



Fernanda Gabriel de Freitas

Catalisadores nanoestruturados contendo ligas de Pt e TiO_2
para a oxidação eletroquímica de etanol

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara
2014

Dados Curriculares

Nome: Fernanda Gabriel de Freitas
Nome em citações bibliográficas: Freitas, F. G.
Nascimento: 09 de julho de 1984
Nacionalidade: Brasileira
Filiação: José Carlos de Freitas e Vitória Luiza Gabriel de Freitas
Endereço Profissional: Instituto de Química-UNESP
Departamento de Físico-Química
Rua Prof. Francisco Degni, 55 Jardim Quitandinha
Araraquara, SP - Brasil 14800-900
Telefone: (16) 3301-9775
Fax: (16) 3322-7932
E-mail: fergfreitas@hotmail.com
fergfreitas@iq.unesp.br

Formação Acadêmica

Doutorado em Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
Cursando

Mestrado em Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
Concluído em 2009

Bacharelado em Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
Concluído em 2006

Artigo completo publicado em periódico

FREITAS, F. G.; SARMENTO, V. H. V.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.
Controlling the growth of zirconia needles precursor from a liquid crystal template. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, p. 77-82, 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos

FREITAS, F. G., SARMENTO, V. H. V., PENA, E. S.; SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Zirconia fibbers growth by sol-gel from liquid crystal templates. In: Vth Brazilian MRS Meeting (SBPMat), 2006, Florianópolis-SC. (Resumo)

FREITAS, F. G., SARMENTO, V. H. V., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Growth of zirconia fibers from liquid crystal template. In: XIVth International Sol Gel Conference, 2007, Montpellier-França. (Resumo)

FREITAS, F. G., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., SARMENTO, V. H. V. SAXD study of zirconia based phases's growth from swollen liquid crystal templates. In: 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, 2008, Campinas-SP. (Resumo)

FREITAS, F. G., SARMENTO, V. H. V., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Zirconia fibbers growth from swollen liquid crystal. In: VIIth, Brazilian MRS Meeting (SBPMat), 2008, Guarujá-SP. (Resumo)

FREITAS, F. G., GODOI, D. R. M., VILLULLAS, H. M. Oxidação de etanol em catalisadores nanoestruturados contendo ligas de Pt e TiO₂. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2011, Bento Gonçalves-RS. (Resumo)

FREITAS, F. G., GODOI, D. R. M., VILLULLAS, H. M. Aumento da atividade catalítica de PtSn para a oxidação de etanol promovido pela adição de TiO₂. In: XX Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica (SIBAE), 2012, Fortaleza-CE. (Resumo)

FREITAS, F. G., GODOI, D. R. M., VILLULLAS, H. M. Efeito da adição de óxido de titânio a catalisadores de PtSn na atividade para oxidar etanol. In: X Encontro Regional de Catálise (XERCat), 2012, Araraquara-SP. (Resumo)

Folha de Aprovação

Aos meus pais José Carlos e Vitória
...pela vida, educação, dedicação, carinho, respeito e amor.
São as pessoas sem as quais eu jamais teria realizado este trabalho.

Ao meu irmão Carlos Eduardo
...pelo incentivo aos estudos e por me mostrar o quanto é importante o esforço para
alcançarmos um objetivo.

Ao meu namorado e companheiro, Leonardo
...que sempre esteve comigo, me dando carinho e amparo, nos momentos bons e nos difíceis e
quem é muito importante na minha vida.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Hebe de las Mercedes Villulas, pela oportunidade, compreensão, orientação e contribuição à minha formação.

À minha co-orientadora, Prof.^a Dra. Sandra Helena Pulcinelli, por toda ajuda prestada e por me transmitir seus conhecimentos profissionais e de vida.

À Prof.^a Dra. Elisete Aparecida Batista, pela contribuição e ensinamentos nas medidas de FTIRAS.

Ao meu colega de trabalho e amigo, Denis, que me ajudou em todo o trabalho e tentou me ensinar mais sobre o mundo científico, agradeço ainda pela compreensão do dia a dia, amizade e convívio.

Aos companheiros e ex-companheiros de grupo que me ajudaram a descobrir e quase entender a ciência da eletrocatalise: Bruno, Irã, Gentil, Nathalia, Nicole, Ometto, Ronan, Sara e Thiago. Obrigada por toda a ajuda que vocês me deram.

A todos os meus amigos, em especial a Iolanda, que fizeram parte da minha vida, pelas horas de alegria, tristeza e diversão.

A toda minha família, incluindo a Miriam e a Carol, pelo constante apoio durante toda a minha trajetória.

A Sophie... por tudo que você representa para mim.

A todo corpo docente que contribuiu para minha formação.

Ao pessoal da Seção de Pós-Graduação pela disposição e empenho.

Ao pessoal da biblioteca pela prontidão e auxílios.

A todos aqueles que, porventura, eu tenha esquecido de mencionar, mas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara pelo suporte oferecido.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela infraestrutura oferecida para os experimentos de DXAS, XAS, XPS e DRX.

Ao CNPq pela bolsa concedida (Processos: 142314/2009-9 e 160310/2012-1).

E a Deus por absolutamente tudo que conquistei...

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir e lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.”

Cora Carolina

“Se procurar bem, você acaba encontrando não a explicação (duvidosa) da vida, mas a poesia (inexplicável) da vida.”

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a influência da adição de TiO_2 na atividade catalítica para a reação de oxidação de etanol sobre nanocatalisadores PtRu e PtSn. O efeito da quantidade de TiO_2 adicionado também foi investigado para os catalisadores bimetálicos de PtSn. Os estudos foram realizados de modo comparativo para catalisadores suportados em carbono com a mesma parte metálica (Pt, PtRu ou PtSn), com e sem modificação com TiO_2 . A síntese das nanopartículas de PtRu e PtSn de composição nominal 50:50 e 70:30 (em átomos), respectivamente, foi realizada pelo método do poliol modificado, enquanto o TiO_2 foi sintetizado separadamente pelo processo sol-gel. Com o intuito de avaliar as diferenças na atividade catalítica promovidas pela presença do óxido, mantendo idênticas as propriedades da parte metálica, as nanopartículas em estado coloidal foram separadas em frações: uma foi utilizada para a preparação do catalisador sem óxido e as outras para a preparação dos materiais contendo TiO_2 . Os nanocatalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ*. O comportamento eletroquímico geral foi avaliado por voltametria cíclica em solução ácida ou alcalina e as atividades eletrocatalíticas para a oxidação de etanol foram estudadas por varreduras de potencial e cronoamperometria. De maneira geral, os resultados mostram que a presença do TiO_2 promove um aumento da atividade catalítica para a oxidação de etanol em meio ácido que, em baixos potenciais, resultaria das mudanças na vacância da banda 5d da Pt promovida pelas interações metal-óxido. Os estudos realizados variando a quantidade de TiO_2 mostraram que os efeitos do teor de óxido são significativos tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Experimentos utilizando a técnica de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho por transformada de Fourier (FTIRAS) *in situ* foram realizados para analisar qualitativamente os produtos de oxidação do álcool em cada potencial e revelaram que os produtos majoritários em meio ácido são acetaldeído e ácido acético, sendo a razão desses produtos influenciada pela presença de TiO_2 . Em meio alcalino, a adição de TiO_2 produz uma queda na atividade catalítica para a oxidação de etanol.

Palavras-chave: Eletrocatalise. Oxidação de etanol. Ligas de Pt. Catalisadores multifuncionais.

ABSTRACT

In this work, the influence of the addition of TiO_2 on the catalytic activity toward ethanol oxidation reaction on PtRu and PtSn nanocatalysts was studied. The effect of the amount of TiO_2 added was also investigated for the PtSn bimetallic catalysts. The studies were comparatively performed for carbon-supported catalysts with the same metallic component (Pt, PtRu or PtSn) with and without modification with TiO_2 . The synthesis of PtRu and PtSn nanoparticles with nominal composition equal to 50:50 and 70:30 (in atoms), respectively, was carried out by a modified polyol method, while TiO_2 was synthesized separately by a sol-gel process. In order to evaluate the differences in the catalytic activity promoted by the presence of the oxide, while maintaining the same properties of the metallic part, the colloid of nanoparticles was separated into fractions: one was used to prepare the catalyst without oxide and the others were used for preparation of the TiO_2 containing materials. Nanocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS). The general electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry in acidic or alkaline solution and the electrocatalytic activity for ethanol oxidation was studied by potential sweeps and chronoamperometry. Overall, the results show that the presence of TiO_2 enhances the catalytic activity for ethanol oxidation in acid medium in the low potential region, because of the changes in the Pt 5d band vacancy promoted by metal-oxide interactions. The studies involving the variation of the amount of TiO_2 showed that the effects of oxide content are significant both in acidic and in alkaline medium. Experiments using *in situ* Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy (FTIRAS) were performed in order to analyze qualitatively the products of alcohol oxidation at each potential and revealed that the major products are acetaldehyde and acetic acid in acidic medium, and that the products concentration ratio is influenced by the presence of TiO_2 . In alkaline medium, the addition of TiO_2 produces a decrease of the catalytic activity for ethanol oxidation.

Keywords: Electrocatalysis. Ethanol oxidation. Pt alloys. Multifunctional catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo proposto por Vigier et al. ⁸ para a oxidação do etanol sobre a Pt em meio ácido.....	22
Figura 2 - Diagrama do processo de obtenção de diferentes materiais via PSG.....	29
Figura 3 - Fluxograma do PSG empregado na síntese de TiO ₂	32
Figura 4 - Fluxograma do método do poliol para a síntese de Pt e PtM (M = Sn ou Ru).	33
Figura 5 - Fluxograma para preparação dos catalisadores PtM/C e PtM/TiO ₂ C pelo PSG e poliol modificado.....	34
Figura 6 - Célula espectroeletroquímica utilizada para as medidas de XAS <i>in situ</i> e suas respectivas partes: A - Parafusos e porcas de aço para fechar a célula; B - Parte frontal em acrílico; C - Contraeletrodo de Pt; D - Separador de Teflon [®] ; E - Eletrodo de referência de hidrogênio; F - Contato da pastilha da amostra de catalisador.	36
Figura 7 - Ilustração fotográfica da preparação do eletrodo de camada ultrafina: eletrodo com a aplicação de 10 µL de suspensão sobre o carbono vítreo.	38
Figura 8 - Célula espectroeletroquímica utilizada para os experimentos de FTIRAS <i>in situ</i> . A - Borbulhador de gás; B - Contato para o eletrodo de trabalho; C - Suporte de Teflon [®] para o eletrodo de trabalho; D - Eletrodo de referência (ERH); E - Contato para o contraeletrodo; F - Suporte e anel de Teflon [®]	39
Figura 9 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt/C e Pt/TiO ₂ C-30% e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em 2θ ~ 67,4°.	41
Figura 10 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtRu/C e PtRu/TiO ₂ C-30% sintetizados com proporção atômica Pt:Ru igual a 50:50 e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em 2θ ~ 67,4°.	42
Figura 11 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-30% com proporção atômica Pt:Sn igual a 70:30 e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em 2θ ~ 67,4°.	42
Figura 12 - Micrografias TEM dos catalisadores sintetizados.....	44
Figura 13 - Histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidos das imagens TEM da Figura 12 para os catalisadores (a) Pt/C e (b) PtSn/C.....	45
Figura 14 - Espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Ru 3p e Ti 2p do catalisador PtRu/TiO ₂ C-30% (50:50).	46

Figura 15 - Espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Ti 2p do catalisador PtSn/TiO ₂ C-30% (70:30).	48
Figura 16 - Espectros de absorção de raios X na borda L ₃ da Pt para os catalisadores (a) Pt/C e (b) PtSn/C. O valor da área da Lorentziana para cada catalisador está indicado por A. Solução: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ ; Potencial aplicado: 500 mV.	49
Figura 17 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores Pt/C e Pt/TiO ₂ C-30%.	51
Figura 18 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores (a) PtRu/C e PtRu/TiO ₂ C-30%, e (b) PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-30%.	52
Figura 19 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s ⁻¹ , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, em meio ácido, para os catalisadores Pt/C e Pt/TiO ₂ C-30%.	53
Figura 20 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s ⁻¹ , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, em meio ácido, para os catalisadores (a) PtRu/C e PtRu/TiO ₂ C-30% e (b) PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-30%.	53
Figura 21 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores PtRu/C e PtRu/TiO ₂ C-30%. (b) Ampliação da Figura 21(a).	55
Figura 22 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para as amostras de PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C. (b) Ampliação da Figura 22(a).	56
Figura 23 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para o conjunto de catalisadores de Pt preparados pelo método do poliol. (b) Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO _{ad} . Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.	57
Figura 24 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para o conjunto de catalisadores de PtRu. (b) Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO _{ad} . Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.	58
Figura 25 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para o conjunto de catalisadores de PtSn. (b) Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO _{ad} . Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.	58
Figura 26 – Densidades de corrente dos experimentos de cronoamperometria para os catalisadores preparados. Tempo de polarização: 60 min.	59

Figura 27 - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais para os catalisadores (a) Pt/C e Pt/TiO ₂ C-30%, (b) PtRu/C e PtRu/TiO ₂ C-30% e (c) PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-30%. Condições: solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ ; número de interferogramas coletados: 100.	60
Figura 28 - Razão entre as áreas das bandas integradas em 933 cm ⁻¹ e 1280 cm ⁻¹ atribuídas ao acetaldeído e ácido acético respectivamente para os catalisadores de (a) PtRu e (b) PtSn.	61
Figura 29 – Esquema proposto para a contribuição do efeito eletrônico promovido pela presença do TiO ₂ na via mecanística de formação do acetaldeído.	63
Figura 30 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X, contendo diferentes quantidades de TiO ₂ e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em 2θ ~ 67,4°.	64
Figura 31 - Áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção normalizada dos catalisadores indicados em condições ácida e alcalina. Potencial aplicado: 500 mV.	66
Figura 32 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X.	67
Figura 33 - Curvas corrente-potencial para oxidação de CO _{ad} a 5 mV s ⁻¹ , entre 0,15 e 1 V, após 20 minutos de adsorção. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura.	68
Figura 34 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para as amostras PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X, com diferentes quantidades de TiO ₂ . (b) Ampliação da região do início da oxidação.	69
Figura 35 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para o conjunto de catalisadores de PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X. (b) Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO _{ad} . Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.	70
Figura 36 - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X. Condições: solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ ; número de interferogramas: 100.	70
Figura 37 - Razão entre as áreas das bandas integradas em 933 cm ⁻¹ e 1280 cm ⁻¹ , atribuídas ao acetaldeído e ácido acético respectivamente para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X.	71
Figura 38 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s ⁻¹ em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X.	73

Figura 39 - Curvas corrente-potencial para oxidação de CO_{ad} a 10 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 minutos de adsorção. Solução: $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura.....	74
Figura 40 - Potenciais de pico de oxidação de CO_{ad} (E_p) em meio ácido e alcalino em função da área integrada da Lorentziana dos experimentos de XAS <i>in situ</i> para os catalisadores indicados.	75
Figura 41 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{etanol } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para todos os catalisadores de PtSn. (b) Densidades de corrente, estimada pelas áreas de CO adsorvido para os catalisadores de PtSn.	76
Figura 42 - Espectros de FTIRAS <i>in situ</i> coletados em diferentes potenciais para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-X}$ contendo diferentes quantidades de TiO_2 como indicado. Condições: solução: $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{etanol } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; número de interferogramas coletados: 100.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores PtRu/C e PtSn/C.	44
Tabela 2 - Energias de ligação das componentes do pico da Pt 4f _{7/2} e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador PtRu/TiO ₂ C-30%.	47
Tabela 3 - Energias de ligação dos componentes do pico da Pt 4f _{7/2} e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador PtSn/TiO ₂ C-30%.	48
Tabela 4 - Energia de ligação das componentes do pico do Sn 3d _{5/2} e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador de PtSn/TiO ₂ C-30%.	49
Tabela 5 - Áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção normalizada dos catalisadores de Pt, PtRu e PtSn, modificados ou não com TiO ₂	50
Tabela 6 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores.	54
Tabela 7 - Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X, com diferentes quantidades de TiO ₂	65
Tabela 8 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO _{ad} para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO ₂ C-X.	68
Tabela 9 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO adsorvido para diferentes catalisadores bimetálicos PtSn, em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAFC célula a combustível de álcool direto

DRX difratometria de raios X

DXAS espectroscopia de absorção de raios X dispersivo

ERH eletrodo reversível de hidrogênio

FTIRAS espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho por transformada de Fourier

FWHM largura a meia altura

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

PEMFC célula a combustível de membrana de troca de prótons

PSG Processo sol-gel

PVDF fluoreto de polivinilideno

TEM microscopia eletrônica de transmissão

TOF frequência de *turnover*

XANES X-ray Absorption Near Edge Structure

XAS espectroscopia de absorção de raios X

XPS espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 Introdução	18
1.1 Células a combustível	19
1.2 Eletro-oxidação do etanol	21
1.3 Catalisadores multifuncionais para a eletro-oxidação de etanol.....	23
1.3.1 Catalisadores à base de Pt modificados com óxidos de metais de transição	24
1.4 Métodos de síntese de catalisadores nanoparticulados	26
1.4.1 Método do poliol.....	26
1.4.2 O processo sol-gel para a preparação do TiO ₂	28
2 Objetivos	31
3 Parte experimental	32
3.1 Síntese do TiO ₂ nanoparticulado pelo PSG	32
3.2 Preparação dos catalisadores bimetálicos pelo método do poliol	33
3.3 Caracterização física	35
3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)	35
3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	35
3.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	35
3.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) <i>in situ</i>	36
3.4 Caracterização eletroquímica	37
3.4.1 Preparação dos eletrodos de camada ultra fina	37
3.4.2 Voltametria cíclica	38
3.4.3 Cronoamperometria	38
3.4.4 Oxidação de CO adsorvido	38
3.4.5 Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho (FTIRAS) <i>in situ</i>	39
4 Resultados e discussão	41
4.1 Parte I	41
4.1.1 Caracterização física	41

4.1.2 Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas.....	51
4.2 Parte II.....	64
4.2.1 Caracterização física.....	64
4.2.2 Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas.....	67
4.2.2.1 Estudo em meio ácido.....	67
4.2.2.2 Estudo em meio alcalino.....	72
5 Conclusões.....	79
Referências.....	80

1 Introdução

Determinado a melhorar suas condições de vida, o homem sempre transformou a energia ao seu redor, de forma a construir uma sociedade, cujo desenvolvimento econômico e tecnológico relaciona-se intrinsecamente com a produção de energia elétrica. Infelizmente, o atual modelo de geração de energia é insustentável porque baseia-se majoritariamente no uso de combustíveis não renováveis como o petróleo, carvão e gás natural. O uso destes combustíveis tem impactos ambientais negativos como, por exemplo, o aquecimento global - considerado hoje resultado da produção excessiva de gases de efeito estufa - e os altos índices de poluição nos centros urbanos, nocivos à saúde humana.

Assim, minimizar a dependência dos combustíveis não renováveis e produzir energia limpa e de modo eficiente tornaram-se desafios cruciais para o desenvolvimento de qualquer sociedade. Neste contexto, a geração de energia de maneira sustentável e com baixo impacto ambiental vem conquistando maior espaço no cenário mundial nas últimas décadas, o que considera-se hoje essencial para a manutenção e melhora de nossa qualidade de vida.¹

Apesar da considerável importância que o desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia tem adquirido, apenas uma pequena parte dos recursos de fontes de energia renováveis é aproveitada atualmente. Entre as diferentes formas de geração sustentável de energia, as células a combustível destacam-se por sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, sendo consideradas sistemas com baixa emissão de poluentes, cujas aplicações veiculares, estacionárias e portáteis não acarretam prejuízos ambientais.²

O Brasil tem um grande potencial para ser referência em tecnologia de células. No entanto, apesar do país já investir nesse setor e da existência de diversos programas dos órgãos de fomento destinados à pesquisa e à formação de recursos humanos na área, ainda são escassos os exemplos de células operando no país, sendo que quase todas as existentes encontram-se em regime experimental. O desenvolvimento dessa tecnologia envolve diversos aspectos e requer a atuação conjunta e articulada de diversos setores e a integração de diversas áreas do conhecimento. Dentre os vários aspectos que precisam de melhorias significativas para que o uso de células a combustível em larga escala seja possível, se destaca o desempenho dos catalisadores. Apesar da grande contribuição de muitos grupos de pesquisa que se dedicaram à compreensão dos aspectos fundamentais dos processos eletrocatalíticos,

diversos aspectos de cunho básico ainda necessitam ser elucidados. Assim, esse tipo de pesquisa continua tendo um papel de importância fundamental para o desenvolvimento da tecnologia das células a combustível.

1.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que transformam a energia química de um determinado combustível (hidrogênio, gás natural, metanol, etanol, hidrocarbonetos, etc.) diretamente em eletricidade. O combustível é eletroquimicamente oxidado no ânodo, assim como o comburente (oxigênio do ar) é reduzido no cátodo. Esse processo não é limitado pelo ciclo de Carnot, de modo que as eficiências de conversão esperadas são muito mais altas que nos sistemas térmicos convencionais.³ Nas células, a geração de eletricidade é contínua enquanto os eletrodos forem alimentados pelos reagentes (combustível e oxidante). Quando o hidrogênio é utilizado como combustível, as células produzem água e energia elétrica.²

As células a combustível são classificadas, normalmente, de acordo com o tipo de eletrólito que utilizam, ou de acordo com a faixa de temperatura em que operam.^{3,4} O grupo de células a combustível que operam em baixas temperaturas é dividido em três tipos: as células de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), as células alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell) as células de membrana trocadora de prótons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell). O tipo PAFC é o mais desenvolvido atualmente e opera entre 160 e 220 °C, utilizando como eletrólito uma solução de ácido fosfórico concentrado, sendo mais adequada para aplicações estacionárias em centros integrados. O tipo AFC opera em torno de 80 °C e apresenta o melhor desempenho, sendo apropriado para aplicações estacionárias em larga escala. No entanto, por utilizar uma solução de KOH concentrado, a AFC é afetada pelo CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonato. As PEMFC operam entre 60 e 120 °C e utilizam como eletrólito uma membrana polimérica trocadora de prótons, como o Nafion[®]. As PEMFC podem ser utilizadas em aplicações estacionárias e em larga escala.^{3,4}

Por outro lado, o grupo de células que operam em altas temperaturas é dividido em dois tipos: as células de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) e as células de carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell). As SOFC operam entre 800 e 1000 °C e o eletrólito é um óxido condutor de íons, como a zircônia, cujo transportador de carga é o íon

O_2^- . Por fim, as MCFC operam entre 600 e 800 °C, utilizando como eletrólito uma mistura de carbonatos de lítio, sódio e potássio.^{3,4}

Entre os diferentes tipos de células, as células a combustível do tipo PEM são particularmente atrativas, tanto para aplicações estacionárias, quanto para o uso em veículos e aparelhos portáteis. Neste tipo de dispositivo, se usa como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (Nafion[®], Du Pont), permitindo assim o desenvolvimento de células a combustível de design compacto, além de possibilitar a geração de altas densidades de corrente a partir da utilização do oxigênio do ar como comburente.

A membrana polimérica utilizada como eletrólito é um excelente condutor de prótons, sendo confeccionada a partir de cadeias poliméricas cuja estrutura central é um flúor-carbono similar à do Teflon[®]. Neste dispositivo, os eletrodos de difusão de gás são impregnados com os catalisadores, geralmente constituídos de nanopartículas do metal ativo suportadas em carbono de alta área superficial. No ânodo, a oxidação do combustível, usualmente hidrogênio, libera elétrons que chegam ao cátodo por um circuito externo, produzindo assim uma corrente elétrica. No cátodo, os elétrons reduzem o oxigênio, formando moléculas de água com os prótons que atravessaram a membrana, liberando calor.^{3,4}

As células do tipo PEM nas quais hidrogênio puro é utilizado como combustível apresentam o maior desenvolvimento. No entanto, há claras desvantagens no uso desse gás, que estão principalmente relacionadas à complexidade da sua produção, armazenamento e distribuição. Por outro lado, a utilização de álcoois (metanol, etanol, etc.) nas denominadas células a combustível de álcool direto (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell), uma subclasse das células do tipo PEM, se apresenta particularmente conveniente por duas razões principais: esses álcoois são combustíveis líquidos e, portanto, de fácil armazenamento e transporte; e apresentam alta densidade energética teórica.⁵

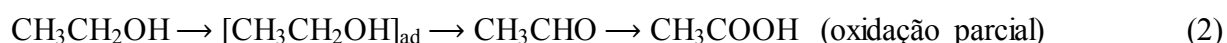
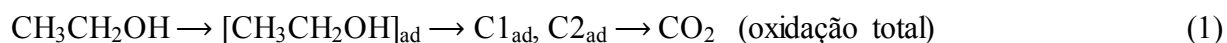
Embora as vantagens da substituição do hidrogênio por um combustível líquido sejam evidentes, a utilização de álcoois nesse tipo de célula ainda apresenta sérios problemas que necessitam de solução. Como será discutido posteriormente com mais profundidade, a platina (Pt) é o metal puro mais ativo para catalisar as reações de oxidação de álcoois, mas perde desempenho catalítico à medida que a superfície torna-se envenenada por espécies provenientes da oxidação parcial do combustível.⁶ Estas espécies intermediárias adsorvem-se fortemente sobre a superfície do catalisador, tornando os sítios de reação indisponíveis para que a reação se processe novamente.⁷ Assim, a busca por materiais que sejam tolerantes ao envenenamento vem motivando uma grande quantidade de trabalhos. De maneira geral, a combinação da Pt com um segundo metal na forma de liga ou com seus óxidos é a estratégia

que, até o presente, oferece as melhores possibilidades para contornar ou minimizar esse problema.

1.2 Eletro-oxidação do etanol

A reação de eletro-oxidação do etanol catalisada sobre Pt ou suas ligas é complexa quando comparada ao caso de moléculas mais simples, como a do metanol. A molécula do etanol tem dois átomos de carbono e, portanto, um bom catalisador para a oxidação completa do etanol a CO_2 deve ser capaz de quebrar a ligação C-C, além de evitar que os sítios ativos sejam envenenados pelos resíduos produzidos pela reação.⁵ O processo de eletro-oxidação desse álcool envolve várias etapas complexas, incluindo a sua desidrogenação, seguida do rearranjo dos intermediários adsorvidos, adsorção de espécies oxigenadas e, se a oxidação for completa, a reação entre estas últimas e os resíduos adsorvidos para formar CO_2 . De maneira mais específica, essas etapas produzem espécies adsorvidas, tais como acetil,^{8,9} acetato,^{9,10} monóxido de carbono,^{10,11} CH_x ^{9,11} e, geralmente, ácido acético, acetaldeído e dióxido de carbono (CO_2) como produtos finais.

