Kleber Bergamaski

Dependência da Seletividade da Reação de Eletro-oxidação de Metanol e Etanol
sobre Nanopartículas de Pt/C e PtRh/C

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Nart

São Carlos – SP

2005

À minha esposa Franciele

Aos meus pais Celina e Waldemir (em memória)

Aos meus irmãos Evandro, Charles, Gislene e Gisele.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **Francisco Carlos Nart** pela valiosa orientação.

Aos professores do grupo de Eletroquímica: **Profa. Dra. Teresa Iwasita, Prof. Dr. Edson Ticianelli, Prof. Dr. Germano Trimiliosi-Filho e Prof. Dr. Ernesto Gonzalez.**

Aos técnicos, **Janete, Maristela, Jonas e Valdecir** que de maneira eficaz contribuíram com este trabalho.

Aos técnicos **Ademir, Alex, Ednelson, Edson, Milton e Toninho** pela confecção de células e eletrodos e pela amizade.

Às secretárias da Pós Graduação: **Andréia e Sílvia** sempre cordiais e dispostas a ajudar.

Aos caros amigos do Laboratório de Eletroquímica: **Messias, Fábio, Gustavo, Janaina, Márcia, Elki, Hilton, Vinícius, Camilo, Melina, Isaíde, Flávio, Janildo, Giusepe, Roberto, Elisete, Amanda, Érica, Flávio Colmati, Valderi, Daniela, Eduardo** e a todos que lá encontrei pela amizade e contribuição para com este trabalho um muito obrigado.

Ao **Bento** pela realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura e EDX.

Ao **Alexei** pela grande ajuda e colaboração prestada.

Ao **Érico Teixeira Neto** pela contribuição nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Ao **Laboratório de Microscopia do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS)**, pela utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

Ao **IQSC** pela infra - estrutura concedida.

À **Fapesp** pelo auxílio financeiro.

A minha **família** que mesmo estando longe sempre me incentivou e em especial a minha esposa **Franciele**, pela amizade, apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

RESUMO

A eletro-oxidação de metanol e etanol é um tema ativamente estudado em eletrocatalise. O motivo da grande atenção dada à investigação da atividade eletrocatalítica destes álcoois é devido à procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluidores. As pesquisas em eletrocatalise têm sido direcionadas também ao estudo de sistemas nanoparticulados. Partículas metálicas de tamanho nanométrico oferecem aspectos interessantes no estudo de efeitos estruturais em eletrocatalisadores dispersos. O decréscimo do tamanho de partícula promove uma utilização mais eficiente do catalisador, uma vez que a razão do número de átomos superficiais pelo número de átomos total é favorecida. Neste trabalho, investigou-se a oxidação eletroquímica de metanol e etanol sobre catalisadores de Pt e catalisadores de PtRh através da técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS). Nos catalisadores PtRh/C foi estudado o efeito da composição atômica do catalisador na reação de oxidação destes álcoois e nos catalisadores comerciais Pt/C E-Tek o efeito de tamanho de partícula na reação de oxidação de metanol. Na eletro-oxidação dos álcoois metanol e etanol sobre os catalisadores PtRh/C observou-se que a corrente faradáica decresceu em função do aumento de ródio no catalisador bimetálico. Por outro lado, a eficiência na oxidação completa do álcool a CO_2 aumentou com a adição de ródio ao catalisador de platina. Atribuiu-se aos resultados obtidos com o catalisador PtRh/C, que o efeito eletrônico deve ter um papel importante no mecanismo de oxidação dos álcoois sobre estes catalisadores bimetálicos. No caso dos catalisadores Pt/C E-Tek o efeito do tamanho de partícula na reação de oxidação de metanol foi evidente. As medidas de eletro-oxidação de metanol mostraram uma eficiência alta na oxidação completa do álcool a CO_2 sobre os catalisadores de carga metálica 30 e 40 %. Inferiu-se neste caso, que deve ser considerado não somente a morfologia da partícula, mas também o acoplamento entre partículas de tamanhos diferentes via produtos solúveis a fim de se obter um entendimento melhor do mecanismo global da reação. Sugeriu-se que há uma faixa de tamanho de partícula ótimo para a eletro-oxidação eficiente de metanol a CO_2 , de 3 a 10 nm. A perda em eficiência pode ser devido tanto a partículas muito pequenas quanto muito grandes conduzindo principalmente a oxidação parcial de metanol a formaldeído.

ABSTRACT

The methanol and ethanol electrooxidation is a subject of intense studies in electrocatalysis. The aim of such attention concerning this alcohol electrooxidation activity is due to development of new energy converter systems more efficient and less pollutant. The electrocatalysis research has been also directed to nanoparticle systems. Metallic particles in nanometric size offer interesting aspects for structural effects studies in supported electrocatalysts. The particle size decrease could promote efficient catalyst use, once the ratio number of superficial atoms/total atoms raises. In this work, the electrochemical oxidation of methanol and ethanol on Pt/C and PtRh/C catalysts through differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) was investigated. The atomic composition effect in the alcohol oxidation was studied on PtRh/C catalysts. The particle size effect on methanol oxidation reaction was studied on Pt/C E-Tek catalysts. It has been observed in this bimetallic catalysts that the higher rhodium content, the lower faradaic current. On the other hand, the efficiency for complete methanol electrooxidation to CO₂ increased with rhodium addition in the platinum catalyst. To these results were assigned that electronic effect plays a key role in the mechanism of alcohol oxidation on bimetallic catalysts. For Pt/C E-Tek catalysts ones, the particle size effect in the methanol oxidation reaction was more evident. Methanol electrooxidation measurements have shown a high efficiency for complete alcohol oxidation to CO₂ on the 30 and 40 % wt. Pt/C catalysts. It was inferred, in this case, that must be consider not only the particle morphology but also the coupling between different size particles *via* soluble products in order to improve a better understanding of global reaction mechanism. It was suggested that there is an optimum particle size range for efficient methanol electrooxidation to CO₂, that is, 3 to 10 nm range. The loss of efficiency could be due to very small particles or very great particles resulting in methanol partial oxidation mainly to formaldehyde.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Célula eletroquímica de DEMS. No detalhe são mostrados o suporte metálico (A), a base da célula com *o-ring* para vedação de solução (B), eletrodo de trabalho (C) e o disco de Au para contato elétrico (D). 36
- Figura 2 Desenho esquemático do sistema de DEMS utilizado (A) e do analisador de massas quadrupolar (B). (a) célula eletroquímica é acoplada à entrada do sistema de câmaras; (b) pré-câmara; (c) câmara principal, onde se encontra o analisador de massas quadrupolar; (d) unidade eletrônica; (e) bomba turbomolecular acoplada à pré-câmara; (f) bomba turbomolecular acoplada à câmara do analisador de massas quadrupolar; (g) as válvulas permitem a passagem dos gases para as câmaras; (h) microcomputador para aquisição dos dados. 38
- Figura 3 Determinação dos fatores de normalização para as correntes voltamétricas (a) e as correntes iônicas (b), Q_F e Q_I , respectivamente, por meio da eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido. 41
- Figura 4 Difrátogramas de raios X dos catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial sintetizados pelo método do ácido fórmico. (1) Pt/C; (2) Pt₈₃Rh₁₇/C; (3) Pt₇₀Rh₃₀/C; (4) Pt₄₇Rh₅₃/C; (5) Pt₂₄Rh₇₆/C e (6) Rh/C. A linha vertical é apenas um guia para olhos. 44
- Figura 5 Detalhe dos difratogramas no intervalo de ângulo de 60 a 90° mostrando as faces (220) e (311). As linhas verticais mostram os padrões dos metais Pt e Rh puros e de uma liga de composição 1:1. 45
- Figura 6 (a) Parâmetro de rede (a_{fc}) calculado experimentalmente (■) e através da Lei de Vegard (○) e (b) tamanho médio de partícula em função da fração atômica de Rh. 47
- Figura 7 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do catalisador Pt₄₇Rh₅₃/C preparado pelo método do ácido fórmico (imagens A e B). O histograma mostra a distribuição numérica relativa de tamanho de partícula do catalisador. 49
- Figura 8 Voltamogramas cíclicos (VCs) dos catalisadores PtRh dispersos em carbono de alta área superficial. Eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₈₃Rh₁₇/C; (—) Pt₇₀Rh₃₀/C; (—) Pt₄₇Rh₅₃/C; (—) Rh/C. 51
- Figura 9 Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre a superfície do eletrodo. Em (a), corrente faradáica e em (b) corrente iônica do produto de oxidação do CO adsorvido, CO₂, através do sinal de massa $m/z = 44$. Tempo de adsorção de CO 20 min, potencial de adsorção 200 mV vs. ERH. Velocidade de varredura 5 mV s^{-1} . Eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 1 – Pt/C, 2 – Pt₈₃Rh₁₇/C, 3 – Pt₇₀Rh₃₀/C, 4 – Pt₄₇Rh₅₃/C e 5 – Rh/C. 54

- Figura 10 Carga iônica (a), carga faradáica (b) e tamanho médio de partícula em função do teor de ródio no catalisador bimetálico. Em (d) são mostradas as cargas faradáica e iônica em função do tamanho médio de partícula. 56
- Figura 11 Corrente faradáica (a), corrente iônica de formação de CO₂ (b) e corrente iônica de formação de metilformiato (c) normalizadas na eletro-oxidação de metanol 1,0 mol L⁻¹ em solução de eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Metanol admitido à célula a 50 mV vs. ERH. v = 2 mV s⁻¹. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₈₃Rh₁₇/C; (—) Pt₇₀Rh₃₀/C; (—) Pt₄₇Rh₅₃/C; (—) Rh/C. 59
- Figura 12 Correntes faradáica (a) e iônica (b) e eficiência de formação de CO₂ (c) calculados a 0,6, 0,7 e 0,8 V em função da composição dos catalisadores. Eletro-oxidação de metanol 1,0 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 62
- Figura 13 Medidas potenciostáticas de oxidação de CH₃OH 1 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Salto de potencial de 0,05 a 0,7 V. (a) corrente faradáica, (b) corrente iônica de formação de CO₂ e (c) corrente iônica de formação de metilformiato. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₈₃Rh₁₇/C; (—) Pt₇₀Rh₃₀/C; (—) Pt₄₇Rh₅₃/C; (—) Rh/C. 65
- Figura 14 Eficiência de corrente faradáica de formação de CO₂ em função da composição dos catalisadores. Salto de potencial de 0,05 a 0,7 V por 30 minutos. CH₃OH 1,0 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Rendimento calculado a 30 min. após salto de potencial. Dados obtidos dos experimentos da Fig. 13. 69
- Figura 15 Eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em solução aquosa de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C sobre o eletrodo Pt/C. (a) corrente faradáica, (b) sinal de corrente de iônica de acetaldeído ([CDO]⁺), e (c) sinal de corrente iônica de CO₂ ([CO₂]⁺). v = 10 mV s⁻¹. Utilizou-se etanol marcado isotopicamente, CD₃CD₂OD. 71
- Figura 16 Eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ / HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C. Corrente faradáica (a), corrente iônica de acetaldeído (b) e corrente iônica de CO₂ (c). Catalisadores: (—) Pt/C; (—) Pt₈₃Rh₁₇/C; (—) Pt₇₀Rh₃₀/C; (—) Pt₄₇Rh₅₃/C; (—) Rh/C. 73
- Figura 17 Desenho esquemático da estrutura de nanopartículas bimetálicas e seus espectros de RMN ¹⁹⁵Pt. Reproduzido da referência 98. 75
- Figura 18 Diagrama de equilíbrio de fase PtRh mostrando o intervalo de miscibilidade. Reproduzido da referência 121. 77
- Figura 19 Corrente faradáica (a) e corrente iônica dos produtos monitorados acetaldeído (b) e CO₂ (c) e a eficiência de corrente de formação de CO₂ (d) a 0,7 V (■) e 0,8 V (○) em função do teor de ródio nos catalisadores. Eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 10 mV s⁻¹. 81

Figura 20	Medidas potencioestáticas de oxidação de etanol 0,1 mol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt ₈₃ Rh ₁₇ /C; (—) Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C; (—) Pt ₄₇ Rh ₅₃ /C; (—) Rh/C.	87
Figura 21	Densidade de corrente faradáica (a), densidade de corrente iônica de CO ₂ (b) e eficiência de corrente faradáica de CO ₂ (c). Medidas potencioestáticas de oxidação de etanol 0,1 mol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V (30 minutos).	89
Figura 22	Densidades de corrente faradáica normalizadas pela área geométrica (0,38 cm ²) dos eletrodos. Oxidação potencioestática de etanol 0,1 mol L ⁻¹ / HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V. (—) Pt/C; (—) Pt ₈₃ Rh ₁₇ /C; (—) Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C; (—) Pt ₄₇ Rh ₅₃ /C; (—) Rh/C.	90
Figura 23	Imagens de HRTEM para os catalisadores Pt/C XC72 Vulcan (E-Tek) com carga de Pt de 10 % (a), 40 % (b) e 80 % (c), respectivamente.	92
Figura 24	Distribuição de tamanho de partícula das imagens de HRTEM para os catalisadores Pt/C XC72 Vulcan (E-TEK) com cargas de 10 % (a), 30 % (b), 40 % (b), 60 % (d) e 80 % (e), respectivamente. Em (f) – (j) é mostrada a contribuição relativa à área total do catalisador de cada tamanho da distribuição (a) – (e) para o tamanho de corte de 10 nm.	94
Figura 25	Razão de áreas estimadas pela oxidação de CO e por HRTEM como uma função da carga de Pt nos catalisadores Pt/C.	96
Figura 26	Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C E-Tek de diferentes cargas metálicas. (a) 10 %; (b) 30 %; (c) 40 %; (d) 60 % e (f) 80 %. Eletrólito suporte HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de potencial 10 mV s ⁻¹ .	99
Figura 27	Eletro-oxidação de CO previamente adsorvido à superfície do eletrodo. E _{ads} = 0,2 V _{ERH} , t _{ads} = 20 min., v = 10 mV s ⁻¹ , intervalo de potencial 0,05 a 1,2 V _{ERH} . São monitoradas as correntes faradáica (corrente total) e iônica; m/z = 44, ([CO ₂] ⁺).	102
Figura 28	Curvas voltamétricas de eletro-oxidação de metanol 0,1 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ : densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente pela rota do CO ₂ a m/z = 44 (b) e m/z = 60 (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ .	106
Figura 29	Curvas voltamétricas de eletro-oxidação de metanol 2,0 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ : densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente pela rota do CO ₂ a m/z = 44 (b) e m/z = 60 (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mVs ⁻¹ .	107

- Figura 30 Fração da densidade de corrente total na eletro-oxidação de metanol em solução 0,1 (a) e 2,0 mol L⁻¹ via a rota de CO₂. Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹. 110
- Figura 31 Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de metanol **0,1** mol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente via rota de CO₂ do sinal m/z = 44 (b) e sinal m/z = 60 (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). E = 0,7 V vs. ERH. 113
- Figura 32 Como na Fig. 26 (a), normalizada pela área geométrica do eletrodo. Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). E = 0,7 V vs. ERH. 114
- Figura 33 Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de metanol **2,0** mol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente via rota de CO₂ do sinal m/z = 44 (b) e sinal m/z = 60 (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). E = 0,7 V vs. ERH. 115
- Figura 34 Fração da densidade de corrente total de eletro-oxidação de metanol da rota de CO₂ em metanol 0,1 (●) e 2,0 (○) mol L⁻¹ como determinada sob condições de estado estacionário. E = 0,7 V vs ERH. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição <i>bulk</i> e tamanho médio de partícula dos catalisadores determinados através dos dados de difração de raios X. O tamanho médio de partícula e o parâmetro de rede foram calculados tomando-se a face (220) da Pt.	47
Tabela 2	Cargas faradáica (Q_F) e iônica (Q_i) na oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre os catalisadores de Pt, Rh e PtRh suportados em carbono. $E_{ad} = 0,2$ V vs. ERH, $t_{ad} = 20$ minutos. Solução aquosa de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	55
Tabela 3	Correntes normalizadas tomadas a $0,6$ V. Constante de calibração do equipamento, calculada a partir do experimento de eletro-oxidação de CO e eficiência de corrente faradáica na formação de CO_2 na reação de eletro-oxidação de CH_3OH 1 mol L^{-1} / $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	60
Tabela 4	Correntes faradáica (i_F) e iônica de CO_2 (i_{44}) tomadas a $0,7$ V vs. ERH, constante de calibração do equipamento de DEMS (k) e eficiência de corrente de formação de CO_2 (ε) obtidos da eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	80
Tabela 5	Área superficial dos catalisadores Pt/C, estimadas neste trabalho a partir das imagens de HRTEM e da remoção oxidativa de CO adsorvido (CO stripping).	96
Tabela 6	Valores de carga faradáica (Q_F), de carga iônica (Q_i) e da constante de calibração do equipamento ($k = nQ_i/Q_F$) calculados a partir dos experimentos de eletro-oxidação de CO adsorvido à superfície do eletrodo.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_{cfc}	Parâmetro de rede do cristal de empacotamento cúbico de face centrada
$B_{(2\theta)}$	Largura do pico de difração a meia altura do máximo do pico
cfc	Empacotamento cúbico de face centrada
CO_{ads}	Molécula de monóxido de carbono adsorvida à superfície do eletrodo
D	Coefficiente de difusão
DEMS	Espectrometria de massas eletroquímica diferencial
DFT	Teoria de densidade funcional
DMFC	Célula a combustível a metanol direto
DRX	Difração de Raios-X
E_{ads}	Potencial de adsorção
ECTDMS	Espectrometria de massas por termodesorção acoplada a eletroquímica
EDS	Microanálise química por energia dispersiva
EDX	Espectroscopia de energia dispersa de Raios-X
E_i	Potencial inicial
EM	Espectrômetro de massas
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
F	Constante de Faraday
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
i_F	Corrente faradáica
i_{44}	Corrente iônica de CO_2

k	Constante de calibração do equipamento de DEMS
n	Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação
STM	Microscopia de tunelamento de elétrons
t_{ads}	Tempo de adsorção
PEMFC	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
PEFC	Célula a combustível de eletrólito polimérico
PTFE	Politetrafluoretileno
Q_{CO}	Carga de oxidação de CO adsorvido à superfície do eletrodo
Q_F	Carga calculada através da curva de corrente faradáica
Q_H	Carga de oxidação de hidrogênio adsorvido à superfície do eletrodo
Q_I	Carga calculada através da curva de corrente iônica
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
RMN	Ressonância magnética nuclear
SNIFTIRS	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier interfacial subtrativa e normalizada
UHV	Ultra alto vácuo
V	Volt
VC	Voltamograma cíclico
VCM	Voltamograma Cíclico de Massa
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
$\langle Z \rangle$	Espessura da camada de difusão de Nernst
θ	Ângulo sob o máximo do pico de difração
ε	Eficiência de corrente faradáica de formação de CO ₂

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 A eletro-oxidação de metanol	19
1.2 A eletro-oxidação de etanol	26
1.3 Objetivos	31
2 PARTE EXPERIMENTAL	32
2.1 Reagentes e soluções	32
2.2 Síntese do catalisador	33
2.3 Preparação do eletrodo	34
2.4 A célula de DEMS	35
2.5 O sistema de DEMS	37
2.6 O método de normalização	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1. Caracterização física dos catalisadores PtRh/C	43
3.1.1 Difração de raios X	43
3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	48
3.2. Caracterização eletroquímica dos catalisadores PtRh/C	50
3.2.1 Voltametria Cíclica	50
3.2.2 A Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvido	53
3.2.3 A eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores PtRh/C	57
3.2.3.1 Medidas de DEMS potenciodinâmicas	57
3.2.3.2 Medidas de DEMS potencioestáticas	64
3.3 A eletro-oxidação de etanol sobre os catalisadores PtRh/C	70
3.3.1 Medidas de DEMS potenciodinâmicas	70
3.3.2 Medidas de DEMS potencioestáticas	87
3.4 Caracterização física dos catalisadores Pt/C E-Tek	92
3.4.1 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução - HRTEM	92
3.4.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/C E-Tek	98
3.4.2.1 Voltametria cíclica	98
3.4.2.2 Medidas de eletro-oxidação de CO pré-adsorvido	100
3.4.2.3 Oxidação Potenciodinâmica de Metanol	105
3.4.2.4 Oxidação potencioestática de metanol	112

4 CONCLUSÕES GERAIS	124
5 PERSPECTIVAS	128
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A eletro-oxidação de álcoois como o metanol e o etanol, e mesmo de outras moléculas orgânicas pequenas (ácido fórmico, formaldeído, etc.), é um tema de grande interesse em eletrocatalise. Tal motivação é justificada pela crescente procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluidores. Mais especificamente, estas substâncias são consideradas como potenciais combustíveis para alimentar dispositivos eletroquímicos chamados de célula a combustível, onde estas moléculas orgânicas são oxidadas no ânodo e, juntamente com a redução de O_2 no cátodo, gera-se corrente elétrica de forma mais eficiente e limpa. Estes dispositivos apresentam aplicações muito vantajosas, por exemplo, em veículos automotores.

A velocidade de conversão dos compostos orgânicos pela oxidação a dióxido de carbono deve ser tão alta quanto possível para se obter máxima energia disponível do combustível e assim eficiência máxima de uma célula a combustível.¹ Dessa forma, a busca por eletrocatalisadores eficientes tornou-se o objetivo de inúmeros estudos. Contudo, o

desempenho destes ainda está longe de ser satisfatório devido ao fenômeno de envenenamento catalítico durante o processo de eletro-oxidação.²

A platina tem sido o catalisador por excelência para a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas, mas este metal possui sobrepotencial relativamente alto para a oxidação de compostos orgânicos e é desativado rapidamente³ devido ao bloqueio dos sítios ativos pelos intermediários que se adsorvem fortemente na superfície deste catalisador, especialmente CO.⁴

O entendimento do mecanismo de adsorção e da subsequente oxidação desses compostos orgânicos em eletrodos de platina revelou-se de fundamental importância, quer seja para um possível desenvolvimento de células a combustível,⁵ quer seja como base de investigações teóricas mais amplas sobre a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas. O mecanismo geral da reação de eletro-oxidação de hidrocarbonetos C_1 , em termos de sua natureza catalítica, tem como produto final da reação destes combustíveis com oxigênio a produção de dióxido de carbono e água.

Os processos eletrocatalíticos envolvidos na oxidação de compostos orgânicos se tornaram objeto de interesse crescente desde o início dos anos 60. O trabalho pioneiro sobre a eletro-oxidação de metanol e outras moléculas orgânicas pequenas em platina foi realizado por Bagotzky e Vassilyev na década de 60.⁶⁻⁸ Porém, um esquema de reação generalizado incluindo a adsorção inicial e desidrogenação de metanol sobre a superfície de platina e remoção oxidativa dos intermediários adsorvidos só foi proposto em 1977.⁹ As etapas reais de desidrogenação e oxidação são muito importantes e são alguns dos objetos de estudo em eletrocatalise.

Contudo, nos últimos anos o foco das pesquisas tem sido direcionado ao entendimento da reatividade eletroquímica de sistemas nanoparticulados. Partículas metálicas de tamanho nanométrico têm despertado grande interesse científico e tecnológico. Elas oferecem aspectos

relevantes para o estudo dos efeitos estruturais em catalisadores e eletrocatalisadores dispersos. O interesse científico resulta principalmente das propriedades relacionadas ao tamanho dessas partículas, na maioria das vezes, propriedades novas quando comparadas com aquelas de materiais massivos (*bulk*).

Um entendimento em nível atômico da relação estrutura/atividade de reações catalisadas na superfície é um dos objetivos mais importantes dos estudos da denominada “ciência de superfície” (surface science) relacionada a catalisadores heterogêneos. Ainda não está clara a origem de diferentes propriedades catalíticas de um mesmo metal suportado sobre diferentes substratos, em particular, não está completamente claro se estas diferenças estão relacionadas simplesmente à concentração de sítios catalíticos na superfície não coordenados, ou a uma modificação química na estrutura eletrônica das partículas metálicas nanométricas provocada pelo substrato.

Devido a suas propriedades catalíticas únicas, as partículas de platina são especialmente interessantes.^{10,11} A determinação das propriedades eletroquímicas de partículas de tamanho nanométrico suportadas também é importante tendo em vista sua aplicação como eletrocatalisadores em eletrodos comerciais.¹² Por exemplo, os componentes catalíticos de eletrodos de difusão de gás em células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC – Proton exchange membrane fuel cell) são partículas de platina ou ligas de platina de 2 – 10 nm sobre suporte de carbono poroso de alta área superficial.¹³ É difícil obter informação estrutural relevante destes eletrocatalisadores e de eletrodos técnicos experimentalmente. Os modelos propostos para explicar a relação estrutura/reatividade são freqüentemente controversos.

Visando usar a Pt de um modo mais efetivo, vem-se buscando um melhor entendimento da relação entre atividade e parâmetros tais como: tamanho e morfologia das partículas e a influência do substrato nas propriedades eletrônicas e geométricas das

partículas. Um grande número de técnicas tem sido empregado pelos diferentes grupos de pesquisa a fim de se obter informações sobre as relações acima citadas. Dentre as técnicas utilizadas estão: espectroscopia de absorção de raios X,¹² microscopia de tunelamento de elétrons (STM),^{14,15} técnicas analíticas em ultra alto vácuo (UHV),¹⁶⁻¹⁸ ressonância magnética nuclear eletroquímica (EC-NMR),¹⁹ etc. O emprego destas técnicas tem possibilitado um considerável avanço no entendimento das propriedades físicas e do comportamento eletroquímico de nanopartículas metálicas.

