

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Eletroxidação de etanol em eletrodos de platina
modificados por ródio - Estudos empregando
eletrodos dispersos e eletrodos monocristalinos**

Melina D´Villa Silva

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo.
Para obtenção do título de Doutor
Em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos – SP
2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação a versão original, sob responsabilidade exclusiva do autor.

São Carlos, 14 de dezembro de 2010.

Melina D´Villa Silva

Aos meus pais Irineu e Maria José

A minha irmã Tairane

Aos meus sobrinhos Daniel e Beatriz

“Amor de Família é a coisa mais inexplicável do mundo, nem um pai consegue dizer para um filho o quanto o ama, nem o filho sabe dizer ao pai, então eles simplesmente demonstram...”

Pasini

À amiga Erika

"Um amigo é alguém que sabe a canção de seu coração e pode cantá-la quando você tiver esquecido a letra"

Autor desconhecido

Ào amigo James

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Sabino

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Nart por todas as discussões no início desse trabalho. Por despertar gosto pela pesquisa na iniciação científica. Pelas conversas sobre os mais diversos temas durante o café. Hora do café que deixa muita saudade.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho que aceitou me orientar em um momento muito difícil.

Ao Prof. Dr. Juan Feliu e ao Prof. Dr. Enrique Herrero, pelos ensinamentos, discussões e por todo trabalho realizado no Instituto de Electroquímica da Universidade de Alicante.

Aos técnicos do grupo de eletroquímica, Valdecir, Maristela, Jonas. Sem esquecer da Janete que já não trabalha aqui, mas também contribuiu muito.

À Fapesp pela bolsa concedida. A Capes/MECD pela bolsa que tornou possível a estadia na Espanha

Aos amigos de laboratório: Adriano “Gabiru”, Amandinha, Andressa, Bruno, Cris, Daniel “Scooby”, Eduardo, Emília, Flavio “Koxó”, Gustavo, Jana “Perua”, Kenia, Liliane, Luciano, Marcia, Maurício, Paty e Pietro.

Ao pessoal mais antigo, que já defenderam e alguns não estão mais em São Carlos: Alessandra “Leleco”, Andressinha, Bianca, Dani “Rosinha”, Flávio “Feliz”, Frank, Jackson, Janildo, Kleber, Luiz Gustavo, Naise, Paty, Rodrigo “Salgadinho”.

Às meninas que moraram comigo em república Carol, Lidiane. Nem sempre a convivência foi fácil, mas com certeza foram importantes e inesquecíveis.

Ao amigo Caio Barca, que apesar do pouco tempo que conheço sempre teve paciência comigo e incentivava na reta final da elaboração da Tese.

Às amigas de São Carlos: Adriana, Alessandra, Dani Lacerda, Gisela, Larissa, Melise (não é de São Carlos, mas não podia ficar de fora) e Talita, Vanessa. Elas tornaram a vida em São Carlos mais alegre e dinâmica!

Ao Camilo que me “apresentou” à eletroquímica, que me ajudou a me adaptar à vida na Espanha e que tantos conselhos me deu.

À Jana Garcia que desde o meu primeiro ano em São Carlos sempre esteve presente. E que mesmo 10 anos depois continua me ajudando e aconselhando.

À minha família São Carlense Eliana, Erikinha e Maria Helena, por todo companherismo e amizade incondicional.

Ao James, por sempre acreditar em mim e por sempre estar presente me ajudando das mais diversas formas possíveis.

Aos meus pais, Irineu e Maria José por todo amor, educação e apoio para que eu chegasse até aqui. À minha irmã Tatiane, meus sobrinhos Daniel e Maria Beatriz e minha avó Lourdes. Sem o amor deles não conseguiria.

Sobretudo, a Deus.

*Agradeço todas as dificuldades que encontrei,
não fosse por elas não teria saído do lugar.*

(Chico Xavier)

RESUMO

No presente trabalho foi estudado catalisadores dispersos em carbono contendo Pt, PtRh e PtRhRu para eletroxidação de etanol. Os catalisadores foram preparados em ultra-som e caracterizados por EDX, DRX e MET e sua atividade catalítica estudada através das técnicas de voltametria cíclica e DEMS. Os resultados experimentais indicaram que a adição de ródio diminui o potencial de início de oxidação de etanol, embora também diminua a corrente faradáica. Os estudos de DEMS mostraram que com a presença de ródio há um aumento na produção de CO₂. Devido a isso, estudos fundamentais em monocristais de Pt (111), Pt (110) e Pt (100) modificados com depósitos de Rh foram realizados. Os depósitos foram feitos pelo método eletroquímico e diferentes graus de recobrimentos foram estudados para a eletroxidação de etanol. A atividade catalítica foi avaliada por voltametria cíclica, cronoamperometria e FTIR *in situ*. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de ródio na superfície menor é a corrente obtida na oxidação de etanol. Dentre os eletrodos monocristalinos estudados a Pt (100) apresentou melhor atividade para a oxidação etanol. Os estudos com monocristais corroboraram com os resultados obtidos para os catalisadores dispersos em carbono.