O mecanismo global da oxidação de etanol em meio ácido pode ser descrito de maneira resumida conforme mostram as Equações (1) e (2):¹²

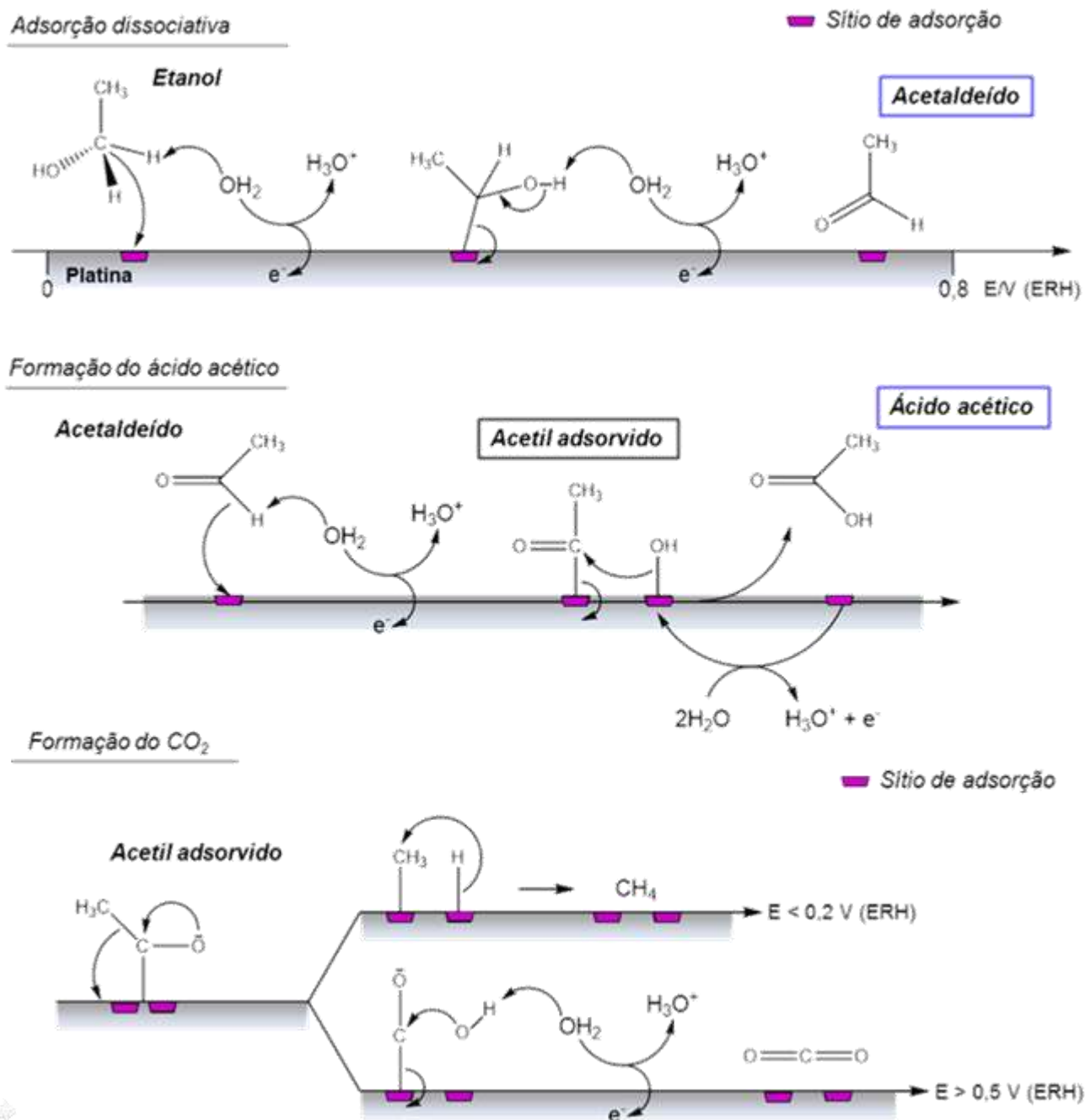


onde C1_{ad} e C2_{ad} representam, respectivamente, os fragmentos com um e dois átomos de carbono. Embora muito progresso tenha sido feito, o mecanismo de oxidação do etanol ainda não foi completamente elucidado. Vários aspectos do mecanismo ainda não foram completamente esclarecidos. Por exemplo, não é conhecido se a formação do ácido acético ocorre por uma única etapa ou via acetaldeído. A natureza das espécies adsorvidas também é controversa, já que alguns autores afirmam que não ocorre quebra da ligação C-C, o que produziria uma grande quantidade de intermediários do tipo C2 ,¹³⁻¹⁵ enquanto, segundo outros pesquisadores, os principais intermediários são do tipo C1 .^{14,16}

Como anteriormente mencionado, o maior desafio da eletrocatalise da oxidação do etanol é quebrar a ligação C-C para a oxidação total da molécula do álcool a CO_2 . Se o

catalisador não for capaz de promover essa quebra, como no caso da Pt pura, serão formadas grandes quantidades dos produtos da oxidação parcial (CH_3CHO e CH_3COOH).^{6,17} Com base em estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos, Vigier et al.⁸ propuseram o mecanismo de oxidação de etanol sobre a Pt que apresenta-se na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo proposto por Vigier et al.⁸ para a oxidação do etanol sobre a Pt em meio ácido.



Fonte: Esquema tomado da referência 18.

Segundo esse esquema de reação, geralmente aceito, a adsorção dissociativa do etanol produz acetaldeído como primeiro produto, o que requer a transferência de dois elétrons por molécula de álcool. O acetaldeído deve então readsorver-se para completar a oxidação e formar ácido acético ou CO_2 (havendo possibilidade de produção de metano abaixo de 0,2 V *vs.* ERH).⁸ Para que esse processo ocorra, é necessário que as moléculas de água adsorvidas (ativadas) sobre a superfície da Pt forneçam os átomos de oxigênio necessários para a oxidação completa.

A existência de reações parciais e paralelas no mecanismo gera produtos indesejáveis, ao tempo que diminui significativamente a capacidade de produzir eletricidade a partir da oxidação de etanol. Como já foi citado, a utilização da Pt pura para a eletro-oxidação do etanol apresenta diversas limitações fazendo-se necessária a utilização de catalisadores multifuncionais.

1.3 Catalisadores multifuncionais para a eletro-oxidação de etanol

A Pt é o metal mais ativo para a eletro-oxidação de álcoois, mas é rapidamente envenenada pelos resíduos fortemente adsorvidos provenientes da reação. Uma das causas desse fenômeno é que a ativação das moléculas de água para formar espécies oxigenadas necessárias para a oxidação desses resíduos começa, na Pt pura, em potenciais relativamente altos (em torno de 0,7 V *vs.* ERH). Para minimizar este problema, a Pt pode ser combinada com outros metais de transição, na forma de liga ou de óxidos. As interpretações atualmente aceitas para a melhora da atividade observada quando incorpora-se um segundo metal à Pt baseiam-se na ideia de que as espécies oxigenadas formam-se em potenciais mais baixos no segundo metal, se difundem até os sítios de Pt e oxidam resíduos adsorvidos, o que se conhece por mecanismo bifuncional.^{19,20} Ao mesmo tempo, o efeito benéfico da adição do segundo metal pode estar relacionado à modificação da estrutura eletrônica da Pt. Estes efeitos eletrônicos enfraqueceriam a interação entre a espécie adsorvida e a superfície do catalisador.^{21,22} Por essas razões, a busca de catalisadores tolerantes à presença de CO e outros resíduos e com capacidade de promover a eletro-oxidação completa do álcool a CO_2 tem sido intensa.²³⁻²⁶ Muitos catalisadores binários à base de Pt e outros metais oxofílicos (Ru, Sn, Co, Cr, Mo, Ni, Rh, W, Ir, Pd, etc.) estão sendo estudados.^{24,27-29} A eletro-oxidação de etanol sobre materiais à base de Pt e Ru³⁰⁻³² ou Sn,³²⁻³⁴ tem sido muito investigada e, atualmente, se

considera que os catalisadores PtSn são os mais ativos. No entanto, muitos aspectos da eletrocatalise da oxidação de etanol sobre estes materiais ainda não estão completamente compreendidos, como o papel que desempenham as diferentes espécies de Sn (metálico na forma de liga ou oxidado como SnO_2 , por exemplo).

Colmati et al.³⁵ investigaram a atividade para a oxidação de etanol sobre catalisadores PtSn/C e descobriram que a atividade catalítica parece depender da quantidade de Sn presente em ambas as formas, como liga ou óxido. Além disso, a etapa determinante da velocidade da reação depende da temperatura e determinaria a distribuição de conteúdo ótima das fases liga e óxido de Sn. Em temperaturas ou densidades de corrente baixas, quando a reação de oxidação é mais lenta, a oxidação de CO e de espécies etanólicas adsorvidas determina a velocidade do processo. Neste caso, a velocidade da oxidação de etanol é aumentada pela presença de óxidos de estanho. Por outro lado, Godoi et al.²² realizaram um estudo sistemático da atividade para oxidação de etanol de catalisadores de PtSn variando a proporção de Sn na forma de óxido através de tratamentos térmicos, mas mantendo a composição e o tamanho das partículas constantes. Os efeitos eletrônicos do Sn na fase liga foram identificados como dominantes na região de potenciais abaixo de 0,6 V vs. ERH e o aumento da atividade catalítica foi correlacionado com o aumento da quantidade de Sn metálico (na fase liga). Ao mesmo tempo, o estudo também mostrou que a oxidação de CO adsorvido também é favorecida pela presença de liga PtSn. Alguns autores acreditam que bons catalisadores poderiam surgir combinando PtSn com óxidos de outros metais.³⁶

1.3.1 Catalisadores à base de Pt modificados com óxidos de metais de transição

A busca de melhores desempenhos também voltou à atenção para os óxidos de metais de transição e muitos trabalhos foram dedicados ao estudo de catalisadores do tipo Pt/óxido ou PtM/óxido para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Geralmente, o aumento da atividade catalítica promovido pela presença desses óxidos tem sido associado ao mecanismo bifuncional. No entanto, a presença de óxidos também pode alterar as características eletrônicas da Pt, o que modifica a atividade catalítica do material e pode, também, exercer um efeito direto sobre a distribuição dos produtos de reação.^{37,38} Propriedades eletrocatalíticas superiores às da Pt pura foram observadas para diversas reações de oxidação em nanopartículas de Pt dispersas em diferentes óxidos de metais de transição. Por exemplo, melhoras significativas na atividade para a oxidação de formaldeído foram observadas para Pt

em matrizes de RuO_2 ,^{39,40} IrO_2 ,⁴⁰ e SnO_2 ⁴¹ e para a oxidação de metanol em eletrodos contendo IrO_2 ,^{40,42} WO_x ,⁴³ WO_3 ,^{44,45} V_2O_5 ,^{46,47} Nb_2O_5 ,⁴⁸ RuO_2 ,^{39,40} $\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$,⁴⁰ CeO_2 ^{49,50} e SnO_2 .⁵⁰ A Pt também foi combinada com TiO_2 , tanto na forma de nanopartículas, como de nanotubos e esferas, para investigar os efeitos desse óxido na eletrocatalise da oxidação de metanol.⁵¹⁻⁵⁹ No caso específico da reação de oxidação de etanol, também foi observado um aumento da atividade catalítica para Pt combinada com CeO_2 ,⁶⁰ RuO_2 ,⁶¹ e WO_3 .⁶² Os efeitos mais estudados são, sem dúvida, os da adição de SnO_2 e diversos trabalhos mostraram que a incorporação de SnO_2 ^{36,61,63-68} e SnO_x ⁶⁹ melhora a atividade catalítica para a oxidação de etanol.

Resultados muito promissores para a oxidação de etanol também foram reportados para materiais contendo PtRh e SnO_2 ⁷⁰⁻⁷² e para Pt combinada com óxidos mistos, como por exemplo, $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$.⁷³ Alguns estudos já foram realizados em catalisadores de Pt e TiO_2 ,^{58,59,74-80} que foi utilizado na forma de filme sobre um substrato de Ti,⁵⁸ esferas sub-micrométricas,⁵⁹ nanopartículas,^{77,79} nanobastões⁷⁸ e nanotubos.^{74-76,80} Em todos os casos, foram observadas melhoras significativas na atividade para a oxidação de etanol, que foram explicadas em termos do tamanho de partícula, da dispersão das partículas e da área ativa dos materiais. O efeito benéfico da adição de TiO_2 também foi verificado para materiais ternários. Por exemplo, vários autores obtiveram um aumento da atividade de catalisadores contendo PtRu e TiO_2 para oxidação de metanol,⁸¹⁻⁸⁴ sendo também publicados resultados que mostram uma melhora na atividade para a oxidação de etanol.⁸⁵ Também foi observado um aumento da atividade para oxidar etanol quando nanotubos de TiO_2 foram adicionados a catalisadores de PtNi/C.⁸⁶ Até onde sabemos, um artigo envolvendo PtSn e TiO_2 foi publicado, sendo os resultados correspondentes a reações em fase gasosa.⁸⁷

Os óxidos de metais de transição também podem modificar as propriedades eletrônicas da Pt, o que afetaria a distribuição dos produtos de reação e, conseqüentemente, a atividade catalítica do material.^{37,38} Além disso, óxidos condutores têm sido estudados para avaliar se estes podem ser utilizados como suporte resistente à corrosão. Alguns trabalhos mostram, por exemplo, que o TiO_2 ⁸⁸ e o óxido de índio e estanho⁸⁹ são mais resistentes à corrosão que o carbono.

Apesar dos vários trabalhos da literatura que mostram a influência desses óxidos na eletro-oxidação de álcoois, como metanol e etanol, o conjunto dos dados disponíveis não permite uma compreensão profunda do papel destas espécies. Além disso, a metodologia de síntese empregada pelos diferentes autores para a preparação dos catalisadores é quase sempre distinta, de modo que os materiais estudados têm diferentes propriedades (tamanho de

partícula, cristalinidade, estrutura superficial, homogeneidade de dispersão, composição, etc.), o que impossibilita a comparação dos resultados. Assim, estudos sistemáticos em sistemas com propriedades rigorosamente controladas que permitam compreender a natureza da influência dos óxidos de metais de transição na eletrocatalise das reações de oxidação de álcoois ainda são necessários.

1.4 Métodos de síntese de catalisadores nanoparticulados

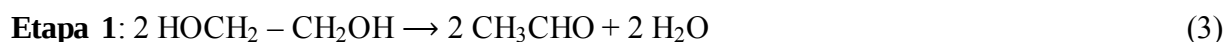
Na maioria dos casos, os métodos de preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados suportados estão baseados em métodos de impregnação,⁹⁰ que envolve a formação das partículas pela redução dos precursores impregnados sobre o suporte. Embora este tipo de metodologia possa produzir partículas de tamanho relativamente pequeno, a morfologia do suporte pode afetar a estrutura, tamanho e composição das nanopartículas, o que inviabiliza o controle sistemático das propriedades do material final e a concepção de correlações do tipo estrutura-atividade. Outros métodos de síntese envolvem a formação das partículas em estado coloidal, as quais são posteriormente ancoradas sobre o suporte e têm a vantagem de permitir que o controle das propriedades das nanopartículas seja exclusivamente determinado pelas condições de síntese, sem a interferência das características do suporte.

Do conjunto dos métodos coloidais existentes, estão entre os mais difundidos para a síntese de nanopartículas do tipo PtM, o método de Bönneman,^{91,92} a síntese via complexos carbonilados,⁹³⁻⁹⁶ o método de microemulsões^{37,97-99} e o método do poliol com modificações.¹⁰⁰⁻¹⁰² Estas metodologias de síntese têm apresentado bons resultados com respeito ao controle sistemático de algumas propriedades, como distribuição de tamanho, cristalinidade, dispersão sobre o suporte e composição. Os métodos acima citados ainda permitem modificações do processo sintético, garantindo a manutenção de uma propriedade específica, como por exemplo, o tamanho de partícula, enquanto as demais são variadas.^{37,97,98}

1.4.1 Método do poliol

O método do poliol, empregado no preparo de diferentes materiais, como redes policristalinas e nanopartículas metálicas,^{103,104} foi desenvolvido inicialmente por

Fièvet et al.¹⁰⁰ e consiste na redução de precursores metálicos por um diol ou poliálcool (dietileno glicol ou etileno glicol), que atuam, simultaneamente, como redutor e solvente. O modelo de reação geral do método consiste na dissolução do precursor metálico no poliálcool, seguida da redução do metal em solução. A redução do cátion metálico pelo poliol é representada pelas Equações (3) e (4):¹⁰²



Neste método, os precursores metálicos são, normalmente, sais inorgânicos que solubilizam-se com facilidade em razão da presença de grupos polares no solvente (poliálcool). A nucleação e o crescimento das partículas ocorrem em altas temperaturas e, durante esses processos, a estabilização dos materiais pela adsorção do poliol previne a aglomeração e o crescimento excessivo das partículas.

Posteriormente, Sun et al.,¹⁰¹ com o intuito de preparar nanopartículas magnéticas de PtFe, propuseram modificações da metodologia inicialmente desenvolvida por Fièvet. Nesta nova abordagem, o diol de cadeia curta (etileno glicol ou dietileno glicol) foi substituído por um diol de cadeia longa (hexadecanodiol). As partículas foram geradas pela redução de acetilacetato de platina, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, simultaneamente à decomposição de pentacarbonilferro (III), $\text{Fe}(\text{CO})_5$, na presença de agentes estabilizantes (ácido oléico e oleilamina), cuja ação propicia um melhor controle da nucleação e crescimento das nanopartículas, permitindo a obtenção de sistemas monodispersos.

Santiago et al.¹⁰⁵ utilizaram acetilacetatos como precursores para sintetizar nanopartículas de PtCo de tamanho médio em torno de 1,9 nm, com estreita distribuição de tamanho e excelente controle da composição. As partículas foram suportadas em carbono de alta área superficial para a obtenção de eletrocatalisadores para cátodos de células a combustível do tipo PEM, mostrando bons resultados para a reação de redução de oxigênio. O método também tem sido utilizado com sucesso para preparar catalisadores bimetálicos de PtM (M = V, Ni, Cr e Fe).^{18,106-108}

De modo geral, os dados da literatura mostram que o método do poliol modificado é adequado para o preparo de nanopartículas com tamanho reduzido, distribuição de tamanho estreita, e homogeneamente dispersas sobre o suporte.

1.4.2 O processo sol-gel para a preparação do TiO_2

O processo sol-gel (PSG) é muito empregado para a preparação de materiais,¹⁰⁹⁻¹¹² principalmente na síntese de óxidos inorgânicos.¹¹³ Sua vasta aplicação deriva das muitas vantagens que esse processo apresenta em relação a outros métodos. Os materiais obtidos pelo PSG apresentam elevada homogeneidade devido à utilização de reagentes com baixa viscosidade, o que facilita uma melhor homogeneização da solução. O processo possibilita, também, a obtenção de óxidos puros, assim como a modificação de superfícies de outros materiais de forma simples e barata.¹¹⁴

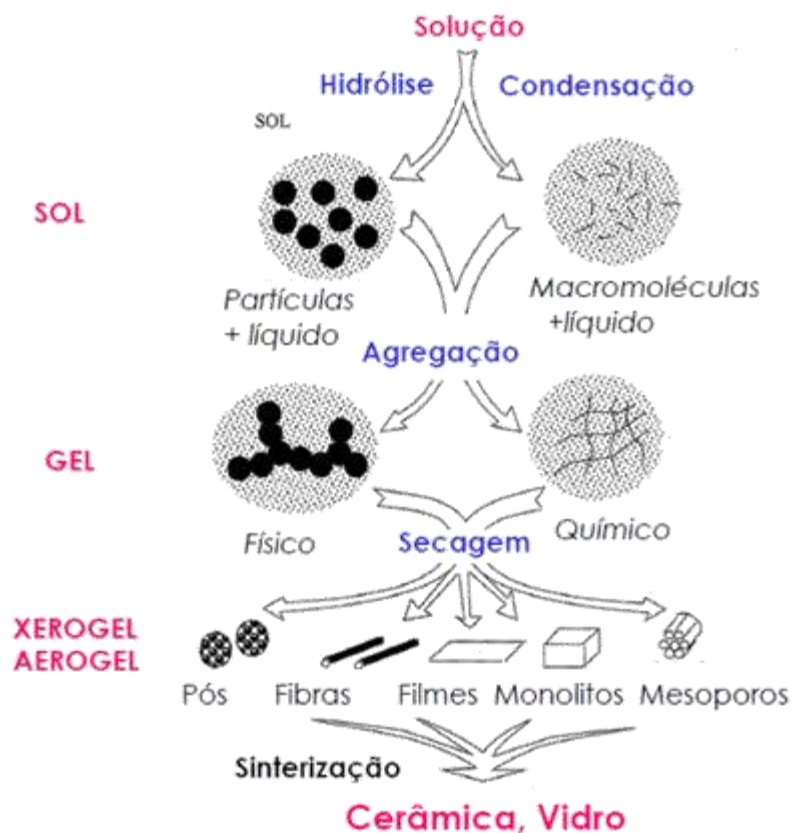
As características do gel dependem de parâmetros como pH, temperatura, concentração, envelhecimento, entre outros, cuja modificação permite controlar a estrutura morfológica do sistema assim como promover a gelatinização. No método, uma fase sólida é obtida por meio da gelatinização de uma suspensão coloidal, denominada de sol. A secagem do gel, ou seja, a remoção do excesso de solventes orgânicos e da água leva a um estado denominado de xerogel, o qual é termicamente tratado para a remoção total dos resíduos de solvente e degradação das cadeias poliméricas, gerando o material final.¹¹⁵

Sais orgânicos e inorgânicos são utilizados como precursores metálicos, sendo comumente empregados alcóxidos, acetilacetonatos, nitratos e cloretos, a partir dos quais uma rede de óxido pode ser obtida por meio de reações de hidrólise, condensação e polimerização. A cinética reacional do PSG está relacionada com as propriedades do material, a natureza química dos precursores e do solvente e com a quantidade de água presente, sendo estes fatores e as condições de tratamento térmico importantes parâmetros que influenciam as propriedades do material sintetizado.

O emprego de alcóxidos de titânio no PSG gerou alguns estudos sobre o mecanismo pelo qual essas reações se processam,¹¹⁶ evidenciando que as reações de hidrólise e de condensação são rápidas e apresentam velocidades semelhantes, de modo que a estrutura e a morfologia do óxido formado dependem da velocidade relativa de cada reação.¹¹⁷

A Figura 2 apresenta um diagrama geral do PSG para obtenção de diferentes materiais.

Figura 2 - Diagrama do processo de obtenção de diferentes materiais via PSG.



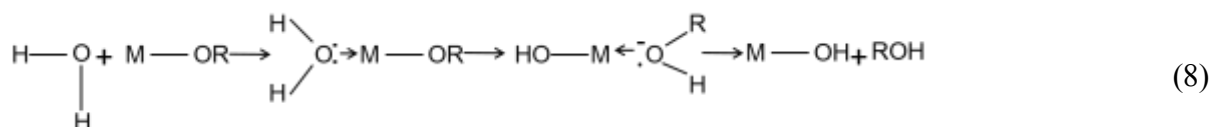
Fonte: Figura tomada da referência 118.

O TiO_2 foi o óxido escolhido para esse estudo e existe na forma de três fases cristalinas estáveis: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), sendo o rutilo a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico. Em temperaturas próximas à ambiente, existe somente uma pequena diferença de energia livre entre o rutilo e suas fases metaestáveis (anatásio e bruquita). A fase anatásio, embora seja metaestável, apresenta melhor desempenho para muitas aplicações, como catálise e fotocatálise. Devido às suas propriedades físico-químicas, que combinam boa dureza, inércia química e atividade optoeletrônica, o TiO_2 cristalino é um material extremamente atrativo para uma grande variedade de aplicações que exigem grande área superficial, alta porosidade e boa pureza.¹¹⁹ Os tipos de fases cristalinas que o TiO_2 preparado por rotas químicas pode assumir dependem fortemente do poder complexante dos ânions presentes na solução, pH e temperatura. Em solução, os íons Ti^{4+} encontram-se solvatados por seis moléculas de água, assumindo coordenação octaédrica, a qual é a mais estável.

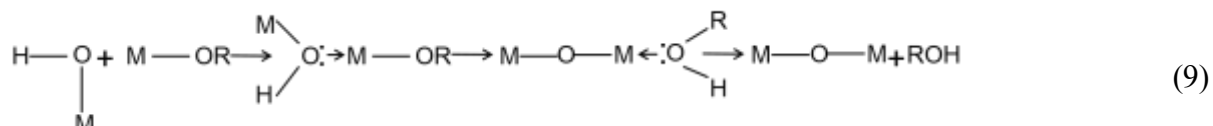
As reações de hidrólise, Equação (5), e condensação, Equações (6) e (7), são a base do PSG:



As reações representadas pelas Equações (6) e (7) são chamadas de alcoação e oxolação respectivamente.¹²⁰ A vasta aplicação de alcóxidos de titânio no PSG motivou muitos estudos sobre os mecanismos das reações de hidrólise e condensação. O esquema proposto por Livage et al.¹²¹ é geralmente aceito para descrever a reação de hidrólise, Equação (8), a partir do ataque nucleofílico e da rápida substituição do grupo alquil pela hidroxila:



Na segunda etapa, pontes oxo e hidroxu são formadas pelas reações de condensação, Equações (9) e (10):



No caso dos alcóxidos de titânio, as reações de hidrólise, Equação (8), e condensação, Equações (9) e (10), são rápidas^{116,122} e suas velocidades não diferem consideravelmente.¹²³ A condensação resulta na formação de oxoalcóxidos oligoméricos com composições variáveis $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OR})_{4x-2y}$. A estrutura e a morfologia da rede de óxido formada dependem da velocidade relativa de cada reação.¹¹⁷

2 Objetivos

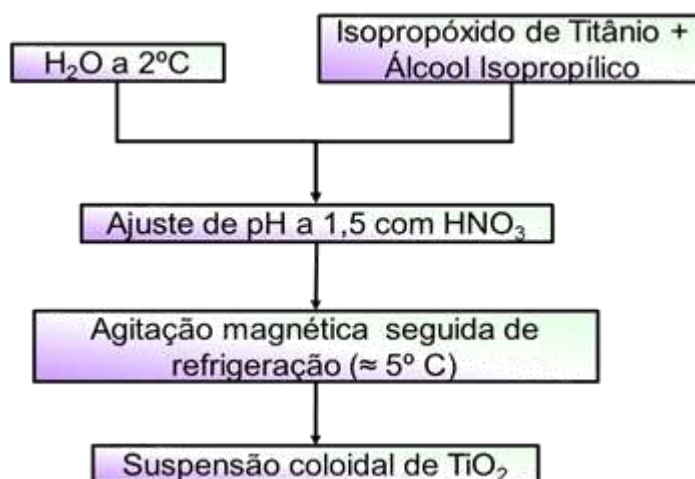
Visando contribuir à melhora do desempenho dos ânodos das células a combustível de etanol direto, o objetivo geral deste trabalho foi o estudo dos efeitos da incorporação de TiO_2 em catalisadores à base de Pt na eletrocatalise da oxidação do etanol.