Entretanto, há um grande número de problemas que complicam a interpretação dos resultados obtidos usando catalisadores metálicos dispersos em carbono. Como por exemplo, o envenenamento do metal por impurezas presentes nos materiais de carbono (enxofre em particular), uma grande distribuição de tamanho das partículas metálicas, aglomeração do metal, etc. Estes fatores podem mudar ou mesmo reverter os efeitos de tamanho de partícula sobre a atividade eletrocatalítica. Neste caso, a aglomeração pode não somente resultar em um decréscimo da utilização do metal, mas também em mudanças drásticas na reatividade devido à formação de nano-estruturas particulares com alta concentração de limite de grãos. De fato, já está bem estabelecido que materiais nano-estruturados, consistindo de grãos nanométricos interconectados via seus limites de grãos, apresentam propriedades físicas não usuais.²⁰

Para aplicações práticas em uma célula a combustível, o material catalítico precisa ser disperso em um substrato conveniente, tanto para estabilizar as nanopartículas do catalisador quanto para reduzir a quantidade de metal nobre usado, conseqüentemente reduzindo o custo do catalisador. Para diminuir a quantidade de Pt no ânodo, o eletrocatalisador geralmente é disperso sobre suporte de carbono via redução química²¹ ou eletroquímica²² dos sais de Pt. Para alcançar uma alta dispersão do eletrocatalisador, substratos eletricamente condutores e de alta área superficial são escolhidos, particularmente os materiais tendo o carbono como base, tais como grafite e carbono ativado, com área superficial específica de até 1000 m² g⁻¹.

Isso permite a preparação de uma área superficial ativa de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de Pt correspondendo a nanopartículas de $1,5 \text{ nm}$.²³

Esforços substanciais têm sido feitos quanto à caracterização de tais nanopartículas de Pt (ou ligas a base de Pt) suportadas em carbono, especialmente na faixa de tamanho de $2 - 10 \text{ nm}$.²⁴⁻²⁷ Esta faixa de tamanho de nanopartícula é de particular interesse não somente em vista de sua aplicação comercial, mas também devido a mudanças distintas nas propriedades eletrônicas e estruturais das partículas que são observadas neste intervalo de tamanho.²⁴⁻²⁷

1.1 A Eletro-oxidação de Metanol

As vantagens em potencial da célula a combustível sobre os motores de combustão interna são bem conhecidas, mas a conversão destas vantagens em superioridade técnica e econômica permanece ainda distante de ser alcançada. Em uma célula a combustível, a energia química do combustível é convertida diretamente em energia elétrica. Altas eficiências de conversão de energia química em elétrica têm sido alcançadas em células a combustível alimentada a hidrogênio, porém, o transporte de hidrogênio em veículos apresenta problemas enormes.

Uma alternativa muito interessante ao hidrogênio seria o uso de combustíveis líquidos, álcoois por exemplo. Dentre os diferentes álcoois possíveis, metanol se destaca como o combustível orgânico mais promissor porque seu uso como combustível proporciona várias vantagens em relação ao hidrogênio: alta solubilidade em eletrólitos aquosos, combustível líquido disponível a um custo mais baixo, de fácil manuseio, estocagem e transporte e

teoricamente uma densidade de energia alta (6 kWh/kg) comparada à da gasolina (10 – 11 kWh/kg).²⁸

Uma possível solução é a célula a combustível a metanol direto (DMFC), na qual metanol é diretamente oxidado a CO₂ no ânodo.

Embora esta reação tenha o potencial termodinâmico comparável àquele da oxidação de hidrogênio, a comercialização da célula a combustível a metanol é severamente impedida pela lenta cinética de oxidação de metanol (esta reação é várias ordens de magnitude mais lenta que a de hidrogênio), particularmente a temperaturas mais baixas. O desempenho das DMFCs é bastante limitado devido a vários problemas: (i) a baixa atividade dos eletrocatalisadores atuais, os quais apresentam uma melhora na atividade somente com o aumento da temperatura de operação da célula; (ii) o envenenamento do ânodo por intermediários fortemente adsorvidos à superfície (principalmente CO), formados durante a oxidação do metanol; e (iii) *crossover* alto de metanol, ou seja, alta permeabilidade, através das membranas tipo Náfon[®], a qual despolariza o cátodo da célula.²⁹

A velocidade de reação desejável para a eletrocatalise de metanol ser viável, expressa como *turnover frequency* (definida como o número de eventos de reação completo por sítio ativo por segundo), a uma carga típica de 1 mg cm⁻² e área superficial de 80 – 100 m² g⁻¹ seria 0,1 – 0,2 s⁻¹ a potenciais abaixo de 0,3 V.³⁰ Entretanto, a velocidade da reação encontra-se muito distante da velocidade “alvo”, mesmo para os catalisadores bimetálicos PtRu reconhecidos como os mais promissores.

Considerando-se o efeito do tamanho da partícula na reação de redução de oxigênio, foi encontrado que o tamanho ótimo das partículas estava próximo de 5 nm, sendo que partículas menores exibiram reatividade mais baixa.³¹ Esta interpretação foi contestada por Watanabe *et al.*,²³ os quais alegaram que é a distância entre as partículas (ou intercristalitos)

sobre o suporte de carbono que é fundamental para a redução de oxigênio e, portanto, há uma dependência da reatividade com a carga de platina no catalisador.

Em um estudo semelhante, Friedrich *et al.*¹⁰ avaliaram o efeito do tamanho de nanopartículas de Pt suportadas em Au na oxidação de uma monocamada de CO. Foi observado que o pico de corrente de oxidação de CO se deslocou para potenciais mais positivos com o aumento da cobertura da superfície do substrato pelas nanopartículas de Pt. Além disto, as partículas menores mostraram potenciais de oxidação mais positivos em relação à Pt policristalina e às partículas maiores. As partículas de aproximadamente 16 nm mostraram propriedades similares à Pt policristalina a baixas coberturas da superfície. As partículas de 10 nm exibiram potenciais de oxidação entre as de 3 e 16 nm. Os autores sugeriram então que, como as partículas eletrodepositadas estão livres de estabilizantes, estes não poderiam ser responsáveis pelas mudanças nas propriedades eletrocatalíticas considerando-se a oxidação de CO, pois os mesmos mostraram também que as nanopartículas de 2-10 nm, obtidas por eletrodeposição a partir de uma solução de H_2PtCl_6 , apresentaram propriedades eletroquímicas similares às de nanopartículas coloidais, a saber, potenciais de oxidação de CO mais positivos. As diferenças mais significativas das partículas estudadas foram atribuídas à estrutura geométrica. Neste trabalho também foi observado, através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que as nanopartículas de 3 nm apresentam-se como monocristais e que as nanopartículas maiores são policristalinas, consistindo de agregados de partículas menores, na extensão de 3-5 nm. Porém, os autores não descartaram a possibilidade de que as propriedades eletrônicas de partículas pequenas podem depender de seu tamanho.

Gloaguen *et al.*³² investigaram a oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pt eletrodepositada em substrato de carbono poroso. Os autores relataram que a atividade específica da Pt diminuiu significativamente com o aumento da área específica da Pt, ou seja,

com o decréscimo do tamanho das partículas. Entretanto, os mesmos sugeriram que para a oxidação de metanol, a atividade do eletrodo de Pt não está diretamente relacionada com o tamanho da partícula, mas provavelmente com a estrutura da superfície de Pt, que por sua vez, pode depender da área específica, da natureza do substrato ou do procedimento de preparação do catalisador.

A preparação de um eletrodo de Pt por deposição de um filme muito fino do catalisador disperso em carbono sobre substrato de carbono vítreo foi relatada por Jusys e Behm.³³ Esta configuração, denominada de eletrodo de filme fino (*thin-film electrode*), foi utilizada em uma célula de fluxo contínuo de solução. Foi relatado que a adsorção de metanol sobre o catalisador Pt/C a potenciais próximos ou na região de potencial de hidrogênio produz CO como o produto estável do processo de desidrogenação do álcool; a desidrogenação do metanol foi inibida quando a cobertura da superfície por CO_{ads} alcançava ~ 30% de uma monocamada. A adsorção de metanol no regime de potencial de hidrogênio exibiu um pronunciado efeito do potencial na cobertura máxima, indicando adsorção competitiva de hidrogênio e metanol. E ainda que as reações laterais têm um papel importante na oxidação contínua de metanol sobre o catalisador Pt/C, tendo-se observado um rendimento muito maior de produtos laterais, por meio de experimentos de DEMS, quando comparado aos resultados sobre o eletrodo massivo de Pt policristalina^{34,35} e em particular sobre eletrodo de Pt preparado por evaporação do metal (*sputtering*).³⁶ Os resultados foram atribuídos a uma convecção forçada no eletrodo de *filme fino* na célula de fluxo contínuo de solução. Isto resulta numa rápida remoção dos subprodutos formados próximos à superfície, evitando assim sua posterior oxidação a CO₂.

Jusys *et al.*³⁷ estudaram também a eletro-oxidação de CO e metanol sobre eletrodos bimetálicos PtRu de alta área superficial. Foi relatado que o mecanismo de desidrogenação de metanol sobre os catalisadores Pt e PtRu é similar, tendo-se identificado o CO adsorvido

como o produto estável da desidrogenação. O potencial inicial de oxidação de CO para os catalisadores contendo Ru começa a aproximadamente 0,3 V *vs.* ERH, quase 0,15 V menor que o da Pt. Os experimentos de oxidação de metanol mostraram um efeito claro quanto à composição química dos catalisadores PtRu. O potencial inicial de formação de CO₂ decresceu levemente abaixo de 0,3 V para os catalisadores PtRu com teor de Ru na faixa de 40 – 60 % at.. No intervalo de potencial de 0,4 – 0,5 V, os catalisadores PtRu contendo baixo ou médio teor de Ru foram os mais ativos. Esses autores observaram ainda que em todos os catalisadores PtRu a formação de metilformiato começa por volta de 0,5 V, potenciais 0,1 – 0,25 V mais positivos que o da formação de CO₂. Então, a baixos potenciais anódicos a oxidação completa de metanol a CO₂ seria preferida.³⁷

Park *et al.*³⁸ estudaram a velocidade de oxidação de ácido fórmico, formaldeído e metanol em solução ácida sobre nanopartículas de Pt de diferentes tamanhos suportadas em carbono, com o objetivo de comparar o efeito do tamanho da nanopartícula na atividade eletrocatalítica. Os autores relataram que as velocidades de reação sobre as nanopartículas maiores ($d > 4$ nm) foram similares àquela da Pt policristalina. A velocidade de oxidação de metanol decresceu para eletrocatalisadores constituídos por nanopartículas com diâmetro abaixo de 4 nm. Foi observado também que a cobertura da superfície por CO_{ads} decresceu com o decréscimo do tamanho de partícula nas reações de oxidação das substâncias orgânicas em estudo. Os autores atribuíram este efeito à disponibilidade decrescente de sítios tipo terraços na superfície, dado que a clivagem da ligação C-H seria facilitada pela disponibilidade de sítios de Pt adjacentes para ligar o átomo de hidrogênio liberado.

A reação de eletro-oxidação de metanol também depende do pH da solução. Tripkovic *et al.*³⁹ estudaram a eletro-oxidação de metanol em meio ácido e básico utilizando o método de eletrodo de disco rotatório em configuração de filme fino para os catalisadores de Pt e PtRu (na razão de 2:3) suportados em carbono de alta área superficial. Os estudos indicaram

que a atividade dos catalisadores Pt e PtRu na oxidação de metanol é fortemente dependente do pH da solução e da temperatura. A cinética da reação a um sobrepotencial baixo é muito mais rápida em meio alcalino que em meio ácido a 60 °C, por um fator de 30 para a Pt e um fator de 20 para PtRu a 0,5 V. O efeito do pH foi atribuído à adsorção competitiva das espécies OH_{ads} com os ânions bissulfato. Foi sugerido também, assim como em eletrodos massivos (bulk), que as espécies OH_{ads} têm diferentes modos de ação, isto é, efeito catalítico a coberturas baixas da superfície e ação inibidora a altas coberturas da superfície. A atividade dos catalisadores Pt e PtRu a 60 °C é maior, por um fator de 5, que a 22 °C. Independentemente do pH, não foram observadas diferenças significativas na cinética entre os catalisadores de Pt e aqueles com alto teor de Ru, provavelmente devido à velocidade lenta de desidrogenação de metanol sobre superfícies ricas em Ru.

Vários catalisadores binários ou ternários têm sido propostos para a oxidação de metanol e outros álcoois, a maioria deles liga de platina com algum outro metal, como Sn, Re, Mo, Ru.⁴⁰⁻⁴⁵ Estes metais precisam satisfazer o requisito de formar espécies oxigenadas na superfície a potenciais mais baixos. No momento, há um consenso que os catalisadores PtRu são os mais promissores para aplicações em células a combustível. Os trabalhos que relatam resultados de catalisadores bimetalícos PtRu são indiscutivelmente predominantes na literatura, em particular, na oxidação de metanol.⁴⁰⁻⁴⁹

Por outro lado, os catalisadores bimetalícos PtRh não foram ainda muito estudados, principalmente suportados em carbono. Poirier e Stoner⁵⁰ estudaram a reação de redução de oxigênio sobre ligas bimetalícas PtRh de diferentes composições. Estas foram preparadas por deposição dos metais sobre o substrato de grafite através da técnica de evaporação (*sputtering*). Ureta-Zanartu *et al.*⁵¹ relataram a eletro-oxidação de metanol em ligas PtRh em meio ácido usando como eletrodos fios dos metais puros e de suas ligas, disponíveis comercialmente.

Sabe-se que as ligas PtRu preparadas por eletrodeposição têm um efeito catalítico marcante para a oxidação do CO. Eletrodos bimetálicos PtRu constituídos de nanopartículas suportadas em grafite são bons catalisadores para eletrodos tolerantes a CO em células a combustível. São igualmente eficientes na oxidação catalítica de metanol e etanol.^{41,52-54} As ligas PtRh têm apresentado bons resultados na oxidação total de etanol a CO₂.^{55,56} As ligas PtRu reduzem o potencial inicial da reação de oxidação, mas não alteram a razão CO₂/produto(s) de oxidação parcial no caso da oxidação do etanol. Já as ligas PtRh são mais seletivas ao produto de oxidação total, porém a velocidade desta reação ainda é relativamente baixa para aplicações práticas.

O interesse nesses materiais bimetálicos é na investigação dos efeitos de composição na atividade eletrocatalítica dos mesmos. No caso de nanopartículas bimetálicas, tanto o tamanho quanto a composição devem afetar o desempenho catalítico. Portanto, surgem perguntas como: qual a melhor liga na oxidação de CO e álcoois? Qual a melhor composição da liga? E quanto ao efeito “ensemble”, ou seja, a existência de um número específico de sítios de Pt onde ocorre a decomposição de metanol a seus fragmentos, o qual foi proposto pelo grupo de Wieckowski.⁵² A composição da liga PtRu *bulk* que conduziu ao tamanho do *ensemble* otimizado foi próximo de Pt-Ru (80-20).^{43,57,58} Esta composição seria a mesma para catalisadores bimetálicos constituídos por nanopartículas? Em estruturas nanométricas a mobilidade dos adsorvatos pode ser afetada tanto pela curvatura da superfície como pela maior densidade de defeitos. De fato, a mobilidade do CO adsorvido sobre um eletrodo de platina foi verificada, e a adição de rutênio destina-se a acelerar essa mobilidade em superfícies macroscópicas.⁵⁹ Possivelmente os efeitos de composição podem ser diferentes no caso de nanopartículas.

Em resumo, efeitos de rugosidade, tanto em nível atômico,⁶⁰ como em nível macroscópico,⁶¹ juntamente com o efeito de tamanho de partícula⁶² na cinética de reações

mostram claramente que tanto a topografia da superfície como propriedades eletrônicas podem determinar a cinética e a seletividade de reações.^{63,64} No entanto, no caso de eletrodo de partículas ancoradas, é importante se trabalhar com partículas monodispersas uma vez que uma distribuição de tamanhos fornece apenas um efeito médio do tamanho das partículas sobre a reação.

1.2 A eletro-oxidação de etanol

Durante as últimas décadas tem havido um esforço intenso nas pesquisas de oxidação eletroquímica de metanol e o desenvolvimento de dispositivos denominados de células a combustível de metanol direto, as chamadas DMFCs (direct methanol fuel cell). Entretanto, etanol também é um combustível líquido que poderia ser muito atrativo para aplicação em sistemas de células a combustível. O etanol é um candidato promissor para substituir o metanol como combustível de célula a combustível devido à sua densidade de energia maior, a qual corresponde a 12 elétrons por molécula, na oxidação total. Entretanto, a conversão total de etanol a CO_2 é o problema central na eletrocatalise deste álcool. O etanol é o principal biocombustível da fermentação da biomassa e seus produtos de oxidação parcial são menos tóxicos que os de outros álcoois.²⁸ Adicionalmente, etanol tem se mostrado um combustível promissor para PEFC (célula a combustível de eletrólito polimérico) devido à sua baixa permeabilidade através da membrana polimérica,⁶⁵ contrário ao metanol que apresenta alta permeabilidade.

Em vista de sua complexidade adicional em relação ao metanol, como por exemplo, clivagem da ligação C-C e formação da ligação C-O a partir do carbono metílico da molécula

de etanol, os aspectos básicos do mecanismo da reação de eletro-oxidação do etanol são de fundamental importância. Os estudos têm sido direcionados principalmente à identificação dos intermediários adsorvidos sobre o eletrodo e à elucidação dos mecanismos da reação por meio de várias técnicas, por exemplo, espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* (FTIR) e espectrometria de massas por termodesorção acoplada a eletroquímica (ECTDMS).⁶⁶⁻⁶⁸

Baseado nos trabalhos relatados na literatura,⁶⁶⁻⁷³ o mecanismo de oxidação de etanol em solução ácida pode ser resumido no seguinte esquema de reações paralelas:

onde $(\text{R})_{\text{ad}}$ representa os intermediários adsorvidos sobre a superfície do catalisador. Tem sido relatado que somente CO_2 é detectado na oxidação dos adsorvatos de etanol pré-adsorvido.^{67,71,74} Esta observação sugere que CO_2 é formado através de um intermediário fortemente adsorvido $(\text{R})_{\text{ad}}$ sobre o eletrodo, sendo que os produtos acetaldeído e ácido acético são formados através dos intermediários adsorvidos fracamente. A influência do potencial do eletrodo,⁷⁵ da estrutura da superfície^{76,77} e da concentração de etanol^{71,78} nestas reações tem sido estudada.

Os estudos de eletro-oxidação do etanol têm mostrado que a distribuição dos produtos depende acentuadamente da concentração do álcool. Ácido acético e CO_2 são os produtos identificados a baixas concentrações de etanol. Para soluções concentradas, a rota de reação que produz acetaldeído torna-se dominante. Camara e Iwasita⁷¹ sugeriram que o rendimento baixo de ácido acético e de CO_2 em concentrações altas de etanol provavelmente se deve à disponibilidade limitada de sítios livres para adsorver água, a qual é a espécie doadora de oxigênio no respectivo processo de oxidação, via mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

A composição dos adsorvatos formados na adsorção oxidativa do etanol também tem sido alvo dos estudos de oxidação do etanol. Algumas das questões colocadas são: qual é o intermediário adsorvido fortemente à superfície do catalisador? A clivagem da ligação C-C ocorre nas etapas iniciais de adsorção e desidrogenação, ou na etapa de remoção oxidativa dos intermediários na superfície?

Iwasita e Pastor⁶⁷ propuseram, através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectrometria de massas (DEMS), os seguintes adsorvatos: $\text{-OCH}_2\text{CH}_3$, =COH-CH_3 , -CO-CH_3 e CO adsorvido linearmente à superfície do eletrodo. Concluíram que além de monóxido de carbono, outras espécies contendo C, O e H fazem parte dos denominados resíduos fortemente adsorvidos à superfície do eletrodo.

Como o CO é um adsorvato comum nas reações de eletro-oxidação de metanol, etanol e outras espécies orgânicas, há um consenso de que o CO seja o constituinte principal do veneno catalítico. Contudo, foi mostrado que outras espécies além do CO contribuem para o fenômeno de envenenamento da superfície do catalisador.^{67,70,71} Por outro lado, também foi proposto que o adsorvato adsorvido fortemente à superfície do catalisador provavelmente é uma espécie tipo acetil.^{70,79} Foi possível diferenciar o CO_2 proveniente de ambos os carbonos do etanol, o qual foi marcado isotopicamente. Como as duas moléculas de CO_2 apresentaram picos de corrente praticamente no mesmo potencial, sugeriu-se que a quebra da ligação C-C ocorre durante a etapa de remoção oxidativa do adsorvato, pois seria altamente improvável que adsorvatos distintos apresentassem os picos de corrente de oxidação no mesmo potencial.⁷⁹ Porém, há vários estudos relatando que a espécie adsorvida fortemente seja mesmo o CO. Iwasita *et al.*⁷⁵ observaram somente CO adsorvido à superfície do eletrodo de Pt policristalina, através da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier interfacial subtrativa e normalizada (SNIFTIRS). Os resultados mostraram que CO_2 , acetaldeído e ácido acético foram os produtos detectados. Entretanto, o resultado mais

surpreendente neste trabalho foi que somente CO foi detectado como a espécie adsorvida à superfície do eletrodo. Os autores consideraram a possibilidade do CO persistir na camada fina mesmo a altas potências devido à alta resistência ôhmica e ainda, a possibilidade de CO ser de fato o intermediário da reação.

Schmiemann *et al.*⁸⁰ também relataram que a adsorção de etanol ocorre dissociativamente, ou seja, a quebra da ligação C-C ocorre durante a adsorção. Os resultados das medidas de DEMS com etanol marcado isotopicamente mostraram que os produtos da remoção oxidativa e redutiva do adsorvato de etanol foram somente CO₂ e metano, respectivamente. Os autores concluíram que a espécie adsorvida fortemente é o CO. Portanto a presença de adsorvatos de dois carbonos como intermediário fortemente adsorvido é ainda uma questão aberta que requer mais investigação.

Sabe-se bem que os eletrocatalisadores de platina são ativos na oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas em meio ácido. Todavia, o CO adsorvido resultante da reação envenena o eletrodo e reduz drasticamente a atividade da platina pura. Neste contexto, eletrocatalisadores mais ativos são essenciais para aumentar a eficiência na eletro-oxidação de etanol. A fim de se melhorar a atividade eletrocatalítica da platina, a adição de um segundo elemento tem sido grandemente empregada para formar catalisadores bimetálicos. Exemplos destes materiais são: PtRu,^{54,81,82} PtSn,^{72,73,83,84} PtMo,⁸⁵ PtRh^{86,87} etc.

Recentemente, Lamy e colaboradores^{84,88} têm relatado que os eletrocatalisadores PtSn/C são mais ativos que os eletrocatalisadores PtRu/C na oxidação de etanol. Várias composições do catalisador bimetálico PtSn/C foram testadas e observou-se atividade maior na oxidação de etanol na faixa de composições atômicas de 10 a 20 % de estanho. A densidade de corrente aumentou e o sobrepotencial da reação de oxidação de etanol decresceu em relação à platina pura. A atividade do eletrodo foi aumentada e o envenenamento do eletrodo por CO, proveniente do etanol, foi reduzido. Porém, a eletro-oxidação de etanol não

é completa, resultando na formação de produtos parcialmente oxidados, a saber, acetaldeído e ácido acético.

Tem sido sugerido que o estanho adsorve as moléculas de água dissociativamente para formar espécies OH adsorvidas em um potencial menor que aquele da Pt, conforme o mecanismo bifuncional. Além desse efeito, interações eletrônicas estariam envolvidas tanto na adsorção do etanol quanto na formação de CO₂ a sobrepotenciais menores sobre PtSn do que sobre Pt pura. Estudos de oxidação de metanol sobre catalisadores PtRu^{24,89} mostraram que a presença de rutênio resultou em uma mudança na estrutura eletrônica da platina, a qual enfraquece a ligação Pt-CO, devido ao decréscimo da distância Pt-Pt. Este enfraquecimento da ligação Pt-CO poderia aumentar a difusão do CO dos sítios da platina para os de rutênio e assim permitir a formação de CO₂ a sobrepotenciais mais baixos. Um comportamento semelhante foi atribuído ao catalisador PtSn/C na eletro-oxidação de etanol. No entanto, segundo os autores estanho teria outro efeito além desse, caso contrário, rutênio mostraria a mesma atividade que o estanho na oxidação de etanol.

Entretanto, como já foi mencionado, os catalisadores produzem praticamente os produtos de oxidação parcial do etanol. Seria mais interessante encontrar um eletrocatalisador mais eficiente para promover a completa oxidação de etanol a CO₂, aumentando assim a eficiência no uso deste álcool e, obviamente, em um sobrepotencial o menor possível, para aumentar a eficiência da célula. Neste sentido, tem sido relatado que catalisadores PtRh aumentam a eficiência de oxidação total do álcool. Porém, este aumento na formação de CO₂ não resultou em um aumento considerável na densidade de corrente faradáica.

Estudos de catalisadores bimetálicos, inclusive PtRh, também têm sido realizados em nosso laboratório.^{86,87,90} Dentre outros, foi observado um considerável aumento da produção de CO₂ na eletro-oxidação de etanol sobre catalisador bimetálico PtRh eletrodepositado.⁹¹

Neste sentido, a composição do catalisador e, em particular, a composição da superfície são da maior importância para sua atividade catalítica. Entender como as propriedades catalíticas e de adsorção das partículas (ou nanopartículas) metálicas dependem do tamanho, estrutura e do “ambiente local” é um tema da maior importância para a química de superfícies.

1.3 Objetivos

Investigação do efeito da composição de catalisadores bimetálicos PtRh suportados em carbono de alta área superficial nas reações de eletro-oxidação de monóxido de carbono, metanol e etanol.

Investigação do efeito de tamanho de partícula do catalisador Pt/C (E-Tek) nas reações de eletro-oxidação de monóxido de carbono e metanol.

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água obtida do sistema Millipore-MilliQ e reagentes de grau analítico. Os reagentes utilizados foram: HClO_4 (70%, Merck), HCOOH (Malinckrodt), $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ (99,5% át. D, Aldrich), , Náfion[®] (5,5% em isopropanol, Aldrich), CH_3OH (absoluto, Merck), $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), carbono Vulcan XC72R (E-Tek).

Foram utilizados os gases: CO (99,5%, White Martins) e Ar (4.8, White Martins).