ABSTRACT

In this work, carbon dispersed catalysts containing Pt, PtRh and PtRhRu were studied for electrooxidation of ethanol. The catalysts were prepared using ultrasound and characterized by EDX, XRD and TEM and its catalytic activity studied using the techniques of cyclic voltammetry and DEMS. Experimental results indicated that the addition of rhodium decreases the potential onset of ethanol oxidation, but also decrease the faradaic current. DEMS studies showed that the presence of rhodium promotes an increase in CO₂ production. Because of this, fundamental studies on single crystal of Pt (111), Pt (110) and Pt (100) modified with Rh deposits were done. The deposits were made by electrochemical method and different degrees of coatings were studied for ethanol electrooxidation. The catalytic activity was evaluated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and in situ FTIR. The results showed that the greater the amount of rhodium on the surface the lower the current obtained in the oxidation of ethanol. Among the electrodes studied monocrystalline Pt (100) showed the best activity for ethanol oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Programação de Potencial imposta ao eletrodo de trabalho, curva em função do tempo.....	15
Figura 3-2 VC típico de uma espécie redox (Red → Ox / Ox → Red) em solução e os principais parâmetros.....	16
Figura 3-3: Esquema do arranjo experimental utilizado na técnica ET = Eletrodo de trabalho, CE = Contra eletrodo, ER = Eletrodo de referência.	17
Figura 3-4: Esquema da variação de potencial como um função do tempo em um experimento cronoamperométrico.....	19
Figura 3-5: Evolução das correntes faradaicas (I_f) e capacitiva (I_c) com o tempo ao aplicar um salto de potencial.....	19
Figura 3-6: Representações das faces de baixo índice de Miller (100), (110) e (111) e modelo das esferas rígidas destas faces em um sistema cúbico de face centrada.	22
Figura 3-7 Célula eletroquímica: 1 – eletrodo reversível de hidrogênio, 2 – entrada de reagentes, 3 – contra-eletrodo, 4 – borbulhador, 5 – eletrodo de trabalho.	28
Figura 3-8: Célula eletroquímica de DEMS. No detalhe são mostrados o suporte metálico (A), a base da célula com o o-ring para vedação de solução(B), eletrodo de trabalho (C) e o disco de Au para contato elétrico do eletrodo de trabalho (D).	29

Figura 3-9 Desenho esquemático do sistema de DEMS. (a) célula eletroquímica acoplada à entrada do sistema de câmaras; (b) pré-câmara; (c) câmara principal (analisador de massas quadrupolar); (d) unidade eletrônica; (e) bomba turbomolecular acoplada à pré-câmara; (f) bomba turbomolecular acoplada à câmara principal; (g) válvulas que permitem a passagem dos gases; (h) para aquisição dos dados..... 30

Figura 3-10: Determinação dos fatores de normalização para as correntes voltamétricas (a) e as correntes iônicas (b), QF e QI, respectivamente, por meio da eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido. 33

Figura 3-11: Célula espectroeletroquímica, já colocada sobre a janela do espectrômetro. 35

Figura 3-12: Esquema dos componentes da célula unitária utilizado para as medidas de DEFC. 37

Figura 4-1: Difratoograma de Raio-X dos materiais..... 40

Figura 4-2: Tamanho de cristalito em relação a quantidade de Pt nas ligas. 42

Figura 4-3: Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores (A) Pt, (B) Pt₇₅Rh₂₅, (C) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀, (D) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅, (E) Pt₅₀Rh₅₀, (F) Pt₂₅Rh₇₅ e (G) Rh. 43

Figura 4-4: Voltamogramas cíclicos (VCs) dos catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial. Eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. v = 10 mV s⁻¹

1. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C; (—) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, (—) Pt₇₅Rh₂₅/C, (—) Pt₅₀Rh₅₀/C..... 45

Figura 4-5: 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, m/z = 44. T_{ads} = CO 20 min, E_{ads} 200 mV vs. ERH. V = 10 mV s⁻¹. Eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 1 – Pt/C, 2 – Pt₇₅Rh₂₅/C; 3 - Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C, 4 – Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C. 46