3 Parte experimental

3.1 Síntese do TiO_2 nanoparticulado pelo PSG

Preparou-se uma solução contendo 5% em volume de isopropóxido de titânio (Aldrich, 97%) em álcool isopropílico (J. T. Baker, 99,9%). Em seguida, a solução alcoólica foi gotejada em água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Milli-Q, Millipore) a 2°C sob agitação constante e o pH ajustado para 1,5 com ácido nítrico. O volume de água utilizado foi nove vezes maior que o da solução alcoólica. O sistema foi então mantido sob agitação durante 12 horas e a suspensão de TiO_2 foi resfriada a 5°C até tornar-se límpida (processo de estabilização do sol).¹²⁴ A Figura 3 mostra o fluxograma do procedimento.

Figura 3 - Fluxograma do PSG empregado na síntese de TiO_2 .



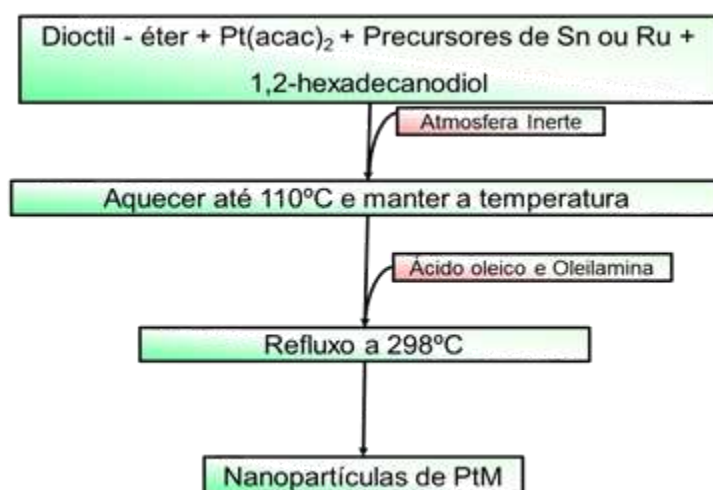
O volume de uma determinada alíquota de concentração conhecida foi reduzido com o auxílio de um rotaevaporador e, em seguida, redisperso em álcool isopropílico e concentrado novamente, para obter assim uma suspensão alcoólica de TiO_2 . Esse processo foi repetido por mais duas vezes.

3.2 Preparação dos catalisadores bimetálicos pelo método do poliol

As nanopartículas de Pt, PtRu e PtSn foram sintetizadas primeiramente em estado coloidal, utilizando-se o método do poliol modificado reportado por Sun et al.⁴⁴ com algumas alterações.¹⁸ As nanopartículas bimetálicas de PtRu e PtSn foram sintetizadas com composições atômicas nominais iguais a 50:50 e 70:30 respectivamente.

A síntese foi realizada em atmosfera inerte (argônio ultrapuro) e consistiu em adicionar dioctil éter a um balão de três bocas e quantidades apropriadas de acetilacetonato de Pt(II) (Aldrich, 97%), 1,2-hexadecanodiol (Aldrich, 100%) e acetilacetonato ou acetato dos respectivos precursores metálicos. O balão, conectado a um sistema de refluxo, foi aquecido até a temperatura de 110 °C, a qual foi mantida por 20 minutos. Em seguida, quantidades apropriadas dos agentes protetores, ácido oléico (Merck, 90%) e oleilamina (Merck, 70%), foram adicionadas ao sistema, o qual foi mantido em refluxo por 30 min em aproximadamente 298 °C. Finalmente, a dispersão de nanopartículas foi resfriada até a temperatura ambiente. A Figura 4 apresenta o fluxograma de síntese.

Figura 4 - Fluxograma do método do poliol para a síntese de Pt e PtM (M = Sn ou Ru).



A limpeza das nanopartículas foi efetuada por redispersão em hexano e precipitação com etanol, seguida de centrifugação. O sobrenadante foi então descartado e as partículas foram redispersas em etanol com a adição dos agentes protetores para evitar a aglomeração. A mistura foi centrifugada novamente e esse processo foi repetido até que o sobrenadante se

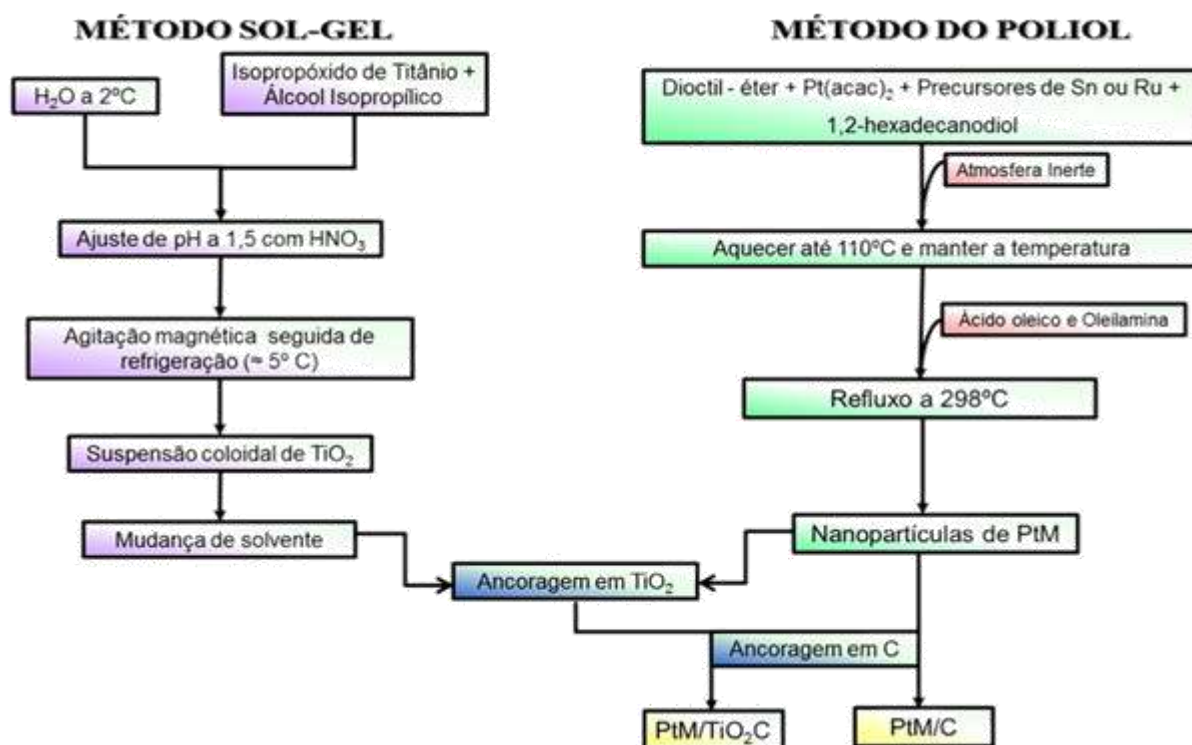
apresentasse límpido e incolor. Após a última centrifugação, o sobrenadante foi descartado e as partículas foram redispersas em hexano com nova adição dos agentes protetores.

Para a preparação dos catalisadores suportados em carbono, o coloide de nanopartículas foi misturado a uma suspensão de carbono Vulcan XC-72 em isopropanol, mantendo-se agitação magnética por 12 h para a ancoragem das partículas no suporte. Os catalisadores modificados com TiO_2 ($\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{C}$, $\text{PtRu}/\text{TiO}_2\text{C}$ e $\text{PtSn}/\text{TiO}_2\text{C}$) foram preparados misturando-se o coloide de nanopartículas à suspensão alcoólica de TiO_2 previamente preparada, sendo a mistura agitada por 12 horas e posteriormente adicionada a uma suspensão de carbono Vulcan XC-72 em isopropanol, mantendo-se agitação por mais 12 h.

Os catalisadores suportados, todos contendo 20% em massa de metal em relação ao suporte, foram finalmente filtrados em membrana de PVDF de $0,22\ \mu\text{m}$ de tamanho de poro (Millipore), lavados com etanol, acetona e água ultrapura e secos a $80\ ^\circ\text{C}$ por 1 hora. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional.

A Figura 5 resume as etapas da rota de síntese dos catalisadores pelo PSG e também pelo método do poliálcool modificado.

Figura 5 - Fluxograma para preparação dos catalisadores PtM/C e $\text{PtM}/\text{TiO}_2\text{C}$ pelo PSG e poliálcool modificado.



3.3 Caracterização física

3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um equipamento Rigaku, modelo D Max2500 PC, no intervalo de 15 a 100° em 2θ , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e comprimento de onda da radiação incidente de 1,5406 Å (Cu K α). Medidas com maior resolução foram realizadas na linha XPD, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP), no intervalo de 58 a 95° em 2θ , com um número fixo de 350.000 fótons por ponto e comprimento de onda da radiação incidente de 1,5397 Å. O detector utilizado foi o 1 D Mythen que consiste em uma fita de silício operando em um modo de contagem foto a foto (E=5-30 KeV).

3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Um equipamento Philips CM 200, operando a 200 kV e equipado com sistema EDS, foi utilizado para os estudos de TEM. As amostras para análise foram preparadas dispersando-se os catalisadores em etanol, com o auxílio de banho ultrassônico e depositando uma gota dessa suspensão em uma grade de cobre revestida com filme de carbono. As grades foram secas ao ar e inseridas no porta-amostra.

3.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi realizada utilizando-se a linha D04A-SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP). A energia do feixe de raios X utilizada foi a mesma da linha K α do Mg ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$), com o passo de energia do analisador em 10 eV.

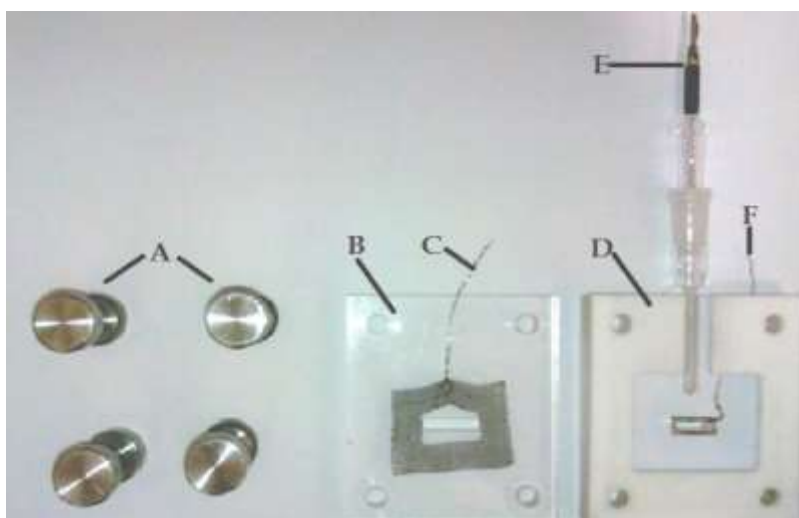
O ruído de fundo dos espectros, com origem no espalhamento inelástico dos elétrons do carvão, foi subtraído empregando o método de Shirley. Os espectros foram deconvoluídos empregando perfis Voigt múltiplos sem restrição nas variáveis. A largura a meia altura (FWHM) variou entre 1,6 e 2,0 eV, a precisão das posições dos picos foi de $\pm 0,1 \text{ eV}$ e a

composição dos materiais foi determinada a partir da relação entre as áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes.

3.3.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ*

Para alguns dos catalisadores preparados, as características eletrônicas da Pt foram estudadas por XAS *in situ* na região de XANES (X-ray absorption near edge structure). Alguns experimentos foram realizados na linha DXAS (modo dispersivo) e outros foram conduzidos na linha XAFS1, ambas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP). As medidas foram realizadas *in situ* na borda de absorção L_3 da Pt (11,564 keV). A célula espectroeletroquímica utilizada está representada na Figura 6.

Figura 6 - Célula espectroeletroquímica utilizada para as medidas de XAS *in situ* e suas respectivas partes: A - Parafusos e porcas de aço para fechar a célula; B - Parte frontal em acrílico; C - Contraeletrodo de Pt; D - Separador de Teflon[®]; E - Eletrodo de referência de hidrogênio; F - Contato da pastilha da amostra de catalisador.



Os eletrodos de trabalho foram confeccionados na forma de pastilhas contendo 6 mg cm^{-2} de Pt. As pastilhas foram preparadas com a dispersão dos catalisadores em solução alcoólica de Nafion[®] (Aldrich, 5% em massa), seguida da secagem da suspensão formada e prensagem do material seco resultante. O controle de potencial foi realizado por um bipotenciostato (Pine Instruments, AFCBP1). Soluções de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} foram utilizadas como eletrólito suporte. Uma tela de Pt aberta no centro para permitir

a passagem do feixe de raios X foi utilizada como contraeletrodo. Como eletrodo de referência, se usou um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

A análise dos dados de XAS na região XANES foi realizada utilizando-se o método de Shukla et al.¹²⁵ Os espectros foram normalizados com o auxílio do programa Athena¹²⁶ e ajustados com uma curva teórica composta por uma Lorentziana, que representa as transições para os estados ligados, sobreposta a uma função arco-tangente, que representa a transição para o contínuo. O método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt¹²⁷ foi utilizado no procedimento de ajuste.

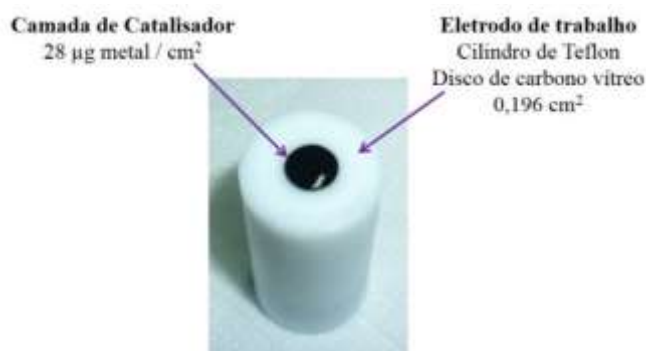
3.4 Caracterização eletroquímica

Os nanocatalisadores foram avaliados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional, com eletrodo auxiliar de Pt e o ERH como referência. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C em soluções preparadas com reagentes de grau analítico, água ultrapura e saturadas com argônio ultrapuro. Todos os potenciais estão referidos ao ERH, no mesmo eletrólito.

3.4.1 Preparação dos eletrodos de camada ultrafina

Os catalisadores foram depositados na forma de camada ultrafina sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro previamente polido (α -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 alcoólica de Nafion[®] (Aldrich, 5% em massa). A mistura foi mantida em um banho ultrassônico por 20 minutos. Determinada quantidade da suspensão obtida foi então depositada sobre o carbono vítreo como mostra a Figura 7, o qual foi seco em temperatura ambiente. O procedimento garantiu a presença de 28 μg de metais por centímetro quadrado de área geométrica do eletrodo e a dispersão homogênea do material.

Figura 7 - Ilustração fotográfica da preparação do eletrodo de camada ultrafina: eletrodo com a aplicação de 10 μL de suspensão sobre o carbono vítreo.



3.4.2 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} , a 50 mV s^{-1} . As propriedades eletrocatalíticas para oxidação de etanol foram avaliadas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} , a 20 mV s^{-1} , contendo etanol 0,5 mol L^{-1} .

3.4.3 Cronoamperometria

A atividade eletrocatalítica dos materiais para oxidação de etanol foi avaliada por cronoamperometria em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} contendo etanol 0,5 mol L^{-1} , aplicando-se um salto potencioestático de 0,05 a 0,5 V, sendo que o tempo de polarização antes do salto potencioestático foi de 20 segundos, e em seguida o potencial foi mantido por 1 ou 2h.

3.4.4 Oxidação de CO adsorvido

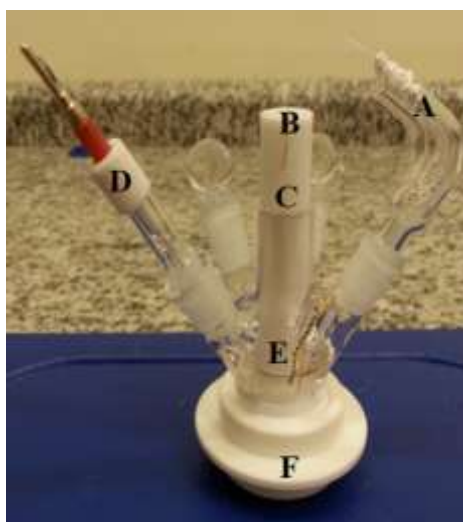
Experimentos de oxidação de monocamada de CO adsorvido (CO_{ad}) foram realizados a fim de comparar as características estruturais da superfície e estimar a área eletroquimicamente ativa dos catalisadores. Os experimentos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, contendo solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} . O CO foi adsorvido sobre a superfície do catalisador mergulhando-se o eletrodo polarizado

em 0,15 V no eletrólito saturado com CO de alta pureza (99,5% mol/mol). Durante esse intervalo, um fluxo contínuo de CO foi mantido na solução. Após 20 minutos de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando-se argônio por mais 20 minutos. Em seguida, todo o CO_{ad} foi oxidado realizando-se uma varredura de potencial a 5 ou 10 mV s^{-1} de 0,15 a 1 V.

3.4.5 Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho (FTIRAS) *in situ*

Os experimentos de FTIRAS *in situ*¹²⁸ foram realizados com o auxílio de um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 e um potenciostato da marca AUTOLAB modelo 128N para o controle de potencial. A Figura 8 mostra uma fotografia da célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos.

Figura 8 - Célula espectroeletroquímica utilizada para os experimentos de FTIRAS *in situ*. A - Borbulhador de gás; B - Contato para o eletrodo de trabalho; C - Suporte de Teflon® para o eletrodo de trabalho; D - Eletrodo de referência (ERH); E - Contato para o contraeletrodo; F - Suporte e anel de Teflon®.



Um eletrodo de ouro previamente polido (α -alumina 0,3 μm) contendo a camada de catalisador depositada de maneira similar à descrita na seção 3.4.1 foi colocado sobre uma janela de ZnSe ou CaF_2 . Nestes experimentos, o etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado à célula espectroeletroquímica, contendo solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o eletrodo polarizado em 0,05 V. Em seguida, um espectro de referência (R_0) foi coletado em 0,05 V, potencial no qual não ocorre nenhum processo faradaico. Os espectros coletados nos potenciais seguintes foram então 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 positivas e negativas, respectivamente.

4 Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados em duas partes. Na primeira, são mostrados e discutidos os resultados obtidos para os catalisadores modificados com TiO_2 ($\text{Pt/TiO}_2\text{C-30\%}$, $\text{PtRu/TiO}_2\text{C-30\%}$ e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-30\%}$), todos contendo 30% em massa de TiO_2 em relação à massa total do suporte. Esses resultados são apresentados e analisados de maneira comparativa com os obtidos para os catalisadores suportados sobre carbono (Pt/C , PtRu/C e PtSn/C). A segunda parte do trabalho refere-se aos resultados obtidos com os catalisadores $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-X}$, onde X é a porcentagem em massa de TiO_2 em relação à massa total do suporte. As diferentes quantidades de TiO_2 utilizadas foram: X = 20, 30 e 40%. Os resultados incluem o material PtSn/C , com fins comparativos.

4.1 Parte I

4.1.1 Caracterização física

Os padrões de difração de raios X para os pares de catalisadores Pt/C e $\text{Pt/TiO}_2\text{C-30\%}$, PtRu/C e $\text{PtRu/TiO}_2\text{C-30\%}$, PtSn/C e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-30\%}$ estão mostrados nas Figuras 9, 10 e 11 respectivamente.

Figura 9 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt/C e $\text{Pt/TiO}_2\text{C-30\%}$ e **(b)** detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$.

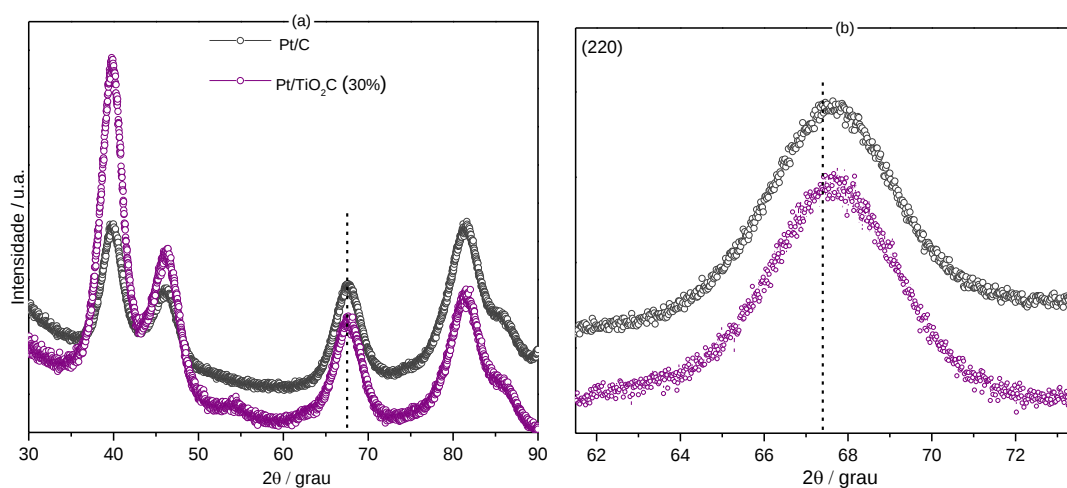


Figura 10 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtRu/C e PtRu/TiO₂C-30% sintetizados com proporção atômica Pt:Ru igual a 50:50 e **(b)** detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$.

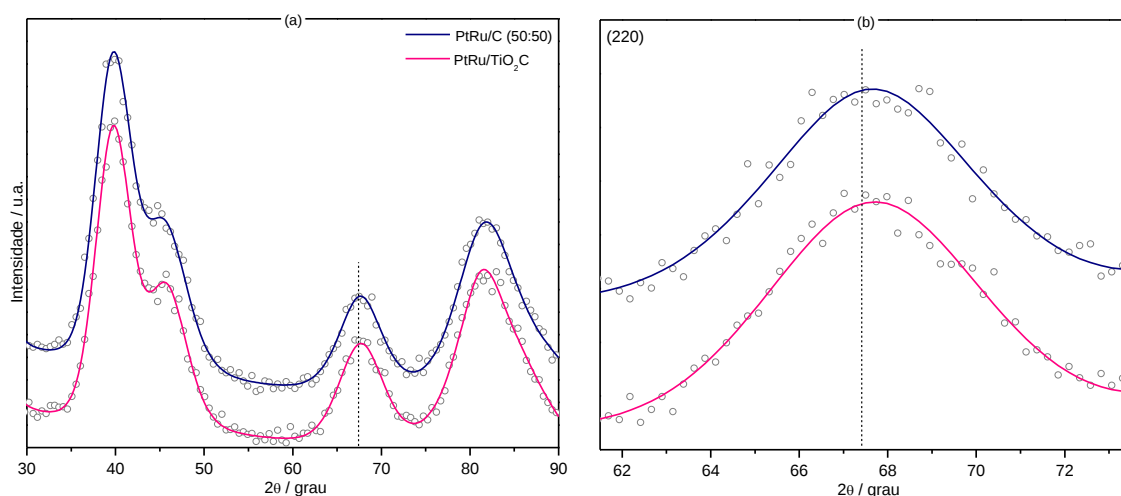
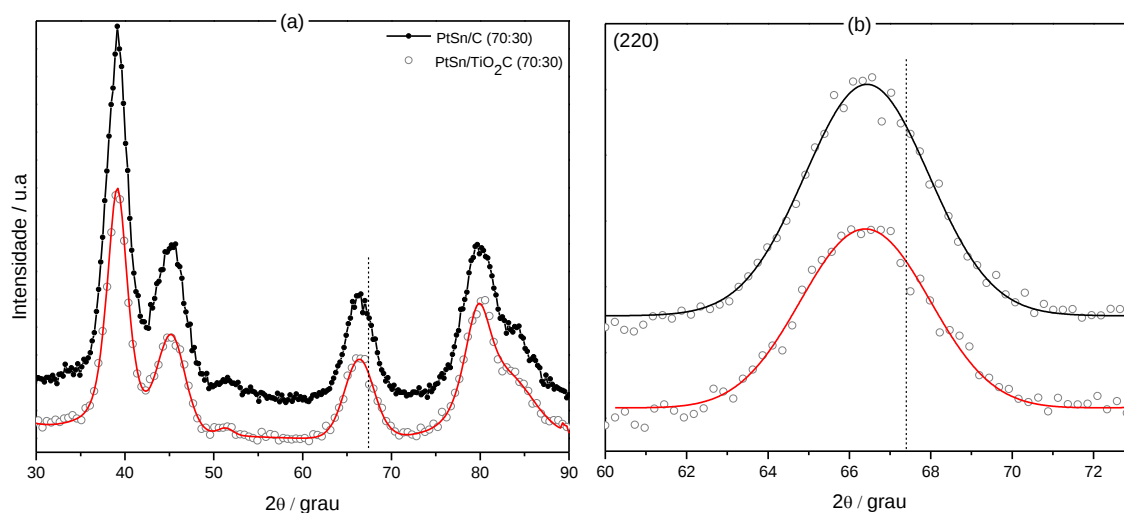


Figura 11 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30% com proporção atômica Pt:Sn igual a 70:30 e **(b)** detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$.



Os sinais de difração observados para todos os catalisadores são os mesmos associados à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt metálica (JCPDS 4-802), com picos em 2θ em aproximadamente em 40, 46, 67 e 81° , correspondentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) respectivamente.

De modo geral, todos os difratogramas apresentaram picos largos, evidenciando tamanho de cristalito pequeno. As Figuras 10 e 11 mostram que, para os catalisadores contendo Ru e Sn, observou-se um deslocamento dos picos para maiores ou menores valores de 2θ , respectivamente, evidenciando a formação de uma solução sólida entre a Pt e o segundo metal. Além disso, não foram observados sinais associados ao Ru ou Sn metálicos,

bem como aos seus respectivos 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, as quais geram sinais de intensidade baixa e picos muito largos, difíceis de identificar; e os óxidos podem estar na forma amorfa, a qual não gera sinais de difração.

O pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$ e a Equação (11) - Equação de Scherrer - foram utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito das nanopartículas, considerando-se que as mesmas sejam esféricas:¹²⁹

$$d = 0,9\lambda / B \cos \theta_B \quad (11)$$

onde d é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura a meia altura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo de intensidade máxima.

O parâmetro de rede, a , dos catalisadores foi estimado a partir da posição angular do máximo do pico de difração dos planos [220] da Pt, utilizando-se a Equação (12):

$$a = \sqrt{2}\lambda / \sin \theta \quad (12)$$

A fração de metal na liga PtM (M= Ru ou Sn) foi então estimada assumindo-se que a variação do parâmetro de rede com a quantidade incorporada de Ru ou Sn segue a lei de Vegard,^{130,131} de acordo com a Equação (13):

$$x_{exp.} = x_{liga} \frac{a_{Pt} - a_{exp.}}{a_{Pt} - a_{liga}} \quad (13)$$

onde $x_{exp.}$ é a fração molar do metal presente na fase liga para a amostra do catalisador analisado, a_{exp} é o valor experimental do parâmetro de rede, obtido da Equação (12), $a_{Pt} = 3,927 \text{ Å}^{132}$ é o parâmetro de rede da Pt suportada sobre carbono. Para os catalisadores PtRu, $a_{liga} = 3,866 \text{ Å}^{133}$ é o parâmetro de rede de uma solução sólida contendo Pt e Ru, tomada como padrão, cuja fração molar de Ru é $x_{liga} = 0,5$. Para os catalisadores PtSn, $a_{liga} = 4,0015 \text{ Å}^{133}$ é o parâmetro de rede tomado como padrão de um catalisador PtSn/C, cuja fração molar de Sn é igual a $x_{liga} = 0,25$.