2.2 Síntese do Catalisador

Os catalisadores PtRh/C foram sintetizados via método do ácido fórmico. Este método consiste em obter partículas metálicas e bimetálicas de platina e de suas ligas suportadas em carbono. Este método foi desenvolvido em nosso laboratório.⁹²

A síntese foi realizada da seguinte maneira: Pesou-se o carbono, transferindo-o para um erlenmeyer. Adicionou-se 50 mL da solução de ácido fórmico 2 mol L⁻¹ recém-preparada, mantendo sob ultra-som por 15 minutos. Em seguida, a mistura foi termostatizada em *banho-maria* a 80 °C. Os sais metálicos foram dissolvidos em água e adicionados em pequenas porções à solução reacional. O tempo de reação foi de duas horas. Utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar a solução.

Após o resfriamento da solução reacional, filtrou-se a mesma lavando com água ultrapura em excesso para retirar os resíduos da reação, como cloreto e excesso de ácido fórmico. Para secagem do material obtido, foi mantido em estufa por duas horas a 80 °C. Então, o filtrado foi retirado da estufa e transferido para um dessecador para resfriar. Por último, o filtrado foi pesado.

Na síntese dos catalisadores de Pt, Rh e PtRh, foi utilizado o ácido hexacloroplatínico hexahidratado e o sal cloreto de ródio trihidratado, respectivamente. Estes foram pesados e adicionados à solução, no caso dos catalisadores bimetálicos, na quantidade para obter a composição atômica desejada (em % át.), sendo que a carga metálica corresponde a 20% da massa total do catalisador.

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDX, Zeiss modelo DSM 960), difração de raios X e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (JEOL JEM-3010 ARP (LME/LNLS)). As medidas de EDX

foram empregadas na determinação da composição *bulk* dos catalisadores bimetálicos e a técnica de Difração de raios X na avaliação do tamanho médio das partículas do catalisador e do parâmetro de rede. As imagens de HRTEM, também foram utilizadas na estimativa de tamanho médio de partículas e na avaliação do grau de aglomeração das mesmas. Imagens de HRTEM foram adquiridas e analisadas usando o software Image-Pro Plus 4.5 (IQ/UNICAMP) do catalisador Pt₄₇Rh₅₃/C e da série de catalisadores Pt/C E-Tek.

2.3 Preparação do Eletrodo

Para os testes eletroquímicos, os catalisadores foram convenientemente depositados sobre um tecido de carbono pelo método de *pintura*. Este método consiste em preparar o catalisador para ser usado em uma célula eletroquímica. Mais detalhadamente, foi pesado o catalisador (1,96 mg) em um tubo de ensaio pequeno, adicionando-se 20 µL de Náfon[®] (solução em isopropanol a 5,5 %) e mantendo-se a mistura sob ultra-som por dez minutos. O tubo de ensaio foi mantido na capela até a evaporação completa do solvente, mexendo-se a mistura periodicamente com o bastão de vidro. O pó foi redissolvido em algumas gotas de isopropanol e então a mistura foi pintada sobre tecido de carbono. O eletrodo foi deixado na estufa por uma hora a 80 °C e, por último, pesado.

Os eletrodos foram preparados usando sempre a mesma massa de catalisador e não a massa de platina por área, como correntemente descrito na literatura. Isso porque para se manter a mesma massa de platina nos eletrodos de diferentes composições (catalisadores bimetálicos PtRh/C), seria necessária uma massa maior para a composição mais pobre em platina, Pt₅₀Rh₅₀/C. Uma massa muito grande de catalisador no eletrodo acarreta problemas,

como por exemplo, uma elevada resistência do filme do catalisador. Por outro lado, uma massa muito pequena de platina no eletrodo acarretaria um sinal muito baixo na corrente eletroquímica e, por consequência, na corrente iônica. Assim, foi escolhida uma massa de catalisador que minimizasse esses efeitos.

O Náfion[®] adicionado serve para dar contato entre as partículas metálicas e estabilidade mecânica. Em um estudo anterior em nosso laboratório, foi determinado que a composição ideal de Náfion[®] estaria em torno de 35 % da massa total de catalisador.⁹³

O eletrodo então foi montado na célula eletroquímica de DEMS (próxima seção). Antes dos experimentos de oxidação de CO e do álcool, o eletrodo foi ciclado várias vezes entre 0,05 e 1,0 V vs. ERH a 50 mV s⁻¹ para garantir voltamogramas cíclicos estáveis.

2.4 A Célula de DEMS

Uma nova célula eletroquímica foi projetada em razão das dificuldades encontradas para se trabalhar com catalisadores metálicos suportados em carbono. Algumas dessas dificuldades são: a desoxigenação do eletrodo de trabalho, uma vez que a camada catalítica é altamente porosa, resistência ôhmica, entre outras. Além disso, a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, região da dupla camada e a região dos óxidos metálicos não se apresentam bem definidas no voltamograma cíclico.

Esta célula apresenta algumas vantagens em relação à convencional.⁹⁴ O borbulhador encontra-se bem próximo do eletrodo de trabalho, favorecendo assim a desoxigenação do mesmo. O contra-eletrodo e o eletrodo de referência também estão bem próximos ao eletrodo de trabalho, diminuindo assim as resistências ôhmica e iônica. O contra-eletrodo e o de

referência são uma placa de platina platinizada e o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), respectivamente.

Visando trabalhar com reagentes deuterados ou marcados isotopicamente, o volume da célula foi diminuído, sendo usado apenas 2 mL. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Entretanto, esta célula permite estudar reações a temperaturas acima da ambiente, pois esta pode ser termostatizada.

Figura 1: Célula eletroquímica de DEMS. No detalhe são mostrados o suporte metálico (A), a base da célula com *o-ring* para vedação de solução (B), eletrodo de trabalho (C) e o disco de Au para contato elétrico (D).

A Figura 1 mostra os principais componentes da célula eletroquímica de DEMS. Pela parte superior são introduzidos o eletrodo de referência, o contra-eletrodo e os acessórios para entrada e saída de gás. Um “O-ring” de Viton se encaixa em um entalhe do suporte de Teflon, que é a base da célula eletroquímica, que por sua vez é pressionado contra o suporte de entrada do espectrômetro de massas, fazendo com que a interface entre a pré-câmara de vácuo e o meio aquoso da célula eletroquímica seja isolada do contato direto com o meio atmosférico. A membrana porosa de Teflon é a interface entre a solução e o vácuo. Ela deve ser necessariamente hidrofóbica para evitar a permeação de água.

O eletrodo de referência empregado na célula de DEMS é aquele usado em medidas eletroquímicas convencionais. Uma bolha de hidrogênio é gerada em uma junta de vidro que contém um fio de platina, previamente preenchida com eletrólito suporte. Esta junta *macho* é encaixada em outra junta *fêmea* que é um tubo de vidro alongado para alcançar a base da célula, totalmente preenchido com eletrólito suporte e com um pequeno fio de Pt soldado na ponta. O conjunto inteiro do eletrodo é introduzido na célula através de um orifício pela parte superior.

2.5 O Sistema de DEMS

Nesta técnica, o eletrodo de trabalho é depositado sobre uma membrana porosa de Teflon a qual é usada como uma interface entre a célula e a entrada do espectrômetro de massas (EM). Os produtos voláteis gerados na superfície da platina difundem-se através da membrana e são detectados pelo espectrômetro de massas. O tempo de resposta é apenas algumas dezenas de segundo. Esta aproximação também permite distinguir entre espécies adsorvidas e no interior da solução, por meio de isótopos marcados e troca da solução. Correlacionando os dados dos espectros de massas e a carga eletroquímica é possível determinar claramente o número de elétrons gerados por molécula de produto. Na Figura 2 é apresentado um desenho esquemático do sistema de DEMS.

Figura 2: Desenho esquemático do sistema de DEMS utilizado (A) e do analisador de massas quadrupolar (B).⁹⁴ (a) célula eletroquímica é acoplada à entrada do sistema de câmaras; (b) pré-câmara; (c) câmara principal, onde se encontra o analisador de massas quadrupolar; (d) unidade eletrônica; (e) bomba turbomolecular acoplada à pré-câmara; (f) bomba turbomolecular acoplada à câmara do analisador de massas quadrupolar; (g) as válvulas permitem a passagem dos gases para as câmaras; (h) microcomputador para aquisição dos dados.

A célula eletroquímica é acoplada à entrada (a) do sistema de câmaras. Um eletrodo de membrana porosa de PTFE (politetrafluoretileno) funciona como interface entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massas. As substâncias na interface se difundem para a pré-câmara (b), o fluxo das espécies químicas geradas na interface eletrodo / solução depende da volatilidade e quantidade produzida (concentração). Na pré-câmara, uma pressão de 10^{-4} torr é mantida através de uma bomba turbomolecular (e). Nesta câmara a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas (principalmente moléculas de água) é eliminada e uma porção mais restrita entra em uma segunda câmara (c), onde está o analisador de massas quadrupolar, cujos componentes principais encontram-se destacados na Figura 2B. Uma

segunda bomba turbomolecular **(f)** evacua esta câmara e a pressão pode ser controlada mudando-se o diâmetro de um orifício presente entre as câmaras **(b)** e **(c)**. As válvulas **(g)** permitem a passagem do fluxo de massa para as câmaras **(b)** e **(c)**.

O analisador consiste de uma fonte de íons de 70 eV, um filtro de massas quadrupolar e um detector tipo copo de Faraday. O sinal obtido, bem como o controle de quadrupólo é processado pela unidade eletrônica **(d)**, conectada ao computador **(h)**, onde os dados são convenientemente processados. A corrente dos íons para os vários valores de m/z (razão massa / carga do íon) é registrada como uma função do tempo, sendo depois colocada em função do potencial, gerando assim os chamados VCMs (Voltamogramas Cíclicos de Massa), que são os sinais de intensidade de massa registrados simultaneamente com os sinais de corrente eletroquímica do voltamograma cíclico (VC).

2.6 O Método de Normalização

O princípio básico no uso da molécula de CO para determinar a área superficial ativa de um eletrodo é usar o CO como *molécula teste*. O CO adsorvido ocupa, em princípio, todos os sítios disponíveis para uma reação eletrocatalítica. No caso de reações de eletro-oxidação de orgânicos, o CO adsorvido é muito conveniente, pois ele é um dos intermediários mais importantes na maioria das reações.

O método do CO adsorvido pode ser usado em vários metais e ligas, pois praticamente em quase todos os metais-*d* o CO pode ser adsorvido em uma forma estável. Por outro lado, o tipo de ligação com a superfície metálica pode ser bem complicado. Desde a década de 60 são realizados estudos de CO adsorvido sobre eletrodos.⁹⁵ Foi mostrado que a adsorção de CO é

controlada por difusão e que existe pelo menos dois tipos ligados à superfície sobre eletrodos de platina policristalina: CO *linear* e *em ponte*. Ainda se mostrou que a quantidade relativa dos diferentes tipos de ligação pode depender da natureza da superfície metálica e da densidade de defeitos.

Neste contexto, pode ser inferido que a estrutura atômica superficial do eletrodo, ou seja, a sua morfologia, é um parâmetro fundamental na determinação da fração coberta e do tipo de ligação do CO à superfície do eletrodo. Para superfícies monocristalinas, o método do CO adsorvido é bem direto para determinar o grau de cobertura da superfície, pois a densidade atômica da superfície é conhecida. Para eletrodos práticos a situação não é bem definida, uma vez que eletrodos policristalinos têm uma distribuição de planos (cristalográficos) na superfície e uma grande densidade de defeitos. Neste sentido, a determinação exata do grau de cobertura é praticamente impossível devido a incertezas quanto à distribuição dos planos na superfície.

O mesmo é válido para eletrodos dispersos, como é o nosso caso, onde cada partícula tem uma distribuição de planos na superfície. Entretanto, a determinação da quantidade de CO adsorvido pode servir como um fator de normalização para comparar sistemas diferentes. O uso do CO como um fator de normalização é de especial importância para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como o CO é um dos intermediários mais importantes da reação e isso pode ser correlacionado com os sítios ativos da superfície do eletrodo, como já mencionado.

Então, para se comparar a atividade eletrocatalítica dos diferentes eletrodos preparados, utilizou-se a metodologia usada por Souza *et al.*⁴⁹ com algumas modificações, para melhor adequação aos catalisadores suportados. Ela consiste das seguintes etapas: (i) uma monocamada de monóxido de carbono é adsorvida sobre o eletrodo através do borbulhamento deste gás em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ por 20 minutos, estando o eletrodo

polarizado a 200 mV vs. ERH; (ii) após os 20 minutos de borbulhamento do CO no potencial de adsorção, borbulha-se a solução com argônio por mais 20 minutos para que o CO dissolvido na solução seja removido e; (iii) em seguida é feita uma varredura linear anódica no intervalo de potencial de 0,2 a 1,0 V. A carga de oxidação necessária para oxidar uma monocamada de CO foi obtida devidamente descontada da carga de oxidação do metal na presença apenas do eletrólito suporte e foi usada como fator de normalização para as correntes faradáicas durante a oxidação do álcool. Simultaneamente monitorou-se a corrente iônica através do sinal de $m/z = 44$ ($[\text{CO}_2]^+$), pelo espectrômetro de massas. Esta foi integrada e utilizada como fator de normalização para os voltamogramas cíclicos de massa (VCMs). Ver a Figura 3.

Figura 3: Determinação dos fatores de normalização para as correntes voltamétricas (a) e as correntes iônicas (b), Q_F e Q_I , respectivamente, por meio da eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido.

A estequiometria da reação em solução ácida é:

Esta reação tem sido extensivamente estudada sobre eletrodos de platina policristalina e de monocristais de baixo índice de Müller. Embora a dessorção do CO adsorvido possa ocorrer, isso representa uma fração muito pequena do total de CO_{ads} . A fração de cobertura de saturação de CO sobre superfícies de platina à temperatura ambiente varia de 0,85 a 1,0 dependendo da face do cristal. Em eletrodos de Pt dispersa em carbono de alta área superficial, a fração de cobertura de saturação da superfície por CO foi estimada como igual a 0,73.³³ A constante de calibração é assim calculada:

$$k = n \frac{Q_i}{Q_F} \quad (5)$$

onde Q_i , Q_F e n são: a carga iônica, a carga faradáica e o número de elétrons envolvidos na reação ($n = 2$) de eletro-oxidação de CO, respectivamente. Esta constante será utilizada na avaliação do rendimento de CO_2 das reações de eletro-oxidação de metanol e etanol.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização física dos catalisadores PtRh/C

3.1.1 Difração de Raios X

Na Figura 4 são mostrados os difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em carbono de alta área superficial.

Figura 4: Difratomogramas de raios X dos catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial sintetizados pelo método do ácido fórmico. (1) Pt/C; (2) Pt₈₃Rh₁₇/C; (3) Pt₇₀Rh₃₀/C; (4) Pt₄₇Rh₅₃/C; (5) Pt₂₄Rh₇₆/C e (6) Rh/C. A linha vertical é apenas um guia para olhos.

O pico de difração observado a aproximadamente 25° em todos os difratogramas dos catalisadores suportados corresponde ao plano (002) da estrutura hexagonal do carbono (Vulcan XC – 72). Os picos de difração a aproximadamente 39° , 46° , 68° e 81° são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) da platina, respectivamente, os quais representam o perfil típico da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc).^{83,96} Como não foi observado nenhum outro pico de reflexão em todos os difratogramas acima

apresentados, podemos inferir que em todos os catalisadores sintetizados prevaleceu a estrutura do cristal cfc.

Observou-se na Figura 4 que o máximo dos picos de difração do catalisador de ródio puro apresenta valores de ângulo um pouco maiores que o do catalisador de platina pura. Com o aumento do teor de ródio nos catalisadores bimetálicos, estes máximos dos picos se deslocam para ângulos maiores. Este efeito é visto claramente no catalisador de composição aproximadamente 1:1.

Na Figura 5 são mostrados os difratogramas dos catalisadores de Pt e Rh puros e do catalisador bimetálico $Pt_{47}Rh_{53}/C$ apenas no intervalo de 60 a 90°, juntamente com os padrões tomados na literatura,⁹⁷ para ambos os metais puros em uma liga de composição 1:1.

Figura 5: Detalhe dos difratogramas no intervalo de ângulo de 60 a 90° mostrando as faces (220) e (311). As linhas verticais mostram os padrões dos metais Pt e Rh puros e de uma liga de composição 1:1.

Nesta figura observa-se claramente o deslocamento do máximo do pico de difração para valores de ângulo maiores conforme o teor de Rh no catalisador bimetálico é aumentado, sendo que o pico de difração do catalisador bimetálico $Pt_{47}Rh_{53}/C$ encontra-se entre aqueles dos metais puros. O deslocamento dos picos de difração poderia ser um indicativo de que há formação de liga.⁹⁶

O tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede foram calculados a partir dos difratogramas apresentados na Figura 4. As reflexões da face (220) da platina foram usadas para calcular o tamanho médio das partículas usando a equação de Scherrer.^{97,98} A posição angular deste pico encontra-se em uma faixa do espectro onde o suporte de carbono contribui somente em termos de uma linha de base.

$$t = \frac{0,9\lambda_{Cu}}{B_{(2\theta)} \cos \theta_{máx}} \quad (6)$$

Onde λ_{Cu} é o comprimento de onda dos raios X incidentes na amostra ($Cu = 1,54056 \text{ \AA}$), $B_{(2\theta)}$ é a largura do pico de difração a meia altura do máximo do pico e $\theta_{máx}$ é o ângulo (2θ) sob o máximo do pico de difração.

O parâmetro de rede (a_{cfc}) também foi estimado, através do ângulo referente ao máximo do pico de difração (face (220)), resultando numa variação deste em função da composição do catalisador, segundo a Lei de Vegard.⁹⁸ Esta nos diz que o parâmetro de rede varia linearmente segundo a média ponderada dos metais constituintes do catalisador bimetálico. O parâmetro de rede foi calculado através da equação:⁹⁶

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{K\alpha}}{\sin \theta_{máx}} \quad (7)$$

Na Tabela 1 são mostrados o tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede, juntamente com a composição *bulk* dos catalisadores bimetálicos determinada por EDX.

Tabela 1: Composição *bulk* e tamanho médio de partícula dos catalisadores determinados através dos dados de difração de raios X. O tamanho médio de partícula e o parâmetro de rede foram calculados tomando-se a face (220) da Pt.

Catalisadores	Composição <i>bulk</i> determinada por EDX	Tamanho médio de partícula (nm)	Parâmetro de rede a_{cfc} (Å)
Pt/C	-	2,8	3,980
Pt ₉₀ Rh ₁₀ /C	Pt ₈₃ Rh ₁₇ /C	2,2	3,914
Pt ₇₅ Rh ₂₅ /C	Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C	1,8	3,911
Pt ₅₀ Rh ₅₀ /C*	Pt ₄₇ Rh ₅₃ /C	1,7	3,889
Pt ₂₅ Rh ₇₅ /C	Pt ₂₄ Rh ₇₆ /C	2,1	3,854
Rh/C	-	3,5	3,822

Observa-se na Tabela 1, que os catalisadores Pt/C e Rh/C puros apresentaram tamanho médio de partícula maior do que os catalisadores bimetálicos. O tamanho médio de partícula menor dos catalisadores bimetálicos poderia ser interpretado como um efeito de entropia de misturas, ou seja, em termos de uma probabilidade menor de crescimento dos cristalitos das nanopartículas em catalisadores bimetálicos. Na Figura 6 são mostrados o parâmetro de rede e o tamanho médio de partícula em função da composição dos catalisadores bimetálicos.

Figura 6: (a) Parâmetro de rede (a_{cfc}) calculado experimentalmente (■) e através da Lei de Vegard (○) e (b) tamanho médio de partícula em função da fração atômica de Rh.

Observa-se na Figura 6a os resultados experimentais (■) e os obtidos segundo a Lei de Vegard (○). Os pontos experimentais de a_{cfc} estão deslocados para valores um pouco menores em relação àqueles preditos pela Lei de Vegard nas composições de baixo teor de ródio, isto é, os catalisadores de 17 e 30 % át. Rh. Apesar dos resultados de difração de raios X terem

mostrado que há formação de liga, este resultado poderia indicar algum grau de segregação de um dos componentes do catalisador bimetálico nestas composições. Na literatura tem sido relatada a existência de segregação em ligas PtRh constituídas por nanopartículas.⁹⁹ A questão da segregação de um dos componentes da liga bimetálica será abordada adiante.

Na Figura 6b se observa que o tamanho médio de partícula mostrou um comportamento tipo “vulcão”, ou seja, a curva de tamanho de partícula em função da fração de ródio na liga apresentou um mínimo na composição a aproximadamente 1:1.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

Na Figura 7 são mostradas imagens representativas do padrão morfológico do catalisador Pt₄₇Rh₅₃/C preparado pelo método do ácido fórmico. Foram adquiridas imagens de diferentes regiões das amostras e os histogramas de distribuição de diâmetros médios foram obtidos pela medida de ao menos 500 partículas.

Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) do catalisador $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ preparado pelo método do ácido fórmico⁹² (imagens A e B). O histograma mostra a distribuição numérica relativa de tamanho de partícula do catalisador.

Observa-se na Figura 7 que o catalisador $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ apresentou uma boa dispersão de partículas e uma distribuição estreita de tamanho médio de partículas. Apesar de terem sido observadas algumas partículas grandes, de até 26 nm, as partículas acima de 10 nm somam

juntas menos de 3 % do número total. O tamanho médio calculado por HRTEM foi de 3,7 nm. Também se avaliou a composição de uma partícula individualmente, por EDS, onde foi obtida a composição média de 47 % Rh.

3.2. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores PtRh/C

3.2.1 Voltametria Cíclica

Através de medidas eletroquímicas, determinou-se o perfil voltamétrico dos catalisadores PtRh/C em solução de eletrólito suporte. Os eletrodos estudados foram submetidos a vários ciclos de potencial até se obter voltamogramas cíclicos estáveis. Durante este procedimento de limpeza são eliminados óxidos e impurezas presentes na superfície do catalisador, o que poderia alterar as correntes de oxidação de CO e do álcool. A Figura 8 mostra os voltamogramas cíclicos estáveis destes catalisadores.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos (VCs) dos catalisadores PtRh dispersos em carbono de alta área superficial. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

Os perfis voltamétricos destes eletrodos de difusão de gás não são bem definidos como no caso de superfícies estendidas,¹⁰⁰ entretanto, as três regiões de potencial podem ser sugeridas: a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, da dupla camada elétrica e de formação/redução de óxidos. Em contraste, para o eletrodo de ródio, estas três regiões são menos definidas. Não há uma separação clara entre a região de adsorção/dessorção de hidrogênio e a região da dupla camada elétrica. Isto indica que a dessorção de hidrogênio continua na região da dupla camada e que também começa a formação de óxidos nesta região de potencial. Ainda, o pico de redução do óxido de ródio ocorre em um potencial menor que o da platina, indicando que seu óxido é mais estável; também a redução do óxido (de ródio) não é completada antes que a adsorção de hidrogênio comece. Os VCs dos eletrodos bimetálicos PtRh (Fig. 8) apresentam perfis voltamétricos intermediários aos dos VCs dos metais puros.

A formação de óxidos sobre platina¹⁰¹ tem sido proposta de acordo com as reações:

Analogamente, para os óxidos de ródio¹⁰¹ têm-se as reações:

A extensão da oxidação do metal na superfície da nanopartícula provavelmente tem um efeito importante no mecanismo ou na rota de reações de eletro-oxidação, por exemplo, em monóxido de carbono, metanol e etanol. Tem sido relatado que o crescimento da primeira camada de óxido sobre Rh procede a partir de 0,55 V, e sobre Pt a partir de 0,85 V para superfícies estendidas em solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . No caso de nanopartículas, o potencial inicial de formação de óxidos parece ser menor. A presença de óxidos na superfície da nanopartícula metálica pode influenciar o mecanismo e a cinética de uma reação anódica na superfície, afetando a energética da reação na dupla camada elétrica, mudando as propriedades eletrônicas do metal na superfície, influenciando o comportamento de adsorção de intermediários e / ou produtos da reação na superfície do catalisador.

Foi observado que a estrutura da banda de valência da superfície de um metal oxidado difere daquela do metal “nativo”, resultando em propriedades de adsorção distintas dos intermediários e produtos, e o aparecimento de uma barreira à transferência de carga.¹⁰² Portanto, pode-se inferir que no caso de uma oxidação anódica de CO e/ou metanol, por exemplo, a região de potencial na qual o processo ocorre pode se sobrepor àquela da formação do óxido. Assim, a densidade de corrente total medida experimentalmente corresponde a ambos os processos ocorrendo simultaneamente no eletrodo.

3.2.2 A Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvido

Nesta seção são apresentadas medidas combinadas de voltametria cíclica e espectrometria de massas (DEMS) da oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvido sobre os catalisadores PtRh/C em função do teor de ródio na liga. Estas medidas ajudam a elucidar tendências na atividade eletrocatalítica destes eletrodos bimetálicos em função do aumento do teor de ródio. Uma série desses experimentos de DEMS é mostrada na Figura 9.

Figura 9: Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre a superfície do eletrodo. Em (a), corrente faradáica e em (b) corrente iônica do produto de oxidação do CO adsorvido, CO_2 , através do sinal de massa $m/z = 44$. Tempo de adsorção de CO 20 min, potencial de adsorção 200 mV vs. ERH. Velocidade de varredura 5 mV s^{-1} . Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. **1** – Pt/C, **2** – $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$, **3** – $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$, **4** – $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ e **5** – Rh/C.

Como pode ser observado na Fig. 9, o potencial inicial de oxidação apresentou uma variação leve em função da composição dos eletrodos. Entretanto, houve uma variação maior no potencial de pico de oxidação, sendo que o eletrodo Rh/C apresentou o menor valor (0,75 V) e o eletrodo Pt₇₀Rh₃₀/C o maior (0,83 V). Também houve uma considerável variação na carga de oxidação de CO dos catalisadores em função da composição dos mesmos.

