo Pt (554) nota-se um pico reversível próximo a 0,12 V associado também à adsorção/dessorção de glicolato.

Os eletrodos com maior quantidade de átomos na terraça apresentam o perfil voltamétrico mais parecido entre si e com a Pt (111), sendo observados: i) um par de picos cerca de 0,33 V devido à adsorção/dessorção de ácido glicólico na superfície, ii) um decaimento da corrente na varredura positiva próximo de 0,5 V, e iii) uma elevação da corrente na varredura negativa que pode ser atribuída à oxidação do AG ou à outro produto adsorvido formado na varredura positiva.

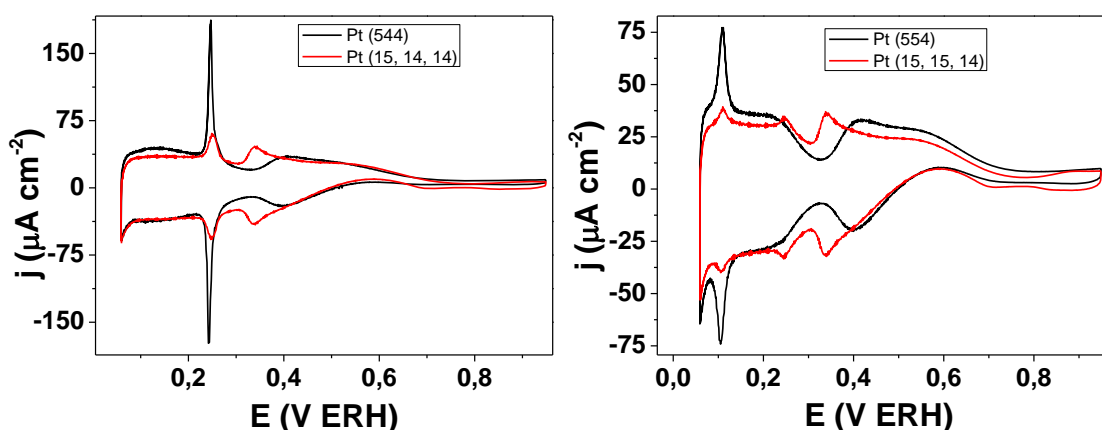


Figura 43 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de AG em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + AG $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos escalonados, indicados na Figura. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Esse trabalho com ácido glicólico mostrou que a Pt com superfícies ordenadas (111), (110), (100) e as superfícies escalonadas têm uma baixa atividade de oxidação desse ácido nas condições especificadas. Esses resultados são consistentes com os dados publicados por Wang et al. [75] para eletro-oxidação de

etilenoglicol e seus produtos de 2C nas superfícies de catalisadores suportados sobre carbono. Estes autores também observaram baixa atividade de oxidação e relacionaram a baixa atividade de oxidação de ácido glicólico à oligomerização para a formação de um éster que ocorre devido à presença do grupo OH e do grupo carboxila na mesma molécula. Esse intermediário bloqueia a superfície impedindo a oxidação em potenciais baixos. Ainda os autores sugerem, com base em outro trabalho, que possivelmente existe a adsorção de um intermediário glicolato em configuração bidentada [75].

6.5 Conclusões

Os experimentos com variação da concentração de etanol em meio perclórico para eletrodos Pt (111) e escalonados Pt (n, n, n-2) mostraram que em concentrações mais altas de etanol a oxidação é mais fácil, e que provavelmente nas concentrações baixas é favorecido o processo de oxidação de etanol a ácido acético. Ainda pode-se afirmar que o mecanismo de oxidação de etanol, que está diretamente relacionado com quantidade da espécie intermediária adsorvida (ou formada), depende da concentração do álcool. Para uma conclusão mais assertiva sobre os intermediários formados é necessário o complemento do estudo com a técnica espectroscópica *in situ*.

A voltametria em meio de ácido perclórico e etanol para o eletrodo Pt (111) sugere a formação de 3 produtos que com base na literatura seriam uma espécie adsorvida com um único átomo de carbono, proveniente da quebra da ligação C-C, ácido acético e CO₂.

O oxidação de etanol sobre a superfícies dos eletrodos escalonados Pt (755), Pt (544), Pt (311), Pt (775), Pt (554), Pt (553) e Pt (15, 15, 14) provavelmente se formam 3 intermediários, que seriam os mesmos formados na oxidação de etanol sobre a superfície (111) da Pt.

Os eletrodos escalonados Pt (15, 14, 14) e Pt (15, 15, 14) mostram o menor envenenamento. Os degraus (100) da superfie do eletrodo Pt (15, 14, 14) favorecem a quebra da ligação C-C e geram intermediários com um átomo de carbono enquanto os defeitos com orientação (110) do eletrodo Pt (15, 15, 14) favorecem o mecanismo da oxidação de espécies com dois átomos de carbono.

No meio com AG se observou, para todos os eletrodos testados, mudança no perfil voltamétrico devida à adsorção/dessorção de glicolato. Os eletrodos de Pt com superfícies basais Pt(111), Pt(110), Pt(100) e os escalonados não possuem atividade significativa de oxidação de AG nas condições especificadas.