A Tabela 1 resume os resultados obtidos da análise de DRX para as amostras indicadas. Para os catalisadores à base de PtRu, os dados revelam que apenas uma pequena quantidade

do Ru foi incorporada à rede da Pt. Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores realizados pelo grupo,¹⁸ nos quais também foi observada baixa incorporação de Ru em nanopartículas de PtRu sintetizadas pelo mesmo método.

Tabela 1 - Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores PtRu/C e PtSn/C.

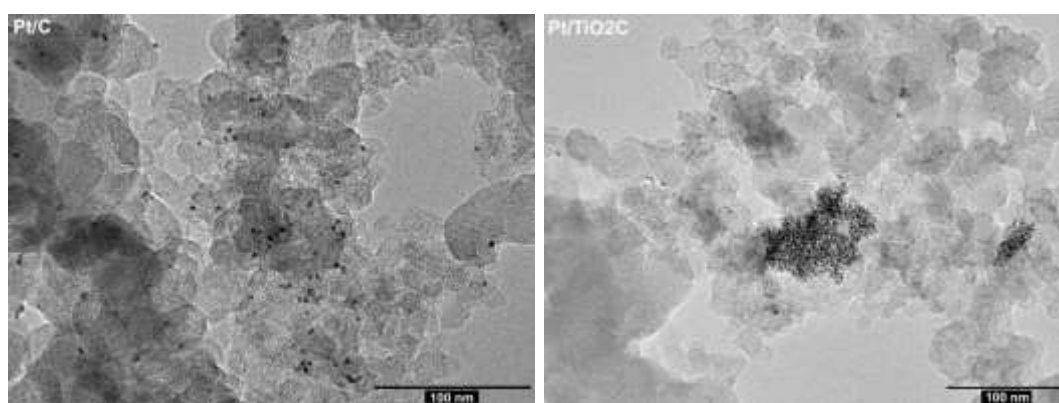
Amostra	2 θ (grau) [220]	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	Comp. da liga (Pt:M %at.)
PtRu/C (50:50)	67,5	1,1	3,9221	4,1
PtSn/C (70:30)	66,4	2,4	3,9804	17,9

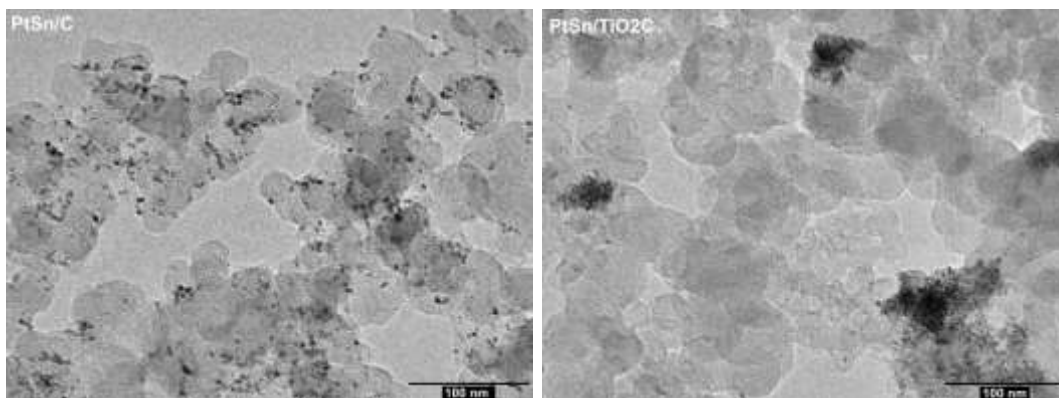
No caso do sistema PtSn, observa-se que a quantidade de Sn incorporado na fase liga é comparativamente maior. Este resultado mostra-se bastante interessante, uma vez que a incorporação do Sn metálico à solução sólida geralmente não se dá em grande extensão, principalmente quando se utiliza métodos de síntese em fase aquosa, como o de microemulsão²² e impregnação.

Os resultados de DRX para os catalisadores contendo TiO₂ não são mostrados, pois as nanopartículas utilizadas para a sua preparação provêm da mesma síntese realizada para preparar as amostras suportadas em carbono, cujos resultados estão mostrados na Tabela 1.

A Figura 12 mostra as imagens TEM dos catalisadores Pt/C, Pt/TiO₂C-30%, PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30%.

Figura 12 - Micrografias TEM dos catalisadores sintetizados.



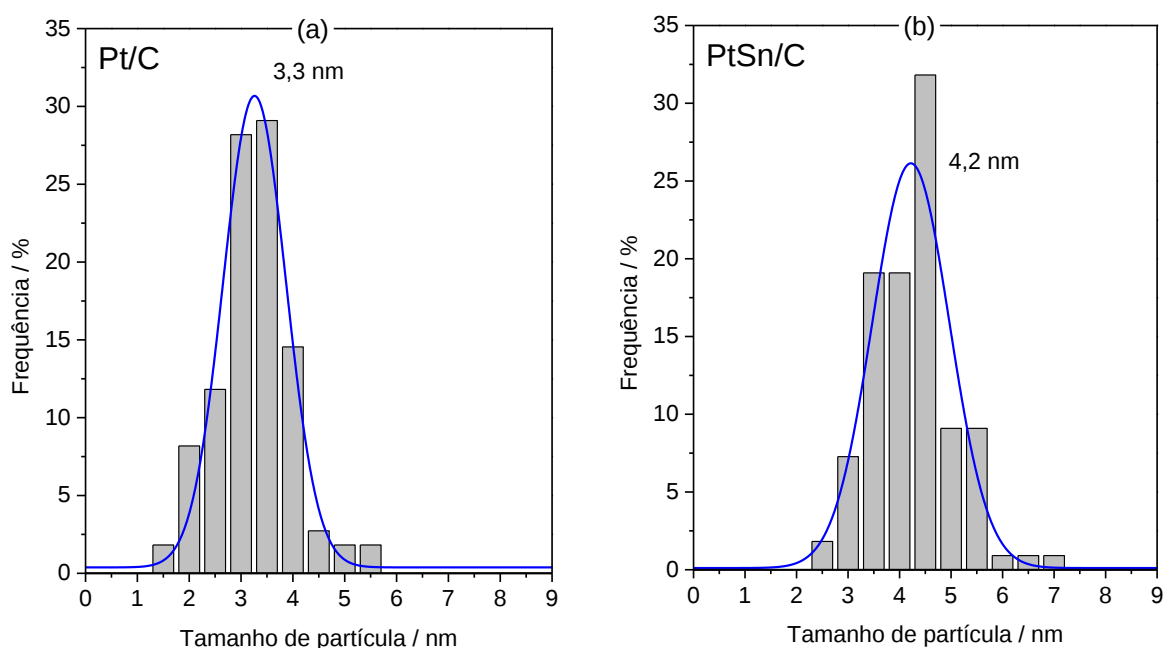


As imagens TEM revelam que as nanopartículas estão uniformemente distribuídas sobre o carbono suporte para os catalisadores Pt/C e PtSn/C, enquanto que observa-se a presença de aglomerados de partículas para os catalisadores contendo TiO_2 .

Para os catalisadores de PtRu, com e sem adição de TiO_2 , não foi possível realizar as análises de TEM devido ao tamanho de partícula extremamente pequeno apresentado por essas amostras, incompatível com a resolução oferecida pelo microscópio utilizado.

As Figuras 13(a) e (b) mostram os histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidos das imagens TEM para os catalisadores Pt/C e PtSn/C.

Figura 13 - Histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidos das imagens TEM da Figura 12 para os catalisadores (a) Pt/C e (b) PtSn/C.

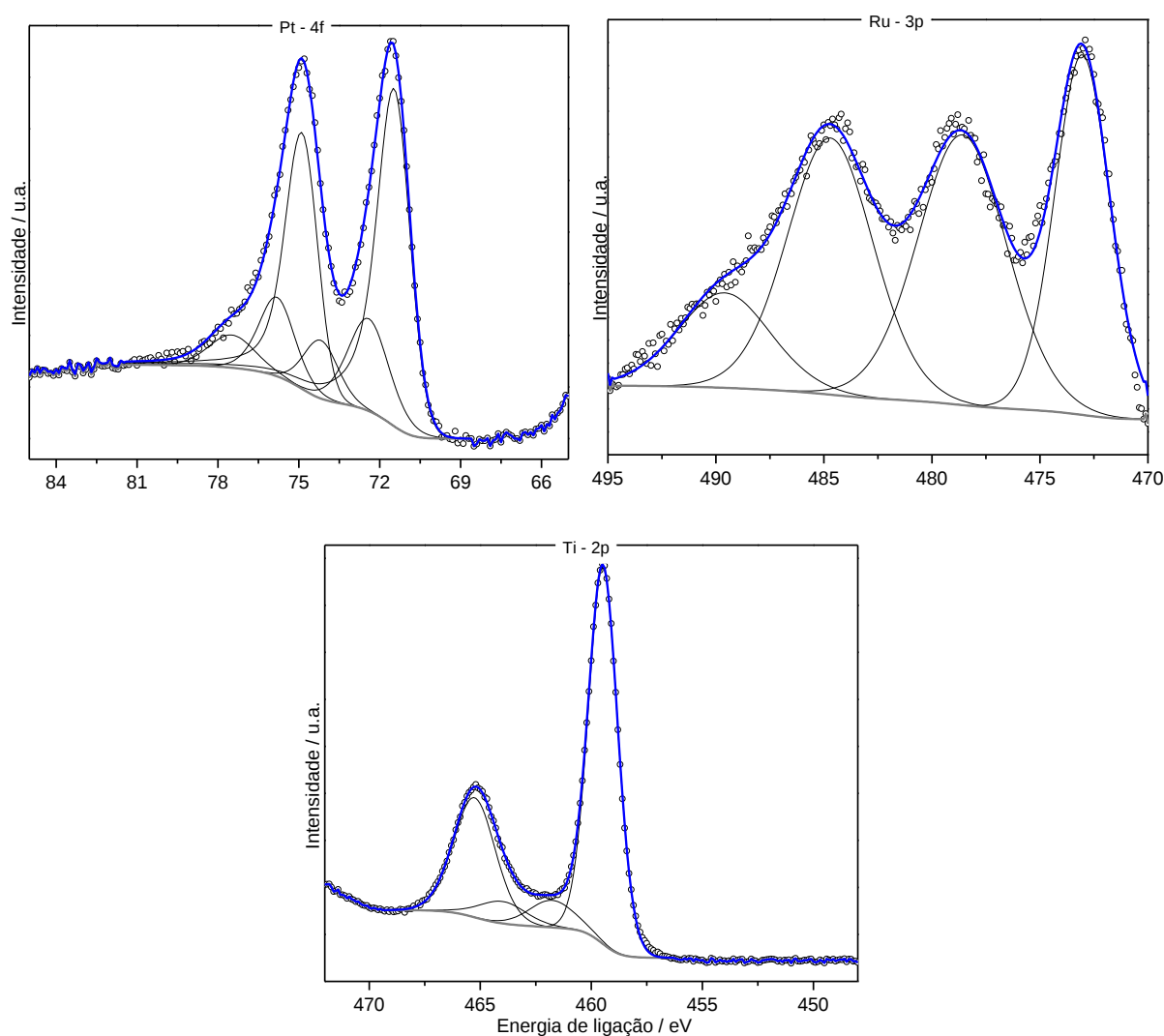


O tamanho médio de partícula para os catalisadores foi estimado ajustando-se uma Gaussiana ao histograma de distribuição. Os resultados revelam que as duas amostras analisadas apresentaram distribuições de tamanho bastante estreitas e tamanho de partícula similar, com um ligeiro aumento observado para o catalisador PtSn/C em comparação ao Pt/C.

As análises por XPS foram realizadas para os dois conjuntos de catalisadores bimetálicos, a fim de se correlacionar as diferenças de atividades catalíticas com a composição superficial e a estrutura eletrônica para os catalisadores modificados com TiO_2 .

A Figura 14 apresenta os espectros de XPS de alta resolução da Pt 4f, Ru 3p e Ti 2p para o catalisador PtRu/TiO₂C-30% com composição nominal Pt:Ru igual a 50:50.

Figura 14 - Espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Ru 3p e Ti 2p do catalisador PtRu/TiO₂C-30% (50:50).



O espectro da Pt 4f foi deconvoluído em três dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} dos diferentes estados de oxidação da Pt. A linha de maior intensidade centrada em 71,5 eV, ligeiramente deslocada para maiores valores em relação à literatura¹³⁴ (71,2 eV), pode ser atribuída à Pt metálica. Esse ligeiro deslocamento do pico da Pt(0) para maiores valores de energia de ligação é um efeito conhecido para partículas pequenas.¹³⁵ Alguns trabalhos também relatam esse tipo de deslocamento observado para a Pt suportada em carbono,¹³⁶ comparada à Pt pura, sendo esse efeito atribuído às interações entre a Pt e o suporte. As componentes da Pt 4f_{7/2} centradas entre 72,4-75,8 e 74,2-77,5 eV podem ser atribuídas às espécies de Pt(II) e Pt(IV) respectivamente.¹³⁴

As energias de ligação para as componentes da Pt 4f_{7/2} e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Energias de ligação das componentes do pico da Pt 4f_{7/2} e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador PtRu/TiO₂C-30%.

PtRu/TiO ₂ C-30%	Atribuições
71,5 (69%)	Pt(0)
72,4 – 75,8 (20%)	Pt(II) – Pt(OH) ₂
74,2 – 77,5 (11%)	Pt(IV) – PtO ₂ ; PtO ₂ .nH ₂ O

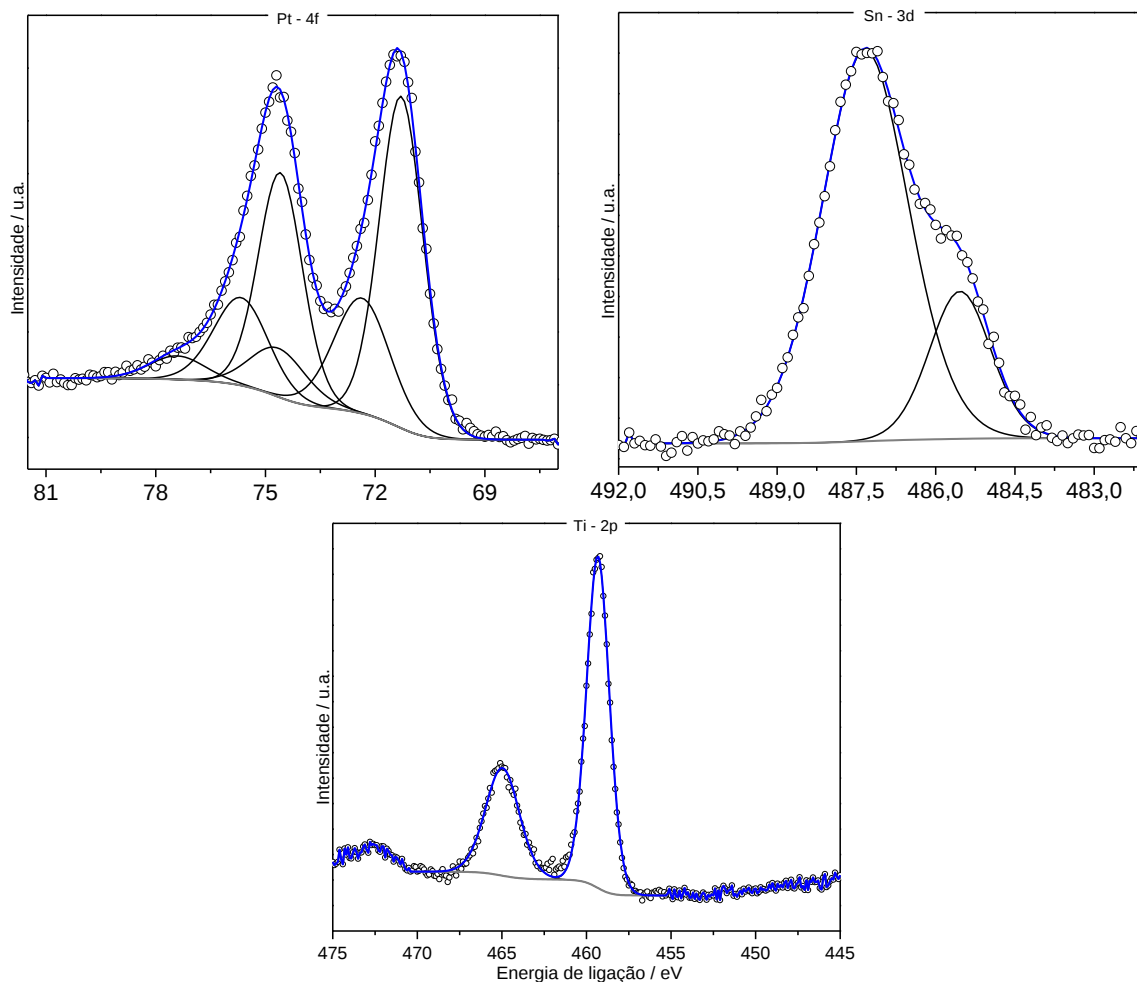
Os resultados mostram que a maior parte da Pt encontra-se na forma metálica (69%), sendo que cerca de 30% encontram-se nas formas oxidadas.

A análise do conteúdo das espécies de Ru não pode ser realizada. O sinal Ru 3d seria o mais indicado para esse fim, porém o mesmo sofre interferência do sinal 1s do C, bastante intenso para esse tipo de amostra. Outra alternativa seria utilizar o sinal Ru 3p para a análise dos estados de oxidação do Ru, entretanto a energia do sinal do Ru 3p está muito próxima do sinal Ti 2p, sofrendo interferência dos sinais dos plasmons do Ti, o que inviabiliza a análise.

Apesar dos dados de DRX não mostrarem nenhum sinal associado à presença de TiO₂ nas amostras analisadas, a análise de XPS confirma a presença de TiO₂. A energia de ligação do Ti está na faixa entre 459,5-465,3 eV, indicando que houve ancoragem das nanopartículas metálicas sobre o TiO₂.

Os espectros de XPS de alta resolução da Pt 4f, Sn 3d e Ti 2p para o catalisador PtSn/TiO₂C-30% com composição atômica nominal Pt:Sn igual a 70:30 estão mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de XPS dos sinais Pt 4f, Sn 3d e Ti 2p do catalisador PtSn/TiO₂C-30% (70:30).



A deconvolução e a atribuição dos picos dos espectros da Pt 4f foram realizadas de modo idêntico ao realizado para o catalisador PtRu/TiO₂C-30%. Para essa amostra, a Pt também é encontrada nas formas metálica e oxidada, sendo a composição de cada fase bastante próxima àquela observada para o catalisador de PtRu como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Energias de ligação dos componentes do pico da Pt 4f_{7/2} e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador PtSn/TiO₂C-30%.

PtSn/TiO ₂ C-30%	Atribuições
71,3 (67%)	Pt(0)
72,4 – 75,1 (21%)	Pt(II) – Pt(OH) ₂
74,2 – 77,4 (11%)	Pt(IV) – PtO ₂ ; PtO ₂ .nH ₂ O

O sinal Sn 3d foi utilizado para a análise dos estados de oxidação do Sn. O pico Sn 3d_{5/2} foi deconvoluído em duas componentes atribuídas ao Sn metálico (485,6 eV) e ao Sn(IV)

(487,3 eV), que se encontra na forma de SnO_2 . As respectivas energias de ligação e porcentagem atômica de cada sinal estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Energia de ligação das componentes do pico do Sn $3d_{5/2}$ e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisador de PtSn/TiO₂C-30%.

PtSn/TiO ₂ C-30%	Atribuições
485,6 (22%)	Sn(0)
487,3 (78%)	Sn(IV) – SnO ₂

De maneira geral, os dados revelam que o catalisador PtSn/TiO₂C-30% apresenta quantidades substanciais de SnO_2 , sendo que a menor parcela do Sn presente se encontra na forma metálica. No entanto, a síntese em meio anidro promove uma maior incorporação de Sn metálico na fase liga quando comparada a métodos que utilizam uma fase aquosa como meio de reação.²² Os dados de XPS também confirmam a presença de TiO₂ nos catalisadores de PtSn modificados com o óxido, como mostra o espectro do sinal Ti 2p na Figura 15.

As características eletrônicas dos catalisadores preparados foram avaliadas por experimentos de XAS *in situ*. A área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro fornece informações sobre a vacância da banda 5d da Pt, sendo que normalmente observa-se um aumento da área integrada com o esvaziamento dessa banda. As Figuras 16(a) e (b) mostram os espectros de absorção normalizada e as áreas integradas das Lorentzianas ajustadas para os catalisadores Pt/C e PtSn/C e a Tabela 5 mostra as áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de todos os catalisadores avaliados na Parte I deste trabalho.

Figura 16 - Espectros de absorção de raios X na borda L_3 da Pt para os catalisadores (a) Pt/C e (b) PtSn/C. O valor da área da Lorentziana para cada catalisador está indicado por A. Solução: H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹; Potencial aplicado: 500 mV.

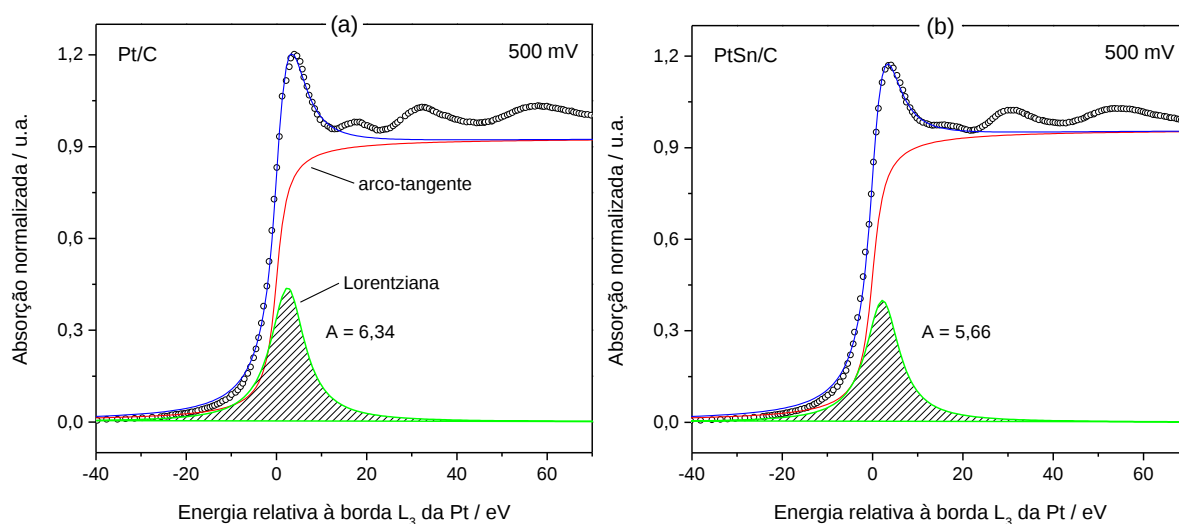


Tabela 5 - Áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção normalizada dos catalisadores de Pt, PtRu e PtSn, modificados ou não com TiO₂.

Catalisador	Área integrada da Lorentziana (u.a.)
Pt/C	6,34
Pt/TiO ₂ C-30%	6,27
PtRu/C	7,81
PtRu/TiO ₂ C-30%	6,29
PtSn/C	5,66
PtSn/TiO ₂ C-30%	4,63

De um modo geral, todas as amostras apresentaram um aumento da intensidade da linha branca e da área integrada da Lorentziana com o potencial aplicado, resultado da adsorção de espécies oxigenadas, em excelente acordo com dados da literatura.³⁷

Em um estudo¹²⁵ com catalisadores suportados em carbono para redução de oxigênio, Shukla et al. avaliaram as características eletrônicas de algumas amostras à base de Pt por XAS. Utilizando-se o mesmo procedimento de ajuste dos espectros adotado neste trabalho, os valores das áreas integradas das Lorentzianas reportados pelos autores foram iguais a 5,29 para uma folha de Pt metálica, 6,36 para o catalisador Pt/C (20% em massa de Pt) e 6,84 para PtO₂. Esses dados apontam que a presença de espécies oxidadas de Pt aumentam o valor da área integrada da Lorentziana, geralmente interpretado como consequência do esvaziamento da banda 5d da Pt devido à presença desses óxidos. Em excelente acordo com esses dados, os resultados da Tabela 5 mostram que a área integrada da Lorentziana para o catalisador Pt/C preparado por poliol (6,34) está muito próxima à área reportada por Shukla et al.¹²⁵ para o catalisador Pt/C equivalente (6,36), sendo maior, em comparação à folha de Pt (5,29), devido à presença dos óxidos de Pt no catalisador suportado.

No caso de materiais bimetálicos, a presença do segundo metal pode aumentar ou diminuir a vacância da banda 5d da Pt, dependendo da natureza do metal combinante e da forma - oxidada ou de solução sólida - na qual este associa-se à Pt. No caso de catalisadores de PtRu, a associação entre o Ru e a Pt, na forma de liga ou oxidada, promove o esvaziamento da banda 5d, com o consequente aumento da área integrada da Lorentziana. Opostamente, para materiais à base de PtSn, a inserção de Sn metálico na rede cristalina da Pt acarreta a diminuição da intensidade da linha branca e da área integrada da Lorentziana, como reportam Mukerjee e McBreen¹³⁷ em um estudo com o catalisador comercial PtSn/C (E-TEK, composição atômica Pt:Sn 3:1) comparado à uma folha de Pt metálica.

Os resultados da análise por XAS *in situ* dos catalisadores de PtRu e PtSn preparados também estão em excelente acordo com o comportamento descrito na literatura para esses materiais. O catalisador PtRu/C apresentou valor da área integrada igual a 7,81, maior que o verificado para Pt/C. Nesse caso, o esvaziamento da banda 5d é devido à formação de uma fase liga PtRu, como mostram os dados de DRX e, possivelmente, à presença de espécies de óxidos de Ru. Em sentido inverso ao verificado para PtRu, foi verificada uma diminuição da área integrada da Lorentziana para o catalisador PtSn/C (5,66) comparativamente à da Pt/C. Nesse caso, a formação de liga PtSn promove o preenchimento da banda 5d da Pt e o resultado está em excelente acordo com o dados de DRX e XPS.

Finalmente, para todos os materiais analisados, verificou-se que a adição de TiO_2 causa o preenchimento da banda 5d da Pt, como mostra a comparação das áreas integradas da Lorentziana para os materiais com e sem TiO_2 .

4.1.2 Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas.

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores Pt/C e Pt/TiO₂C-30%, PtRu/C e PtRu/TiO₂C-30%, PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30% foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 (0,5 mol L⁻¹) como mostram as Figuras 17 e 18.

Figura 17 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores Pt/C e Pt/TiO₂C-30%.