Tabela 2: Cargas faradáica (Q_F) e iônica (Q_I) na oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre os catalisadores de Pt, Rh e PtRh suportados em carbono. $E_{ad} = 0,2$ V vs. ERH, $t_{ad} = 20$ minutos. Solução aquosa de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Catalisadores	Q_F (mC)	Q_I (nC)	k (10 ⁻⁷)	Área (cm ²)
Pt/C	87,18	4,57	1,05	284
Pt ₈₃ Rh ₁₇ /C	111,6	7,22	1,29	372
Pt ₇₀ Rh ₃₀ /C	143,0	9,96	1,39	466
Pt ₄₇ Rh ₅₃ /C	180,7	11,1	1,23	589
Rh/C	137,9	9,32	1,35	450

Observa-se na tabela que o eletrodo Pt/C puro apresentou o menor valor de carga (faradáica e iônica), enquanto que as ligas apresentaram as maiores cargas em comparação ao eletrodo de Pt/C pura. A carga de oxidação de CO depende (dentre vários outros parâmetros) da massa de catalisador *pintada*, ou seja, da massa depositada formando a camada catalítica. Uma pequena diferença de massa de um para outro catalisador pode resultar numa carga de oxidação diferente, pois o número de sítios ativos de platina na superfície do eletrodo depende da massa depositada (*pintada*). Contudo, esta variação acentuada de carga em função da composição do catalisador provavelmente não se deve a esta pequena diferença de massa que pode ocorrer na preparação da camada catalítica do eletrodo.

Esta variação de carga poderia ser causada pela variação da área superficial ativa do catalisador devido à variação do tamanho de partícula. Isto é, partículas menores, área superficial maior. Esta hipótese é corroborada pelos dados de tamanho médio de partícula, estimados por DRX. A Figura 10 nos mostra a variação de carga de oxidação de CO em função do tamanho médio de partícula para os catalisadores PtRh/C. Observa-se que a carga

de oxidação de CO aumenta com o decréscimo do tamanho médio de partícula, provocado pelo maior teor de ródio na liga bimetálica.

Figura 10: Carga iônica (a), carga faradáica (b) e tamanho médio de partícula em função do teor de ródio no catalisador bimetálico. Em (d) são mostradas as cargas faradáica e iônica em função do tamanho médio de partícula.

Outros dois efeitos ainda podem ser considerados: o efeito bifuncional e o efeito eletrônico. Segundo o mecanismo bifuncional, a eletro-oxidação de CO seria favorecida porque o elemento modificador forneceria espécies oxigenadas (OH_{ads}) em um sobrepotencial menor do que o da platina pura. Porém, não se observou neste estudo o comportamento típico de efeito bifuncional que é a diminuição do sobrepotencial da reação de oxidação do CO, o qual é característico em catalisadores PtRu.^{37,103} Entretanto, o efeito eletrônico poderia apresentar alguma contribuição. Este efeito corresponde ao átomo modificador alterar as propriedades eletrônicas da platina, conseqüentemente alterando a interação Pt-adsorvato. Contudo, como mostrado na Figura 10, parece que o comportamento de oxidação do CO sobre os catalisadores PtRh/C se deve em parte à variação de área.

A partir das medidas de carga faradáica e iônica, calculou-se também a constante de calibração do equipamento de DEMS e a área superficial ativa do catalisador. A área superficial foi calculada considerando-se a adsorção da molécula de CO sobre a superfície do

catalisador na razão de 1:1, ou seja, M-CO, onde M representa o metal. A carga de oxidação de uma monocamada de CO sobre Pt policristalina é $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($Q_{\text{CO}} = 2Q_{\text{H}}$) e a cobertura de saturação da superfície por CO considerada igual a 0,73.³³

$$A = \frac{Q_F}{\theta_{\text{CO}} Q_{\text{CO}}} \quad (12)$$

A constante de calibração (Tabela 2) do sistema de DEMS é utilizada na determinação de eficiência de formação de CO_2 na reação de oxidação de álcoois.

3.2.3 A eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores PtRh/C

3.2.3.1 Medidas de DEMS Potenciodinâmicas

A concentrações elevadas do álcool, os produtos e intermediários da reação de oxidação de metanol podem conduzir a reações secundárias entre si ou com metanol. A desidrogenação ou oxidação incompleta de metanol gera vários produtos laterais além do produto principal CO_2 .^{34,104} Formaldeído é produzido como resultado das duas primeiras etapas de desidrogenação de metanol, que por sua vez produz dimetoximetano ($\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$) devido à sua reação com metanol. Ácido fórmico é gerado pela reação do intermediário parcialmente desidrogenado HCO_{ads} com espécies OH_{ads} , isto é, pela posterior oxidação do formaldeído. E ainda, metilformiato (HCOOCH_3) é produzido pela reação entre o ácido fórmico e metanol.^{105,106} As seguintes reações de formação das espécies acetal e éster, respectivamente, são propostas como:

Assim, alguns dos produtos laterais e produtos secundários podem ser monitorados “on line” durante a oxidação de metanol sobre os catalisadores em estudo através da técnica de DEMS, enquanto que outros não são diretamente acessíveis. DEMS coleta não somente os produtos acima relacionados, mas também todas as espécies voláteis ou gasosas, incluindo os edutos (neste caso metanol) e o solvente (água), os quais são constantemente evaporados para dentro do espectrômetro de massas. Por exemplo, os sinais de metanol e de formaldeído interferem nas intensidades de $m/z = 30 - 28$ devido à fragmentação das moléculas na fonte de íons. E ainda, devido à abundância natural dos isótopos mais pesados de carbono e oxigênio, os sinais de intensidade de massa $m/z = 44$ do dióxido de carbono se sobrepõem com aqueles do ácido fórmico. Portanto, o monitoramento direto dos produtos foi possível somente para CO_2 e metilformiato. As varreduras lineares anódicas de eletro-oxidação de metanol sobre os eletrodos de Pt, Rh e PtRh suportados em carbono de alta área superficial são mostradas na Figura 11.

Figura 11: Corrente faradáica (a), corrente iônica de formação de CO_2 (b) e corrente iônica de formação de metilformiato (c) normalizadas na eletro-oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Metanol admitido à célula a 50 mV vs. ERH . $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

Observa-se na Figura 11a que a corrente faradáica normalizada decresceu em função do teor de Rh adicionado ao catalisador bimetálico. O eletrodo de Rh puro apresentou a menor corrente faradáica na eletro-oxidação de metanol. O potencial inicial (E_i) de oxidação do álcool apresentou um grande deslocamento para potenciais menos positivos quando comparado ao eletrodo poroso não suportado, de aproximadamente $0,6 \text{ V}$ no caso de Pt não suportada⁴⁷ para $0,4 \text{ V}$ para a Pt/C neste estudo. Porém, para os catalisadores bimetálicos, se observou um leve aumento do potencial inicial de oxidação do metanol em função da adição

de Rh, sendo que o eletrodo de Rh puro apresentou $E_i \sim 0,2$ V maior do que o de Pt pura, ou seja, mais positivo. Esse decréscimo de E_i de aproximadamente 0,2 V em relação ao eletrodo de Pt não suportado, possivelmente, se deve ao fato do catalisador estar disperso em carbono de alta área superficial e / ou a um efeito de tamanho de partícula do catalisador. Diferentemente dos eletrodos bimetálicos PtRu, a adição de Rh ao eletrodo de Pt suportada não contribui para o decréscimo do potencial inicial de oxidação do álcool. Porém, ele altera a distribuição dos produtos de oxidação do metanol. Na Tabela 3 são dadas as correntes faradáica e iônica a 0,6 V, a constante de calibração do equipamento e a eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 .

Tabela 3: Correntes normalizadas tomadas a 0,6 V. Constante de calibração do equipamento, calculada a partir do experimento de eletro-oxidação de CO e eficiência de corrente faradáica na formação de CO_2 na reação de eletro-oxidação de CH_3OH 1 mol L^{-1} / HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Catalisadores	i_F ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{44} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k (10^{-7})	ε (%)
Pt/C	10,1	5,54	1,05	60
Pt₈₃Rh₁₇/C	7,28	4,92	1,29	61
Pt₇₀Rh₃₀/C	6,59	4,21	1,39	64
Pt₄₇Rh₅₃/C	3,93	2,98	1,23	72
Rh/C	3,09	2,18	1,35	70

Nesta tabela são dadas as correntes normalizadas de eletro-oxidação de metanol, a constante de calibração do equipamento de DEMS e a eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 (ε). A eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 é a razão entre a corrente iônica de CO_2 (i_{44}), tomada a certo valor de potencial, dividida pela constante de calibração do equipamento (k) por corrente faradáica de oxidação do álcool (i_F) dividida por n , que é o número de elétrons envolvidos na reação ($n = 6$). O resultado é multiplicado por 100 para se ter o resultado final em porcentagem. Ver a equação abaixo:

$$\varepsilon = \frac{i_{44} / k}{i_F / n} \quad (15)$$

A constante de calibração k foi determinada anteriormente à eletro-oxidação de metanol, no experimento de eletro-oxidação de CO adsorvido a cobertura de saturação ($k = nQ_i/Q_F$, onde Q_i e Q_F são as cargas iônica e faradáica de oxidação de CO, respectivamente, e n é o número de elétrons consumido na reação de oxidação de CO a CO_2 ($n = 2$)). Com a intensidade de corrente iônica de CO_2 do experimento de oxidação de metanol e com esta constante, calcula-se a fração de corrente faradáica relativa ao CO_2 gerado, ou seja, a eficiência de corrente de CO_2 em função da corrente faradáica.⁴⁷

A Tabela 3 nos mostra claramente a tendência observada no gráfico de varredura linear anódica de eletro-oxidação de metanol. As correntes decresceram com a adição de Rh ao catalisador de Pt. Entretanto, a eficiência de corrente de formação de CO_2 aumentou em função do teor de Rh no catalisador bimetálico, de 60 % no eletrodo de Pt pura para ~ 72 % no eletrodo de composição $Pt_{47}Rh_{53}/C$. O eletrodo de Rh puro apresentou uma alta eficiência de formação de CO_2 ($\varepsilon \cong 70$ %). Todavia, a velocidade da reação é muito baixa, como pode ser observado das intensidades de corrente faradáica e corrente iônica de CO_2 . Observe-se que, na Fig. 11c, a intensidade de corrente iônica de metilformiato foi multiplicado por dez no caso do eletrodo de Rh puro. A Figura 12 mostra a eficiência de corrente de formação de CO_2 calculada também a maiores potenciais em função da composição do catalisador.

Figura 12: Correntes faradáica (a) e iônica (b) e eficiência de formação de CO_2 (c) calculados a 0,6, 0,7 e 0,8 V em função da composição dos catalisadores. Eletro-oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se um aumento das respostas de corrente faradáica e iônica e de eficiência de formação de CO_2 em função do aumento do potencial. Mas a mesma tendência é mantida, ou seja, as correntes decrescem e a eficiência de formação de CO_2 aumenta. A eficiência de formação de CO_2 é máxima para o catalisador bimetálico a aproximadamente 50 % de ródio (composição atômica).

Trabalhos relatados na literatura são controversos quanto à interpretação do efeito do ródio na composição do catalisador. Os efeitos provocados pelo átomo modificador têm sido interpretados através das seguintes teorias ou hipóteses: (i) efeito ligante ou eletrônico: o átomo modificador altera as propriedades eletrônicas da Pt, modificando a interação química entre as espécies adsorvidas (CO_{ads}) com este metal, de tal forma que a energia de ativação para oxidação dessas espécies diminui^{41,42,107,108} e (ii) mecanismo bifuncional: o átomo modificador tem a propriedade de adsorver oxigênio (OH_{ads}) e “ativar” moléculas de água em potenciais

mais baixos que a Pt pura. Dessa forma, a Pt forneceria os sítios para a adsorção de metanol (ou outras moléculas orgânicas), enquanto o outro elemento (modificador) forneceria os sítios para adsorção de espécies OH_{ads} . Como o oxigênio necessário à oxidação dos intermediários adsorvidos estaria disponível em potenciais mais baixos, a oxidação seria facilitada.^{109,110}

Ureta-Zañartu *et al.*⁵¹ estudaram a reação de eletro-oxidação de metanol em ligas comerciais PtRh de várias composições em solução ácida. Estes autores observaram uma maior atividade catalítica na oxidação de metanol sobre os catalisadores bimetálicos (o melhor deles $\text{Pt}_{87}\text{Rh}_{13}$) do que sobre uma superfície de Pt pura. Esta atividade maior (~ 50 %) foi interpretada em termos do mecanismo bifuncional, ou seja, a Pt promove a desidrogenação do álcool e o Rh fornece as espécies oxigenadas (tipo OH_{ads}) em um sobrepotencial menor do que Pt pura. Concluíram que a etapa determinante da velocidade da reação é a oxidação do resíduo metanólico, isto é, o CO adsorvido:

Entretanto, em nosso caso, o mecanismo bifuncional não parece ser predominante. O potencial inicial da reação de eletro-oxidação de metanol não diminuiu e nem a corrente faradáica aumentou com a adição de ródio ao catalisador de platina. Porém, a eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 (ϵ) apresentou uma variação grande em função da composição dos catalisadores bimetálicos. A eficiência aumentou de 60% no eletrodo de Pt pura para 72% no eletrodo $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ a 0,6 V, com aumento ainda maior em potenciais mais positivos. Parece-nos razoável sugerir que o efeito eletrônico tenha uma contribuição importante em vista dos resultados apresentados. Maiores rendimentos de CO_2 foram obtidos através de medidas potencioestáticas na oxidação de metanol.

3.2.3.2 Medidas de DEMS Potenciostáticas

Mais informações mecanísticas e cinéticas foram obtidas nos experimentos de transientes de corrente, ou seja, medidas cronoamperométricas monitorando-se a oxidação potenciostática de metanol em função do tempo após um salto de potencial da região de hidrogênio para a de oxidação de metanol. O seguinte programa de potencial do eletrodo foi aplicado, primeiro, mantido a 1,1 V por 20 segundos para criar uma superfície completamente oxidada. Em seguida, mudado de 1,1 para 0,05 V e mantido neste potencial por três minutos para que a superfície oxidada fosse reduzida. Assim a superfície metálica resultante encontrase livre de qualquer resíduo de metanol. Finalmente, o potencial era mudado para a região de oxidação de metanol, a 0,7 V, e a reação monitorada, registrando-se a corrente faradáica e os sinais de corrente iônica dos produtos CO₂ e metilformiato ($m/z = 44$ e $m/z = 60$) por trinta minutos. Os correspondentes transientes de corrente faradáica e os sinais de intensidade de massas observadas após o salto de potencial de 0,05 a 0,7 V são mostrados na Figura 13 para os catalisadores de diferentes composições estudadas.

Figura 13: Medidas potenciostáticas de oxidação de CH_3OH 1 mol L^{-1} em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Salto de potencial de 0,05 a 0,7 V. (a) corrente faradática, (b) corrente iônica de formação de CO_2 e (c) corrente iônica de formação de metilformiato. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

Três regiões características podem ser distinguidas nos transientes de corrente. Primeiro, um pico agudo de corrente faradática imediatamente após o salto de potencial, seguido por um decaimento aproximadamente exponencial, e finalmente uma região onde a corrente da reação é quase estável, ao menos na escala de tempo dos experimentos. O pico agudo de corrente faradática observado logo após o salto de potencial (Fig. 13a) inclui contribuições de carregamento “pseudocapacitivo” da dupla camada elétrica¹¹¹ (dessorção de hidrogênio). Após este pico, a corrente faradática decai quase que exponencialmente. Após aproximadamente três minutos o decaimento da corrente de oxidação de metanol alcança uma corrente de estado quase estacionário. Aparentemente, a situação de estado quase estacionário foi alcançada, onde o transporte contínuo de metanol para o eletrodo e a remoção (oxidação)

dos produtos da reação de oxidação de metanol, inclusive os produtos de oxidação parcial da superfície do catalisador, são balanceados. Estes transientes de corrente faradáica são qualitativamente similares àqueles relatados previamente para eletrodos de Pt policristalina^{47,48} e monocristalina^{40,44,111} e catalisadores de Pt suportada.^{112,113} Alguns trabalhos têm sido relatados usando célula de fluxo de solução, ou seja, sob condição de convecção forçada.^{33,37} Nossas medidas foram obtidas na ausência de convecção forçada, como a maioria dos estudos relatados. Ainda que a velocidade da reação de oxidação de metanol seja determinada principalmente pela cinética da reação do que por limitações difusionais, diferenças são esperadas devido à influência dos efeitos de transporte de massa sobre a distribuição dos produtos de oxidação incompleta de metanol, formaldeído e ácido fórmico.

Os transientes de corrente iônica relativa à formação de CO₂ ($m/z = 44$) na reação de oxidação de metanol sobre os diferentes catalisadores PtRh/C são mostrados na Figura 13b. A ausência dos picos de corrente imediatamente após o salto de potencial comparado à corrente faradáica pode ser explicada pela ausência de contribuições pseudocapacitivas na intensidade de corrente iônica. Esta ausência do pico se deve também à superfície do eletrodo estar livre de resíduos do metanol no potencial de 0,05 V, já que neste potencial é conhecido que metanol não se adsorve na superfície do eletrodo.¹¹⁴ O sinal de massa de $m/z = 44$ aumenta quase simultaneamente ao salto de potencial e alcança um patamar de corrente iônica quase estacionária. É interessante observar que a corrente iônica de formação de CO₂ mantém-se praticamente em estado estacionário por um período de tempo razoável (30 minutos). Comportamento semelhante foi observado sobre eletrodo liso de Pt policristalina, onde foi realizado um salto de potencial de 0,05 a 0,6 V.⁴⁸ Porém, neste estudo a corrente iônica de CO₂ decresceu rapidamente em função do tempo. Já em um outro estudo, observou-se um pico de corrente iônica de CO₂ como na corrente faradáica.¹¹³ Neste estudo, o potencial do

eletrodo de trabalho (Pt/C) foi mantido a 0,16 V por dois minutos antes do salto a 0,61 V. Então, o pico de corrente iônica observado logo após o salto de potencial foi atribuído a oxidação dos resíduos da oxidação de metanol (CO principalmente) gerados naquele potencial. Este efeito também foi observado na eletro-oxidação de etanol sobre catalisador de Pt dispersa em carbono de alta área superficial, onde foi realizado o salto de potencial a 0,61 V a partir de dois potenciais inicial, 0,06 e 0,26 V.¹¹⁵ No experimento com potencial inicial 0,06 V não se observou este pico, enquanto que no experimento com potencial inicial 0,26 V observou-se aquele pico de corrente iônica de CO₂ imediatamente após o salto de potencial.

Os transientes de corrente iônica de formação de metilformiato a 0,7 V são apresentados na Figura 13c. A corrente de formação de metilformiato, e indiretamente de ácido fórmico, é bem distinta daquela de formação de CO₂. O aumento inicial da corrente iônica de metilformiato é menos pronunciado do que o da de CO₂, o que pode estar associado a um impedimento cinético na formação do éster. Este comportamento pode ser explicado pela lenta reação de formação do éster entre ácido fórmico e metanol, comparada à rápida formação de CO₂. Esta reação química entre ácido fórmico e metanol é evidenciada pela resposta de corrente iônica de metilformiato. Comparando-as com a corrente faradáica e a corrente iônica de CO₂, observa-se que as correntes estacionárias estão mais próximas umas das outras entre os catalisadores, diferentemente dos sinais de corrente iônica de CO₂ que seguem intimamente as correntes faradáicas, exceto o catalisador de Rh puro que não produziu metilformiato, de acordo com as medidas potenciodinâmicas.

Adicionalmente sugeriu-se que além da reação química entre ácido fórmico e metanol contribuir na resposta de corrente iônica de metilformiato, os óxidos de Pt superficiais também poderiam ser reduzidos através de uma reação química com o metanol. Isto foi demonstrado através da redução de uma monocamada de PtO pré-formada por metanol em solução à condição de potencial de circuito aberto.³³ A magnitude da diferença da intensidade

de metilformiato em relação à de CO_2 poderia conter contribuições da oxidação incompleta de metanol a formaldeído e ácido fórmico.

É interessante observar que as correntes mantêm-se aproximadamente estacionárias em função do tempo. Tem sido relatado que a oxidação de metanol gera altas correntes a potenciais próximos de 0,6 V. Entretanto, a corrente rapidamente decresce em consequência da formação de intermediários fortemente adsorvidos à superfície do eletrodo. Tem sido um consenso de que este intermediário seja o CO .^{34,116} Este intermediário somente é removido da superfície a altos potenciais, onde ocorre a dissociação da água, que é o doador de oxigênio da reação. No caso da Pt, isto ocorre somente a partir de 0,4 – 0,45 V.¹¹⁶

Tem sido relatado que a reação de eletro-oxidação de metanol segue rotas paralelas.^{30,47,111} Uma dessas rotas teria o CO_{ads} como intermediário da reação, onde a velocidade global da reação seria limitada pela reação de oxidação do CO_{ads} . E a outra rota seria através de intermediários solúveis, formaldeído e ácido fórmico. Em eletrodos com estrutura porosa, como aqueles usados em células a combustível, a probabilidade dessas espécies solúveis sofrerem re-adsorção e posterior oxidação é muito maior do que em superfícies lisas. Wang *et al.*⁴⁷ relataram uma eficiência de corrente de formação de CO_2 na oxidação de metanol sobre eletrodo de Pt dispersa em carbono de alta área superficial muito maior que aquela sobre Pt lisa. Os nossos resultados de eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 corroboram essas conclusões (Fig. 14). Estes rendimentos de CO_2 ($\epsilon \sim 77$ a 97 %) foram ainda maiores que aqueles obtidos por varredura linear anódica ($\epsilon \sim 60$ a 96 %). Assim como calculado anteriormente para as medidas potenciodinâmicas, os valores resultantes de eficiência de corrente em função da composição dos catalisadores são apresentados na Figura 14 para as medidas de cronoamperometria a 0,7 V.

Figura 14: Eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 em função da composição dos catalisadores. Salto de potencial de 0,05 a 0,7 V por 30 minutos. CH_3OH 1,0 mol L^{-1} em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Rendimento calculado a 30 min. após salto de potencial. Dados obtidos dos experimentos da Fig. 13.

A maior eficiência de corrente faradáica de formação de CO_2 nas medidas de cronoamperometria em relação à de voltametria cíclica poderia ser devido ao maior tempo de reação naquele potencial, 0,7 V, do que na condição de varredura de potencial, 2 mV s^{-1} , ou seja, 0,5 s mV^{-1} . Entretanto, não se observou o mesmo comportamento daquele por voltametria cíclica, pois não se observa uma tendência clara no rendimento de CO_2 por cronoamperometria. Porém, se poderia dizer de modo aproximado que o rendimento da reação decresce em função do teor de ródio na liga, exceto o catalisador de composição $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ que apresentou um rendimento próximo ao de Pt/C . O rendimento de CO_2 na eletro-oxidação de etanol sobre os catalisadores PtRh/C é ainda menor.

3.3 A Eletro-oxidação de Etanol sobre os catalisadores PtRh/C

3.3.1 Medidas de DEMS Potenciodinâmicas

Os resultados da medida potenciodinâmica de DEMS à temperatura ambiente (25 °C) da eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre o catalisador de Pt disperso em carbono de alta área superficial são apresentados na Figura 15. Além da corrente faradáica, são mostradas as correntes iônicas dos produtos monitorados: CO₂ por meio do sinal de massa m/z = 44 ([CO₂]⁺), e o fragmento principal do acetaldeído através do sinal de intensidade de massa m/z = 30 ([CDO]⁺) devido ao uso de etanol deuterado (CD₃CD₂OD). Estes são os fragmentos mais abundantes na ionização do acetaldeído e do CO₂.¹¹⁷ Ácido acético tem sido identificado como um terceiro produto na oxidação de etanol^{88,118,119}. Entretanto, não pode ser detectado por DEMS em baixas concentrações devido a sua baixa volatilidade e porque ácidos fracos são fortemente ionizáveis em soluções diluídas. Ácido acético foi detectado por DEMS durante a operação de uma célula a combustível de eletrólito polimérico (PEFC) com etanol em altas temperaturas, entre 150 e 190 °C.⁶⁵ Entretanto, em nossos experimentos realizados à temperatura ambiente (25 °C), não foi possível detectar a presença de ácido acético na oxidação de etanol em soluções ácidas, assim como em vários outros estudos.^{74,79}

Figura 15: Eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $25^\circ C$ sobre o eletrodo Pt/C. (a) corrente faradáica, (b) sinal de corrente de iônica de acetaldeído ($[CDO]^+$), e (c) sinal de corrente iônica de CO_2 ($[CO_2]^+$). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Utilizou-se etanol marcado isotopicamente, CD_3CD_2OD .

A eletro-oxidação de etanol a potenciais abaixo de aproximadamente $0,4 \text{ V}$ é bloqueada fortemente pelos intermediários adsorvidos (CO e resíduos hidrocarbônicos). A reação ocorre a uma velocidade considerável somente a potenciais superiores a $0,5 \text{ V}$, onde estas espécies podem ser removidas oxidativamente, resultando em um pico de corrente a $\sim 1,15 \text{ V}$. A corrente iônica de formação de CO_2 , medida através do sinal de intensidade de massa $m/z = 44$, começa a crescer a partir de $0,6 \text{ V}$ sendo que a mesma aumenta rapidamente até alcançar um patamar a 1 V . Já no caso da corrente iônica relativa ao acetaldeído

produzido, a corrente começa a aumentar a partir de 0,5 V e continua crescendo mesmo após a inversão de potencial a 1,2 V passando por um máximo a aproximadamente 0,77 V na varredura de volta (varredura catódica). Essa corrente maior na varredura reversa do que na varredura direta pode ser em consequência de: i) um problema com o bombeamento do acetaldeído produzido ou, ii) na varredura reversa realmente se produz mais acetaldeído do que CO₂. A hipótese (i) deve ser menos provável, uma vez que o acetaldeído é mais pesado que o CO₂ e a eficiência de bombeamento é maior para gases mais pesados. Wang *et al.*¹¹⁵ também observaram uma corrente iônica de formação de acetaldeído maior na varredura reversa do que na direta na reação de eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 10 mV s⁻¹, tanto sobre um eletrodo de Pt policristalina liso, quanto em Pt dispersa.

Uma comparação direta destes resultados de oxidação de etanol sobre Pt/C com aqueles obtidos com Pt eletrodepositada não é possível, pois a extensão do envenenamento e a cobertura da superfície por adsorvatos dependem, dentre outros parâmetros, do limite superior de potencial: 1,5 V no caso da Pt eletrodepositada e 1,2 V no caso dos eletrodos dispersos em carbono. O potencial de 1,2 V não foi excedido em nossos experimentos para evitar a eletro-oxidação do suporte de carbono.¹²⁰

Na Figura 16 são mostradas as medidas de DEMS de todos os catalisadores da série PtRh/C. Para maior clareza, apenas as varreduras lineares anódicas são mostradas.