Figura 4-6: 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, m/z = 44. T_{ads} = CO 20 min, E_{ads} 200 mV vs. ERH. V = 10 mV s⁻¹. Eletrólito suporte HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Pt₅₀Rh₅₀/C; 47

Figura 4-7: 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 iônica de CO₂ ([CO₂]⁺). v = 10 mV s⁻¹..... 50

Figura 4-8: Eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ / HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C. (a) Corrente faradáica (a), e (b) corrente iônica de Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C; (—) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, (—) Pt₇₅Rh₂₅/C, (—) Pt₅₀Rh₅₀/C 51

Figura 4-9: (a) Voltamograma ciclico Pt (100) em H₂SO₄ 0,1mol L⁻¹ a 20mV⁻¹; (b) Desenvolvimento dos depositos de 5,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ RhCl₃ . x H₂O + H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20mVs⁻¹ 56

Figura 4-10: Carga Total ($Q_T \mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.....	57
Figura 4-11: Graus de recobrimento de Rh sobre Pt (100).....	58
Figura 4-12: Fotografia obtida em microscópio ótico da superfície do eletrodo de Pt (111) utilizado para estudos de depósito de ródio.....	59
Figura 4-13: (a) Voltamogramas cíclicos Pt (111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} ; (b) Desenvolvimento dos depósitos Rh em de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1}	60
Figura 4-14: (a) Desenvolvimento dos depósitos Rh em de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} mostrando o aparecimento da segunda camada de ad átomos de ródio, (b) Carga Total ($Q_T \mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.	61
Figura 4-15: Voltamograma cíclico Rh(111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1}	62
Figura 4-16: Graus de recobrimento de Ródio sobre Pt (111).....	62
Figura 4-17: (a) Voltamogramas cíclicos Pt (110) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} ; (b) Desenvolvimento dos depósitos de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1}	64
Figura 4-18: Carga Total ($Q_T \mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.....	65
Figura 4-19: Graus de recobrimento de ródio em Pt (110).....	65
Figura 4-20: Varreduras anódicas para Pt (100) e depósitos curtos até o recobrimento máximo de de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1}	67

Figura 4-21: Cronoamperometrias a 700mV para Pt (100) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹.
..... 67

Figura 4-22: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (100).
..... 68

Figura 4-23: Varredura anódica para Pt (111) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹ a 20mV⁻¹. 69

Figura 4-24: Cronoamperometria a 700mV para Pt (111) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹. 69

Figura 4-25: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (111).
..... 70

Figura 4-26: Voltamogramas cíclicos para Rh (111) em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ e eletroxidação de etanol sobre Rh (111) em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹ a 20mVs⁻¹. 71

Figura 4-27: Varredura anódica para Pt (110) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹ a 20mVs⁻¹.
..... 72

Figura 4-28: Cronoamperometria a 700mV para Pt (110) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹. 72

Figura 4-29: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (110).
..... 73

Figura 4-30: Varredura anódica para os eletrodos monocristalinos de Platona e subcamada de em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1\text{M}$ a 20mVs^{-1} 74

Figura 4-31: Conjunto de espectros de infravermelho para eletroxidação de etanol em função do potencial para Pt/C, $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 76

Figura 4-32: Conjunto de espectros de infravermelho para eletroxidação de etanol em função do potencial para monocristais de platina e monocristais modificados com ródio. H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 79

Figura 4-33: Gráficos de I_B (CO_2), I_B (Acetaldeído) vs E, relativos à produção de CO_2 , e acetaldeído, respectivamente, durante a oxidação de etanol $0,1\text{mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 sobre as superfícies monocristalinas livres e as superfícies modificadas por ródio. 80

Figura 4-34: Comparações do desempenho das DEFCs para $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}/\text{C}$, para as diferentes temperaturas, carga de 2mg de catalisador/ cm^2 , $C_{\text{EtOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: membrana de Náfion[®] 117. 82