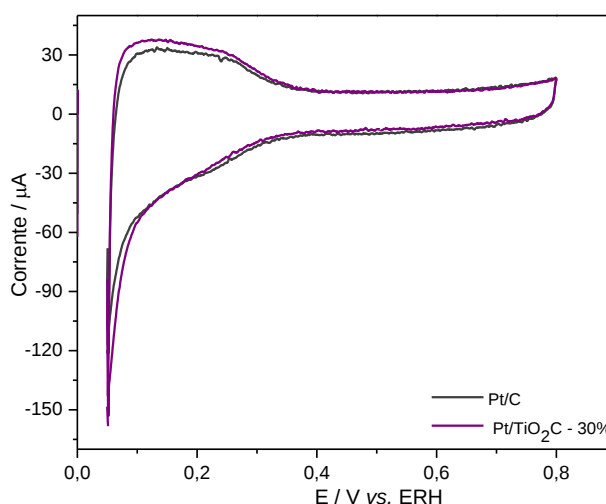
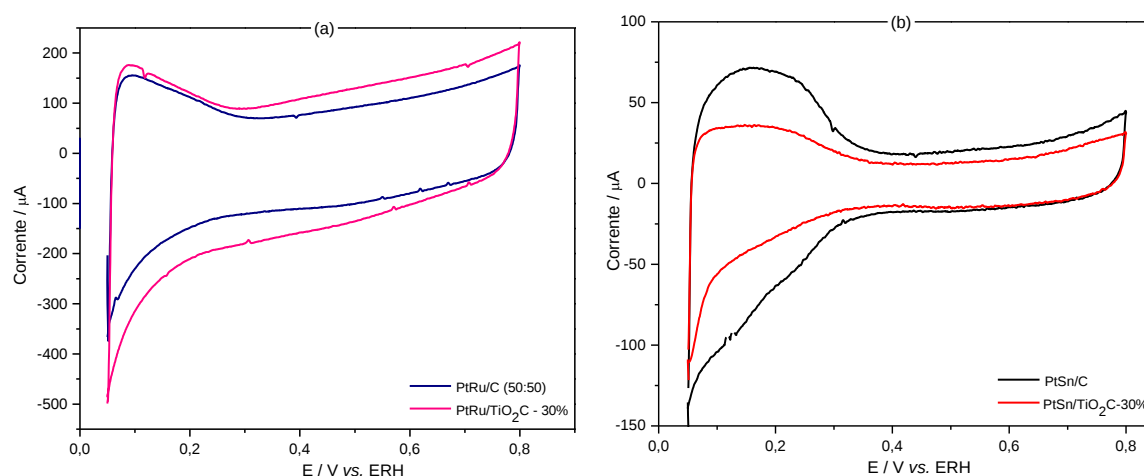


Figura 18 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores **(a)** PtRu/C e PtRu/TiO₂C-30%, e **(b)** PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30%.



De modo geral, os materiais apresentaram perfis voltamétricos similares, típicos de catalisadores à base de Pt suportados sobre carbono. A região de adsorção/dessorção de hidrogênio não apresenta-se muito inibida, atestando boa condição de limpeza da superfície, não sendo necessário tratamento térmico adicional para essa finalidade.

Os perfis voltamétricos de todos os catalisadores mostram uma perda da definição dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio comparados ao da Pt pura, o que é característico de catalisadores suportados sobre carbono contendo um segundo metal, principalmente na forma de liga PtM. As curvas corrente-potencial dos catalisadores suportados em carbono e daqueles modificados com TiO₂ apresentaram-se qualitativamente similares, porém com cargas distintas dependendo do segundo metal associado à Pt. Esse comportamento, bastante pronunciado no material de PtSn, pode estar relacionado com o possível encobrimento das nanopartículas pelo óxido de Ti.

É importante relembrar que as nanopartículas metálicas nos catalisadores, com ou sem incorporação de TiO₂, são idênticas, já que porções iguais do mesmo coloide de nanopartículas (Pt, PtRu ou PtSn) foram utilizadas para preparar os materiais. Essa abordagem de síntese permite avaliar as diferenças na atividade catalítica promovidas pela presença do óxido modificador, mantendo as outras propriedades (tamanho, composição, grau de liga, etc.) constantes.

Experimentos de oxidação de monocamada de CO adsorvido (CO_{ad}) foram realizados com dois propósitos. O primeiro foi estimar a área eletroquimicamente ativa dos catalisadores, uma vez que, tratando-se de eletrodos de PtRu e PtSn, a medida da carga de hidrogênio adsorvido em regime de subtensão (H_{UPD}) é inadequada para essa finalidade. Neste

caso, ocorre a sobreposição dos processos de adsorção-dessorção de H_{UPD} nos sítios da Pt com os processos de adsorção de OH que ocorrem sobre o segundo metal. Por essa razão, a área eletroquimicamente ativa dos diferentes catalisadores preparados foi estimada pela oxidação de CO_{ad} , considerando-se que a cobertura da camada de CO para os eletrodos seja completa e idêntica à verificada em eletrodos de Pt ($420 \mu C cm^{-2}$).

As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados de oxidação de monocamada de CO adsorvido para os catalisadores indicados.

Figura 19 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a $5 mV s^{-1}$, entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, em meio ácido, para os catalisadores Pt/C e Pt/TiO₂C-30%.

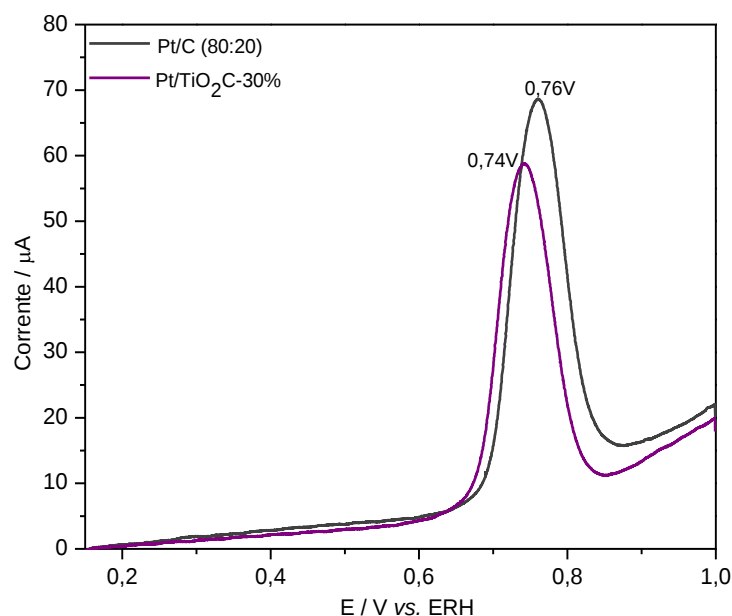
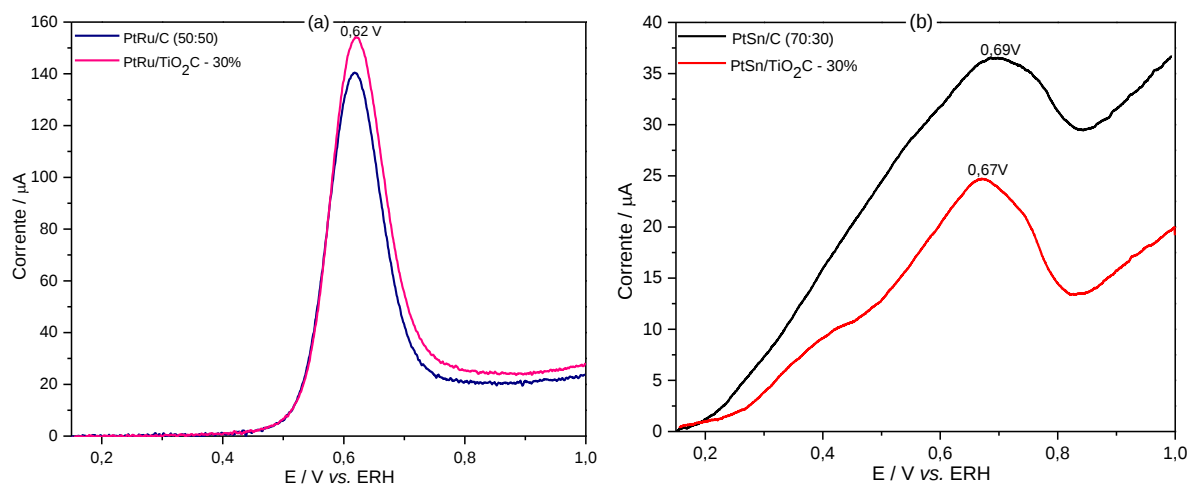


Figura 20 - Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a $5 mV s^{-1}$, entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, em meio ácido, para os catalisadores (a) PtRu/C e PtRu/TiO₂C-30% e (b) PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30%.



A Tabela 6 mostra as áreas eletroquimicamente ativas estimadas dos experimentos de oxidação de monocamada de CO_{ad} das Figuras 19 e 20.

Tabela 6 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO adsorvido para os diferentes catalisadores.

Catalisadores	Área eletroativa de Pt / cm^2
Pt/C	2,30
Pt/TiO ₂ C-30%	2,03
PtRu/C	6,56
PtRu/TiO ₂ C-30%	7,24
PtSn/C	1,81
PtSn/TiO ₂ C-30%	1,87

Os dados revelam que os eletrodos contendo $28 \mu\text{g cm}^{-2}$ de metal apresentaram áreas típicas em comparação a outros catalisadores estudados anteriormente pelo grupo,^{18,108} com exceção dos catalisadores de PtRu, que apresentaram área eletroquimicamente ativa em média três vezes maior quando comparados aos outros materiais do conjunto. Esse resultado está de acordo com os tamanhos de partícula bastante reduzidos para os materiais de PtRu que evidenciou a análise exploratória por TEM.

O segundo propósito desses experimentos foi avaliar a atividade catalítica dos materiais estudados para a remoção oxidativa da monocamada de CO_{ad} . Apesar de alguns trabalhos já mostrarem que o melhor catalisador para a remoção do CO_{ad} nem sempre é aquele que apresenta as melhores respostas para a oxidação do álcool,^{37,38} aceita-se geralmente que quanto maior a atividade para a oxidação de CO_{ad} , maior é a capacidade do catalisador remover os resíduos etanólicos ou o próprio CO_{ad} , provenientes da oxidação da molécula do álcool.

A Figura 19 revela que os catalisadores contendo somente Pt apresentaram potenciais de pico com valores muito próximos ao catalisador Pt/C comercial (0,77 V). O potencial de pico para o catalisador Pt/C ficou em torno de 0,76 V, enquanto que, para o catalisador Pt/TiO₂C-30%, houve uma ligeira diminuição desse valor para 0,74 V. Esse efeito está muito provavelmente relacionado à presença do TiO₂, o qual pode facilitar a remoção da espécie adsorvida pelo mecanismo bifuncional ou via efeito eletrônico, o qual atua pelo enfraquecimento da ligação entre o CO_{ad} e a superfície da Pt.

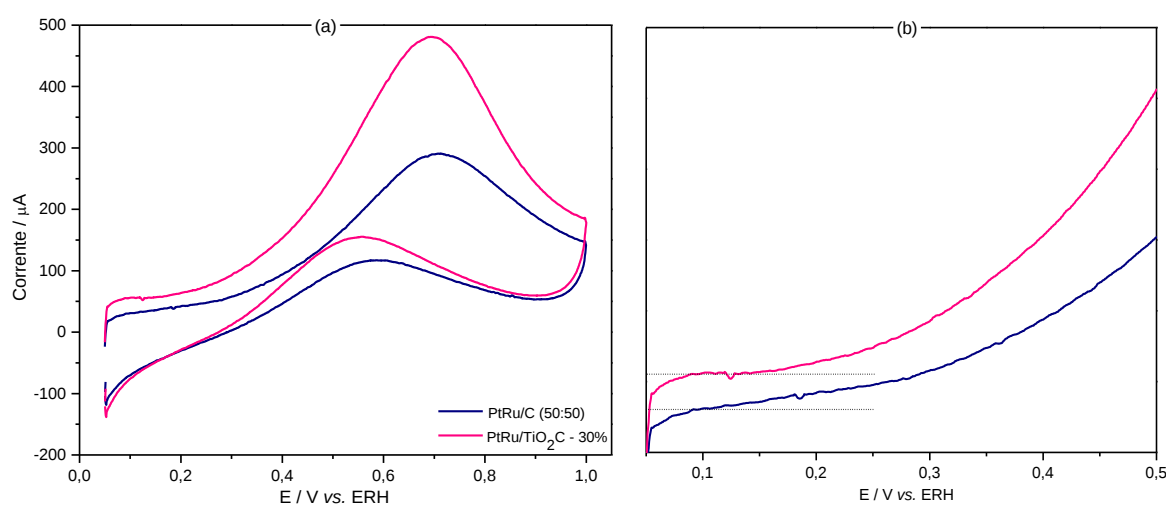
No caso dos materiais bimetálicos, verificou-se que os catalisadores de PtRu apresentaram a melhor atividade para oxidação de CO_{ad} do conjunto, com potencial de pico

em torno de 0,62 V, não havendo diferenças entre o material suportado em carbono e aquele contendo TiO_2 . Este resultado, já esperado, está de acordo com trabalhos recentemente publicados pelo grupo,^{37,38} nos quais demonstrou-se que, no caso de catalisadores de PtRu, a oxidação de CO_{ad} é facilitada com o aumento do grau de liga e não apresenta correlação direta com o preenchimento da banda 5d da Pt. Nesse caso, é bastante provável que a contribuição do segundo metal para a melhora da atividade esteja principalmente relacionada com a doação de espécies oxigenadas em potenciais mais baixos (mecanismo bifuncional), sendo que os efeitos eletrônicos atuam secundariamente.

Os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-30% apresentaram potencial de pico em torno 0,69 e 0,67 V respectivamente, com ligeira melhora verificada para aquele contendo TiO_2 . De modo geral, os dados mostram que, apesar do TiO_2 promover uma pequena melhora na atividade catalítica para oxidação de CO_{ad} , com exceção do PtRu, a presença do segundo metal é o que proporciona o maior efeito no que diz respeito a promover a remoção do CO_{ad} envenenador.

A reação de oxidação de etanol sobre os dois conjuntos de catalisadores bimetálicos foi inicialmente estudada por voltametria cíclica em solução ácida contendo etanol. A Figura 21 mostra as curvas corrente-potencial de oxidação de etanol para os catalisadores PtRu/C e PtRu/ TiO_2 C-30%.

Figura 21 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtRu/C e PtRu/ TiO_2 C-30%. **(b)** Ampliação da Figura 21(a).

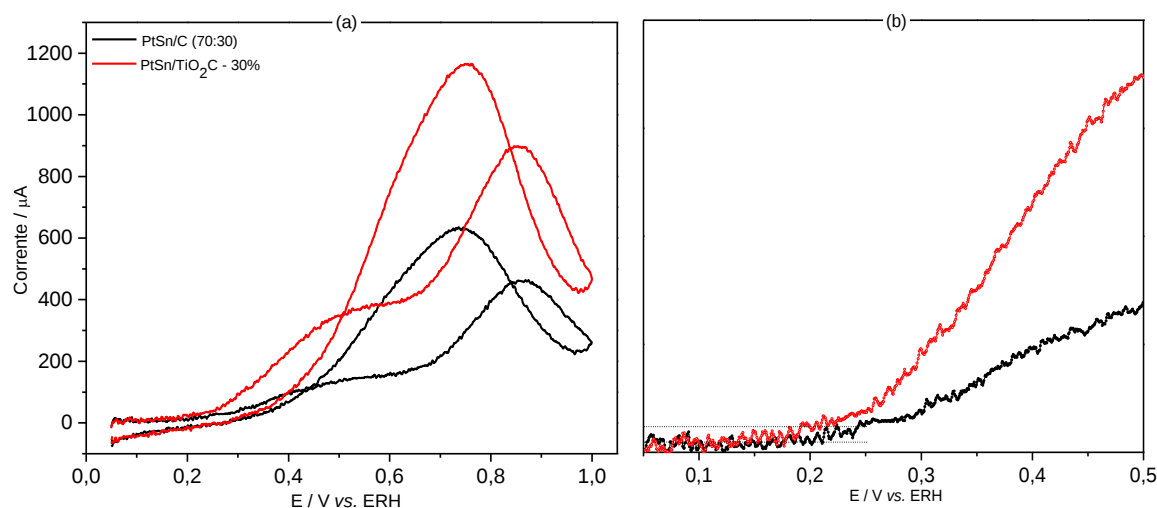


As voltametrias em meio de etanol mostram que o potencial de início da reação está em torno de 0,3 V, abaixo do verificado para a Pt/C comercial, para o qual a oxidação se inicia

em potenciais acima de 0,35 V. Como esperado, a região de adsorção/dessorção de H_{UPD} apresenta-se inibida devido ao bloqueio dos sítios de Pt pelos resíduos da adsorção dissociativa do etanol no início da varredura. Na varredura positiva, as curvas apresentam um pico entre 0,75 e 0,8 V, tipicamente associado à diminuição da velocidade do processo de oxidação devido ao recobrimento dos sítios de adsorção pela camada de óxido-hidróxido de Pt, a qual inicia sua formação em torno de 0,7 V. Apesar da técnica de voltametria cíclica não ser adequada para avaliar quantitativamente as atividades catalíticas para a oxidação do álcool, pode-se verificar que o catalisador contendo TiO_2 apresentou maiores correntes durante toda a varredura positiva de potencial, indicando que a presença do óxido é benéfica para a reação de oxidação. A comparação qualitativa é válida, pois os eletrodos de camada ultrafina utilizados para as medidas contém a mesmas quantidades de Pt e Ru para os dois catalisadores analisados e as diferenças em corrente parecem ser muito maiores que as diferenças observadas na região da dupla camada das voltametrias em ausência de álcool.

A Figura 22 mostra as curvas corrente-potencial de oxidação de etanol para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-30%.

Figura 22 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para as amostras de PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C. **(b)** Ampliação da Figura 22(a).

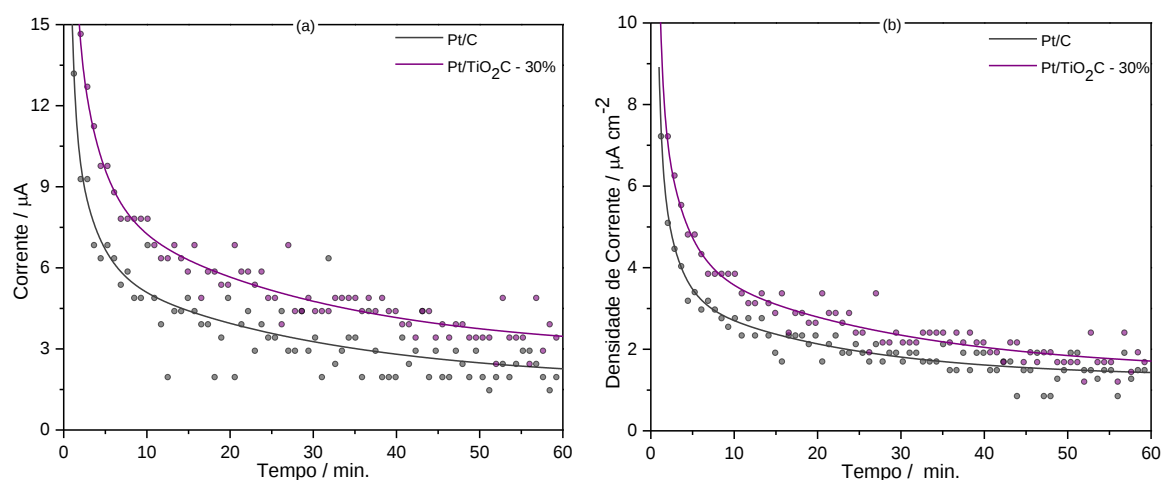


Novamente, a presença do segundo metal diminui consideravelmente o potencial de início da oxidação, o qual se deu em valores ainda menores que aqueles verificados para os catalisadores de PtRu e Pt/C comercial. É interessante perceber que as curvas de oxidação para os materiais contendo PtSn apresentam um perfil distinto daquelas obtidas com os catalisadores de PtRu. Enquanto que para os catalisadores de PtRu observa-se apenas um pico

em torno de 0,75 V na varredura positiva, as varreduras para os catalisadores de PtSn revelam um processo bem definido e marcado por um ombro entre 0,3 e 0,6 V, o qual é seguido por um pico em torno de 0,85 V associado à oxidação da Pt como discutido anteriormente. Esse fato indica qualitativamente que o mecanismo da reação é essencialmente distinto dependendo da natureza do segundo metal associado à Pt. Além disso, as curvas dos catalisadores de PtSn mostram correntes mais altas que os de PtRu, sendo que a presença do TiO_2 também aparenta ser benéfica para o processo de oxidação.

A atividade catalítica para a oxidação de etanol foi avaliada por experimentos de cronoamperometria, aplicando-se um salto potencioestático de 0,05 a 0,5 V em solução ácida de etanol. A Figura 23 mostra as curvas corrente-tempo de oxidação de etanol para os catalisadores Pt/C e Pt/TiO₂C-30%.

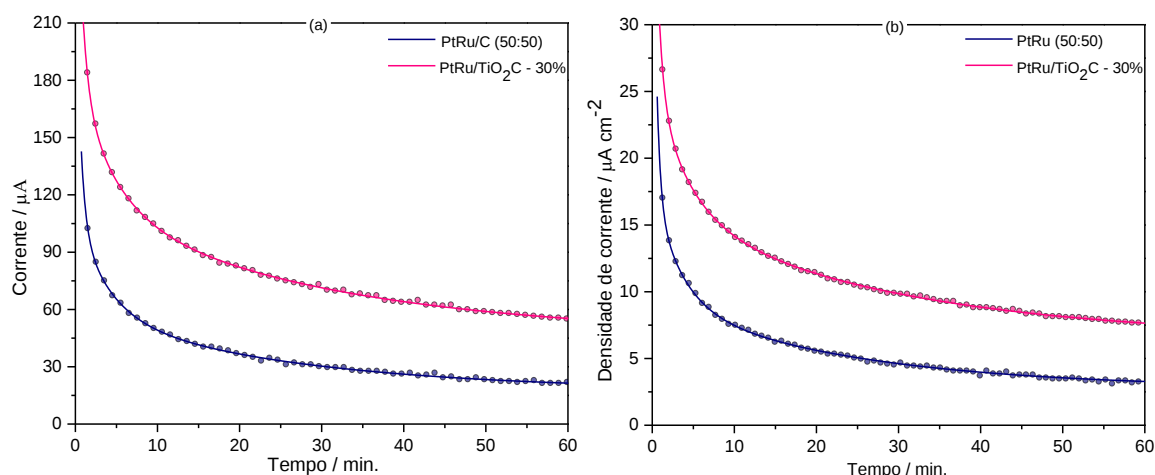
Figura 23 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ para o conjunto de catalisadores de Pt preparados pelo método do poliol. (b) Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO_{ad}. Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.



Observa-se que, após o salto de potencial de 0,05 a 0,5 V, a corrente aumenta abruptamente no início da curva, processo associado ao carregamento da dupla camada elétrica, e passa a diminuir ao longo da medida devido à formação de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície do catalisador. É importante enfatizar que a diminuição de corrente está exclusivamente associada à perda da atividade catalítica e não aos efeitos de transporte de massa associados à diminuição da concentração da espécie eletroativa junto ao eletrodo, uma vez que a concentração de etanol na solução é relativamente alta.

As Figura 24(a) e (b) mostram respectivamente as curvas corrente-tempo e densidade de corrente-tempo para os catalisadores de PtRu.

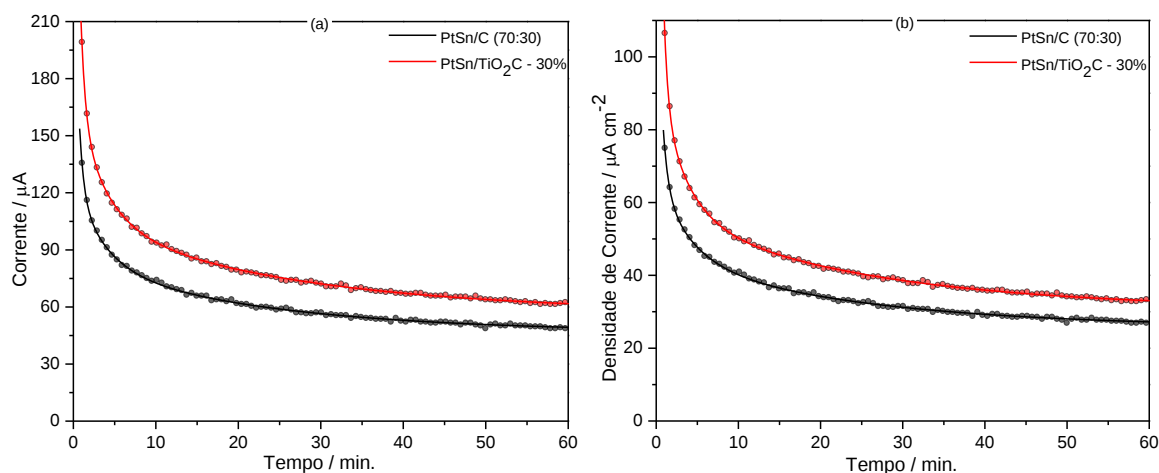
Figura 24 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o conjunto de catalisadores de PtRu. **(b)** Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO_{ad} . Salto potencioestático: $0,05$ a $0,5 \text{ V}$.



As cronoamperometrias para os catalisadores de PtRu apresentam densidades de corrente ligeiramente maiores que aquelas observadas para os catalisadores contendo apenas Pt nas nanopartículas. Apesar da modesta melhora na atividade catalítica em relação ao material de Pt pura, a atividade catalítica está bastante abaixo da observada para os materiais à base de PtSn, como será mostrado em seguida. No entanto, a presença de TiO_2 aumenta as densidades de corrente de oxidação, demonstrando novamente que a presença dessa espécie é favorável ao processo catalítico.

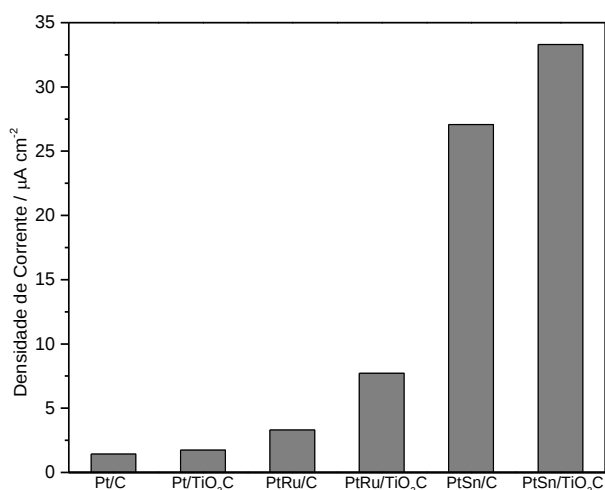
As Figuras 25(a) e (b) mostram respectivamente as curvas corrente-tempo e densidade de corrente-tempo para os catalisadores de PtSn.