Referências

- 1 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n.15, p. 28-34, maio 2002.
- 2 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 4, n. 23, p. 538-546, 2000.
- 3 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 23, p. 262-266, 2000.
- 4 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n. 19, p. 8518-8525, May 2009.
- 5 VILLULLAS, M. H.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÔES L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, Aug. 2004.
- 6 DAVIES, J. C.; HAYDEN, B.; PEGG, D. J.; RENDALL, E. M. The modification of Pt(110) by ruthenium: CO adsorption and electro-oxidation. **Surface Science**, v. 496, p. 110-120, Jan. 2002.
- 7 LEMONS, R. A. Fuel cells for transportation. **Journal of Power Sources**, v. 29, p. 251-264, 1990.
- 8 GUO, J. W.; ZHAO, T. S.; PRABHURAM, J.; CHEN, R.; WONG, C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 4, 754-763, July 2005.
- 9 XU, C.; WANG, L.; MU, X.; DING, Y. Nanoporous PtRu alloys for electrocatalysis. **Langmuir**, v. 26, n.10, p. 7437-7443, Jan. 2010.
- 10 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÈGER, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, Mar. 2002.
- 11 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 111-121, Nov. 2006.
- 12 LI, M.; KOWAL, A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N.; SU, D.; KORACH, E.; LIU, P.; ADZIC, R. R. Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios. **Electrochimica Acta**, n. 14, v. 55, p. 4331-4338, Jan. 2010.

- 13 ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28-38, Sept. 2011.
- 14 SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and *in-situ* FTIR techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, Aug. 2002.
- 15 CAMARA, G. A.; LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: a study by *in situ* FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, Nov. 2005.
- 16 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 1, p. 315-321, May 2005.
- 17 LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22/23, p. 3901- 3908, Sept. 2004.
- 18 LEGER, J-M.; ROUSSEAU, S.; COUNTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methano. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5118-5125, Sept. 2005.
- 19 SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: *in situ* ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415-2422, 2005.
- 20 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, Feb. 2008.
- 21 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. Jr.; CAIRNS, E. J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **The Journal Physical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 617-625, 1994.
- 22 MAILLARD, F.; LU, G-Q.; WIECKOWSKI, A.; STIMMING, U. Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 34, p. 16230-16243, Sept. 2005.
- 23 BATISTA, E. A.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 38, p. 14216-14222, Aug. 2004.
- 24 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, Dec. 2010.

- 25 KIM, J. H.; CHOI, S. M.; NAM, S. H.; SEO, M. H.; CHOI, S. H.; KIM, W. B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, Jan. 2008.
- 26 KOWALL, A.; LIL, M.; SHAOL, M.; SASAKIL, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p.325-330, Jan. 2009.
- 27 BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4396-4406, Feb. 2008.
- 28 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt–Sn–Rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, n. 1/2, p. 264-270, Feb. 2008.
- 29 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, p. 12911-12917, Sept. 2010.
- 30 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 398-404, Nov. 2007.
- 31 ROUSSEAU, S.; COUNTANCEAU, C.; LEGER, J-M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, Oct. 2006.
- 32 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 198-205, Feb./Mar.1989.
- 33 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, n. 5460, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
- 34 SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, n. 4, v. 18, p. 393-403, Feb. 2006.
- 35 SUN, S. H.; ANDERS, S.; THOMSON, T.; BAGLIN, J. E. E.; TONEY, M. F.; HAMANN, H. F.; MURRAY, C. B.; TERRIS, B. D. Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 23, p. 5419-5425, June 2003.

- 36 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L10 ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, n. 34, v. 128, p. 11062-11066, Aug. 2006.
- 37 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, Jan. 2007.
- 38 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt–Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, n. 10, v. 195, p. 3111-3118, 2010.
- 39 GODOI, D. R. M. **Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**. 2011. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 40 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 2, v. 563, p. 181-190, Mar. 2004.
- 41 MALHEIRO, A. R. **Desenvolvimento e estudo de nanocatalisadores bimetálicos para catodos de células a combustível**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 42 LI, J. T.; ZHOU, Z. Y.; BROADWELL, I.; SUN, S. G. *In-Situ* infrared spectroscopic studies of electrochemical energy conversion and storage. **Accounts of Chemical Research**, n. 4, v. 45, p. 485-494, Jan. 2012.
- 43 BATISTA, E. A. **As reações de metanol e monóxido de carbono: novos aspectos e novas interpretações**. 2005. 136 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 44 LÒPEZ CUDERO, A. **Estudio de la electrooxidación de CO em electrodos de Pt (poly) y Pt (hkl): El origen del pre-pico**. 2011. 177 f. Tesis (Doctorado Química Física de Interfases y Electroquímica) – Instituto de Química-Física “Rocasolano”, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2011.
- 45 LEÃO, E. P.; GIZ, J.; CAMARA, G. A.; MAIA, G. Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon–carbon bond break: a composition study. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1337–1343, Oct. 2011.
- 46 TACCONI, N. R.; LEZNA, R. O.; BEDEN, B.; HAHN, F. LAMY, C. *In-situ* FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1/2, p. 329-337, Dec. 1994.