Figura 16: Eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C . Corrente faradáica (a), corrente iônica de acetaldeído (b) e corrente iônica de CO_2 (c). Catalisadores: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

Na Fig. 16a observa-se claramente que o catalisador de Pt pura apresentou a maior corrente a partir de $0,7 \text{ V}$. A adição de Rh ao catalisador de Pt acarretou decréscimo da corrente faradáica em função do teor de ródio na liga, sendo que o catalisador de Rh puro apresentou a menor corrente, praticamente ao nível de corrente apenas em eletrólito suporte (não mostrada).

Devido à grande capacidade da dupla camada elétrica de catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial, é difícil inferir sobre o potencial inicial da reação através da

corrente faradáica. Entretanto, os sinais de corrente iônica são livres desse efeito (de carga da dupla camada elétrica). O potencial inicial para a formação de um produto é interessante para avaliar a atividade de um eletrodo considerando-se a reação eletroquímica. Observa-se um efeito pronunciado nos perfis de corrente iônica em função da composição do catalisador, ou seja, do teor de Rh no catalisador bimetálico.

As respostas de corrente iônica serão discutidas mais adiante. Agora, será discutido o efeito do ródio na corrente eletroquímica. Como já foi mencionada anteriormente, a adição de Rh ao eletrodo de Pt provocou um decréscimo na corrente faradáica. Este resultado é de certa forma surpreendente, pois em trabalhos anteriores sobre a oxidação de etanol em superfícies estendidas de PtRh (preparados por eletrodeposição) observou-se um aumento da cinética e da seletividade a CO₂ com a adição de ródio ao catalisador.^{86,87} O efeito do ródio foi atribuído a mudanças na estrutura eletrônica do catalisador e em ligas PtRh parece não haver segregação quando a liga não é submetida a ciclos de oxidação e redução.

A composição dos catalisadores bimetálicos dada neste estudo é a composição total e não a composição superficial. Diferenças na composição total e superficial são causadas por segregação superficial de um dos componentes. Tem sido relatado que em catalisadores multimetálicos pode ocorrer segregação de um dos componentes do catalisador para a superfície.¹²¹⁻¹²⁶ Trabalhos relatados pelo grupo de Wieckowski têm mostrado através da técnica de ressonância magnética nuclear que ocorre segregação de um dos componentes em alguns catalisadores bimetálicos.¹²⁶⁻¹²⁸

No caso de catalisadores bimetálicos o espectro de RMN mostra um alargamento de pico e estruturas tipo camadas, conquanto eles mantenham uma composição homogênea dentro das nanopartículas. Este é o caso do catalisador bimetálico PtPd, onde o pico do espectro de RMN ¹⁹⁵Pt encontra-se muito deslocado em relação ao pico do espectro de Pt *bulk* e ainda o pico é mais largo. Por outro lado, se há segregação superficial de um dos

componentes, então o espectro de RMN pode consistir de um pico relativamente estreito, característico de filme superficial segregado. Foi relatado que este é o caso de partículas bimetálicas PtRh onde o espectro consiste de um pico estreito centrado a aproximadamente 1,138 G/kHz.¹²¹ Esta frequência corresponde à da Pt *bulk*, concluindo-se que os núcleos destas partículas são constituídos apenas de Pt. No caso de nanopartículas PtRu, o espectro de RMN ^{195}Pt é relativamente estreito e encontra-se centrado a aproximadamente 1,104 G/kHz. Isto sugere fortemente que há um enriquecimento da superfície por átomos de Pt nestas nanopartículas PtRu. A Figura 17 é uma representação esquemática da estrutura das nanopartículas dos três catalisadores bimetálicos, juntamente com seus espectros de RMN ^{195}Pt , reproduzida aqui da referência 99.

Figura 17: Desenho esquemático da estrutura de nanopartículas bimetálicas e seus espectros de RMN ^{195}Pt . Reproduzido da referência 99.

Nossos resultados mostraram um decréscimo acentuado na corrente faradáica em função do aumento do teor de Rh na liga. Estes resultados poderiam ser interpretados como um resultado da segregação de Rh para a superfície da partícula. É proposto que o álcool se adsorve e se desidrogena sobre sítios de Pt. Assim, numa superfície “rica” em ródio, faltaria

sítio catalítico para adsorção e desidrogenação da molécula de etanol. Esta proposta foi deduzida observando-se os níveis de corrente de oxidação de etanol sobre os metais Pt e Rh puros, o eletrodo de Pt pura apresentou a maior corrente enquanto que o de Rh puro praticamente não apresentou corrente faradáica de oxidação do etanol, como claramente observado na Fig. 16a.

Em um outro trabalho abordando a questão da segregação de componentes em catalisadores bimetálicos, investigou-se a composição de algumas partículas individualmente do catalisador bimetálico PtRh suportado em alumina a diferentes teores de Rh.¹²² Para o catalisador PtRh de composição nominal Pt₆₀Rh₄₀ observou-se uma distribuição bimodal, onde praticamente todas as partículas abaixo de 10 nm dividiram-se em dois grupos, um centrado a 10% e o outro a 90% em massa de Pt. Os resultados obtidos para o catalisador de composição Pt₇₅Rh₂₅ foram muito diferentes daqueles obtidos no caso do catalisador Pt₆₀Rh₄₀. A maioria das partículas era rica em Pt. Partículas ricas em Rh foram encontradas em número muito reduzido. Estes catalisadores foram testados na reação de redução de NO com H₂. O catalisador de composição 60% em massa de Pt apresentou atividade para redução de NO intermediária àquela medida para os metais puros. O catalisador de 75% de Pt apresentou maior atividade que a Pt pura. Os autores inferiram que a distribuição bimodal de composição das partículas PtRh ocorreu devido a esta composição encontrar-se dentro da região de imiscibilidade, segundo o diagrama de fases apresentado. Segundo este diagrama, Pt e Rh formam duas fases no intervalo de aproximadamente 10 a 90% em massa de Rh a temperaturas abaixo de ~ 750 °C, como mostra a Figura 18.

Figura 18: Diagrama de equilíbrio de fase PtRh mostrando o intervalo de miscibilidade. Reproduzido da referência 122.

Os autores¹²² sugeriram que a maior atividade do catalisador $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$ foi devido à presença de uma pequena fração de Rh na superfície das partículas ricas em Pt. Assumindo que H_2 se adsorve mais fortemente sobre Pt e NO se adsorve mais fortemente sobre Rh, a superfície da partícula poderia adsorver ambos NO e H_2 , o que resultaria na maior velocidade da reação observada.

Segundo esse diagrama de fases, o sistema PtRh é completamente miscível a qualquer composição acima de 750 °C (1023 K). Por outro lado, também tem sido relatado que ocorre segregação na superfície de ligas PtRh a altas temperaturas sob condições de ultra alto vácuo (UHV). A superfície é enriquecida com Pt em temperaturas entre 1000 e 1300 K, isto é, sob condição de equilíbrio térmico.¹²⁹ Nossos catalisadores foram preparados a 80 °C, através do método do ácido fórmico,⁹² e não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico. Segundo nossos resultados de corrente faradáica, nos parece mais razoável supor que, havendo segregação de um dos componentes, a superfície da nanopartícula estaria enriquecida por Rh, em concordância com as referências 99 e 121.

Estudos teóricos têm contribuído na análise e interpretação dos resultados de catálise obtidos experimentalmente.¹³⁰⁻¹³³ No caso de catalisadores bimetálicos PtRu, os cálculos obtidos com a teoria de densidade funcional (DFT) concordam muito bem com os resultados experimentais de segregação.¹³³ Neste caso sugeriu-se que os sítios catalíticos presentes na superfície são átomos de Pt e que todos os efeitos da “química de superfície” estão relacionados a modificações nas propriedades da Pt na superfície por Ru em camadas adjacentes à superfície. Porém, no caso de catalisadores PtRh, estes resultados da simulação contradizem os resultados experimentais, tanto aqueles apresentados nas referências 99 e 121, quanto os nossos resultados de corrente faradáica apresentados na Figura 16. Vale ressaltar que neste estudo¹³³ se considerou como modelo uma superfície plana do metal substrato, no caso a Pt, e o segundo metal, o Rh, depositado sobre o substrato em uma quantidade muito pequena, considerada como uma “impureza”. Assim, a extrapolação direta destes resultados à nossa condição experimental é bastante limitada. No nosso caso, os catalisadores foram preparados a 20% em massa dos metais dispersos em carbono de alta área superficial.

Além da análise de corrente faradáica, a análise dos produtos da reação e, conseqüentemente, do mecanismo da reação por meio dos sinais de corrente iônica dos produtos acetaldeído ($m/z = 30$) e CO_2 ($m/z = 44$) são possíveis através da técnica de DEMS. Observou-se também a mesma tendência decrescente para o sinal de corrente iônica do acetaldeído resultante da oxidação parcial do etanol, como aquela observada na corrente faradáica. Esta ordem decrescente foi mantida, exceto para o catalisador $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$, resultando na seguinte ordem decrescente $\text{Pt}/\text{C} > \text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C} > \text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C} \cong \text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C} > \text{Rh}/\text{C}$. Também é interessante observar que o potencial inicial de formação de acetaldeído para o catalisador de Pt pura é consideravelmente menor que o dos demais catalisadores, uma diferença de $\sim 0,1$ V. Isto nos leva a inferir que a adição de Rh ao catalisador de Pt desloca o potencial inicial de formação de acetaldeído para valores mais positivos. Supondo que a

velocidade de desidrogenação do etanol em ródio é bastante lenta, este resultado poderia significar a formação de outros produtos na eletro-oxidação do etanol. Ácido acético não pôde ser detectado em nossas condições experimentais. Por outro lado, a formação de CO_2 foi aumentada a mais baixos potenciais, na faixa de 0,6 a 0,9 V, nas três composições do catalisador bimetálico em relação à Pt pura. O eletrodo de Rh puro apresentou pico de corrente (máximo de corrente) de formação de CO_2 a aproximadamente 1/3 do máximo da corrente do eletrodo de Pt pura, e praticamente não gerou acetaldeído. Também o potencial de corrente máxima do eletrodo de Rh puro se deslocou para potenciais menos positivos, aproximadamente 0,25 V em relação à Pt. Porém, a velocidade da reação é muito baixa, como evidenciada através da corrente faradáica.

Comparando-se as respostas de corrente faradáica e corrente iônica de acetaldeído e de CO_2 dos eletrodos entre si (Figura 16), observa-se um comportamento muito interessante. Por exemplo, o eletrodo de Rh puro praticamente não gerou acetaldeído, mas produziu CO_2 consideravelmente, aproximadamente 1/3 da quantidade de CO_2 produzida sobre o eletrodo de Pt pura. Já o eletrodo de Pt pura, que gerou a maior corrente faradáica, foi o que mais produziu acetaldeído. A formação de CO_2 também foi considerável ainda que deslocada para potenciais maiores, apresentando a maior corrente iônica a potenciais acima de ~ 1 V. Já para o eletrodo de composição $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$, que apresentou a menor corrente faradáica dentre os eletrodos contendo Pt, produziu mais CO_2 e menos acetaldeído que o eletrodo de Pt pura. Estes resultados evidenciam a influência do Rh como elemento modificador das vias de reação de oxidação do etanol. Na Tabela 4 são dadas as correntes faradáica e iônica dos produtos monitorados e a eficiência de corrente na formação de CO_2 (ϵ), calculados a 0,7 V.

Tabela 4: Correntes faradáica (i_F) e iônica de CO_2 (i_{44}) tomadas a 0,7 V vs. ERH, constante de calibração do equipamento de DEMS (k) e eficiência de corrente de formação de CO_2 (ϵ) obtidos da eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ / HClO_4 0,1 mol L⁻¹.

eletrodos	i_F ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	I_{44} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k (10^{-5})	ϵ (%)
Pt/C	9,42	0,52	1,31	8
Pt₈₃Rh₁₇/C	9,16	0,62	1,65	11
Pt₇₀Rh₃₀/C	8,56	0,59	1,27	9
Pt₄₇Rh₅₃/C	6,80	1,23	0,94	50
Rh/C	4,76	1,23	1,11	27

Nesta tabela são apresentadas a corrente faradáica (i_F), a corrente iônica de formação de CO_2 (i_{44}), tomados a 0,7 V, a constante de calibração do equipamento de DEMS (k) e a eficiência de corrente faradáica relativa ao CO_2 formado (ϵ). Como já explicado anteriormente (seção 3.4), a constante de calibração do equipamento nos dá a razão de produto detectado, por meio da corrente iônica, em função da corrente faradáica, ou seja, a corrente total. A eficiência de corrente de formação de CO_2 na reação de eletro-oxidação de etanol é a fração da corrente faradáica relativo à formação de CO_2 .

Observa-se então na Tabela 4 que o eletrodo de Pt pura apresentou o menor rendimento de CO_2 . Embora sua corrente faradáica tenha sido apenas um pouco maior que a dos catalisadores de 17 e 30% de Rh (% atômica), sua corrente iônica de acetaldeído foi a maior enquanto que a de CO_2 foi a menor, no potencial de 0,7 V. Os dois catalisadores de baixo teor de Rh apresentaram um rendimento de CO_2 um pouco maior que o de Pt pura. Já o catalisador de Rh puro apresentou uma eficiência de corrente de formação de CO_2 muito maior que o de Pt pura, aproximadamente três vezes. Esta eficiência de corrente de CO_2 do eletrodo de Rh puro se deve à sua seletividade à oxidação total do etanol, ainda que a corrente faradáica tenha sido baixa. Mas o melhor catalisador para oxidação completa de etanol foi o de composição atômica aproximadamente 1:1, o catalisador Pt₄₇Rh₅₃/C, embora no intervalo de potencial entre 0,6 e 0,7 V a formação de CO_2 tenha sido praticamente igual à do eletrodo de Rh puro. A corrente iônica de CO_2 foi maior até ~ 0,95 V. A corrente faradáica foi

intermediária entre as dos eletrodos dos metais puros. Isto fez com que o rendimento de CO_2 alcançasse $\sim 50\%$. Por motivo de comparação, a eficiência de corrente de CO_2 também foi calculada a 0,8 V. A mesma tendência foi encontrada: quanto maior o teor de Rh no catalisador bimetalico, maior o rendimento.

Figura 19: Corrente faradáica (a) e corrente iônica dos produtos monitorados acetaldeído (b) e CO_2 (c) e a eficiência de corrente de formação de CO_2 (d) a 0,7 V (■) e 0,8 V (○) em função do teor de ródio nos catalisadores. Eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

Na Figura 19 são apresentadas as respostas de corrente faradáica, corrente iônica dos produtos CO_2 e acetaldeído e a eficiência de corrente de CO_2 em função do teor de ródio nos catalisadores. Observa-se que, em linhas gerais, o decréscimo da corrente faradáica se deve provavelmente ao decréscimo de formação de acetaldeído, já que este é o produto majoritário da reação e o aumento da corrente iônica de formação de CO_2 , devido ao aumento do teor de

Rh na liga. Ainda que a eficiência de CO₂ do eletrodo de Rh puro tenha sido alta, a segunda maior, a cinética da reação é muito lenta, como pode ser observado através dos sinais de corrente faradáica e de corrente iônica de formação de acetaldeído.

Dos resultados discutidos acima e dos trabalhos relatados na literatura (Introdução, seção 1.2), o mecanismo de oxidação de etanol em solução ácida pode ser resumido no seguinte esquema de reações paralelas:

onde (R)_{ad} representa os intermediários adsorvidos sobre o eletrodo.

A oxidação total de etanol envolve a sua completa desidrogenação, clivagem da ligação C-C, formação de monóxido de carbono adsorvido e finalmente sua oxidação a CO₂, além de um outro caminho paralelo, levando a acetaldeído e ácido acético.¹³⁴ Diferentemente do metanol, onde há uma predominância da oxidação total, o etanol é mais dificilmente oxidado a CO₂, como pode ser observado na Tabela 4 através da eficiência de corrente faradáica relativa à produção de CO₂ (ε). Isso ocorre porque para etanol uma ligação C-C precisa ser quebrada e duas ligações C-O devem ser formadas para formar CO₂ a partir do fragmento metílico, resultante da clivagem da ligação C-C. Já para o metanol, além da reação de desidrogenação comum aos dois álcoois, apenas uma ligação C-O deve ser formada para produzir CO₂. Portanto, requer-se uma maior energia na eletro-oxidação de etanol em relação à do metanol.

O resultado mais notável deste estudo é a observação de que a adição de ródio ao eletrodo de platina aumentou a seletividade da reação em direção ao produto de oxidação eletroquímica completa de etanol, ao mesmo tempo em que a adição de ródio apresentou decréscimo da velocidade de reação. O melhor eletrodo bimetálico em termos de eficiência de CO₂, apresentou uma velocidade de reação global bem menor que aquela do eletrodo de Pt

pura. Ou seja, a atividade aumentada para clivagem da ligação C-C não foi seguida por uma velocidade de reação maior como pode ser visto pela corrente faradáica muito menor do eletrodo de Rh puro comparado ao de Pt puro. Pode haver várias razões para a menor velocidade da reação de eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Rh.

A primeira possibilidade é que eletrodos de Rh puro possivelmente são muito menos eficientes que Pt na reação de desidrogenação. Uma barreira muito alta para desidrogenação pode impedir a quebra da ligação C-C para formar CO, resultando assim em uma velocidade de reação global menor. A reação para produzir acetaldeído é uma reação típica envolvendo somente a abstração de dois átomos de hidrogênio por molécula pela superfície. De fato, analisando os sinais de corrente iônica de acetaldeído ($m/z = 30$), exceto na composição $Pt_{47}Rh_{53}/C$, observa-se que a formação de acetaldeído decresce da Pt pura ao eletrodo de Rh puro. Isto é uma indicação de que a captura de hidrogênio pela superfície decresce quando Rh é adicionado a Pt. Portanto, o recobrimento por CO durante a reação deve ser menor sobre superfícies de Rh ou aquelas contendo Rh.

Embora para o eletrodo de Rh puro a reação de desidrogenação mais lenta possa ser a razão da menor velocidade de reação global, este não parece ser o caso para os eletrodos bimetalícos, onde o sinal de corrente iônica de CO_2 é maior que aquele para o eletrodo de Pt pura, ao menos até 0,9 V.

Uma outra possível razão para a menor velocidade de reação pode estar relacionada à ligação CO-Rh aparentemente mais forte, como revelado pela dificuldade de remover totalmente uma monocamada de CO da superfície de um eletrodo Rh(111).¹³⁵ Foi encontrado que mais de 20 ciclos voltamétricos foram necessários para oxidar completamente a monocamada de CO adsorvido a fim de se recuperar a superfície limpa do eletrodo Rh(111). Este resultado está em concordância com os valores obtidos em condições de fase gasosa. A energia de ligação do CO adsorvido sobre Pt policristalina é 105 kJ mol^{-1} , enquanto que para

CO adsorvido sobre Rh policristalino é 134 kJ mol^{-1} .¹³⁶ Provavelmente uma diferença maior deve ser esperada em um ambiente eletroquímico. De nosso conhecimento nenhum dado direto de energia de ligação em ambiente eletroquímico é disponível. Alternativamente, a ligação mais forte O-Rh (293 kJ mol^{-1})¹³⁷ comparada à O-Pt ($\approx 167 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹³⁸ pode ser a razão da dificuldade de oxidação eletroquímica de CO sobre Rh. A alta energia de ligação O-Rh pode acarretar em uma energia de ativação alta para o acoplamento CO-O, impedindo assim a reação de oxidação do CO. Uma consequência direta disso é a menor velocidade de oxidação, associada a um envenenamento maior da superfície por CO adsorvido. Infelizmente, nós não conhecemos dados de energia de ativação para a oxidação de CO sobre eletrodos de Pt e Rh. A energia de ativação para $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2(\text{gas})$ sobre uma placa de Pt policristalina foi relatada como sendo 100 kJ mol^{-1} , enquanto que para a mesma reação sobre uma placa de Rh policristalino é 105 kJ mol^{-1} .¹³⁶ Esta é uma diferença muito pequena para ser atribuída à grande diferença na velocidade da reação observada para a reação eletroquímica. É provável que a diferença na energia de ativação seja maior para a reação eletródica. Em um ambiente eletroquímico há outros componentes que podem alterar a energia de adsorção de CO e O e, portanto, a energia de ativação para o acoplamento CO-O.

Em uma análise qualitativa, a mudança no potencial inicial da produção de CO_2 para potenciais menores para os catalisadores bimetálicos mostra que a energia de ativação para a reação $\text{CO} + \text{O}$ é menor do que sobre Pt pura. Tal efeito não foi observado para a produção de acetaldeído.

A mesma reação sobre eletrodos bimetálicos PtRu mostra que o potencial inicial para a produção de CO_2 decresce de 0,60 V na Pt pura para 0,38 V para $\text{Pt}_{92}\text{Ru}_8$ a 25°C ⁶⁶ em uma solução de etanol 1 mol L^{-1} , ou de 0,50 V para 0,25 V em uma solução de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.⁵⁴ Isto é um decréscimo notável, de mais que 0,2 V, quando comparado a um decréscimo de aproximadamente 0,05 V aos melhores eletrodos bimetálicos PtRh. Sobre eletrodos

bimetálicos PtRu também tem sido observado um decréscimo no potencial inicial para a produção de acetaldeído.

Um resultado contrastante para os eletrodos bimetálicos PtRu, comparados aos eletrodos bimetálicos PtRh, é a razão acetaldeído/CO₂. Sobre eletrodos bimetálicos PtRu a adição de Ru não aumenta a produção de CO₂ em relação à de acetaldeído, como observado aqui para os eletrodos bimetálicos PtRh. Assim, a adição de Rh claramente aumenta a habilidade na quebra da ligação C-C, a qual não é observada em eletrocatalisadores PtRu. Por outro lado, a adição de Ru prontamente promove um decréscimo significativo no potencial inicial da reação.

A razão para as diferenças observadas nos eletrodos bimetálicos PtRh e PtRu deve-se possivelmente à ação diferente do segundo elemento. Tem sido amplamente aceito que sobre eletrodos de PtRu predomina o chamado *mecanismo bifuncional*,¹³⁹ onde os sítios de platina agem para desidrogenar a molécula e acomodar o CO adsorvido, enquanto que os sítios de rutênio fornecem o oxigênio necessário à oxidação do CO adsorvido a CO₂ a potenciais mais baixos que o da platina, causando assim um decréscimo no potencial de oxidação do CO. Curiosamente, sobre os catalisadores bimetálicos PtRu também a ativação da ligação C-H parece ser afetada pela presença do rutênio, como observado por um decréscimo no potencial inicial na produção de acetaldeído.^{136,137} Por outro lado, o papel do ródio em eletrodos bimetálicos PtRh parece estar relacionado a uma propriedade eletrocatalítica mais intrínseca e não apenas como um sítio para fornecer o oxigênio necessário à oxidação do CO.

Para aplicações em células a combustível é desejável que o combustível seja completamente oxidado (maior número de elétrons por molécula) e a baixos sobrepotenciais. A reação ocorrendo em um sobrepotencial menor aumentaria a diferença de potencial entre as reações do cátodo e do ânodo com a vantagem de se aumentar a potência elétrica da célula, o que justifica os intensos esforços para se obter um rendimento catalítico maior do

eletrocatalisador na oxidação do álcool para a produção de CO_2 . A fração de corrente faradáica relativa à produção de CO_2 (ϵ) evidencia o efeito do ródio como elemento modificador no mecanismo de eletro-oxidação de etanol.

Todos esses resultados sugerem que para a oxidação de etanol a presença do ródio na composição do catalisador parece ser importante para aumentar a quebra da ligação C-C, mas não é o suficiente para produzir um bom eletrocatalisador, como o ródio não ajuda a decrescer significativamente a barreira de oxidação do CO. Por outro lado, a adição de rutênio ajuda a diminuir a energia para o acoplamento CO-O e possivelmente também a energia de ativação para o processo de desidrogenação. Provavelmente, um bom eletrocatalisador para esta reação necessite da presença do ródio e do rutênio para melhorar tanto o processo de desidrogenação, quanto o de quebra da ligação C-C e o acoplamento CO-O.

A combinação de platina e ródio em eletrodos bimetálicos para a oxidação de etanol mostra que o ródio produz um decréscimo acentuado no rendimento de acetaldeído comparado ao eletrodo de platina pura. O rendimento de CO_2 aumentou relativo à platina pura. Entretanto, um aumento na seletividade para a formação de CO_2 sobre a dos produtos parcialmente oxidados mostra que os eletrodos bimetálicos PtRh/C são candidatos promissores para a reação de oxidação de etanol se um terceiro elemento é adicionado, tanto para aumentar a velocidade de reação global (*turnover frequency*), quanto para diminuir o potencial inicial da reação. Provavelmente rutênio seja um bom candidato para se adicionar ao eletrocatalisador PtRh/C para suprir sítios para formar espécies oxigenadas mais ativas a um menor sobrepotencial e aumentar o acoplamento da ligação CO-O, aumentando assim a velocidade de produção de CO_2 .

3.3.2 Medidas de DEMS Potenciostáticas

Medidas potenciostáticas de eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também foram realizadas sobre os catalisadores PtRh/C.