Figura 25 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o conjunto de catalisadores de PtSn. **(b)** Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO_{ad} . Salto potencioestático: $0,05$ a $0,5 \text{ V}$.



Entre todo o conjunto de catalisadores estudado, as curvas das Figuras 25(a) e (b) revelam que os catalisadores de PtSn são aqueles que apresentam a melhor atividade catalítica para a oxidação de etanol, com destaque para a amostra modificada com TiO_2 , que apresentou a maior atividade do conjunto avaliado. A Figura 26 mostra um gráfico de barras comparativo com os valores das densidades de corrente em 60 min, tomadas das curvas de cronoamperometria da Figura 25. Este resultado mostra que a ordem decrescente de atividade catalítica para os catalisadores estudados é: $\text{PtSn} > \text{PtRu} > \text{Pt}$.

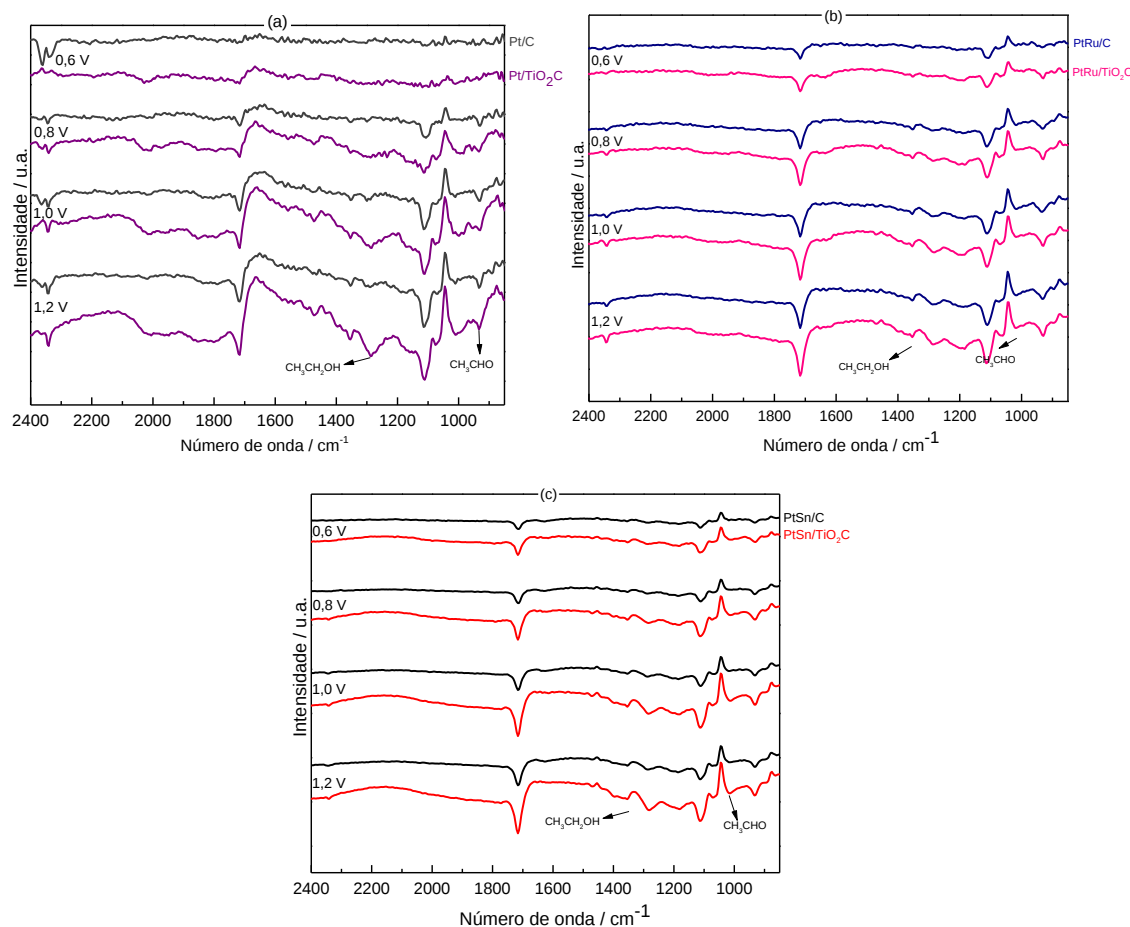
Figura 26 – Densidades de corrente dos experimentos de cronoamperometria para os catalisadores preparados. Tempo de polarização: 60 min.



A técnica de FTIRAS *in situ* 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.

As Figuras 27 (a), (b) e (c) mostram os espectros coletados nos potenciais indicados para os materiais preparados.

Figura 27 - Espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais para os catalisadores **(a)** Pt/C e Pt/TiO₂C-30%, **(b)** PtRu/C e PtRu/TiO₂C-30% e **(c)** PtSn/C e PtSn/TiO₂C-30%. Condições: solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹; número de interferogramas coletados: 100.



Sob o ponto de vista qualitativo, os espectros de FTIRAS coletados apresentaram-se bastante similares para todos os catalisadores avaliados. De maneira geral, verifica-se inicialmente o aparecimento simultâneo de duas características espectrais com o aumento do potencial aplicado. Uma banda positiva centrada em 1045 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C-O do álcool¹³⁸ e uma banda negativa, centrada em aproximadamente 1715 cm⁻¹, associada ao estiramento C=O do acetaldeído e/ou ácido acético,¹³⁸ ambos produtos da oxidação parcial do etanol. Esse resultado mostra que, em potenciais mais baixos, a corrente medida está relacionada à oxidação parcial do etanol. Ao continuar o aumento do potencial de polarização, o aparecimento de uma nova banda em 933 cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico C-C-O do acetaldeído¹³⁹ foi observado para todos os catalisadores estudados. Em seguida, duas bandas iniciam seu aparecimento, aumentando de intensidade até o potencial mais alto da série; a primeira, em torno de 1280 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C-O do ácido acético em solução; e, a segunda, em 1380 cm⁻¹, atribuída ao estiramento simétrico do grupo carboxila do

ácido acético.¹⁴⁰ Uma banda em torno de 2040 cm^{-1} atribuída ao CO_{ad} foi observada a partir de 0,3 V somente para os catalisadores à base de Pt pura. A análise da banda em 2342 cm^{-1} , atribuída à presença de CO_2 em solução, foi prejudicada pela presença de uma banda dupla constantemente presente nesta região do espectro. Esse fato indica a presença de CO_2 atmosférico no interior da câmara do equipamento, o qual não se conseguiu eliminar com o sistema de purga.

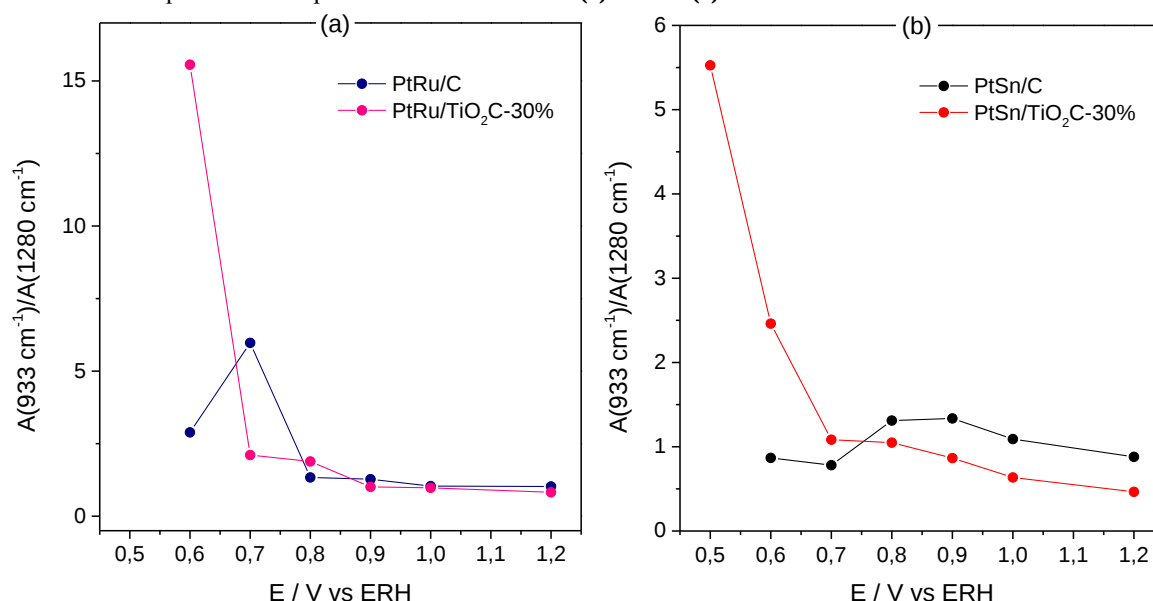
Uma análise mais detalhada sobre o mecanismo da reação pode ser realizada através da integração das bandas associadas aos produtos formados. A quantidade de cada produto é dada pela Equação (14):

$$Q_i = A_i / \varepsilon_{\text{eff}} \quad (14)$$

onde, Q_i é a concentração em mol cm^{-2} da espécie i formada, A_i é a área da banda integrada relativa à espécie i e ε_{eff} é a absorvidade molar efetiva, que depende da natureza da espécie i , das características ópticas do equipamento e das propriedades da camada fina.¹⁴¹ Sendo assim, é possível demonstrar que, para um mesmo espectro, a razão entre as áreas das bandas integradas para duas espécies distintas guarda uma relação de proporcionalidade direta com a razão entre as concentrações das mesmas espécies formadas em determinado potencial.

As Figuras 28(a) e (b) mostram a razão entre as áreas das bandas integradas e atribuídas ao acetaldeído e ácido acético para os catalisadores de PtRu e PtSn.

Figura 28 - Razão entre as áreas das bandas integradas em 933 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} atribuídas ao acetaldeído e ácido acético respectivamente para os catalisadores de (a) PtRu e (b) PtSn.

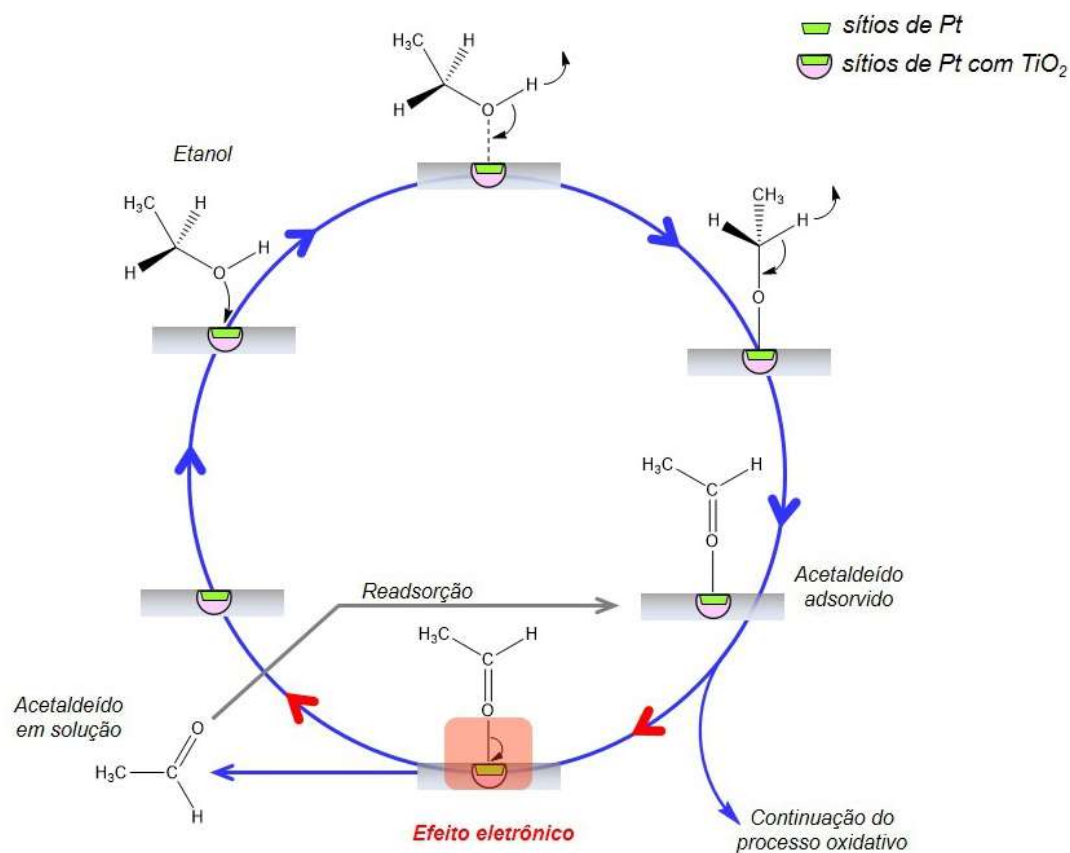


Os dados revelam que, no intervalo de potencial entre 0,5 e 0,6 V, os catalisadores modificados com TiO_2 apresentam maior razão acetaldeído/acético comparados aos catalisadores não modificados, a qual praticamente iguala-se para ambos os materiais, à medida que o potencial de polarização é aumentado. Nesse intervalo de potencial, considerando-se que a formação de CO_2 é desprezível, os dados sugerem fortemente que a presença do TiO_2 catalisa a via de formação do acetaldeído em detrimento daquela formadora do ácido acético tanto nos catalisadores de PtRu , como nos de PtSn . Em potenciais mais altos, onde os sítios de Pt são recobertos pela camada de óxido-hidróxido, o TiO_2 parece exercer pouco efeito sob as vias reacionais e o mecanismo da reação parece tornar-se independente da presença do óxido modificador.

Apesar da técnica de FTIRAS não permitir, nesse caso, a determinação absoluta das quantidades dos produtos formados, a combinação entre os dados espectroscópicos e cronoamperométricos possibilita uma melhor compreensão do efeito promotor da presença do TiO_2 sobre a reação. As densidades de corrente em 0,5 V observadas nas cronoamperometrias para os materiais modificados com TiO_2 são maiores quando comparadas aos catalisadores não modificados com óxido. Por outro lado, os dados espectroscópicos mostram que os catalisadores que apresentam as maiores densidades de corrente são aqueles que melhor catalisam a via que transfere o menor número de elétrons, formando assim maiores quantidades de acetaldeído em relação ao ácido acético. Essa aparente inconsistência pode ser esclarecida com base na frequência de *turnover* (TOF), definida como o número de ciclos catalíticos que ocorrem no sítio ativo por unidade de tempo, que seria maior para os catalisadores modificados com TiO_2 .

De fato, o mecanismo proposto no esquema da Figura 1 mostra que a adsorção dissociativa do álcool leva à formação do acetaldeído que, inicialmente, pode permanecer adsorvido sobre os sítios ativos que ocupa ou desorver-se para a solução. A análise conjunta dos resultados de FTIRAS *in situ* e cronoamperometria sugere que a presença do TiO_2 exerce um efeito promotor sobre a via de formação do acetaldeído e aumenta a TOF da reação, o que é compatível com o enfraquecimento, por efeito do preenchimento da banda 5d da Pt, da interação entre o acetaldeído adsorvido e a superfície, como mostram os dados de XAS *in situ*. Assim sendo, o acetaldeído mais fracamente adsorvido liberaria com maior velocidade os sítios ativos para a adsorção de uma nova molécula de álcool, explicando o aumento da TOF e da concentração dessa espécie na solução. A Figura 29 mostra um esquema geral de como a presença do TiO_2 atua na via de formação do acetaldeído.

Figura 29 – Esquema proposto para a contribuição do efeito eletrônico promovido pela presença do TiO_2 na via mecanística de formação do acetaldeído.



Os espectros de FTIRAS *in situ* para os catalisadores à base de Pt apresentaram bandas com baixa intensidade na região de potencial entre 0,05 e 0,7 V e, portanto, não permitiram integração para a análise quantitativa dos produtos de reação.

4.2 Parte II

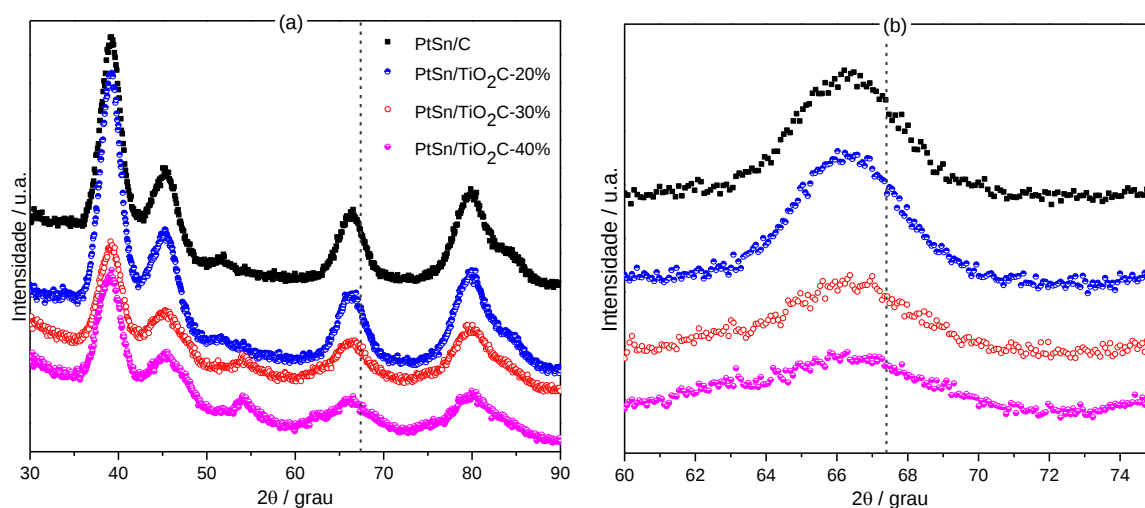
O estudo realizado na Parte I deste trabalho mostrou que os catalisadores de PtSn apresentaram o melhor desempenho para a eletro-oxidação de etanol do conjunto estudado, sendo que a modificação com TiO_2 promoveu a melhora da atividade catalítica. Para melhor compreender esse efeito, catalisadores de PtSn com composição atômica nominal Pt:Sn igual a 70:30 foram preparados com diferentes proporções de TiO_2 .

Nesta parte do trabalho, a reação de oxidação de etanol foi estudada sobre catalisadores de PtSn preparados contendo 20, 30 e 40% de TiO_2 em relação à massa total de suporte. Os materiais foram caracterizados pelas mesmas técnicas empregadas na Parte I.

4.2.1 Caracterização física

Os padrões de difração de raios X para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-X, contendo diferentes quantidades de TiO_2 estão apresentados nas Figuras 30(a) e (b).

Figura 30 - (a) Padrões de difração de raios X dos catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-X, contendo diferentes quantidades de TiO_2 e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$.



De modo similar aos dados apresentados na Parte I do trabalho, os sinais dos difratogramas para todas as amostras correspondem àqueles de estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802). De modo geral, todos os picos encontram-se alargados e deslocados para menores valores de 2θ em relação à Pt, o que evidencia, respectivamente,

tamanho de cristalito pequeno e a incorporação do Sn na rede da Pt na forma de solução sólida, como discutido anteriormente na seção 4.1.1. Os difratogramas dos catalisadores com 30 e 40% de óxido apresentaram um pico em $2\theta \sim 55^\circ$, característico das fases anatase e rutilo do TiO_2 . No entanto, não é possível afirmar a qual fase o sinal está associado, já que a varredura não foi realizada para valores de 2θ maiores que 100° , onde é possível a diferenciação entre as fases.

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise de DRX pra os catalisadores indicados.

Tabela 7 - Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-X, com diferentes quantidades de TiO_2 .

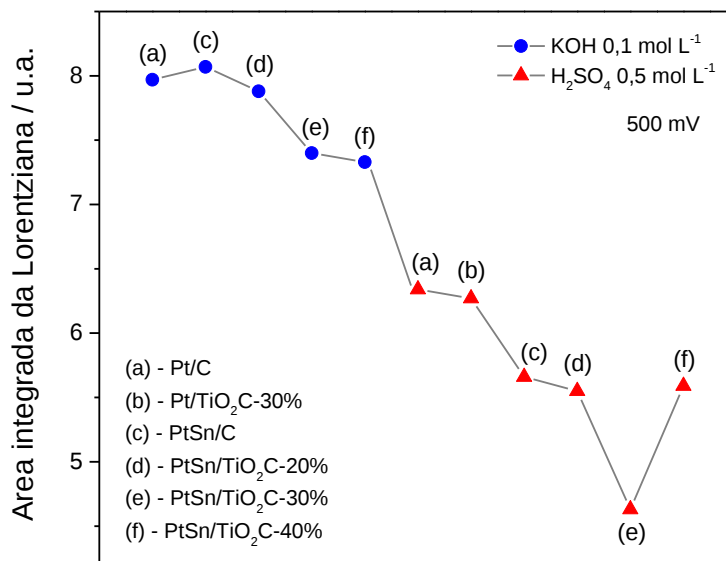
Amostra	2θ (grau) [220]	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	Comp. da liga (Pt:M %at.)
PtSn/C	66,3	2,4	3,9831	19,3
PtSn/ TiO_2 C-20%	66,2	2,4	3,9865	20,4
PtSn/ TiO_2 C-30%	66,3	2,4	3,9860	20,2
PtSn/ TiO_2 C-40%	65,9	2,4	4,0034	25,6

Como as nanopartículas metálicas dos catalisadores com e sem a incorporação do TiO_2 são idênticas, já que porções iguais do mesmo coloide foram utilizadas para preparar os materiais, observa-se que estes apresentaram o tamanho de cristalito e composição de liga PtSn muito próximos, como esperado.

O dados de XPS para os catalisadores avaliados nesta parte do trabalho não serão apresentados uma vez que essa técnica já foi utilizada para a análise da parte metálica dos catalisadores na Parte I deste trabalho.

A Figura 31 apresenta as áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de XAS *in situ* para os catalisadores indicados.

Figura 31 - Áreas integradas das Lorentzianas ajustadas aos espectros de absorção normalizada dos catalisadores indicados em condições ácida e alcalina. Potencial aplicado: 500 mV.



De maneira geral, os dados mostram que tanto a inserção de Sn na fase liga, como a incorporação de TiO₂ nos catalisadores de PtSn causam o preenchimento da banda 5d da Pt, verificado pela diminuição da área integrada da Lorentziana. Apesar de observar-se uma pequena dispersão de pontos, como no caso dos catalisadores PtSn/TiO₂C-40% em meio ácido e PtSn/C em meio alcalino, esses resultados mostram que as características eletrônicas da Pt podem ser sistematicamente controladas, dependendo da composição do catalisador e do pH do eletrólito.

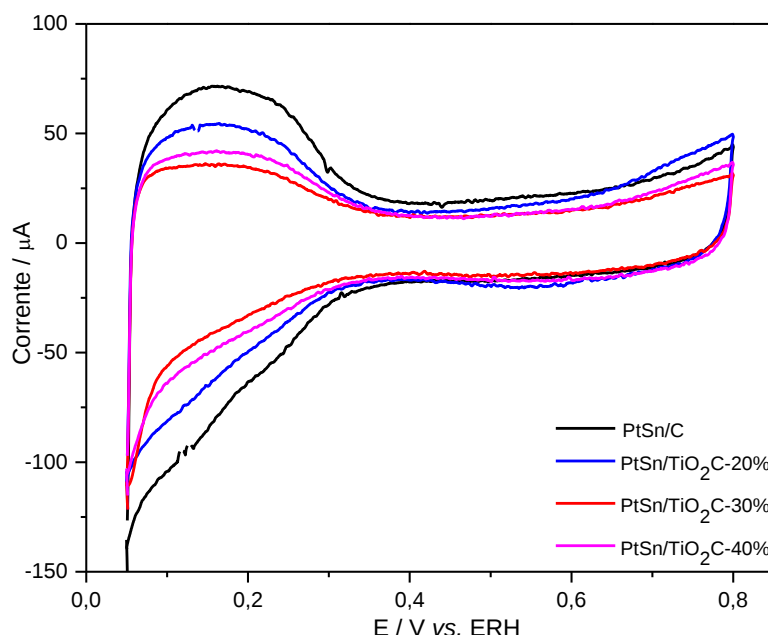
Um outro aspecto interessante a ser discutido é o efeito do pH do meio sobre as características eletrônicas da Pt. Em soluções alcalinas, a dessorção de H_{ad} é imediatamente seguida pela adsorção reversível de OH,¹⁴² sendo que a adsorção de espécies oxigenadas sobre a Pt, facilitada pela alta concentração de hidroxila presente no eletrólito, ocorre em potenciais mais baixos em comparação ao meio ácido. Nesse caso, os dados revelam que a adsorção de OH exerce um efeito considerável no esvaziamento da banda 5d da Pt, sendo que este fato deve ser levado em consideração em estudos da oxidação de álcoois em meio alcalino.

4.2.2 Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas

4.2.2.1 Estudo em meio ácido

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores PtSn/C e daqueles contendo diferentes quantidades de TiO_2 foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como mostra a Figura 32.

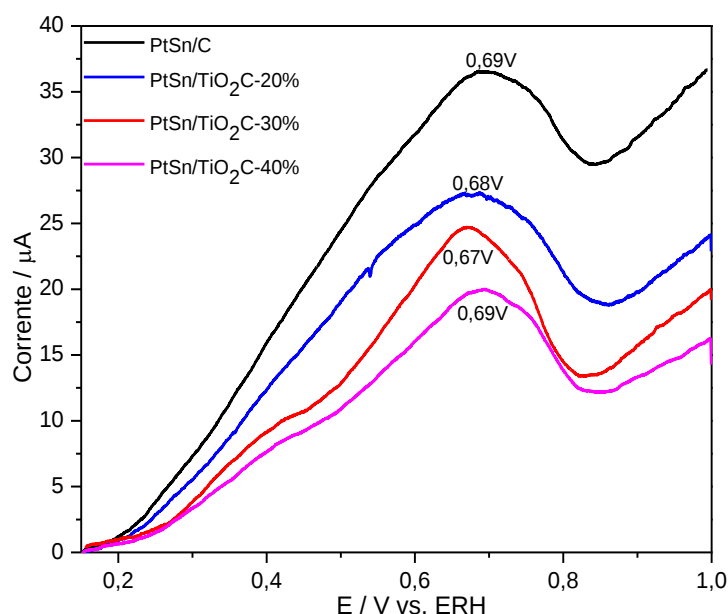
Figura 32 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-X.



As voltametrias mostram o perfil típico de materiais à base de Pt suportados em carbono como discutido anteriormente na seção 4.1.2. As curvas confirmam, como anteriormente, que o processo de limpeza adotado para a remoção dos resíduos da síntese foi bastante satisfatório e produziu partículas limpas. Verificou-se também que a presença do TiO_2 causa uma diminuição da carga na região de H_{UPD} , o que pode estar associado ao encobrimento parcial das nanopartículas pelo óxido, ou à formação de pequenos aglomerados, como mostram as micrografias TEM para os materiais contendo o óxido modificador.

A Figura 33 apresenta as curvas de oxidação de monocamada de CO_{ad} para os catalisadores indicados, obtidas de modo idêntico àsquelas mostradas na Parte I.

Figura 33 - Curvas corrente-potencial para oxidação de CO_{ad} a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 minutos de adsorção. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura.