- 47 GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; ROJAS, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; BARANTON, S.; LÉGER, J. M. An FTIR study of Rh-PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation: effect of surface composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3/4, p. 520- 528, June 2011.
- 48 VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991. 4 v.
- 49 GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F. S.; MIRANDA, P. B. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 302, p. 67–82, 2013.
- 50 GOMES, J. F. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências**. 2007. 109 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 51 PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.; GONZALEZ, E. R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 435, n. 1/2, p. 179-187, Sept. 1997.
- 52 KUZUME, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, n. 2, p. 333-343, Jan. 2007.
- 53 XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5, p. 711-718, Apr. 1996.
- 54 VIELSTICH, W.; XIA, X. H. Comments on electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: an integrated voltammetric and chronoamperometric study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 25, p. 10421-10422, June 1995.
- 55 CHANG, S. C.; LEUNG, W. H.; WEAVER, M. J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n.15, p. 6013-6021, July 1990.
- 56 SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 189-194, Jan. 2006.
- 57 HERRERO, E.; ALVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, S.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICS, G. Temperature dependence of the COads oxidation process on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 1, p. 139-149, June 2004.

- 58 COLMATI, F.; TREMILIOSI FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379-397, Aug. 2008.
- 59 COLMATI, F.; TREMILIOSI FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation at platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 40, p 9114-9123, 2009.
- 60 KINOSHITA, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. 845 -848, Mar. 1990.
- 61 VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; MONTIAL, V.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Evaluating the ozone cleaning treatment in shape-controlled Pt nanoparticles: evidences of atomic surface disordering. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 502-505, May 2011.
- 62 BEYERLEIN, K. R.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; GARNIER, E.; PAILLOUX, F.; LEONI, M.; SCARDI, P.; SNYDER, R. L.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Characterization of (111) surface tailored Pt nonoparticles by electrochemistry and X-ray powder diffraction. **Materials Science and Engineering: A Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, v. 528, n. 1, p. 83-90, Nov. 2010.
- 63 CHEN, Q. S.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLON, J.; SUN, S. G.; FELIU, J. M. Role of surface defect sites: from Pt model surfaces to shape-controlled nanoparticles. **Chemical Science**, v. 3, p. 136-147, 2012.
- 64 HERNANDEZ, J.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. J. *In situ* surface characterization and oxygen reduction reaction on shape-controlled gold nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 4, p. 2256-2273, Apr. 2009.
- 65 SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; LOPEZ-CUDERO, A.; GARNIER, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 25, p. 3689-3698, May 2008.
- 66 GROZOVSKI, V.; SOLLA-GULLON, J.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Formic acid oxidation on shape-controlled Pt nanoparticles studied by pulsed voltammetry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 32, p. 13802-13812, 2010.
- 67 RODRIGUEZ-LOPEZ, M.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; TUNON, P.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A.; CARRASQUILLO, A. Electrochemical reactivity of aromatic molecules at nanometer-sized surface domains: fom Pt(hkl) single crystal electrodes to preferentially oriented platinum nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 7, p. 2233-2242, Feb. 2010.

68 CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; SUN, S. G.; PETIT, M. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 205, n. 1/2, p. 267-277, June 1986.

69 RODES, A.; ELACHI, K.; ZAMAKHCHARI, M. A.; CLAVILIER, J. Hydrogen probing of step and terrace sites on Pt(S)-[n(111) × (100)]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 284, p. 245-253, 1990.

70 CLIMENT, V. J. P. **Nueva aproximación al estudio de los potenciales de carga cero de electrodos monocristalinos del grupo del platino. Aplicación al estudio de la adsorción iónica y molecular.** 1999. 294 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Universitario de Electroquímica, Universidad de Alicante, Alicante, 1999.

71 BERNÁ, A.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(111). **Electrodes Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2789–2794, 2007.

72 CASES, F.; VAZQUEZ, J. L.; PÉREZ, J. M.; ALDAZ, A. Voltammetric behaviour in perchloric acid of adsorbed residues formed at open circuit from the adsorption of acetaldehyde and ethanol on a Pt(111) electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 310, n. 1/2, p. 403-415, 1991.

73 CASES, F.; MORALLÓN, E.; VAZQUEZ, J. L.; PÉREZ, J. M.; ALDAZ, A. Voltammetric study of the nature of adsorbed residues arising from irreversible adsorption of acetaldehyde and ethanol on Pt(111) in acid media: first oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 350, n. 1/2, p. 267-277, May 1993.

74 ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Voltammetric study of the electrochemical behavior of glycolic acid solutions in sulphuric acid on platinum single-crystal electrodes with basal orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 323, n. 1/2, p. 303-318, Jan.1992.

75 WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C₂ oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: a quantitative DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6484-6498, Nov. 2009.