Figura 20: Medidas potenciostáticas de oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

As medidas foram realizadas como no caso da eletro-oxidação de metanol (seção 3.2.3.2), exceto o potencial superior que foi de 0,8 V. Monitorou-se as respostas de corrente faradáica e os sinais de corrente iônica dos produtos CO_2 ($[\text{CO}_2]^+$, $m/z = 44$) e do fragmento principal do acetaldeído ($[\text{CDO}]^+$, $m/z = 30$). Foi usado etanol marcado isotopicamente para

tornar possível a diferenciação entre CO_2 e acetaldeído por espectrometria de massas, visto que ambos possuem a mesma massa molecular, $m/z = 44$. Observa-se que a densidade de corrente faradáica decresceu em função do teor de Rh no catalisador bimetalico. As densidades de corrente faradáica alcançaram um estado quase estacionário com níveis de corrente muito baixos, principalmente os eletrodos ricos em Rh, acima de 30 %. Curiosamente, ocorreu o inverso no caso da produção de acetaldeído, ou seja, a densidade de corrente de acetaldeído aumentou com o teor de Rh no catalisador bimetalico. Porém, após 20 minutos neste potencial em todos os eletrodos, exceto o de composição $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$, a corrente iônica praticamente caiu a zero. No caso da formação de CO_2 , este comportamento foi ainda mais acentuado. Após o salto de potencial a 0,8 V, a densidade de corrente inicial aumentou abruptamente, mas rapidamente decresceu praticamente a zero em todos os catalisadores. Este decréscimo rápido da corrente de formação de CO_2 mostra o imediato envenenamento da superfície por CO adsorvido. Todavia, a superfície do catalisador não parece ser completamente bloqueada, como se observa através do sinal de densidade de corrente faradáica possivelmente devido à rota de formação do ácido acético não ser bloqueada. Na Figura 21 observa-se claramente o decréscimo de corrente e de eficiência de formação de CO_2 em função da composição dos catalisadores.

Figura 21: Densidade de corrente faradáica (a), densidade de corrente iônica de CO_2 (b) e eficiência de corrente faradáica de CO_2 (c). Medidas potenciostáticas de oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V (30 minutos).

Por outro lado, é importante verificar se a reação de eletro-oxidação de etanol estaria sendo controlada por efeitos de difusão do álcool na interface eletrodo/solução. O fluxo por difusão do etanol na solução é determinado pela área geométrica do eletrodo, que é um fator limitante para a difusão de etanol da solução. Os dados de densidade de corrente faradáica normalizada pela área geométrica do eletrodo ($0,38 \text{ cm}^2$) são apresentados na Figura 22. Como pode ser visto, as densidades de corrente variam de 1 a 4 mA cm^{-2} .

Figura 22: Densidades de corrente farádica normalizadas pela área geométrica ($0,38 \text{ cm}^2$) dos eletrodos. Oxidação potencioestática de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Salto de potencial de 0,05 a 0,8 V. (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$; (—) Rh/C.

Assumindo-se que um perfil estacionário de concentração de etanol em solução tenha sido alcançado, pode-se estimar aproximadamente a queda de concentração do etanol na interface catalisador/solução por:

$$\Delta C = \frac{i_f \delta_N}{< z > F D} \quad (17)$$

onde i_f é a densidade de corrente farádica, δ_N é a espessura da camada de difusão de Nernst, $< z >$ é o número médio de elétrons transferidos por molécula de etanol, F é a constante de Faraday e D é o coeficiente de difusão do etanol. A partir dos valores do coeficiente de difusão do etanol ($1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$),¹⁴⁰ da espessura da camada de difusão de Nernst ($5 \times 10^{-2} \text{ cm}$),¹⁴⁰ e do valor de $< z >$ (3) estimado dos experimentos de cronoamperometria de acordo com a eficiência de rendimento de CO_2 , a variação de concentração do etanol na interface foi estimada através da equação 22. O resultado do cálculo da variação da concentração de etanol na interface (ΔC) foi de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$, aproximadamente, no caso dos catalisadores Pt/C e $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$, o qual foi próximo do valor da concentração *bulk* da solução ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Através destas estimativas, se sugere que os catalisadores Pt/C e o $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ poderiam

apresentar densidades de corrente limitadas por difusão. Para os demais catalisadores, $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{C}$ e Rh/C , o ΔC calculado pela equação 22 foi $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, o que nos leva a sugerir que nestes catalisadores o processo de oxidação do etanol estaria longe de ser controlado por difusão.

Independentemente da composição dos catalisadores PtRh/C , as densidades de corrente iônica de formação de CO_2 , e conseqüentemente o rendimento deste foi muito baixo, menor do que 2 %, como se observa na Figura 21c. Por outro lado, as intensidades de corrente iônica de formação de acetaldeído permaneceram mensuráveis e mostraram maiores densidades de corrente quanto maior o teor de ródio no catalisador bimetálico. Comparando-se, por exemplo, os catalisadores de menor e maior teor de ródio, $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$, se observa que o catalisador $\text{Pt}_{83}\text{Rh}_{17}/\text{C}$ apresentou a maior densidade de corrente faradáica, porém a menor corrente iônica de acetaldeído. Isto poderia indicar que os catalisadores ricos em platina favoreceriam a formação de ácido acético, e aqueles de maior teor de ródio na liga favoreceriam a formação de acetaldeído, já que a corrente iônica de formação de CO_2 praticamente caiu à zero. Como já foi mencionado, parece que as baixas densidades de correntes observadas na eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ se devem ao envenenamento da superfície do eletrodo pelos intermediários da reação adsorvidos fortemente ao invés de uma reação controlada por difusão. Portanto, a etapa de remoção oxidativa dos intermediários seria a etapa determinante da velocidade da reação.

3.4 Caracterização física dos catalisadores Pt/C E-Tek

3.4.1 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução - HRTEM

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos catalisadores Pt/C XC-72 Vulcan com carga de platina de 10, 40 e 80 % são apresentadas na Figura 23a-c, respectivamente.

Figura 23: Imagens de HRTEM para os catalisadores Pt/C XC72 Vulcan (E-Tek) com carga de Pt de 10 % (a), 40 % (b) e 80 % (c), respectivamente.

O catalisador Pt/C 10 % (em massa) mostra o maior número de partículas pequenas distribuídas aleatoriamente sobre o suporte de carbono. No outro extremo de carga de Pt usado neste estudo, isto é, o catalisador Pt/C 80 %, a distribuição das partículas não é tão uniforme, mostrando partículas aglomeradas e a presença de grandes quantidades de partículas pequenas (no sentido de que elas se comparam, em tamanho, com as partículas do catalisador Pt/C 10 %) circundando as partículas muito grandes. Isto pode ser melhor visualizado na imagem de escala ampliada (imagens B da Fig. 23).

A morfologia dos demais catalisadores Pt/C estudados, nominalmente os de 30, 40 e 60 %, encontra-se entre estes dois extremos. Os histogramas de distribuição de partículas para o conjunto completo de catalisadores sob investigação são apresentados na Figura 24a-e.

Figura 24: Distribuição de tamanho de partícula das imagens de HRTEM para os catalisadores Pt/C XC72 Vulcan (E-TEK) com cargas de 10 % (a), 30 % (b), 40 % (b), 60 % (d) e 80 % (e), respectivamente. Em (f) – (j) é mostrada a contribuição relativa à área total do catalisador de cada tamanho da distribuição (a) – (e) para o tamanho de corte de 10 nm.

Os catalisadores de 60 e 80 % de Pt compreendem um número significativo de partículas estendendo-se de 10 a 100 nm em tamanho e os respectivos histogramas são apresentados em seus diferentes compartimentos. O número grande de partículas pequenas acima mencionadas é evidenciado pela maior frequência abaixo de 10 nm nestes catalisadores. Em geral, os catalisadores mostraram uma distribuição muito ampla de tamanhos de partícula, exceto somente o catalisador Pt/C 10 % que apresentou uma distribuição de tamanhos estreita. Assim, o conceito de tamanho médio de partícula se torna sem sentido para caracterização destes catalisadores e o conteúdo de Pt, ou seja, a carga metálica será usada de agora em diante quando uma representação gráfica comparativa de qualquer propriedade destes catalisadores seja necessária. Uma interpretação errônea surgiria se os histogramas completos de distribuição de tamanho de partícula fossem considerados para descrever o comportamento eletroquímico destes catalisadores, pois, por exemplo, uma partícula de 10 nm é equivalente a uma centena de partículas de 1 nm em termos de contribuição à área ativa. Dos histogramas da Figura 24a-e, a contribuição relativa à área superficial total foi estimada supondo partículas esféricas. Estas estimativas são apresentadas na Fig. 24f-j, usando um "tamanho de corte" de 10 nm, isto é, a contribuição relativa à área superficial do catalisador das partículas maiores que 10 nm são colocadas todas juntas nestes histogramas. Este procedimento baseia-se no fato de que os efeitos de tamanho de partícula causados por aspectos geométricos praticamente extinguem-se a tamanhos de partícula acima de 10 nm independente do modelo da partícula considerado, icosaédrico ou cubooctaédrico.^{24,141,142} A área superficial total de Pt dos catalisadores também foi estimada das imagens de HRTEM e da carga de oxidação eletroquímica de uma monocamada de CO adsorvido.⁴⁹ Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Área superficial dos catalisadores Pt/C, estimadas neste trabalho a partir das imagens de HRTEM e da remoção oxidativa de CO adsorvido (CO stripping).

% Pt/C	Area / cm ²		m ² /g Pt
	HRTEM	Oxidação de CO	HRTEM
10	225	78,2	113
30	238	126	39,7
40	153	106	19,1
60	173	114	14,4
80	62,8	42,0	3,92

A razão de áreas estimadas por oxidação de CO (stripping CO) e HRTEM como uma função da carga de Pt (% Pt) é apresentada na Figura 25.

Figura 25: Razão de áreas estimadas pela oxidação de CO e por HRTEM como uma função da carga de Pt nos catalisadores Pt/C.

O recobrimento da superfície por uma monocamada de CO é aproximadamente 0,7 para os catalisadores de 40, 60 e 80 % de carga de Pt, o que está em perfeita concordância com os valores obtidos para Pt policristalina,¹⁴³ considerando que para o catalisador de 30 % de carga de Pt a cobertura é aproximadamente 0,55 e para o de 10 %, somente aproximadamente 0,35 ou metade do valor esperado. Uma possível explicação para este resultado é que algumas partículas de Pt não são ativas porque não são acessíveis pelo

eletrólito. Seria o caso se estas partículas estivessem localizadas dentro dos poros nos quais foram bloqueados durante a preparação do eletrodo. Quanto menores as partículas, mais provável de serem bloqueadas por este processo. Verificando-se os histogramas de área da Fig. 24 f-j, fica claro que as partículas pequenas contribuem significativamente para a área total, e assim, os catalisadores de 10 e 30 % de carga metálica seriam os mais sensíveis a este efeito. Se este for o caso, a perda de partículas seria intensa devido a este problema, bloqueando até 50 % no caso do catalisador Pt/C 10 %. Também, devido ao fato de que aparentemente as partículas menores são bloqueadas preferencialmente, este bloqueio funcionaria como um filtro “passa alta” (no sentido de tamanho de partícula) para a resposta eletroquímica dos catalisadores. Assim, este efeito de bloqueio das partículas menores resultaria em dificuldades em se tentar usar os dados de tamanho de partícula calculados através das técnicas de microscopia ou difração para entender o comportamento eletroquímico de catalisadores dispersos. As dificuldades seriam maiores em se tratando de grandes populações de partículas na faixa de 1 a 5 nm. Esta possibilidade poderia ser verificada comparando-se a carga de eletro-oxidação de CO com aquela de H_{upd} . Entretanto, a determinação desta é impedida devido à grande corrente capacitiva e ainda mal definida, o que torna difícil definir uma linha de base precisa no caso de eletrodos de difusão de gás. Ticianelli *et al.*¹⁴⁴ determinaram que a área de um eletrodo Pt/C E-Tek em configuração de camada fina porosa estimada por uma monocamada de hidrogênio é menor que a área estimada por TEM por um fator de 2 para o catalisador Pt/C 10 %, em concordância com os dados da Tabela 5. McBreen e Mukerjee^{24,25} sugeriram, a partir dos dados de XANES e EXAFS, que as partículas de platina pequenas podem sofrer deformação a potenciais na região de hidrogênio, mas a extensão em que isto afeta a estimativa de área por hidrogênio é desconhecida. Jusys *et al.*^{33,113} não encontraram nenhuma discrepância entre os dois métodos de estimativa de área (eletroquímico e por HRTEM) em eletrodos em configuração de filmes

finos de Pt/C. Isto indica que as diferenças são muito provavelmente originadas de fatores estruturais como molhabilidade da partícula, bloqueio dos poros, etc., que são dependentes do modo de preparação do eletrodo, conforme mostrado na ref. 144.

Uma outra possibilidade é que a cobertura de CO seja dependente do tamanho de partícula e não seja capaz de cobrir completamente partículas muito pequenas. Nas duas seções seguintes serão apresentadas as caracterizações eletroquímicas, voltametria cíclica dos eletrodos em eletrólito suporte e as medidas de eletro-oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido à superfície do eletrodo.

3.4.2 Caracterização eletroquímica dos catalisadores Pt/C E-Tek

3.4.2.1 Voltametria cíclica

Na Figura 26 são mostrados os voltamogramas cíclicos estáveis dos catalisadores estudados em solução de eletrólito suporte HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Os VCs foram obtidos numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos termostatzada a 25 °C. Os limites de potencial foram 0,05 e 1,0 V *versus* eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os eletrodos estudados foram submetidos a vários ciclos de potencial até se obter voltamogramas cíclicos estáveis. Durante este procedimento de limpeza são eliminados óxidos e impurezas presentes na superfície do catalisador, o que poderia alterar as correntes de oxidação de CO e de metanol. Ciclagem em potencial anódico muito alto pode resultar em mudanças na morfologia das nanopartículas de Pt devido à oxidação repetitiva do suporte (carbono de alta área superficial).¹⁴⁵ Por isso, o limite superior (anódico) para a ciclagem foi de 1,0 V_{ERH} .

Figura 26: Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C E-Tek de diferentes cargas metálicas. (a) 10 %; (b) 30 %; (c) 40 %; (d) 60 % e (f) 80 %. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de potencial 10 mV s^{-1} .

Investigou-se o comportamento voltamétrico dos catalisadores Pt/C E-Tek de 10 a 80 % em massa de Pt, correspondendo aos tamanhos médios de partículas calculados por microscopia eletrônica de transmissão de 2,2, 3,8, 4,5, 7,1, e 10,4 nm, respectivamente. Perfis voltamétricos comparáveis foram obtidos em cada caso, embora a região de hidrogênio tornasse menos discernível com o decréscimo do tamanho médio das partículas. Neste sentido, uma dependência acentuada do tamanho de partícula é observada na região de potencial de dessorção de oxigênio na varredura catódica do VC. O pico de corrente de redução dos óxidos da Pt deslocou-se consideravelmente para potenciais menores em função do decréscimo do tamanho de partícula. Observações similares têm sido relatadas na literatura eletroquímica.¹⁴⁶⁻
¹⁴⁸ Como apontado por Maillard *et al.*,¹⁴⁹ este efeito pode estar relacionado a uma forte ligação do OH adsorvido à superfície da nanopartícula, como demonstrado por XANES²⁴ e

EXAFS.²⁵ Entretanto, nenhuma influência clara do tamanho de partícula tem sido relatada ao início da oxidação da superfície da Pt.

Os catalisadores metálicos dispersos em carbono de alta área superficial possuem uma característica comum que é a grande capacidade da região da dupla camada elétrica. Como a carga está relacionada à área superficial do catalisador, é coerente que os eletrodos dispersos apresentem maior capacidade que os não dispersos.¹⁴⁷ Gloaguen *et al.*¹⁴⁵ relataram um aumento de aproximadamente 2,5 vezes da capacidade da dupla camada elétrica em função do aumento da área superficial específica de 220 para 300 m² g⁻¹ do catalisador de Pt dispersa em carbono de alta área superficial.

3.4.2.2 Medidas de eletro-oxidação de CO pré-adsorvido

Na Figura 27 são mostrados os experimentos de oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido à superfície do eletrodo. Nestes experimentos, o CO foi borbulhado na solução previamente desoxigenada, contendo apenas o eletrólito suporte, por 20 minutos. Em seguida, borbulhava-se um gás inerte (Ar) para remoção do CO dissolvido na solução também por 20 minutos. Os resultados de corrente faradáica e de corrente iônica de CO₂ ($m/z = 44$) na oxidação de CO adsorvido para a série de catalisadores Pt/C estudados são mostrados na Figura 27. Todos os VCs mostraram o envenenamento por CO na região de potencial de adsorção/dessorção de hidrogênio, confirmando a saturação da superfície. A potenciais mais positivos, a corrente faradáica exibe um pico de corrente centralizado a aproximadamente 0,87 V_{ERH} para os catalisadores de 10 e 30% de carga metálica e um pico duplo a cargas de Pt mais elevadas. Para o catalisador Pt/C 40%, o primeiro pico é menor que o segundo, enquanto

que no catalisador Pt/C 60% acontece o inverso, ou seja, o primeiro pico é maior que o segundo. Finalmente, a maiores potenciais, a corrente de oxidação de CO sobrepõe-se àquela de formação dos óxidos da Pt. O segundo ciclo de potencial lembra aquele do catalisador apenas em solução do eletrólito suporte. Conseqüentemente, pode ser inferido que todo o CO adsorvido é removido da superfície no primeiro ciclo de potencial. Também se observa que a largura, posição e número de picos de oxidação de CO variam com a carga de platina no catalisador, e portanto, com o tamanho médio das partículas.

Figura 27: Eletro-oxidação de CO previamente adsorvido à superfície do eletrodo. $E_{\text{ads}} = 0,2$ V_{ERH}, $t_{\text{ads}} = 20$ min., $v = 10$ mV s⁻¹, intervalo de potencial 0,05 a 1,2 V_{ERH}. São monitoradas as correntes faradáica (corrente total) e iônica; $m/z = 44$, ([CO₂]⁺).

Nas medidas de eletro-oxidação de CO houve uma variação considerável da carga em função do tamanho de partícula dos catalisadores Pt/C. A carga foi calculada através da corrente faradáica e da corrente iônica de formação de CO₂, tomando-se a segunda varredura anódica como linha de base para os cálculos. Elas foram usadas também para se obter a constante de calibração (k) do equipamento de DEMS. Esta constante será usada para se avaliar o rendimento da reação de oxidação de metanol em relação ao produto de oxidação total, o CO₂. Estes dados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de carga faradáica (Q_F), de carga iônica (Q_i) e da constante de calibração do equipamento ($k = nQ_i/Q_F$) calculados a partir dos experimentos de eletro-oxidação de CO adsorvido à superfície do eletrodo.

Pt/C %	Q_F (mC)	Q_i (μ C)	k (10^{-6})
10	24,0	0,168	13,2
30	59,6	0,204	6,84
40	45,7	0,178	7,79
60	23,8	0,202	16,9
80	10,7	0,196	36,6

Em eletrodos de difusão de gás, a carga de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido depende também da massa do catalisador pintada na camada catalítica. Uma pequena diferença de massa de um catalisador para outro pode resultar em uma carga de oxidação diferente, como o número de sítios ativos de Pt na superfície do catalisador depende da massa depositada. Entretanto, esta variação de carga não pode ser atribuída exclusivamente a uma variação de massa na camada catalítica nestes catalisadores. Assim, deve haver um efeito de tamanho de partícula quanto à formação e oxidação da monocamada de CO adsorvida à superfície.

Observa-se que nos catalisadores de carga metálica intermediária (40 e 60 %), o pico de corrente de oxidação de CO se divide em dois. Denominaremos pico **1** e pico **2**, os picos de

menor e de maior potencial, respectivamente. O pico de corrente a potenciais mais positivos (pico 2) se desenvolve em função do decréscimo da carga metálica no catalisador. O pico 1 não foi observado para o catalisador Pt/C 10 % e, para os demais catalisadores, sua intensidade de corrente aumenta enquanto sua posição se mantém inalterada. Observa-se também a diminuição no potencial e na intensidade de corrente do pico 2, com o aumento de carga de Pt no catalisador. O pico de oxidação de CO, pico 1, é observado apenas para os catalisadores com partículas aglomeradas. Sua intensidade de corrente aumenta com o aumento do tamanho médio e do grau de agregação das partículas dos catalisadores. O pico 2 está associado às partículas pequenas e isoladas. Uma população majoritária destas partículas, com tamanho médio entre 2 e 4 nm, está presente em todos os catalisadores investigados.

A variação da carga de oxidação de CO, a posição e a intensidade dos picos sobre catalisadores constituídos de nanopartículas de platina têm sido amplamente discutidas na literatura. Uma dessas interpretações considera que a oxidação de CO pode ocorrer sobre diferentes facetas dos planos de baixo índice de Miller presentes na superfície da Pt policristalina.¹⁵⁰ Por outro lado, foi sugerido que a energia de ligação de CO e OH com a superfície da Pt aumenta quando o tamanho da partícula de Pt decresce.³⁸ Esta explicação corrobora com o deslocamento do pico de corrente de oxidação de CO observado para maiores potenciais quando a carga metálica decresce, ou seja, quando o tamanho médio da partícula diminui.

Estes resultados também poderiam ser interpretados em termos de uma interação maior das moléculas do CO adsorvido, devido a uma maior densidade de facetas do tipo (111) na superfície, em função do decréscimo do tamanho das partículas de Pt. Park *et al.*¹⁵¹ relataram em um estudo do efeito do tamanho de partícula em uma série de catalisadores Pt/C, que as partículas de 8,8 nm exibiram sítios catalíticos constituídos principalmente de terraços tipo (111). Os catalisadores constituídos por partículas menores que 4 nm apresentaram um

decréscimo acentuado na frequência de vibração do CO, o qual foi atribuído ao deslocamento do CO dos terraços (111) para as “margens ou bordas” dos sítios catalíticos. Estes pesquisadores sugeriram que esta transição poderia estar associada ao decréscimo do número de coordenação dos átomos de Pt da superfície, de 9 nos átomos dos sítios constituídos de terraços (111) para aproximadamente 6 - 7 nos átomos de Pt nas bordas ou margens dos sítios catalíticos.

Estas maiores energias de ligação Pt-OH e Pt-CO sobre as partículas menores ($d < 4$ nm), como também as apontadas pelos estudos de espectroscopia de absorção de raios X,^{149,151} estão em concordância com o maior número de sítios na superfície de maior densidade de bordas/margens.

Os resultados observados mostraram que o tamanho de partícula produz um efeito pronunciado na reação de eletro-oxidação de CO sobre catalisadores de Pt dispersa em carbono de alta área superficial. Os catalisadores estudados apresentaram tamanho médio de partícula no intervalo de 2 – 10 nm

3.4.2.3 Oxidação Potenciodinâmica de Metanol

As curvas voltamétricas de oxidação de metanol sobre os eletrodos de nanopartículas suportadas são apresentadas nas Figuras 28 e 29 para as concentrações de metanol 0,1 e 2,0 mol L⁻¹, respectivamente.

Figura 28: Curvas voltamétricas de eletro-oxidação de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente pela rota do CO_2 a $m/z = 44$ (b) e $m/z = 60$ (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

Figura 29: Curvas voltamétricas de eletro-oxidação de metanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente pela rota do CO_2 a $m/z = 44$ (b) e $m/z = 60$ (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mVs^{-1} .

A corrente faradáica (Figs. 28a e 29a) e as intensidades de massa $m/z = 44$ (Figs. 28b e 29b) e $m/z = 60$ (Figs. 28c e 29c) nestas figuras estão normalizadas pela área estimada através da eletro-oxidação de CO previamente adsorvido à superfície do eletrodo. A densidade de corrente faradáica mais alta foi observada para o catalisador Pt/C 60 %, com os valores decrescentes para os catalisadores Pt/C 80, 10, 40, e 30 % nesta ordem. No caso da solução de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, esta tendência é observada até próximo de $0,85 \text{ V}$, pouco antes do máximo do pico de densidade de corrente. O surgimento deste pico está certamente relacionado a problemas de difusão do metanol, dado que este pico não é observado no caso de soluções mais concentradas. Além do mais, no caso da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as diferenças na densidade de corrente são observadas mais claramente enquanto na solução 2 mol L^{-1} os valores de densidade de corrente observados nos catalisadores Pt/C 10 e 80 % são muito próximos um do outro, como são os valores nos catalisadores 30 e 40 %.

A contribuição da rota de formação de CO_2 à densidade de corrente total é aproximadamente similar para todos os catalisadores, independentemente da concentração de metanol, como pode ser observado nas Fig. 28b e 29b. Observa-se uma exceção a esse comportamento geral para o catalisador Pt/C 10 %, onde o potencial inicial de formação de CO_2 é mudado quase 50 mV a potenciais mais positivos comparado aos outros catalisadores. Em uma análise mais detalhada, as diferenças nos sinais de massa dos catalisadores são discutidas separadamente para cada concentração. Os dois conjuntos de dados obtidos a diferentes concentrações de metanol não podem ser diretamente comparados quando se discute o sinal $m/z = 60$, usado para seguir a formação de ácido fórmico. Isto porque o sinal $m/z = 60$ se deve ao fragmento principal de metilformiato formado pela via:

Assim, o sinal de metilformiato depende das concentrações de ambos ácido fórmico e metanol. Isto explica a diferença em uma ordem de magnitude no sinal de $m/z = 60$ entre as duas concentrações de metanol.

Na solução de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente máxima devida à rota de CO_2 é observada para o catalisador Pt/C 40 %, seguida pelas dos catalisadores de carga 60, 80, 30, e 10 %, nesta ordem, como mostrado na Figura 28b. Uma tendência similar é observada para os sinais de ácido fórmico na Fig. 28c, exceto no caso do catalisador Pt/C 60 % o qual produz uma quantidade menor de ácido fórmico que o catalisador de carga 80 %. As rotas que conduzem à formação de CO_2 e a de ácido fórmico ambas requerem a formação de espécies oxigenadas. A similaridade observada nas tendências de produção de CO_2 e ácido fórmico podem ser consideradas como um reflexo da habilidade dos catalisadores para produzir espécies oxigenadas. Entretanto, a formação de espécies oxigenadas não é o único fator determinante no processo de oxidação de metanol; particularmente, as diferenças no sinal de $m/z = 60$ dentre todos os catalisadores são maiores que as diferenças no sinal de CO_2 . Este fato indica que as diferenças nos tamanhos de partículas e distribuições de tamanho dos catalisadores têm um efeito substancial nos primeiros estágios de desidrogenação do metanol. Este efeito torna-se mais evidente quando o desempenho dos catalisadores é comparado aos pares: o catalisador Pt/C 40 % produziu maiores rendimentos de CO_2 e de ácido fórmico, mas a sua densidade de corrente faradáica é quase metade daquela do catalisador 80 %. Assim, a diferença na densidade de corrente faradáica é o resultado de uma contribuição muito maior da rota conduzindo a formaldeído. A mesma razão aplica-se aos catalisadores 10 e 60%. A razão entre a densidade de corrente da rota de CO_2 e a densidade de corrente faradáica total para a solução de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é apresentada na Figura 30a.