Todos os materiais avaliados apresentaram potencial de pico, E_p , com valores menores em relação ao catalisador Pt/C tomado como referência (0,76 V), sendo que este efeito já foi discutido anteriormente e está associado ao mecanismo bifuncional, promovido pela presença do Sn na forma de liga. Os dados mostraram uma ligeira diminuição dos valores de E_p (10 a 20 mV dependendo da composição) para os materiais contendo TiO_2 , a qual pode estar associada tanto ao mecanismo bifuncional, quanto ao enfraquecimento da ligação entre o CO_{ad} e a superfície por efeito eletrônico.

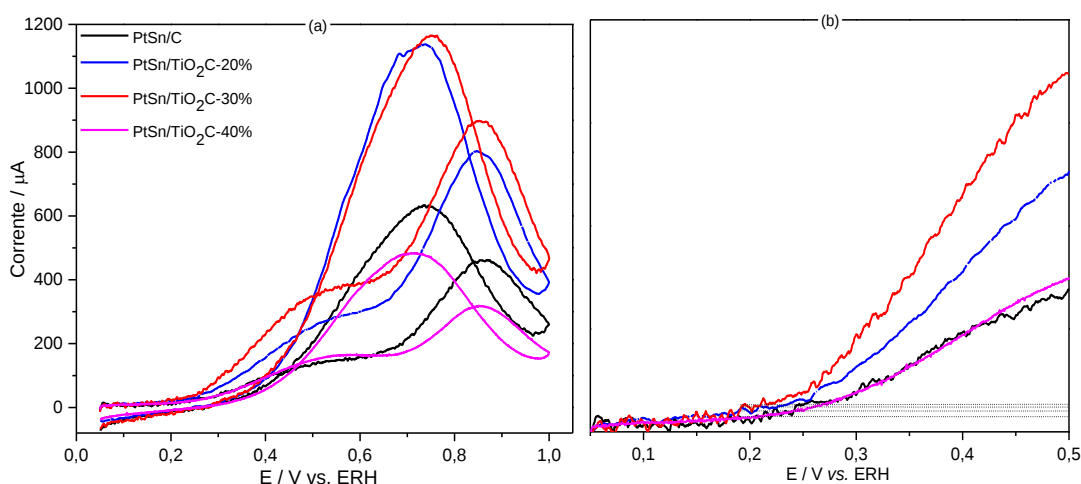
Os resultados das áreas eletroquimicamente ativas estimadas por oxidação de monocamada de CO_{ad} para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-X}$ estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO_{ad} para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-X}$.

Catalisadores	Área eletroativa de Pt / cm^2
PtSn/C	1,81
PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-20\%}$	2,32
PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-30\%}$	1,87
PtSn/ $\text{TiO}_2\text{C-40\%}$	1,51

Na Figura 34, encontram-se as voltametrias cíclicas de oxidação de etanol em meio ácido para os catalisadores analisados.

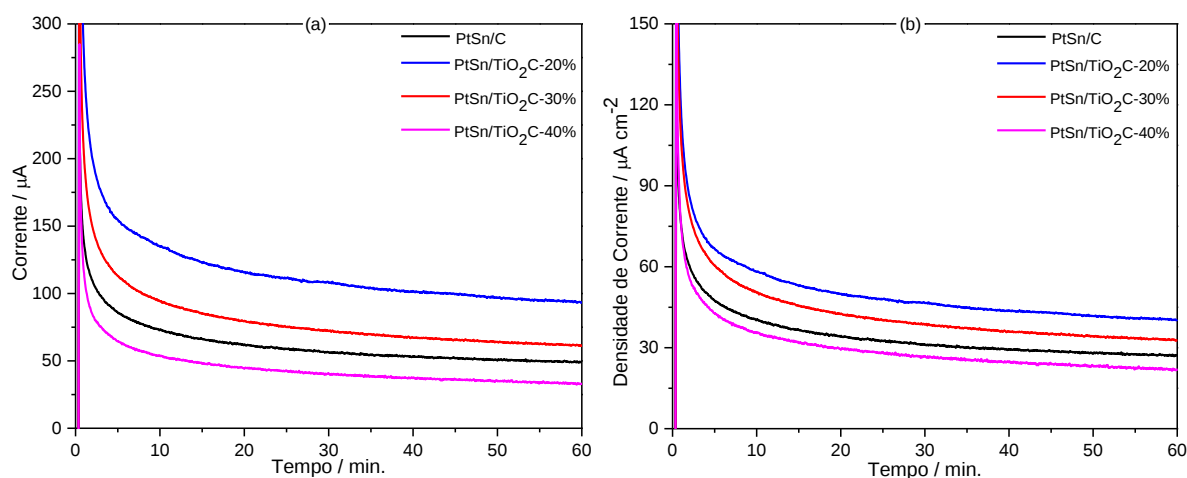
Figura 34 - (a) Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para as amostras PtSn/C e PtSn/TiO₂C-X, com diferentes quantidades de TiO₂. **(b)** Ampliação da região do início da oxidação.



O aspecto geral das voltametrias dos catalisadores com e sem a incorporação do TiO₂ frente à oxidação de etanol é semelhante. As curvas mostram que a variação da quantidade de TiO₂ não promove alterações significativas no perfil das curvas, de modo que o mecanismo da reação é aparentemente o mesmo para os catalisadores com diferentes quantidades de TiO₂. A reação de oxidação de etanol inicia-se em potenciais menores que 0,25 V para o catalisador PtSn/C e potenciais ligeiramente menores para aqueles modificados com TiO₂, entres os quais, a variação da quantidade de óxido não acarreta diferenças significativas no potencial de início da reação.

As atividades catalíticas dos materiais frente à reação de oxidação de etanol foi avaliada por cronoamperometria, como mostram as curvas das Figuras 35(a) e (b). As densidades de corrente foram calculadas a partir das áreas eletroquimicamente ativas estimadas dos experimentos de oxidação de CO_{ad} da Figura 33.

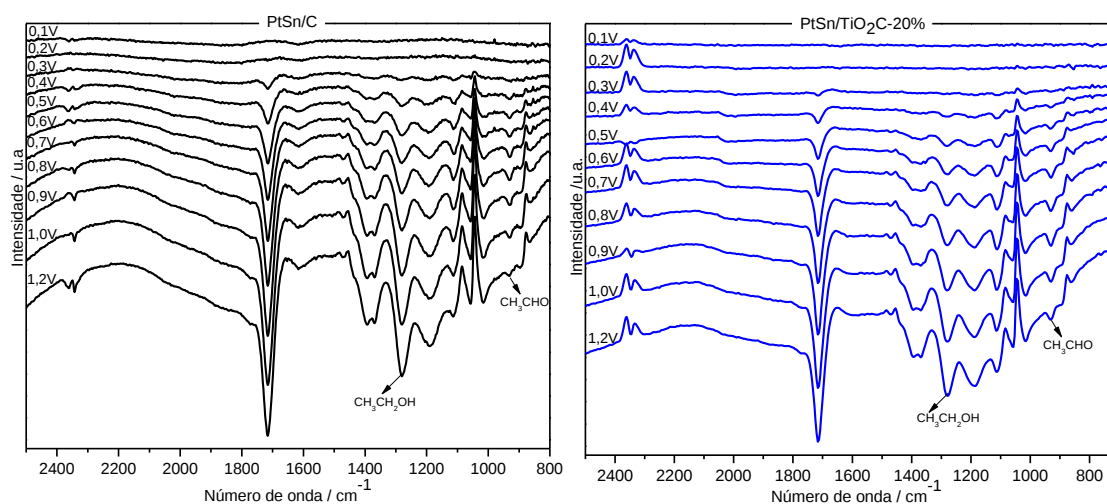
Figura 35 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o conjunto de catalisadores de PtSn/C e PtSn/TiO₂C-X. **(b)** Densidades de corrente calculadas utilizando as áreas de oxidação de monocamada de CO_{ad} . Salto potencioestático: 0,05 a 0,5 V.

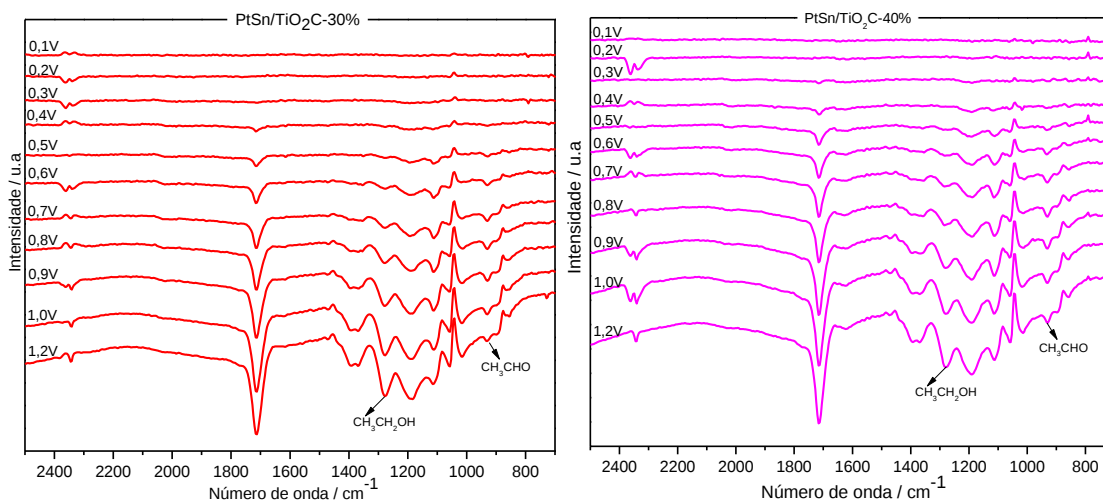


A análise do conjunto de curvas revela que os catalisadores contendo TiO_2 apresentaram atividade catalítica para a oxidação de etanol superior, quando comparados ao catalisador PtSn/C sem a presença do óxido. Para melhor compreender as relações entre a atividade e as características dos catalisadores, esses dados devem ser avaliados em conjunto com os resultados dos experimentos de FTIRAS *in situ*.

A Figura 36 mostra os espectros de FTIRAS *in situ* coletados nos potenciais indicados para os catalisadores indicados.

Figura 36 - Espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO₂C-X. Condições: solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; número de interferogramas: 100.

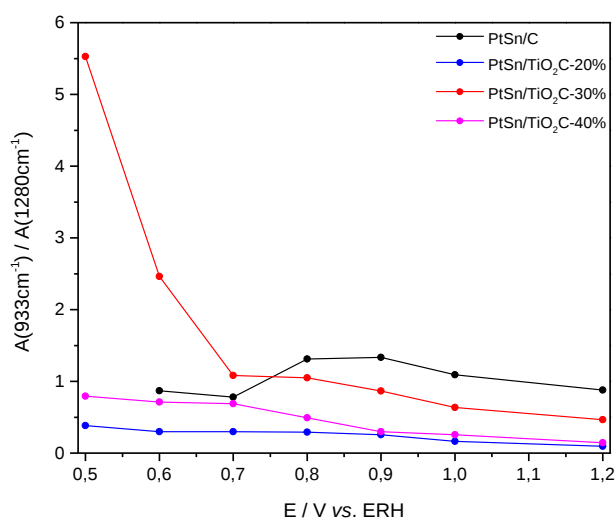




Os resultados dos experimentos de FTIRAS mostram que a variação da quantidade de TiO_2 adicionado não promoveu diferenças qualitativas significantes nos espectros coletados *in situ* para os catalisadores avaliados. A descrição geral dos espectros coletados para todos os catalisadores é idêntica àquela apresentada na seção 4.1.2 da Parte I deste trabalho.

A Figura 37 mostra as razão entre as áreas das bandas integradas e atribuídas ao acetaldeído e ácido acético para os catalisadores PtSn/C e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-X}$.

Figura 37 - Razão entre as áreas das bandas integradas em 933 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} , atribuídas ao acetaldeído e ácido acético respectivamente para os catalisadores PtSn/C e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-X}$.



De modo análogo ao discutido anteriormente, os dados revelam que, entre 0,5 e 0,7 V, o catalisador $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-30\%}$ apresentou maior razão acetaldeído/acético e maior atividade catalítica comparado ao catalisador não modificado, PtSn/C . A combinação desses resultados

foi explicada em termos de um efeito promotor sobre a via de formação do acetaldeído, com o aumento da concentração dessa espécie na solução e da TOF da reação, resultado do preenchimento da banda 5d da Pt com a adição do TiO_2 . O catalisador $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-20\%}$ apresentou as maiores densidades de corrente para a oxidação do álcool do conjunto estudado, sendo que a razão acetaldeído/acético é menor que as razões observadas para os catalisadores PtSn/C e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-30\%}$. Nesse caso, a maior atividade do material contendo 20% de TiO_2 está provavelmente relacionada com um efeito promotor sobre a via de formação do ácido acético, a qual transfere mais carga em relação à via formadora de acetaldeído. De maneira geral, os resultados dessa parte do trabalho mostram que, embora a presença de TiO_2 tenha efeitos pronunciados na atividade catalítica, não há uma correlação direta entre a corrente de oxidação de etanol medida e a quantidade de TiO_2 , ao tempo que, dependendo da quantidade de TiO_2 incorporado ao catalisador, o efeito promotor é devido à ativação de diferentes vias do mecanismo de oxidação do álcool.

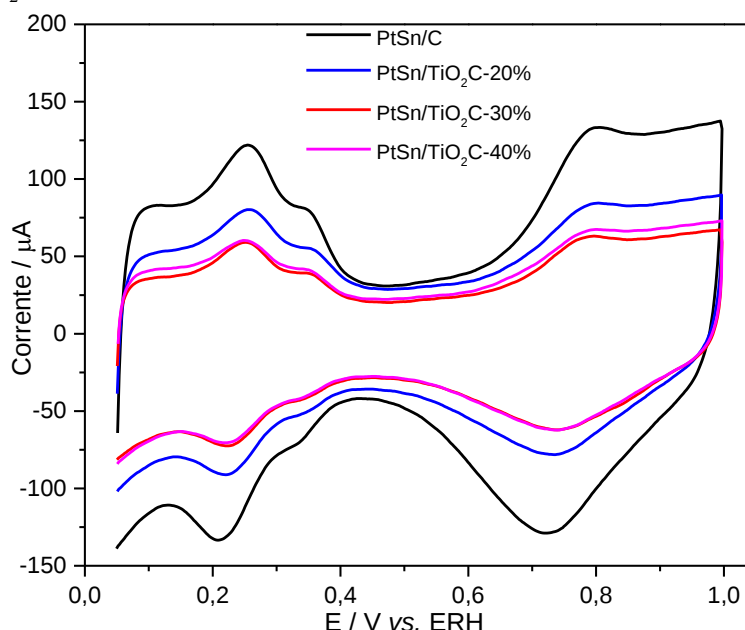
4.2.2.2 Estudo em meio alcalino

Em meio alcalino, verifica-se que a Pt é mais ativa para a oxidação do etanol, mas se torna mais seletiva para a formação de acetato e acetaldeído em relação ao CO_2 e a água, produtos da oxidação completa do álcool.¹⁴³ Assim, ainda se faz necessário a adição de um segundo metal à Pt, como o Sn para melhorar a atividade catalítica.

A Figura 38 mostra as curvas corrente-potencial obtidas em meio alcalino na ausência de etanol para os catalisadores PtSn/C e $\text{PtSn/TiO}_2\text{C-X}$.

As curvas mostram que todos os catalisadores apresentaram o perfil típico de catalisadores PtSn/C em meio alcalino quando comparadas com dados previamente reportados na literatura.¹⁴² Observa-se que os picos de adsorção-dessorção de hidrogênio, entre 0,1 e 0,4 V, aparecem em potenciais cerca de 150 mV mais positivos em solução alcalina em relação às curvas coletadas em meio ácido para os mesmos materiais devido à baixa concentração de prótons na solução.

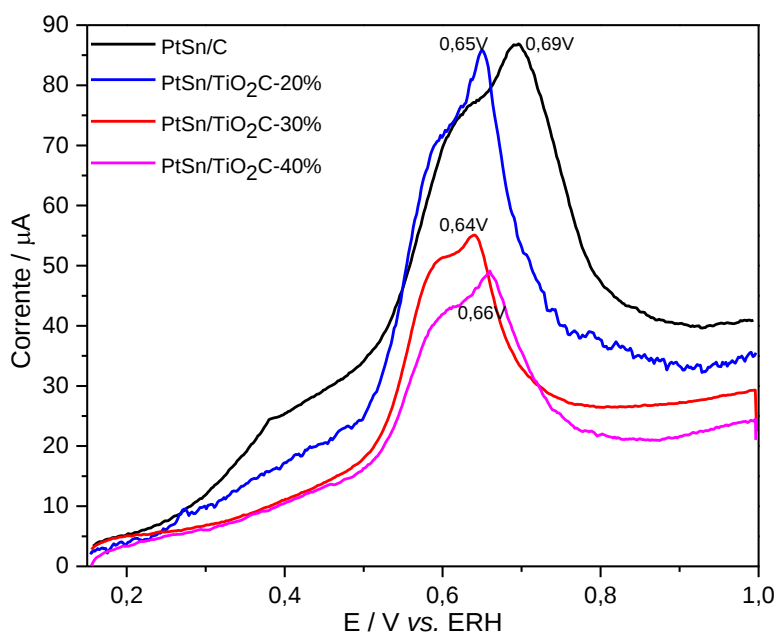
Figura 38 - Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO₂C-X.



Outra característica é que, em meio alcalino, os picos na região de H_{UPD} apresentam melhor definição em comparação aos processos de adsorção-dessorção de H_{UPD} registrados em meio ácido (solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) devido à ausência da adsorção competitiva entre os ânions bissulfato e o H_{ad} . Uma outra diferença observada é que, em solução de H_2SO_4 , a região de H_{UPD} , a qual é acompanhada pela adsorção-dessorção de bissulfato entre 0,07 e 0,3 V, se encontra bem separada da região de formação de óxido pela região de dupla camada. No entanto, em soluções alcalinas, a dessorção de hidrogênio é imediatamente seguida pela adsorção reversível de OH_{ad} , como comentado anteriormente, o que leva ao aparecimento de um pico em torno de 0,8 V, seguido da oxidação irreversível da Pt. É importante salientar que, em meio alcalino, a adsorção de espécies oxigenadas sobre a Pt ocorre em potenciais mais baixos, sendo facilitada pela alta concentração de hidroxila presente no eletrólito. Por outro lado, em meio ácido, a adsorção de espécies oxigenadas em baixos potenciais é essencialmente dependente da ativação das moléculas de água sobre o segundo metal, o qual atua como fonte de oxigênio para o processo de oxidação do álcool. Essa característica é essencial para compreender os efeitos do pH do eletrólito na atividade de oxidação do álcool.

A Figura 39 mostra as curvas de oxidação de monocamada de CO_{ad} em meio alcalino, para os quatro catalisadores analisados.

Figura 39 - Curvas corrente-potencial para oxidação de CO_{ad} a 10 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 minutos de adsorção. Solução: $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura.



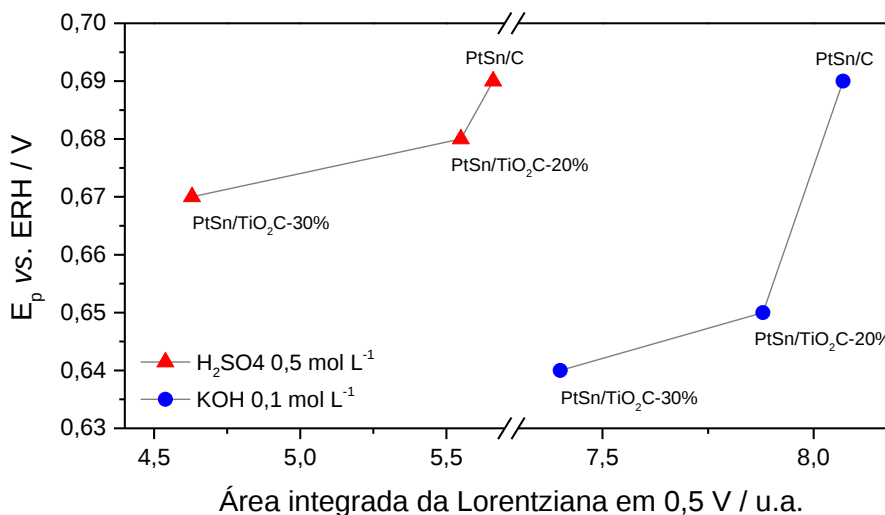
Para todos os catalisadores, a oxidação da monocamada de CO_{ad} se inicia em torno de 0,5 V. Com o aumento do potencial, a corrente passa por um ombro em torno de 0,59 V e, finalmente, a continuação da varredura de potencial define um pico de maior magnitude de corrente centrado entre 0,64 e 0,69 V, dependendo do catalisador. Esses dois processos estão em excelente acordo com dados publicados na literatura, sendo atribuídos à oxidação de CO_{ad} em nanopartículas de Pt dispersas ou na forma aglomerada.¹⁴⁴

De maneira geral, os potenciais de pico de oxidação de CO_{ad} registrados em meio alcalino para os catalisadores estudados apresentaram-se ligeiramente deslocados para valores mais baixos ($\sim 30 \text{ mV}$), em comparação aos valores observados em meio ácido. Em estudos anteriores realizados pelo grupo,^{22,37} verificou-se que a oxidação de CO_{ad} é essencialmente dependente da disponibilidade de espécies oxigenadas na superfície e pouco afetada pelos efeitos eletrônicos oriundos do esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da Pt. Sendo assim, em meio ácido, a atividade catalítica para a oxidação de CO_{ad} em potenciais mais baixos deve depender exclusivamente da operação do mecanismo bifuncional. Por outro lado, a adsorção de espécies OH_{ad} proveniente do eletrólito em baixos potenciais parece ser suficiente para a remoção oxidativa da monocamada de CO_{ad} em meio alcalino.

A Figura 40 mostra a correlação entre o potencial de pico de oxidação de CO_{ad} , E_p , e a intensidade integrada da Lorentziana dos experimentos de XAS *in situ*. O dado para o

catalisador contendo 40% de TiO_2 não foi incluído na figura pois mostrou-se inconsistente e de difícil reprodutibilidade.

Figura 40 - Potenciais de pico de oxidação de CO_{ad} (E_p) em meio ácido e alcalino em função da área integrada da Lorentziana dos experimentos de XAS *in situ* para os catalisadores indicados.



A figura mostra o abaixamento do E_p com o aumento da concentração de hidroxila no eletrólito e com o preenchimento da banda 5d da Pt, que ocorre à medida que aumenta-se o teor de TiO_2 na composição do catalisador. Sendo assim, independentemente do pH do eletrólito, o aumento da concentração de TiO_2 parece favorecer a atividade catalítica para essa reação via efeitos eletrônicos. Por outro lado, a mudança do meio alcalino para o meio ácido causa um preenchimento considerável da banda 5d da Pt, o que não reflete na melhora da atividade catalítica devido à diminuição da concentração de hidroxila no eletrólito. Isso mostra que, como esperado, a contribuição do mecanismo bifuncional sobre a reação de oxidação de CO_{ad} é mais importante que a influência dos efeitos eletrônicos, a qual não pode ser descartada como revelam os resultados da Figura 38. Não é do nosso conhecimento a existência de trabalhos na literatura que mostrem o efeito da variação sistemática do preenchimento da banda 5d da Pt sobre essa reação.

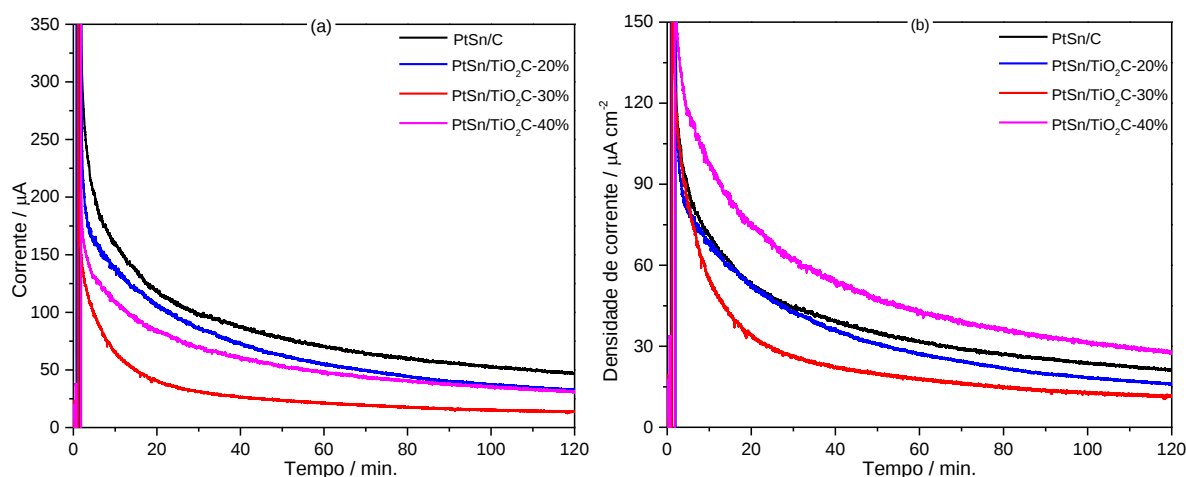
A Tabela 9 mostra as áreas eletroquimicamente ativas de Pt estimadas por oxidação de CO adsorvido em meio alcalino.

Tabela 9 - Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO adsorvido para diferentes catalisadores bimetálicos PtSn, em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹.

Catalisadores	Área eletroativa de Pt / cm ²
PtSn/C	2,21
PtSn/TiO ₂ C-20%	2,03
PtSn/TiO ₂ C-30%	1,19
PtSn/TiO ₂ C-40%	1,12

As curvas corrente-tempo de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V estão apresentadas na Figura 41(a). As áreas eletroquimicamente ativas da Tabela 9 foram utilizadas para a obtenção das curvas densidade de corrente-tempo mostradas na Figura 41(b).

Figura 41 - (a) Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V em KOH 0,1 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ para todos os catalisadores de PtSn. (b) Densidades de corrente, estimada pelas áreas de CO adsorvido para os catalisadores de PtSn.

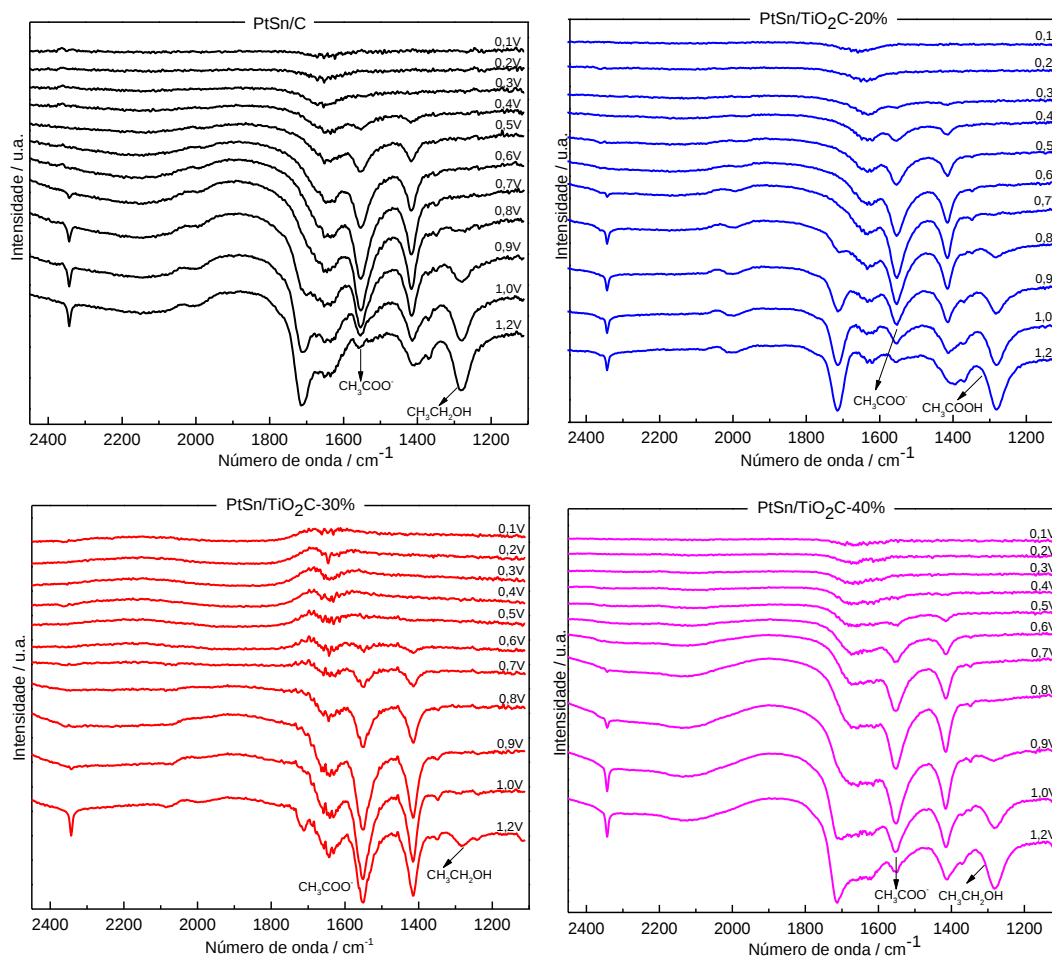


Observa-se que as densidades de corrente medidas em potencial constante são fortemente dependentes da composição dos catalisadores. Os resultados mostram que, durante todo o intervalo de tempo do experimento, o material PtSn/C apresentou maiores densidades de corrente em comparação aos outros catalisadores. Baranova et al.¹⁴³ estudaram a reação de oxidação de etanol em meio alcalino sobre catalisadores de PtSn suportados em carbono e verificaram que a atividade intrínseca (por massa de Pt) dos catalisadores aumenta com o teor de Pt e a quantidade de óxidos. Os autores concluíram ainda que a Pt metálica ou na forma de uma liga PtSn é a fase ativa para a oxidação de etanol em meio alcalino. No caso dos materiais aqui estudados, os catalisadores são constituídos pela mesma parte metálica, sendo que as diferenças de atividade observadas são devidas à variação da quantidade de TiO₂. De

maneira geral, as curvas mostram que a oxidação de etanol em meio alcalino é desfavorecida pela adição de TiO_2 na composição dos catalisadores.

Experimentos de FTIRAS *in situ* em solução alcalina contendo etanol foram realizados e os espectros coletados em diferentes potenciais estão mostrados na Figura 42.

Figura 42 - Espectros de FTIRAS *in situ* coletados em diferentes potenciais para os catalisadores PtSn/C e PtSn/ TiO_2 C-X contendo diferentes quantidades de TiO_2 como indicado. Condições: solução: KOH 0,1 mol L^{-1} + etanol 0,5 mol L^{-1} ; número de interferogramas coletados: 100.



De maneira geral, todos os catalisadores apresentaram espectros de FTIRAS *in situ* em função do potencial bastante similares. As primeiras características espectrais iniciam seu aparecimento entre 0,4 e 0,6 V. Duas bandas centradas em 1415 e 1555 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico do ânion acetato, marcam a região de baixos potenciais. Com o aumento do potencial, observa-se o aparecimento de diversas bandas, sendo que as mais intensas são as bandas centradas em 1283 e 1715 cm^{-1} , associadas à presença de ácido acético em solução. Esse fato mostra que, em potenciais mais altos, a

passagem de carga causa a diminuição substancial no pH do eletrólito no interior da camada fina devido à lenta difusão do OH^- para esta região.

Apesar dos dados de FTIRAS *in situ* não permitirem uma análise quantitativa da distribuição dos produtos de reação, os espectros mostram que a oxidação de etanol em meio alcalino sobre os catalisadores estudados gera majoritariamente acetato na região de baixos potenciais. Além disso, a ausência da banda associada à presença de carbonato em 1390 cm^{-1} na região de baixos potenciais demonstra que os materiais não catalisam a quebra da ligação C-C até 0,7-0,8 V. A partir desse potencial, quando o pH da camada fina já encontra-se relativamente ácido, observa-se o aparecimento de uma banda em 2340 cm^{-1} , atribuída ao CO_2 em solução.

Christensen et al.¹⁴⁵ estudaram a reação de oxidação de etanol sobre Pt policristalina em meio alcalino por FTIR *in situ* e verificaram que os dados espectroscópicos apontam que o mecanismo da reação se processa pela via direta, que envolve a adsorção do álcool, seguida da formação de acetaldeído e oxidação deste último para formar acetato. Os espectros coletados para os catalisadores PtSn/C e PtSn/TiO₂C-X mostram que o acetato é, de fato, o produto majoritário da reação em condições alcalinas. A análise quantitativa da distribuição dos produtos de reação não pôde ser realizada devido à acidificação da camada fina com a passagem de carga. Apesar disso, existem fortes evidências de que a diminuição da atividade catalítica causada pela presença do TiO₂ está relacionada com a força da interação entre o acetaldeído adsorvido e os sítios de reação. Os dados em meio ácido revelaram que o preenchimento da banda 5d da Pt enfraquece a ligação entre o acetaldeído adsorvido e a superfície. Para que o aldeído seja oxidado a ácido acético, é necessário que a molécula permaneça adsorvida na superfície para reagir com a espécie oxigenada. Assim, os dados parecem sugerir que a modificação com o TiO₂ não é benéfica para a oxidação de etanol sobre PtSn em meio alcalino por enfraquecer a ligação entre o intermediário que gera o produto final e a superfície. Outros estudos são necessários para melhor elucidar esse efeito.

5 Conclusões

Os estudos realizados nesse trabalho mostraram, de modo geral, que a atividade catalítica para a oxidação de etanol pode ser modificada pela adição de TiO_2 e permitem tirar as seguintes conclusões:

– A adição de TiO_2 modifica as propriedades eletrônicas dos materiais estudados (Pt, PtRu e PtSn), produzindo uma diminuição da vacância da banda 5d da Pt.

– Em meio ácido,

- (i) A presença de TiO_2 promove um aumento da corrente de oxidação de etanol.
- (ii) Os estudos espectroscópicos indicam que não há quebra da ligação C-C e que a presença de TiO_2 promove um aumento na formação de acetaldeído.
- (iii) A aparente inconsistência entre o aumento da corrente e o aumento da produção de acetaldeído pode ser explicada com base num aumento na frequência de *turnover* que resultaria do enfraquecimento da adsorção do acetaldeído promovido pela menor vacância da banda 5d da Pt.
- (iv) A variação da quantidade de TiO_2 adicionada a catalisadores PtSn mostrou que, dependendo da quantidade de TiO_2 incorporado ao catalisador, o efeito promotor é devido à ativação de diferentes vias do mecanismo de oxidação do álcool (efeitos de superfície e efeitos eletrônicos combinados).

– Em meio alcalino, a adição de TiO_2 prejudica a atividade para a oxidação de etanol, da qual o produto majoritário em baixos potenciais é o ânion acetato. Esse efeito também pode ser explicado com base na diminuição da vacância da banda 5d da Pt que promoveria uma maior dessorção do acetaldeído.

Referências

- 1 CHAKRABORTY, A. Advancements in power electronics and drives in interface with growing renewable energy resources. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 1816-1827, 2011.
- 2 GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis and environmental pollution. **Quimica Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 3 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells**: fundamentals, technology, and applications. Chichester: Wiley, 2003. 4 v
- 4 SRINIVASAN, S. **Fuel cells**: from fundamentals to applications. New York: Springer, 2006. 691 p.
- 5 KOPER, M. T. M. **Fuel cell catalysis**: a surface science approach. Hoboken: Wiley, 2009. 697 p.
- 6 SOUZA, J. P. I. de; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and *in-situ* FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
- 7 IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M. Hydrogen electrooxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon-monoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1/2, p. 119-123, 1995.
- 8 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, 2006.
- 9 HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow: an *in situ* ATR-FTIRS flow cell study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9850-9864, 2010.
- 10 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.
- 11 LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
- 12 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, 2007.

- 13 WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric-acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985.
- 14 BITTINSCATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid-solution. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1210-1218, 1988.
- 15 IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- 16 GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; VANVEEN, J. A. R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996.
- 17 CHANG, S. C.; LEUNG, L. 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, 1990.
- 18 GODOI, D. R. M. **Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**. 2011. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 19 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. 2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.
- 20 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22/23, p. 3663-3674, 2002.
- 21 LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25/26, p. 3731-3742, 2003.
- 22 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, 2010.
- 23 SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 23, p. 3527-3534, 2003.
- 24 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17767-17774, 2004.

- 25 ORDONEZ, L. C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P. J.; RAMIREZ, J. CO oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: effect of the platinum particle size. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3147-3153, 2007.
- 26 RUSSELL, A. E.; BALL, S. C.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D. Unravelling the complexities of CO₂ tolerance at PtRu/C and PtMo/C. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 1, p. 72-78, 2007.
- 27 CLEGHORN, S. J. C.; REN, X.; SPRINGER, T. E.; WILSON, M. S.; ZAWODZINSKI, C.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S. PEM fuel cells for transportation and stationary power generation applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, n. 12, p. 1137-1144, 1997.
- 28 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 29 WENDT, H.; SPINACE, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the ART, research and development. **Quimica Nova**, v. 28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.
- 30 WANG, J. T.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 5-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell - a real-time mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4218-4224, 1995.
- 31 SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; DEMORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a CO-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by *in situ* FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, n. 1/2, p. 17-20, 1997.
- 32 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, 2011.
- 33 DELIME, F.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part i: half cell study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 11, p. 1249-1254, 1999.
- 34 LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001.
- 35 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B39-B47, 2007.
- 36 ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)(alloy)/SnO₂ and (PtSnPd)(alloy)/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 555-561, 2009.

- 37 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, 2009.
- 38 GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M. Relevance of electronic effects on the yield of CO₂ from methanol oxidation. **Langmuir**, v. 28, n. 2, p. 1064-1067, 2012.
- 39 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHOES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.
- 40 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHOES, L. O. S. Sol-gel prepared Pt-modified oxide layers: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, p. 5563-5570, 2006.
- 41 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHOES, L. O. S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22/23, p. 3909-3916, 2004.
- 42 CHEN, A. C.; LA RUSSA, D. J.; MILLER, B. Effect of the iridium oxide thin film on the electrochemical activity of platinum nanoparticles. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9695-9702, 2004.
- 43 PARK, K. W.; AHN, K. S.; NAH, Y. C.; CHOI, J. H.; SUNG, Y. E. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation at Pt-WO_x nanophase electrodes and in-situ observation of hydrogen spillover using electrochromism. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 18, p. 4352-4355, 2003.
- 44 PARK, K. W.; AHN, K. S.; CHOI, J. H.; NAH, Y. C.; SUNG, Y. E. PtRu-WO₃ nanostructured alloy electrode for use in thin-film fuel cells. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 7, p. 1090-1092, 2003.
- 45 JAYARAMAN, S.; JARAMILLO, T. F.; BAECK, S. H.; McFARLAND, E. W. Synthesis and characterization of Pt-WO₃ as methanol oxidation catalysts for fuel cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22958-22966, 2005.
- 46 JUSTIN, P.; RAO, G. R. Enhanced activity of methanol electro-oxidation on Pt-V₂O₅/C catalysts. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1/2, p. 138-143, 2009.
- 47 MAIYALAGAN, T.; KHAN, F. N. Electrochemical oxidation of methanol on Pt/V₂O₅-C composite catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 433-436, 2009.
- 48 JUSTIN, P.; CHARAN, P. H. K.; RAO, G. R. High performance Pt-Nb₂O₅C electrocatalysts for methanol electrooxidation in acidic media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3/4, p. 510-515, 2010.
- 49 WANG, J. S.; XI, J. Y.; BAI, Y. X.; SHEN, Y.; SUN, J.; CHEN, L. Q.; ZHU, W. T.; QIU, X. P. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 2, p. 555-560, 2007.

- 50 YUAN, H. P.; GUO, D. J.; QIU, X. P.; ZHU, W. T.; CHEN, L. Q. Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 8-13, 2009.
- 51 MAIYALAGAN, T.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJU, U. V. Electro-oxidation of methanol on TiO₂ nanotube supported platinum electrodes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 7, p. 2067-2071, 2006.
- 52 LEI, B.; XUE, J. J.; JIN, D. P.; NI, S. G.; SUN, H. B. Fabrication, annealing, and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles supported on self-organized TiO₂ nanotubes. **Rare Metals**, v. 27, n. 5, p. 445-450, 2008.
- 53 SONG, H. Q.; QIU, X. P.; LI, F. H. Effect of heat treatment on the performance of TiO₂-Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 10, p. 3708-3713, 2008.
- 54 YANG, L. X.; XIAO, Y.; ZENG, G. M.; LUO, S. L.; KUANG, S. Y.; CAI, Q. Y. Fabrication and characterization of Pt/C-TiO₂ nanotube arrays as anode materials for methanol electrocatalytic oxidation. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3134-3138, 2009.
- 55 YOO, S. J.; JEON, T. Y.; LEE, K. S.; PARK, K. W.; SUNG, Y. E. Effects of particle size on surface electronic and electrocatalytic properties of Pt/TiO₂ nanocatalysts. **Chemical Communications**, v. 46, n. 5, p. 794-796, 2010.
- 56 ABIDA, B.; CHIRCHI, L.; BARANTON, S.; NAPPORN, T. W.; KOCHKAR, H.; LEGER, J. M.; GHORBEL, A. Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3/4, p. 609-615, 2011.
- 57 LV, Q.; YIN, M.; ZHAO, X.; LI, C. Y.; LIU, C. P.; XING, W. Promotion effect of TiO₂ on catalytic activity and stability of Pt catalyst for electrooxidation of methanol. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 93-99, 2012.
- 58 HASA, B.; KALAMARAS, E.; PAPAIOANNOU, E. I.; SYGELLOU, L.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of alcohols on Pt-TiO₂ binary electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15395-15404, 2013.
- 59 HUA, H.; HU, C. G.; ZHAO, Z. H.; LIU, H.; XIE, X.; XI, Y. Pt nanoparticles supported on submicrometer-sized TiO₂ spheres for effective methanol and ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 130-136, 2013.
- 60 DIAZ, D. J.; GREENLEITCH, N.; SOLANKI, A.; KARAKOTI, A.; SEAL, S. Novel nanoscale ceria-platinum composite electrodes for direct alcohol electro-oxidation. **Catalysis Letters**, v. 119, n. 3/4, p. 319-326, 2007.
- 61 CIAPINA, E. G.; SANTOS, S. F.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide and ethanol on supported Pt nanoparticles: the influence of the support and catalyst microstructure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 1831-1842, 2013.

- 62 MAYA, R. C. H.; REYES, O. U.; FADRIQUE, J. G.; CASTANEDA-LOPEZ, H. C.; TEJEDA, P. R. A voltammetry study of ethanol oxidation on carbon supported, non alloyed platinum-tungsten catalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 3, p. H185-H191, 2013.
- 63 MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432-10436, 2006.
- 64 PANG, H. L.; LU, J. P.; CHEN, J. H.; HUANG, C. T.; LIU, B.; ZHANG, X. H. Preparation of SnO₂-CNTs supported Pt catalysts and their electrocatalytic properties for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2610-2615, 2009.
- 65 HIGUCHI, E.; MIYATA, K.; INOUE, H. Preparation of nanoparticles of Pt and SnO₂ highly dispersed on carbon black support and their activity for ethanol oxidation reaction. **Electrochemistry**, v. 78, n. 6, p. 526-528, 2010.
- 66 ZHANG, H. L.; HU, C. G.; HE, X. S.; HONG, L.; DU, G. J.; ZHANG, Y. Pt support of multidimensional active sites and radial channels formed by SnO₂ flower-like crystals for methanol and ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4499-4505, 2011.
- 67 LI, J. J.; WANG, J. S.; GUO, X.; ZHAO, J. H.; SONG, C. Y.; WANG, L. C. Improving the stability and ethanol electro-oxidation activity of Pt catalysts by selectively anchoring Pt particles on carbon-nanotubes-supported-SnO₂. **Fuel Cells**, v. 12, n. 5, p. 898-903, 2012.
- 68 ANTONIASSI, R. M.; OLIVEIRA NETO, A.; LINAROLI, M.; SPINACE, E. V. The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 12069-12077, 2013.
- 69 JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt : Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.
- 70 KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, 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, 2009.
- 71 KOWAL, A.; GOJKOVIC, S. L.; LEE, K. S.; OLSZEWSKI, P.; SUNG, Y. E. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ and Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 724-727, 2009.
- 72 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**, v. 55, n. 14, p. 4331-4338, 2010.
- 73 FROLOVA, L. A.; DOBROVOLSKY, Y. A.; BUKUN, N. G. Oxide supported platinum electrocatalysts for hydrogen and alcohol fuel cells. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 47, n. 6, p. 697-708, 2011.

- 74 SONG, H. Q.; QIU, X. P.; LI, F. S.; ZHU, W. T.; CHEN, L. Q. Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO₂ coated carbon nanotubes as support. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 6, p. 1416-1421, 2007.
- 75 SONG, H. Q.; QIU, X. P.; LI, X. X.; LI, F. S.; ZHU, W. T.; CHEN, L. Q. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 50-54, 2007.
- 76 SONG, H. Q.; QIU, X. P.; GUO, D. J.; LI, F. S. Role of structural H₂O in TiO₂ nanotubes in enhancing Pt/C direct ethanol fuel cell anode electro-catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 97-102, 2008.
- 77 WU, B.; CUI, R. H.; GAO, Y.; JIANG, Z. H. Ethanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt-TiO₂/C catalysts. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, n. 7, p. 731-735, 2009.
- 78 HE, X. S.; HU, C. G. Building three-dimensional Pt catalysts on TiO₂ nanorod arrays for effective ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 6, p. 3119-3123, 2011.
- 79 YU, L. H.; XI, J. Y. TiO₂ nanoparticles promoted Pt/C catalyst for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 67, p. 166-171, 2012.
- 80 CAO, C. L.; HU, C. G.; TIAN, J.; SHEN, W. D.; WANG, S. X.; LIU, H. Pt nanoparticles supported inside TiO₂ nanotubes for effective ethanol electrooxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 11, p. H793-H799, 2013.
- 81 DREW, K.; GIRISHKUMAR, G.; VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: TiO₂/Pt-Ru hybrid catalyst for methanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 24, p. 11851-11857, 2005.
- 82 MACAK, J. M.; BARCZUK, P. J.; TSUCHIYA, H.; NOWAKOWSKA, M. Z.; GHICOV, A.; CHOJAK, M.; BAUER, S.; VIRTANEN, S.; KULESZA, P. J.; SCHMUKI, P. Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 12, p. 1417-1422, 2005.
- 83 HEPPEL, M.; KUMARIHAMY, I.; ZHONG, C. J. Nanoporous TiO₂-supported bimetallic catalysts for methanol oxidation in acidic media. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 9, p. 1439-1444, 2006.
- 84 WANG, Z. Y.; CHEN, G.; XIA, D. G.; ZHANG, L. J. Studies on the electrocatalytic properties of PtRu/C-TiO₂ toward the oxidation of methanol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, n. 1/2, p. 148-151, 2008.
- 85 KLAK, K.; MARKS, D.; WADAS, A.; PIATEK, M.; LOTOWSKA, W.; ZOLADEK, S.; RUTKOWSKA, I. A.; KULESZA, P. J. Nanostructured hybrid electrocatalytic materials for ethanol oxidation: activation of Pt-Ru centers through modification with selected metal oxides. **Electrocatalysis Applied to Fuel Cells and Electrolyzers**, v. 45, n. 21, p. 13-24, 2013.

- 86 SHEN, L.; JIANG, Q. Z.; GAN, T.; SHEN, M.; VARELA, F. J. R.; OCAMPO, A. L.; MA, Z. F. TiO₂ nanotubes promoted Pt-Ni/C catalyst with low Pt content as anode catalyst for direct ethanol fuel cells. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2010.
- 87 RUIZ-MARTINEZ, J.; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A.; ANDERSON, J. A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Influence of the preparation method on the catalytic behaviour of PtSn/TiO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, n. 1/4, p. 235-244, 2007.
- 88 IOROI, T.; SIROMA, Z.; FUJIWARA, N.; YAMAZAKI, S.; YASUDA, K. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 2, p. 183-188, 2005.
- 89 CHHINA, H.; CAMPBELL, S.; KESLER, O. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 893-900, 2006.
- 90 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22/23, p. 3715-3722, 2002.
- 91 DUBAU, L.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: atomic composition and temperature effects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 5, p. 419-429, 2003.
- 92 KOFFI, R. C.; COUTANCEAU, C.; GARNIER, E.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4117-4127, 2005.
- 93 DICKINSON, A. J.; CARRETTE, L. P. L.; COLLINS, J. A.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22/23, p. 3733-3739, 2002.
- 94 YANG, H.; VOGEL, W.; LAMY, C.; ALONSO-VANTE, N. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11024-11034, 2004.
- 95 XIONG, L. F.; HE, T. Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 10, p. 1671-1676, 2006.
- 96 HIGUCHI, E.; ADACHI, K.; NOHARA, S.; INOUE, H. Oxygen reduction reaction activity of monodispersed Pt nanoparticles-loaded carbon black catalyst prepared with a Pt carbonyl cluster anion. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 8/9, p. 985-995, 2009.

- 97 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. B474-B479, 2007.
- 98 MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. The aerosol OT plus n-butanol plus n-heptane plus water system: phase behavior, structure characterization, and application to Pt₇₀Fe₃₀ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.
- 99 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-alloyed PtFe/C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B51-B58, 2009.
- 100 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 29-34, 1989.
- 101 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 102 SUN, Y. G.; YIN, Y. D.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, 2002.
- 103 YAN, X. P.; LIU, H. F.; LIEW, K. Y. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3387-3391, 2001.
- 104 BONET, F.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; URBINA, R. H.; GUERY, C.; TARASCON, J. M. Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu particles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 111-115, 2003.
- 105 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, 2007.
- 106 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt-Fe/C catalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7255-7258, 2010.
- 107 GENTIL, R. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores PtV/C e PtCr/C para cátodos de células a combustível de baixa temperatura**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 108 SANTOS, N. A. **Novas estratégias no estudo da eletro-oxidação de etanol: nanocatalisadores multimetálicos e análises dos produtos de reação**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

- 109 WANG, J. Sol-gel materials for electrochemical biosensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 399, n. 1/2, p. 21-27, 1999.
- 110 WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. J. M. **Sol-gel materials**: chemistry and applications. Boca Raton: CRC Press, 2001. 125 p.
- 111 KANEKO, E. Y.; PULCINELLI, S. H.; SILVA, V. T. da; SANTILLI, C. V. Sol-gel synthesis of titania-alumina catalyst supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 235, n. 1/2, p. 71-78, 2002.
- 112 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. D. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 113 ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.
- 114 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. Boston: Academic Press, 1990. 908 p.
- 115 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 116 PARK, J. K.; MYOUNG, J. J.; KYONG, J. B.; KIM, H. K. Reaction mechanism for the hydrolysis of titanium alkoxides. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, n. 5, p. 671-673, 2003.
- 117 PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, n. 1/3, p. 177-192, 2000.
- 118 PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. 394 p.
- 119 GROSSO, D.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; CREPALDI, E. L.; CAGNOL, F.; SINTUREL, C.; BOURGEOIS, A.; BRUNET-BRUNEAU, A.; AMENITSCH, H.; ALBOUY, P. A.; SANCHEZ, C. Highly porous TiO₂ anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 24, p. 4562-4570, 2003.
- 120 SOLOVIEV, A.; TUFEU, R.; SANCHEZ, C.; KANAIEV, A. V. Nucleation stage in the Ti(OPri)(4) sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4175-4180, 2001.
- 121 HENRY, M.; JOLIVET, J. P.; LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal-cations -hydrolysis, condensation and complexation. **Structure and Bonding**, v. 77, p. 153-206, 1992.

- 122 HARRIS, M. T.; SINGHAL, A.; LOOK, J. L.; SMITHKRISTENSEN, J. R.; LIN, J. S.; TOTH, L. M. FTIR spectroscopy, SAXS and electrical conductivity studies of the hydrolysis and condensation of zirconium and titanium alkoxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1/3, p. 41-47, 1997.
- 123 GOLUBKO, N. V.; YANOVSKAYA, M. I.; ROMM, I. P.; OZERIN, A. N. Hydrolysis of titanium alkoxides: thermochemical, electron microscopy, SAXS studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 245-262, 2001.
- 124 MISRA, T. K.; LIU, C. Y. Synthesis, isolation, and redispersion of resorcinarene-capped anatase TiO₂ nanoparticles in nonaqueous solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 1, p. 178-183, 2007.
- 125 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**, v. 563, n. 2, p. 181-190, 2004.
- 126 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- 127 MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.
- 128 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**, v. 45, n. 4, p. 485-494, 2012.
- 129 WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. 734 p.
- 130 ARICO, A. S.; CRETI, P.; KIM, H.; MANTEGNA, R.; GIORDANO, N.; ANTONUCCI, V. Analysis of the electrochemical characteristics of a direct methanol fuel cell based on a Pt-Ru/C anode catalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3950-3959, 1996.
- 131 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.
- 132 BEARD, B. C.; ROSS, P. N. The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3368-3374, 1990.
- 133 VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991. 4 v.

- 134 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Minneapolis: Perkin-Elmer, 1992. 411p.
- 135 ROTH, C.; GOETZ, M.; FUESS, H. Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 793-798, 2001.
- 136 ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CARDELLINI, F.; PASSALACQUA, E. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 2, p. 131-140, 2001.
- 137 MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. An *in situ* X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts. Part I. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, 1999.
- 138 DETACCONI, 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, 1994.
- 139 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.
- 140 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, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 141 LEUNG, L. W. H.; WEAVER, M. J. Real-time FTIR spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways for small organic-molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 4019-4022, 1988.
- 142 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 365-372, 2010.
- 143 BARANOVA, E. A.; PADILLA, M. A.; HALEVI, B.; AMIR, T.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P. Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: correlation between structure and catalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 377-382, 2012.
- 144 SUN, S.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 122-133, 2013.
- 145 CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. *In situ* FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24681-24689, 2012.