Figura 30: Fração da densidade de corrente total na eletro-oxidação de metanol em solução 0,1 (a) e 2,0 mol L⁻¹ (b) via a rota de CO₂. Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹.

O catalisador de platina 30% mostrou a melhor seletividade em direção à rota de CO₂ com quase 90% em média da corrente faradáica proveniente deste processo. O catalisador Pt/C 40% também exibiu um desempenho notável com uma eficiência média de 80 %, sendo que os catalisadores Pt/C 10, 60 e 80 % são menos eficientes na formação de CO₂. O comportamento do catalisador Pt/C 40% permite uma estimativa aproximada da extensão da contribuição da rota de ácido fórmico à corrente faradáica total medida. O catalisador 40 % é responsável pelo maior sinal de ácido fórmico, o qual é quando muito 20 % da corrente faradáica total (assumindo que nenhum formaldeído está sendo produzido). Assim, o maior sinal de ácido fórmico é de aproximadamente 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Esta é uma estimativa muito aproximada, mas serve como um limite superior da contribuição da rota do ácido fórmico à densidade de corrente faradáica. Como os demais catalisadores (10, 60 e 80 %) mostraram correntes de formação de ácido fórmico muito menores, mas correntes faradáicas totais maiores, formaldeído deve ser o produto principal da oxidação de metanol nos catalisadores Pt/C 10, 60 e 80 %. A produção de formaldeído não envolve a formação de espécies oxigenadas adsorvidas, e assim, ela enfatiza a hipótese de que a influência da morfologia da partícula não pode ser completamente explicada pela idéia comumente enunciada de que aquela atividade eletrocatalítica diferente está baseada somente nas diferentes habilidades em

adsorver espécies oxigenadas. A morfologia da partícula parece ter um papel chave na determinação dos estágios intermediários da desidrogenação do metanol.

As mesmas considerações podem ser feitas a respeito das medidas de eletro-oxidação de metanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. A razão de densidade de corrente da rota de formação de CO_2 por densidade de corrente faradáica total para a solução de metanol 2 mol L^{-1} é apresentada na Figura 30b. A seletividade dos catalisadores à rota de formação de CO_2 mostrou a mesma tendência que no caso da concentração 20 vezes menor, exceto que quantitativamente a seletividade é um pouco menor na concentração maior de metanol. É interessante notar que os catalisadores de maior produção de CO_2 , Pt/C 30 e 40 % mostraram densidades de corrente faradáica e de CO_2 muito similares nas duas concentrações. A fraca dependência da densidade de corrente em função da concentração de metanol foi observada anteriormente.^{38,152} Isto indica que a adsorção de metanol não está determinando a velocidade neste processo. Considerando-se que o catalisador Pt/C 30 % apresenta os maiores rendimentos em CO_2 e em ácido fórmico e a mais baixa densidade de corrente faradáica, novamente parece que as densidades de corrente maiores observadas para os catalisadores Pt/C 10, 60 e 80 % em solução de metanol 2 mol L^{-1} se devem à produção de formaldeído. Particularmente, as correntes faradáicas observadas para o catalisador Pt/C 30 % nas soluções de metanol 0,1 e 2 mol L^{-1} são aproximadamente iguais, sendo que as correntes faradáicas observadas para os catalisadores 10, 60 e 80 %, variam quase 100 % com a concentração. Isto implica que a concentração de metanol exerce um efeito mais forte sobre os catalisadores de maior produção de formaldeído. A comparação dos rendimentos de ácido fórmico entre as duas concentrações de metanol não é direta como sugerida anteriormente, mas as similaridades nos rendimentos de CO_2 e de corrente faradáica para o catalisador Pt/C 30 % nas duas concentrações de metanol (pode-se tomar o catalisador de 40 % como exemplo) sugerem que as diferenças observadas no sinal de massa $m/z = 60$ para estas duas concentrações se devem

somente à influência da concentração de metanol via equação 18 e não a qualquer efeito catalítico intrínseco.

3.4.2.4 Oxidação Potenciostática de Metanol

Em aplicações de célula a combustível a estabilidade do catalisador sob condições de reação é importante. Curvas cronoamperométricas geralmente podem fornecer indícios sobre o envenenamento do catalisador ou perda de sua estabilidade. O objetivo principal aqui não é checar a operação de longo tempo e a estabilidade do catalisador, mas checar se há um envenenamento rápido do catalisador durante a oxidação de metanol. Os dados cronoamperométricos relatados nas Figs. 31-33 foram obtidos na eletro-oxidação de metanol a 0,7 V.

Figura 31: Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente via rota de CO_2 do sinal $m/z = 44$ (b) e sinal $m/z = 60$ (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). $E = 0,7 \text{ V vs. ERH}$.

Figura 32: Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, normalizada pela área geométrica do eletrodo. Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). $E = 0,7 \text{ V vs. ERH}$.

Figura 33: Curvas cronoamperométricas de eletro-oxidação de metanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: densidade de corrente faradáica total (a), densidade de corrente via rota de CO_2 do sinal $m/z = 44$ (b) e sinal $m/z = 60$ (c). Pt/C 80 % (—), Pt/C 60 % (—), Pt/C 40 % (—), Pt/C 30 % (—) e Pt/C 10 % (—). $E = 0,7 \text{ V vs. ERH}$.

Embora este potencial já seja muito positivo para uma célula a combustível eficiente, os dados deste potencial são válidos para o propósito do presente estudo, a avaliação da

seletividade de CO₂ como uma função do tamanho e morfologia da partícula e o possível envenenamento do catalisador.

Pode ser visto na Figura 31 que na concentração de metanol 0,1 mol L⁻¹ a corrente normalizada decresce com o tempo, provavelmente devido a efeitos de difusão. Note-se ainda que a queda da corrente com o tempo é acentuada para o sinal de massa m/z = 60, praticamente desaparecendo para todos os catalisadores. A razão desse comportamento é que a concentração de metilformiato decresce quando a concentração de metanol na solução diminui, a única exceção sendo o catalisador Pt/C 10 % para o qual o sinal de massa m/z = 60 decresce mais lentamente do que a densidade de corrente faradáica e a de formação de CO₂. Neste ponto é importante considerar os efeitos de difusão sobre a concentração de metanol perto do eletrodo. A difusão de metanol na solução é determinada pela área geométrica do eletrodo, isto é, a área geométrica é o fator limitante para difusão de metanol da solução. Os dados de densidade de corrente em termos de área geométrica do eletrodo (0,38 cm²) são apresentados na Figura 32 no caso da solução de metanol 0,1 mol L⁻¹. Como pode ser visto, as densidades de corrente variam de 10 a 15 mA cm⁻². Se for suposto que um perfil estacionário de concentração de metanol em solução foi alcançado, pode-se estimar aproximadamente a queda de concentração de metanol na interface catalisador / solução por:

$$\Delta C = \frac{i_f \delta_N}{<Z> F D} \quad (17)$$

onde o i_f é a densidade de corrente faradáica, δ_N é a espessura da camada de difusão de Nernst, $<Z>$ é o número médio de elétrons transferidos por molécula de metanol, F é a constante de Faraday e D é o coeficiente de difusão do metanol. Usando um valor de 10⁻⁵ cm² s⁻¹ para o coeficiente de difusão, 5 x 10⁻² cm para a espessura da camada de difusão devido à convecção natural em uma solução sem agitação e um $<Z>$ de acordo com a eficiência de CO₂, segue que, na média, a queda de concentração de metanol na interface é próxima a 0,1 mol L⁻¹. Isto significa que no caso da solução de metanol 0,1 mol L⁻¹, o processo de eletro-

oxidação está muito próximo de ser limitado por difusão. Isto é confirmado pelo fato de que o sinal de massa $m/z = 60$ praticamente cai a zero enquanto que as densidades de corrente faradáica e de corrente iônica de CO_2 permanecem finitas e mensuráveis. A ausência do sinal de massa $m/z = 60$ provoca a completa perda de informação sobre a importância relativa da contribuição da rota do ácido fórmico. Além do mais, aproximando-se de uma situação de limite difusional, surge o problema em definir a densidade de corrente de um eletrodo poroso em termos de área real do catalisador porque em uma situação limitada por difusão, as partículas mais internas do eletrodo sofrem de escassez de metanol e são assim eletroquimicamente inativas para as etapas envolvendo a espécie metanol. Como tal, uma análise detalhada dos dados da Figura 33 é dificultada. Apesar da dificuldade em normalizar a corrente, a avaliação da eficiência da rota de formação de CO_2 não é perturbada, pois os fatores de normalização cancelam-se. A razão entre a densidade de corrente da rota de CO_2 e a densidade de corrente faradáica total para a solução de metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é apresentada na Figura 34 (linha contínua).

Figura 34: Fração da densidade de corrente total de eletro-oxidação de metanol da rota de CO_2 em metanol $0,1$ (●) e $2,0$ (○) mol L^{-1} como determinada sob condições de estado estacionário. $E = 0,7 \text{ V vs ERH}$.

O decréscimo da corrente faradáica e do sinal de massa para a concentração de metanol 2 mol L^{-1} não é tão pronunciada, como os efeitos de difusão não são críticos neste

caso. Isto pode ser confirmado pelo fato de que as densidades de corrente faradáica são da mesma ordem de magnitude para ambas as concentrações de metanol (comparem-se as Figs. 31a e 33a). Assim, para a solução de metanol 2 mol L^{-1} a concentração na interface solução/eletrodo é perturbada por, no máximo, 5 %.

Como pode ser visto na Figura 33, os catalisadores Pt/C 30, 40 e 60 % exibem um comportamento similar nas densidades de corrente faradáica e de corrente iônica de formação de CO_2 e também no rendimento de ácido fórmico. Estes catalisadores também apresentam uma seletividade maior à rota de formação de CO_2 como mostrado na Figura 34 (linha pontilhada). A seletividade alta dos catalisadores Pt/C 30 e 40 % foi inferida a partir dos experimentos potenciodinâmicos. Entretanto, o desempenho do Pt/C 60 % (ainda melhor em rendimento de CO_2 que o catalisador de 40%) sob condições de estado estacionário é um resultado surpreendente, considerando-se o desempenho baixo sob condições potenciodinâmicas (veja Fig. 30). Isto indica que se deve ser cuidadoso ao se julgar o desempenho dos catalisadores a partir dos experimentos potenciodinâmicos. O desempenho baixo dos catalisadores Pt/C 10 e 80 % seguem a mesma tendência que no caso anterior. Conseqüentemente, parece que se deve à mesma razão de desempenho baixo, ou seja, um rendimento alto em formaldeído. Da Figura 33 pode ser visto que o catalisador Pt/C 10 % fornece quase metade do rendimento em CO_2 e ácido fórmico com respeito aos catalisadores 30, 40 e 60 %, mas ele apresenta uma densidade de corrente faradáica total maior. Esta seletividade indesejada à formação de formaldeído é mesmo ainda mais pronunciada no caso do catalisador Pt/C 80 %.

Antes de discutirmos as diferenças na atividade eletrocatalítica observada entre os catalisadores investigados, é conveniente discutirmos as similaridades em seu comportamento, o qual permitiria inferir algumas generalizações considerando-se o processo de eletro-oxidação de metanol. Uma observação importante é o fato de que os valores de

densidade de corrente nas Figs. 28 e 29 não refletem a diferença grande na concentração de metanol utilizada para obter os dois conjuntos de dados. A ausência de variação da corrente faradáica com a concentração de metanol é ainda mais surpreendente quando os dados de estado estacionário das Figs. 31 e 33 são considerados. As densidades de corrente comparáveis observadas nas soluções de metanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e na de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a qual a concentração de metanol na interface é muito baixa, significa que a concentração de metanol não está determinando a cinética da reação global. Isto indica que os estágios iniciais de adsorção e desidrogenação do metanol não são etapas determinantes da velocidade. De fato, Kauranen *et al.*¹⁵² encontraram que a ordem da reação de eletro-oxidação de metanol sobre eletrodo de difusão de gás Pt/C 40 % é praticamente zero para concentrações de metanol acima de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A corrente de produção de CO_2 é muito similar para ambas as concentrações de metanol no caso das Figs. 28 e 29. Estas observações sugerem fortemente que a reação dos produtos de desidrogenação do metanol com as espécies oxigenadas é a etapa determinante da velocidade da reação no potencial considerado.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram claramente a forte dependência da atividade catalítica dos catalisadores Pt/C sobre o tamanho de partícula. Se fosse considerada somente a densidade de corrente faradáica, se conduziria a um equívoco de que a atividade específica decresce com o decréscimo do tamanho médio da partícula, como é observado através dos dados nas Figuras 28, 29, 31 e 33, em concordância com os dados relatados na literatura.^{38,148,153} A dependência observada na atividade catalítica com o tamanho da partícula conduziu estes autores a atribuir as diferenças na atividade catalítica específica a uma energia de ligação maior das espécies oxigenadas sobre os sítios de menor coordenação,^{24,25} que são mais abundantes em partículas menores. Outros autores atribuíram a dependência da atividade catalítica à disponibilidade menor de sítios de Pt adjacentes na superfície dos catalisadores constituídos por partículas menores.^{38,153} As explicações são ambas de natureza morfológica e

conduziriam a um aumento monotônico na atividade eletrocatalítica com o aumento do tamanho das partículas, desde que a concentração de bordas (edges) das partículas e o tamanho dos terraços mudassem monotonicamente com o diâmetro da partícula. Deve-se observar que esta análise baseia-se em partículas geométricas ideais com número inteiro de camadas. Esta variação monotônica na concentração de bordas (edges) e no tamanho dos terraços com o tamanho da partícula é alterada se camadas incompletas também são consideradas.¹⁴² Entretanto, se poderia afirmar que esta abordagem permitiu a Kinoshita¹⁴¹ uma correlação muito boa entre o resultado desta análise e os dados experimentais de eletroatividade dos catalisadores Pt/C na reação de redução de oxigênio. Se for suposto um aumento monotônico na atividade eletrocatalítica em função do tamanho de partícula, então se espera que a atividade “ótima” em massa ($\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) seria observada sobre catalisadores que apresentariam um balanço entre atividade alta e uma razão área/massa alta. Entretanto, como pode ser visto nas Figuras 30 e 34, a eficiência de produção de CO_2 apresentou um máximo para os catalisadores Pt/C 30, 40 e 60 % (o máximo do catalisador Pt/C 60 % sendo observado no caso somente dos experimentos potenciostáticos), os quais apresentaram tamanhos de partícula intermediários.

Ainda a respeito da distribuição dos produtos da eletro-oxidação de metanol, vale a pena mencionar que o rendimento de ácido fórmico não excedeu em mais de 10 a 20 % em contribuição à densidade de corrente faradáica. Além disso, a contribuição de ácido fórmico à densidade de corrente total é proporcional ao rendimento de CO_2 . Em concordância com estas observações, sobre o catalisador Pt/C 20 % com baixa carga de Pt no eletrodo ($28 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$), a contribuição de ácido fórmico à corrente faradáica é menor que 10 % enquanto que a contribuição de CO_2 é aproximadamente 30 %.³³ Isto tem uma consequência importante de que a perda na eficiência de produção de CO_2 está estritamente relacionada ao aumento da produção de formaldeído. De fato, dados da literatura mostram que o rendimento de

formaldeído é maior que o de CO₂ a baixas cargas de platina.¹¹³ Além do mais, um aumento do rendimento de CO₂ com o aumento da carga de platina é obtido às custas do decréscimo no rendimento de formaldeído.³³

Como mencionado anteriormente, com exceção do catalisador Pt/C 10 %, uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla torna o conceito de tamanho médio de partícula sem sentido a fim de se entender o comportamento do catalisador. O comportamento do catalisador Pt/C 10 %, com uma distribuição de partículas mais estreita, ao redor de 2,5 nm (veja as Figs. 24a e 24f), pode ser entendido em termos dos conceitos de “efeito de conjunto” (ensemble effect) e da ligação Pt-O sobre os sítios de baixa coordenação. De fato, como pode ser observado nas Figs. 28 e 29, o potencial inicial para formação de CO₂ e de ácido fórmico se desloca em direção à região de potencial mais positivo, de acordo com o conceito de energia de ligação maior dos intermediários adsorvidos sobre as partículas menores. Esta explicação está em perfeita concordância com os maiores potenciais requeridos para a remoção oxidativa de uma monocamada de CO adsorvido.¹⁵⁴ As maiores quantidades geradas de formaldeído podem ser entendidas em termos de um “efeito de conjunto” (ensemble effect), ou em termos de forças repulsivas sentidas pelo formaldeído adsorvido devido à maior cobertura do intermediário mais fortemente ligado.³³ Entretanto, qualquer tentativa de usar os mesmos conceitos para explicar o comportamento do catalisador Pt/C 80 % falha. Este catalisador produz a maior quantidade de formaldeído no conjunto de catalisadores investigados considerando que a contribuição de área do catalisador vem quase inteiramente das partículas maiores que 10 nm, apesar do grande número de partículas pequenas. Este resultado é inesperado e não pode ser atribuído tanto ao conceito de “efeito de conjunto” ou efeito de repulsão, dado que este catalisador mostrou o menor potencial de pico para a remoção oxidativa de CO. Savinova *et al.*¹⁵⁴ mostraram que os seus experimentos de oxidação de CO não podem ser explicados somente em termos de morfologia da partícula, mas um

efeito intrínseco de tamanho de partícula também deve ser considerado. Se esse for o caso, seria plausível que partículas maiores apresentassem intrinsecamente energias de ligação menor para intermediários adsorvidos. Considerando-se que a energia de adsorção do formaldeído adsorvido nos estágios iniciais de desidrogenação de metanol é menor sobre as partículas maiores, então a dessorção deste intermediário para a solução seria mais fácil e isto forneceria a liberação de formaldeído para a solução.

Os catalisadores Pt/C 30 e 40 % demonstraram uma alta eficiência no rendimento de CO_2 e um rendimento muito baixo ou insignificante de formaldeído sob ambas as condições potencioestática e potenciodinâmica. Estes catalisadores apresentaram uma contribuição razoavelmente grande em área das partículas na faixa de tamanho de 3 a 9 nm. Isto implicaria que o tamanho de partícula ótimo para a eletro-oxidação completa de metanol encontra-se nesta faixa. A contribuição das partículas com tamanhos na mesma faixa que aquelas no catalisador Pt/C 10 % pode ser negligenciada nesta análise qualitativa, como pode ser visto na Fig. 24h-j. Entretanto, 20 a 40% da área superficial dos catalisadores Pt/C 30 e 40 % vem das partículas maiores assim como aquelas encontradas no catalisador Pt/C 80 %, isto é, os catalisadores de 30 e 40 % teriam um "caráter" parcial daquele do Pt/C 80 %. De fato, os catalisadores Pt/C 80 % e 30 % (ou 40 %) apresentaram alguma similaridade morfológica, mas as atividades eletrocatalíticas muito diferentes podem ser racionalizadas se considerarmos o fato de que as partículas maiores nos catalisadores de 30 e 40 % estão sempre circundadas por um número grande de partículas de tamanho médio (não é o caso para o catalisador Pt/C 80 % onde a contribuição relativa das partículas grandes é muito menor que a contribuição das partículas menores). Seria possível então, no caso dos catalisadores Pt/C 30 e 40 %, que o formaldeído produzido sobre as partículas grandes fosse ainda oxidado (muito eficientemente) pelas partículas pequenas vizinhas. Deste modo, as partículas grandes manteriam a "alimentação" das partículas pequenas para oxidação de formaldeído em um tipo

de mecanismo bifuncional. Mesmo que o catalisador Pt/C 80 % apresente um grande número de partículas pequenas, parece que a pobre contribuição em termos de área destas partículas menores impede a oxidação posterior de formaldeído de um modo significativo, como esta espécie é produzida em quantidades maiores que as partículas menores podem oxidá-las.

A distância do vizinho mais próximo entre as partículas em todos os catalisadores é da ordem de dezenas de nanômetros (veja Fig. 23). Isto leva à hipótese muito plausível de partículas maiores e menores estarem acopladas pela difusão do formaldeído. E ainda o aprisionamento de formaldeído dentro dos poros do eletrodo de difusão de gás poderia fornecer o tempo de retenção para o formaldeído ser oxidado posteriormente em locais distantes de onde ele foi formado. O aprisionamento de intermediários solúveis parece ter um papel decisivo na distribuição dos produtos na eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C. Este fenômeno foi explorado por Jusys *et al.*¹¹³ que observaram um rendimento maior de CO₂ com o aumento da carga de Pt nos catalisadores Pt/C. Estes autores encontraram que o rendimento de CO₂ mudou de 30 a 80 % a cargas de Pt estendendo-se de 7 a 35 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Esta hipótese é muito atrativa para explicar as discrepâncias entre o comportamento potencioestático e o potenciodinâmico do catalisador Pt/C 60 %. Neste caso, a contribuição de partículas maiores que 10 nm à área deste catalisador é de aproximadamente 70 %. Sob condições potenciodinâmicas, a natureza transiente do perfil de difusão impediria o intercâmbio inter-partícula de formaldeído otimizado. É válido notar que as curvas voltamétricas dos catalisadores Pt/C 60 e 80 % mostraram as maiores densidades de corrente faradáica em relação aos demais catalisadores a potenciais menores que 0,6 V. Isto é explicado facilmente pelo fato de que a produção de formaldeído não requer a presença de qualquer espécie oxigenada, em harmonia com a discussão acima.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSÕES GERAIS

Foi observado que a carga de oxidação de CO sobre os catalisadores PtRh/C aumentou em função do teor de ródio nos catalisadores bimetálicos. A maior carga de oxidação de CO foi observada sobre o catalisador de composição atômica Pt/Rh ~ 1:1. Sugeriu-se que esta maior atividade do catalisador Pt₄₇Rh₅₃/C em relação à do Pt/C se deve ao denominado efeito eletrônico. O ródio altera as propriedades eletrônicas da platina de tal modo que a interação Pt-adsorvato é enfraquecida, resultando assim em uma barreira de energia menor na oxidação dos adsorvatos. Este aumento da carga em função da composição dos catalisadores não pode ser explicado simplesmente por um efeito de variação de área, pois se comparando os catalisadores Pt/C e Pt₄₇Rh₅₃/C, o aumento de carga foi maior que o decréscimo de tamanho de partícula.

Na eletro-oxidação de metanol se observou que a corrente faradáica decresceu em função do aumento do teor de ródio na liga. Por outro lado, a eficiência de oxidação de metanol a CO₂ aumentou. A eficiência aumentou de 60 para 72 % a 0,6 V, nos catalisadores Pt/C e Pt₄₇Rh₅₃/C, respectivamente. Um aumento ainda maior na eficiência de oxidação foi observado a potenciais um pouco maiores, acima de 90 % a potenciais de 0,7 – 0,8 V. As

medidas de cronoamperometria de metanol mostraram também eficiências acima de 90 %. Assim como no caso da eletro-oxidação de CO, o desempenho dos catalisadores PtRh/C também foi atribuído a um efeito eletrônico.

No caso das medidas de eletro-oxidação de etanol foram observadas densidades de corrente ainda menores do que no caso do metanol. A densidade de corrente faradáica e a densidade de corrente iônica relativa à formação de acetaldeído decresceram em função do teor de ródio na liga. A densidade de corrente iônica de formação do CO₂ apresentou um leve aumento. A eficiência de oxidação de etanol a CO₂ aumentou de 8 para 50 % nos catalisadores Pt/C e Pt₄₇Rh₅₃/C, respectivamente. O decréscimo da corrente faradáica provavelmente se deve ao decréscimo de corrente iônica de acetaldeído que, juntamente com o ácido acético são os produtos principais da reação.

A Adição de ródio ao catalisador de platina resultou em uma eficiência maior de oxidação do álcool do que no catalisador de platina pura. Entretanto, esta eficiência mais alta na formação de CO₂ não resultou em corrente faradáica maior. A corrente faradáica de oxidação destes álcoois (metanol e etanol) é muito menor sobre o eletrodo de ródio puro do que sobre o de platina pura. Este decréscimo da corrente faradáica poderia ser causado pelo decréscimo da fração de platina no catalisador bimetalico. Ou ainda, poderia ser causado por um efeito de segregação do ródio para a superfície da partícula. Isto poderia ser a causa do decréscimo da corrente faradáica com o aumento do teor de ródio na liga.

Em resumo, a adição de ródio ao catalisador de platina para formar um catalisador bimetalico resultou em uma eficiência maior de oxidação do álcool a CO₂. Porém, isso não resultou em corrente faradáica maior e nem em um decréscimo do potencial inicial da reação de oxidação do álcool. Provavelmente, a adição de um terceiro elemento favoreça as reações de desidrogenação do álcool e posterior oxidação dos adsorvatos e/ou intermediários a CO₂. Rutênio e estanho são bons candidatos para esse fim. A adição de rutênio ao catalisador de

platina, além de aumentar a corrente faradáica da reação de eletro-oxidação do álcool, também desloca o potencial inicial da reação para valores menos positivos, através do mecanismo bifuncional. Recentemente, os estudos de catalisadores bimetálicos PtSn têm mostrado um efeito ainda mais pronunciado do que aquele do PtRu: densidades de corrente mais altas a potenciais mais baixos, na faixa de 150 a 200 mV vs. ERH, têm sido relatadas. Entretanto, no caso da oxidação de etanol sobre os catalisadores bimetálicos PtSn, a reação produz praticamente apenas acetaldeído e ácido acético, o que acarreta em uma baixa eficiência de aproveitamento do álcool.

No caso dos catalisadores Pt/C E-Tek, o efeito do tamanho de partícula foi evidente. As análises de distribuição de tamanho de partícula das imagens de HRTEM mostraram uma distribuição estreita de tamanhos para o catalisador de menor carga metálica. Neste sentido, também foi estimada a contribuição relativa à área total de cada tamanho da distribuição. Observou-se que com o aumento da carga metálica do catalisador a contribuição relativa à área superficial decresceu. No catalisador Pt/C 10 % a área superficial se deve exclusivamente às partículas pequenas. No outro extremo, no catalisador Pt/C 80 %, as partículas pequenas, abaixo de 10 nm, praticamente não contribuem à área superficial do catalisador. Nos catalisadores Pt/C 30 e 40 %, a contribuição relativa das partículas abaixo de 10 nm à área superficial é significativa.

As medidas de oxidação eletroquímica de CO previamente adsorvido a cobertura de saturação da superfície mostraram ser dependentes da carga metálica do catalisador. As maiores cargas na oxidação de CO foram obtidas sobre os catalisadores Pt/C 30 e 40 % de carga metálica. As medidas de eletro-oxidação de metanol mostraram o mesmo comportamento para ambas as concentrações do álcool estudadas sob condições potenciodinâmica e potenciostática. Rendimentos de CO₂ acima de 80 e 60 % foram observados na solução de metanol 0,1 e 2,0 mol L⁻¹, respectivamente.

A eficiência de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt/C E-Tek mostrou uma forte dependência sobre a distribuição de tamanho de partícula. Os efeitos de tamanho de partícula na atividade eletrocatalítica, não somente a morfologia, mas também o acoplamento entre partículas de tamanhos diferentes, via produtos solúveis, foram considerados a fim de se obter uma compreensão melhor no efeito global da reação.

Há uma faixa de tamanho de partícula ótimo para uma eletro-oxidação eficiente de metanol a CO_2 . Esta faixa de tamanho encontra-se entre 3 e 10 nm. A perda em eficiência pode ser devida, tanto a partículas muito pequenas ou muito grandes conduzindo principalmente a oxidação parcial de metanol a formaldeído. No caso de partículas excessivamente pequenas, a perda de eficiência pode ser atribuída à morfologia; já no caso de partículas excessivamente grandes (> 10 nm), uma dessorção mais fácil de formaldeído à solução torna-se predominante.

CAPÍTULO V

5. PERSPECTIVAS

Neste trabalho de investigação de catalisadores bimetálicos PtRh/C várias questões ainda precisam ser abordadas:

- Obter imagens de microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) de todos os catalisadores preparados. Esta técnica é interessante porque leva ao cálculo de uma distribuição de tamanhos de partículas e não apenas um tamanho médio como estimado pela técnica de difração de raios X (DRX). Também é possível fazer uma análise do tamanho de partícula em função da contribuição relativa à área total do catalisador, que pode ser relacionado com a corrente eletroquímica.
- Adicionalmente às imagens de TEM, é interessante realizar uma análise de composição atômica de uma única partícula do catalisador. Esta técnica é conhecida como microanálise química por energia dispersiva de raios X (EDS). Esta análise permite uma avaliação da homogeneidade na composição atômica de nanopartículas individuais do catalisador que podem ser comparadas com aquelas obtidas por EDX, que é uma medida da composição atômica média do catalisador.

- Análise do estado de oxidação dos metais constituintes do catalisador bimetálico PtRh/C. Estas análises são muito importantes na avaliação de corrente faradáica dos catalisadores, pois, como foi observado, a corrente faradáica decresceu em função do teor de ródio na liga. Este decréscimo na corrente poderia estar relacionado, por exemplo, à presença de óxidos de ródio inativos. Uma análise do estado de oxidação dos metais das nanopartículas seria muito interessante para ver se há alguma relação com a corrente faradáica.
- Realizar medidas eletroquímicas em configuração de camada ultrafina em eletrodo de disco rotatório. Esta técnica permite a obtenção de perfis voltamétricos sob condições mais bem controladas. Efeitos de resistência são minimizados e o transporte de massa por difusão mais bem definido em relação ao eletrodo de difusão de gás.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ BEDEN, B.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1992. v. 22, p. 97-264.
- ² CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; MUNK, J.; TROUGHTON, G. L. An in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of methanol at small platinum particles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 370, p. 251-258, 1994.
- ³ FRELINK, T.; VISSCHER, W.; COX, A. P.; VAN VEEN, J. A. R. Ellipsometry and DEMS study of the electrooxidation of methanol at Pt and Ru- and Sn- promoted Pt. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1537-1543, 1995.
- ⁴ SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Infrared spectroscopic detection of CO formed at step and terrace sites on a corrugated electrode surface plane during methanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3419-3422, 1995.
- ⁵ IWASITA, T.; VIELSTICH, W.; SANTOS, E. Identification of the adsorbate during methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 229, p. 367-376, 1987.
- ⁶ (a) BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 9 p. 869-882, 1964.
- ⁷ BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Absorption of organic substances on platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 11 p. 1439-1461, 1966.
- ⁸ BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 12, p. 1323-1343, 1967.
- ⁹ BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, p. 229-238, 1977.
- ¹⁰ FRIEDRICH, K. A.; HENGLEIN, F.; STIMMING, U.; UNKAUF, W. Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3283-3292, 2000.

-
- ¹¹ FRIEDRICH, K. A.; HENGLEIN, F.; STIMMING, U.; UNKAUF, W. Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy particle structure and catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 134, p. 193-206, 1998.
- ¹² MUKERJEE S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 553-548, 1990.
- ¹³ WILSON M., GARZON F., SICKAFUS K., GOTTESFELD S. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140 p. 2872-2877. 1993.
- ¹⁴ KOLB, D. M. An atomistic view of electrochemistry. **Surface Science**, v. 500, p. 722-740, 2002.
- ¹⁵ HIETSCHOLD, M.; LACKINGER, M.; GRIESSL, S.; HECKL, W.M.; GOPAKUMAR, T.G.; FLYNN, G.W. Molecular structures on crystalline metallic surfaces – from STM images to molecular electronics. **Microelectronic Engineering**, v. 82, p. 207-214, 2005.
- ¹⁶ BOUWMAN, P. J.; DMOWSKI, W.; STANLEY, J.; COTTEN, G. B.; SWIDER-LYONSA, K. E.; Platinum-Iron phosphate electrocatalysts for oxygen reduction in PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. A1989-A1998, 2004.
- ¹⁷ JUNG, S. C.; KANG, M. H. Effect of hydrogen on the surface relaxation of Pd(100), Rh(100), and Ag(100). **Physical Review B**, v. 72, p. 205419-1 – 205419-6, 2005.
- ¹⁸ MUN, B. S.; WATANABE, M.; ROSSI, M.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N. A study of electronic structures of Pt₃M (M=Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) polycrystalline alloys with valence-band photoemission spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 204717-1 – 204717-4, 2005.
- ¹⁹ TONG, Y. Y.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. NMR of electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2434-2446, 2002.
- ²⁰ GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- ²¹ GOODENOUGH, J. B.; HAMNETT, A.; KENNEDY, B. J.; MANOHARAN, R.; WEEKS, S. A. Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell—I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, p.199-207, 1990.
- ²² HOGARTH, M. P.; MUNK, J.; SHUKLA, A. K.; HAMNETT, A. Performance of carbon-cloth bound porous-carbon electrodes containing an electrodeposited platinum catalyst towards the electrooxidation of methanol in sulfuric-acid electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24 p. 85-88, 1994.
- ²³ WATANABE, M.; SAEGUSSA, S.; STONEHART, P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 271, p. 213-220, 1989.
- ²⁴ MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of carbon-supported Pt and Pt alloys nanoparticles. In: WIECKOWSKI, A. **Interfacial Electrochemistry: theory, experiment and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 895-914.
- ²⁵ MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, p. 163–171, 1998.
- ²⁶ RICE, C.; TONG, Y. Y.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. A detailed NMR-based model for CO on Pt catalysts in an electrochemical environment: shifts, relaxation, back-bonding, and the Fermi-level local density of states. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 1123-1129, 2000.

-
- ²⁷ PARK, S.; TONG, Y. Y.; WIECKOWSKI, A.; WEAVER, M. J. Infrared reflection-absorption properties of platinum nanoparticle films on metal electrode substrates: control of anomalous optical effects. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 509-513, 2001.
- ²⁸ LAMY, C.; LIMA, A.; LE RHUN, V.; DELIME, F. COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. –M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- ²⁹ HEINZEL, A.; BARRAGAN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, p. 70-74, 1999.
- ³⁰ JARVI, T. D.; STUVE, E. M. Fundamental aspects of vacuum and electrocatalytic reactions of methanol and formic acid on platinum surfaces. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. **Electrocatalysis**. New York: Wiley 1998. p. 75-153.
- ³¹ TAKASU, Y.; OHASHI, N.; ZHANG, X. –G.; MURAKAWI, Y.; MINAGAWA, H.; SATO, S.; YAHIKOZAWA, K. Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 2595-2600, 1996.
- ³² GLOAGUEN, F.; LÉGER, J. –M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 1052-1060, 1997.
- ³³ JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalysts. A kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 10874-10883, 2001.
- ³⁴ SHIN, J.; KORZENIEWSKI, C. Infrared spectroscopic detection of CO formed at step and terrace sites on a corrugated electrode surface plane during methanol oxidation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 3419-3422, 1995.
- ³⁵ KORZENIEWSKI, C.; CHILDERS, C. L. Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 489-492, 1998.
- ³⁶ ZHU, Y.; UCHIDA, H.; YAJIMA, T.; WATANABE, M. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode. **Langmuir**, v. 17, p. 146-154, 2001.
- ³⁷ JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation. A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3693-3706, 2002.
- ³⁸ PARK, S.; XIE, Y.; WEAVER, M. J. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid, and formaldehyde electrooxidation. **Langmuir**, v. 18, p. 5792-5798, 2002.
- ³⁹ TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, K. D.; GRGUR, B. N.; BLIZANAC, B.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3707-3714, 2002.
- ⁴⁰ GASTEIGER, H.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12020-12029, 1993.
- ⁴¹ IWASITA, T.; NART, F. C.; VIESLTICH, W. An FTIR study of the catalytic activity of a 85-15 Pt-Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94, p. 1030-1034, 1990.
- ⁴² KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
- ⁴³ CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v. 14, p. 1967-1970, 1998.

-
- ⁴⁴ TREMILIOSI-FILHO, G.; KIM, H.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A.; GRZYBOWSKA, B.; KULESZA, P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 143-156, 1999.
- ⁴⁵ HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGÄRTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 337-346, 2001.
- ⁴⁶ TAKASU, Y.; ITAYA, H.; IWAZAKI, T.; MIYOSHI, R.; OHNUMA, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y. Size effects of ultrafine Pt-Ru particles on the electrocatalytic oxidation of methanol. **Chemical Communications**, p. 341-342, 2001.
- ⁴⁷ WANG, H.; WINGENDER, C.; BALTRUSCHAT, H.; LOPEZ, M.; REETZ, M. T. Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 163-169, 2001.
- ⁴⁸ WANG, H.; LÖFFLER, T.; BALTRUSCHAT, H. Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 759-765, 2001.
- ⁴⁹ DE SOUZA, J. P. I.; IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 43-48, 2000.
- ⁵⁰ POIRIER, J. A.; STONER, G. E. Oxygen reduction behavior of thin-film platinum and platinum-rhodium electrocatalysts in sulfuric acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 1127-1132, 1995.
- ⁵¹ URETA-ZANARTU, M. S.; MONTENEGRO, M.; ZAGAL, J. H. Methanol electro-oxidation on Pt-Rh alloys in acid medium. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v. 46, p. 209-216, 2001.
- ⁵² WASZCZUK, P.; SOLLA-GULLÓN, J.; KIM, H. -S.; TONG, Y. Y.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A.; WIECKOWSKI, A. Methanol electrooxidation on platinum/ruthenium nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 203, p. 1-6, 2001.
- ⁵³ DE SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; DE MORAES, 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, p. 17-20, 1997.
- ⁵⁴ FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, p. 120-125, 1999.
- ⁵⁵ SASAHARA, A.; TAMURA, H.; TANAKA, K. -I. Catalytic activity of Pt-deposited Rh(110) bimetallic surface for NO + H₂ reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 1186-1189, 1997.
- ⁵⁶ DE TACCONI, N. R.; LEZNA, R. O.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LAMY, C. In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 329-337, 1994.
- ⁵⁷ GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.
- ⁵⁸ HERRERO-RODRIGUEZ, E.; FELIU, J. M.; WIECKOWSKI, A. Scanning tunneling microscopy images of ruthenium submonolayers spontaneously deposited on a Pt(111) electrode. **Langmuir**, v. 15, p. 4944-4948, 1999.
- ⁵⁹ DAY, J. B.; VUISOZ, P. -A.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A.; ANSERMET, J. P. Nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the electrochemical oxidation product of methanol on platinum black. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 13046-13050, 1996.

-
- ⁶⁰ DE ANDRADE, A. R.; DONATE, P. M.; ALVES, P. P. D.; FIDELLIS, C. H. V.; BOODTS, J. F. C. Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 3839-3843, 1998.
- ⁶¹ RODRIGUES, I. A.; DE SOUZA, J. P. I.; PASTOR, E.; NART, F. C. Cleavage of the C-C bond during the electrooxidation of 1-propanol and 2-propanol: effect of the Pt morphology and of codeposited Ru. **Langmuir**, v. 13, p. 6829-6835, 1997.
- ⁶² ZAFIRIS, G. S.; GORTE, R. J. Evidence for a second CO oxidation mechanism on Rh/ceria. **Journal of Catalysis**, v. 143, p. 86-91, 1993.
- ⁶³ KUERT, C.; HARSDORFF, M. Photoemission and electron-microscopy of small supported palladium clusters. **Surface Science**, v. 245, p. 173-179, 1991.
- ⁶⁴ CINI, M.; CRESCENZI, M.D.; PATELLA, F.; MOTTA, N.; SASTRY, M.; ROCHET, F.; PASQUALI, R.; BALZAROTTI, A.; VERDOZZI, C. Palladium clusters on graphite: evidence of resonant hybrid states in the valence and conduction bands. **Physical Review B**, v. 41, p. 5685-5695, 1990.
- ⁶⁵ WANG, J.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell: a real-time mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 4218-4224, 1995.
- ⁶⁶ SCHMIDT, V. M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E.; GONZÁLES, S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 17901-17908, 1996.
- ⁶⁷ IWASITA, T.; PASTOR, E. A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.
- ⁶⁸ PASTOR, E.; IWASITA, T. D/H exchange of ethanol at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 547-551, 1994.
- ⁶⁹ SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; LEONTIDIS, V.; KONTOU, S.; TSIKAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: the case of platinum based anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 995-1001, 2005.
- ⁷⁰ 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, p. 2415-2422, 2005.
- ⁷¹ CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315-321, 2005.
- ⁷² JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, 2005. No prelo.
- ⁷³ SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; OLIVEIRA NETO, A. Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365-369, 2005.
- ⁷⁴ BITTINS-CATTANEO, 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, p.1210-1218, 1988.
- ⁷⁵ IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E. VIELSTICH W. A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 1073-1079, 1989.
- ⁷⁶ CASES, F.; LÓPEZ-ATALAYA, M.; VÁZQUEZ, J. L.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Dissociative adsorption of ethanol on Pt (*h*, *k*, *l*) basal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 278, p. 433-440, 1990.

- ⁷⁷ SHIN, J.; TORNQUIST, W. J. KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C. S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, p. 122-130, 1996.
- ⁷⁸ 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, p. 4019-4022, 1988.
- ⁷⁹ 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, p.27-35, 1985.
- ⁸⁰ SCHMIEMANN, U.; MULLER, U.; BALTRUSCHAT, H. The influence of the surface structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 99-107, 1995.
- ⁸¹ MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 95-100, 1998.
- ⁸² IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V. M.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 167-179, 1999.
- ⁸³ ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIKAKAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.
- ⁸⁴ LÉGER, J. M.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; LAMY, C. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5118-5125, 2005.
- ⁸⁵ SAMJESKÉ, G.; WANG, H.; LOFFLER, T.; BALTRUSCHAT, H. CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo. **Electrochimica Acta**, v. 47 p. 3681-3692, 2002.
- ⁸⁶ DE SOUZA, J. P. I.; 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**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.
- ⁸⁷ BERGAMASKI, K.; GOMES, J. F.; GOI, B. E.; NART, F. C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation. **Eclética Química**, v. 28, p. 87-92, 2003.
- ⁸⁸ LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. -M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.
- ⁸⁹ TONG, Y.; KIM, H. S.; BABU, P. K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p.468-473, 2002.
- ⁹⁰ RODRIGUES, I. A.; BERGAMASKI, K.; NART, F. C. Probing n-propanol electrochemical oxidation on bimetallic PtRh codeposited electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. E89-E94, 2003.
- ⁹¹ BERGAMASKI, K. **Estudo da oxidação eletroquímica de álcoois sobre eletrodo de platina utilizando a técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial**. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ⁹² GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N.; PEREZ, J. Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido. BR n. **INPI-SP 00321**, 13 Abr. 1999.

-
- ⁹³ PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 297-304, 1996.
- ⁹⁴ DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. The use of mass spectrometry in electrochemical measurements - The DEMS technique. **Química Nova**, v. 23, p. 384-391, 2000.
- ⁹⁵ GILMAN, S. Measurement of hydrogen adsorption by the multipulse potentiodynamic (mpp) method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 7, p. 382-391, 1964.
- ⁹⁶ RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR, P. N. Structural and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98-106, 1995.
- ⁹⁷ CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. USA: Addison-Wesley, 1967.
- ⁹⁸ HARGREAVES, J. S. J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, v. 11, p. 21-34, 2005.
- ⁹⁹ BABU, P. K.; KIM, H. S.; OLDEFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. Electronic alterations caused by ruthenium in Pt-Ru alloy nanoparticles as revealed by electrochemical NMR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 7595-7600, 2003.
- ¹⁰⁰ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**, São Paulo: Edusp, 1998. p. 127-163.
- ¹⁰¹ JERKIEWICZ, G. Surface oxidation of noble metal electrodes. In: WIECKOWSKI, A. **Interfacial Electrochemistry: theory, experiment and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 559-576.
- ¹⁰² SCHMICKLER, W.; SCHULTZE, J. W. Electron transfer reactions on oxide-covered metal electrodes. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. (Eds.). **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1986. v. 17, p. 357-410.
- ¹⁰³ YAJIMA, T.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. In-situ ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 2654-2659, 2004.
- ¹⁰⁴ CHILDERS, C. L.; HUANG, H.; KORZENIEWSKI, C. Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on carbon-supported platinum catalysts. **Langmuir**, v. 15, p. 786-789, 1999.
- ¹⁰⁵ MUNK, J.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; SKOU, E. The electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ spectroscopy and electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 401, p. 215-222, 1996.
- ¹⁰⁶ IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 201, p. 403-408, 1986.
- ¹⁰⁷ MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 3399-3404, 1995.
- ¹⁰⁸ FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Measurement of the Ru surface content of electrocodeposited PtRu electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: Implications for methanol and CO electrooxidation. **Langmuir**, v. 12, p. 3702-3708, 1996.
- ¹⁰⁹ WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 60, p. 267-273, 1975.
- ¹¹⁰ WATANABE, M.; SHIBATA, M. MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part XII. Enhancement of carbon monoxide oxidation on platinum electrodes by oxygen adsorbing ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 187, p. 161-174, 1985.

-
- ¹¹¹ LU, G. -Q.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Catalytic methanol decomposition pathways on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 5566-5572, 2000.
- ¹¹² GOJKOVIC, S. L.; VIDAKOVIC, T. R. Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 633-642, 2001.
- ¹¹³ JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Methanol electrooxidation over Pt/C fuel cell catalysts: dependence of product yields on catalyst loading. **Langmuir**, v. 19, p. 6759-6769, 2003.
- ¹¹⁴ SRIRAMULU, S.; JARVI, T. D.; STUVE, E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 132-142, 1999.
- ¹¹⁵ WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 19413-19424, 2004.
- ¹¹⁶ IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- ¹¹⁷ NIST Chemistry WebBook. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em: 23 set. 2005.
- ¹¹⁸ IWASITA, T.; PASTOR, E. A Fourier transform infrared spectroscopy approach to double-layer and electrocatalysts problems. In: WIECKOWSKI, A. **Interfacial Electrochemistry: theory, experiment and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 353-372.
- ¹¹⁹ GAO, P.; CHANG, S. -C.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 272, p. 161-178, 1989.
- ¹²⁰ ROEN, L. M.; PAIK, C. H.; JARVI, T. D. Electrocatalytic corrosion of carbon supported in PEMFC cathodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. A19-A22, 2004.
- ¹²¹ WANG, Z.; ANSERMET, J. P.; SLICHTER, C. P. J. Nuclear magnetic resonance study of Pt-Rh bimetallic clusters. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 84, p. 3785-3802, 1988.
- ¹²² LYMAN, C. E.; LAKIS, R. E.; STENGER JR, H. G. X-ray emission spectrometry of phase separation in Pt-Rh nanoparticles for nitric oxide reduction. **Ultramicroscopy**, v. 58, p. 25-34, 1995.
- ¹²³ RASKÓ, J.; NOVÁK, E.; SOLYMOSI, F. Adsorption-induced structural changes of supported Pt-Rh catalyst. **Catalysis Today**, v. 27, p. 115-121, 1996.
- ¹²⁴ KOHL, A.; LABICH, S.; TAGLAUER, E.; KNÖZINGER, H. Agglomeration of supported rhodium on model catalysts. **Surface Science**, v. 454-456, p. 974-978, 2000.
- ¹²⁵ CHU, H. C.; SHEEN, S. R.; YEH, C. T.; PERNG, T. -P. Composition inhomogeneity of Pd-Ag nanoparticles probed by hydrogen. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 322, p. 198-204, 2001.
- ¹²⁶ BABU, P. K.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. Nanoparticle surfaces studied by electrochemical NMR. In: VAYENAS, C. G.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum, 2003. v. 36, p. 1-50.
- ¹²⁷ TONG, Y. Y.; RICE, C.; GODBOUT, N.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. Correlation between the knight shift of chemisorbed CO and the Fermi level local density of states at clean platinum catalyst surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 2996-3003, 1999.
- ¹²⁸ LU, C.; RICE, C.; MASEL, R. I.; BABU, P. K.; WASZCZUK, P.; KIM, H. S.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. UHV, Electrochemical NMR, and electrochemical studies of platinum/ruthenium fuel cell catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9581-9589, 2002.
- ¹²⁹ REN, D.; TSONG, T. T. Composition depth profiles of PtRh alloys in surface segregation and cosegregation with sulfur impurities. **Surface Science**, v. 184, p. L439-L444, 1987.

-
- ¹³⁰ HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NØRSKOV, J. K. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. **Physical Review Letters**, v. 76, p. 2141-2144, 1996.
- ¹³¹ MANNSTADT, W.; FREEMAN, A. J. Dynamical and geometrical aspects of NO chemisorption on transition metals: Rh, Pd and Pt. **Physical Review B**, v. 55, p. 13298-13303, 1997.
- ¹³² HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, p. 7413-7421, 1999.
- ¹³³ CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NØRSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional study. **Journal of Catalysis**, v. 199, p. 123-131, 2001.
- ¹³⁴ DE SOUZA, J. P. I **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in situ e DEMS on line**. 1999. 159 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- ¹³⁵ GÓMES, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; CLAVILIER, J.; KLEIN, L. H. The role of surface crystalline heterogeneities in the electrooxidation of carbon monoxide adsorbed on Rh(111) electrodes in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 432, p. 1-5, 1997.
- ¹³⁶ MALLÉN, M. P. A.; SCHMIDT, L. D. Oxidation of methanol over polycrystalline Rh and Pt: rates, OH desorption and model. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 230-246, 1996.
- ¹³⁷ ROOT, T. W.; SCHMIDT, L. D.; FISHER, G. B. Adsorption and reaction of nitric-oxide and oxygen on Rh(111). **Surface Science**, v. 134, p. 30-45, 1983.
- ¹³⁸ CAMPBELL, C. T.; ERTL, G.; KUIPERS, H.; SEGNER, J. A molecular-beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface. **Surface Science**, v. 107, p. 220-236, 1981.
- ¹³⁹ WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.
- ¹⁴⁰ BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley, 2001. p. 137-155.
- ¹⁴¹ KINOSHITA, K. Particle-size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. 845-848, 1990.
- ¹⁴² BENFIELD, R. E. Mean coordination numbers and the non-metal transition in clusters. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 88, p. 1107-1110, 1992.
- ¹⁴³ BIEGLER, T.; RAND, D. A. J.; WOODS, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 29, p. 269-277, 1971.
- ¹⁴⁴ TICIANELLI, E. A.; BERRY, J. G.; SRINIVASAN, S. Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 597-605, 1991.
- ¹⁴⁵ GLOAGUEN, F.; LEGER, J. -M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 1052-1060, 1997.

-
- ¹⁴⁶ GUERIN, S.; HAYDEN, B. E.; LEE, C. E.; MORMICHE, C.; OWEN, J. R.; RUSSEL, A. E. Combinatorial electrochemical screening of fuel cell electrocatalysts. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v. 6, p. 149-158, 2004.
- ¹⁴⁷ TAKASU, Y.; IWAZAKI, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y. Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO₄. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 671-674, 2000.
- ¹⁴⁸ FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, p. 65-72, 1995.
- ¹⁴⁹ MAILLARD, F.; EIKERLING, M.; CHERTIOUK, O. V.; SCREIER, S.; SAVINOVA, E.; STIMMING, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: the role of surface mobility. **Faraday Discussions**, v. 125, p. 357-377, 2004.
- ¹⁵⁰ LEGER, J. -M.; LAMY, C. The direct oxidation of methanol at platinum based catalytic electrodes - what is new since 10 years. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94, p. 1021-1025, 1990.
- ¹⁵¹ PARK, S.; WASILESKI, S. A.; WEAVER, M. J. Electrochemical infrared characterization of carbon-supported platinum nanoparticles: a benchmark structural comparison with single-crystal electrodes and high-nuclearity carbonyl clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9719-9725, 2001.
- ¹⁵² KAURANEN, P. S.; SKOU, E.; MUNK, J. Kinetics of methanol oxidation on carbon – supported Pt and Pt + Ru catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, p. 1-13, 1996.
- ¹⁵³ PARK, S.; TONG, Y. Y.; WIECKOWSKI, A.; WEAVER, M. J. Infrared spectral comparison of electrochemical carbon monoxide adlayers formed by direct chemisorption and methanol dissociation on carbon-supported platinum nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, p. 3233-3240, 2002.
- ¹⁵⁴ MAILLARD, F.; SAVINOVA, E. R.; SIMONOV, P. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; STIMMING, U. Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: interparticle versus intraparticle heterogeneity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17893-17904, 2004.