Figura 4-35: Comparações do desempenho das DEFCs para os diferentes catalisadores estudados neste trabalho: Pt/C, $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{25}\text{Ru}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}/\text{C}$, Rh/C, $T_{\text{cell}} = 90^\circ\text{C}$, carga de 2mg de catalisador/ cm^2 , $C_{\text{EtOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: membrana de Náfion[®] 117. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1: Resultados da Análise de EDX para os materiais com diferentes composições.....	38
Tabela 4-2: Tamanho médio dos catalisadores determinados através dos dados de difração de raios-X e parâmetros de rede calculados tomando-se a face (220) da Pt e (220) do Rh.....	41
Tabela 4-3: Cargas faradáica (Q_F) e iônica (Q_i) na oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre os catalisadores de Pt e PtRhRu suportados em carbono. $E_{ads} = 0,2$ V vs. ERH, $t_{ads} = 20$ minutos. Solução aquosa de $HClO_4$ $0,1$ mol L^{-1}	49
Tabela 4-4: Atribuição das bandas das espécies detectadas por FTIR [27].	77
Tabela 4-5: Desempenho do catalisador Pt ₆₅ Rh ₁₀ Ru ₂₅ /C na célula unitária para as diferentes temperaturas.....	83
Tabela 4-6: Desempenho dos catalisadores na célula unitária.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

PEMFC		Célula a combustível de membrana trocadora de próton
STM		Microscópio de Tunelamento
UHV		Ultra alto vácuo
EC	–	Ressonância Magnética Nuclear Eletroquímica
NMR		
DMFC		Célula a Combustível de Metanol Direto
DEMS		Espectroscopia Diferencial Eletroquímica de Massas
FTIR		Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
ECTDMS		Espectroscopia de Massas com dessorção térmica
(R) _{ads}		Intermediários adsorvidos
SNIFTIRS		Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Substrativa Normalizada
E_i		Potencial inicial
E_f		Potencial final
V		Velocidade de varredura
$Tg\theta$		Coefficiente angular
E_{pa}		Potencial de pico anódico
E_{pc}		Potencial de Pico catódico

VC	Voltamograma Cíclico
ΔE_p	Variação de potenciais de pico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDX	Análise de Energia Dispersiva de Raios-X
EM	Espectrômetro de Massas
PTFE	Politetrafluoretileno
VCM	Voltamograma Cíclico de Massas
m/z	Razão massa / carga do íon
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
Q_i	Carga Iônica
Q_f	Carga faradáica
n	Número de mols
K	Constante de calibração
DEFC	Célula a Combustível de Etanol Direto
MEA	Membrana Eletrodica Montada
DRX	Difratograma de Raios – X
λ_{Cu}	Comprimento de onda dos Raios – X de uma fonte de Cobre
$B_{(2\theta)}$	Largura do pico de difração a meia altura do máximo de pico
θ_{max}	Ângulo sob o máximo de pico

α_{cfc}	Parâmetro de rede
j	Densidade de corrente
Θ_{CO}	Grau de recobrimento de CO
Q_H	Carga de oxidação de Hidrogênio adsorvido
Q_{CO}	Carga de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido
OH_{ads}	Espécies oxigenadas adsorvidas
Q_{Rh}	Carga da região de hidrogênio do eletrodo com depósito de ródio
θ_{Rh}	Grau de recobrimento de Ródio
θ_H	Grau de recobrimento de Hidrogênio
q_T	Carga total
ML	Monocamada
I_B	Intensidade Integrada da Banda
v	Estiramento axial
δ	Deformação angular
CHO	Acetaldeído
OCV	Potencial de circuito aberto
DDP	Diferença de Potencial

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	XVII
SUMÁRIO	XX
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	12
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	13
3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	13
3.2. EQUIPAMENTOS.....	13
3.3. LIMPEZA DOS MATERIAIS	14
3.4. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	14
3.4.1. <i>Voltametria Cíclica</i>	14
3.4.2. <i>Cronoamperometria</i>	17
3.5. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS	20
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	20
3.7. ELETRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINA.....	21
3.8. PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS.....	23
	xx

3.9.	DEPOSIÇÃO DE RÓDIO NAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS	24
3.10.	CONFECÇÃO DOS ELETRODOS	24
3.10.3.	<i>Eletrodos de DEMS</i>	24
3.10.4.	<i>Eletrodos de FTIR</i>	25
3.10.5.	<i>Eletrodo da Célula Unitária</i>	26
3.11.	ELETROXIDAÇÃO DE ETANOL	26
3.12.	A CÉLULA DE DEMS	27
3.13.	O SISTEMA DE DEMS	29
3.14.	O MÉTODO DE NORMALIZAÇÃO	31
3.15.	A CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA	35
3.16.	O SISTEMA DE FTIR	36
3.17.	A CÉLULA UNITÁRIA.....	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS EM CARBONO	38
4.2.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES	44
4.2.6.	44
4.2.7.	<i>Voltametria Cíclica</i>	44
4.3.	A ELETROXIDAÇÃO DE UMA MONOCAMADA DE CO PRÉ-ADSORVIDO	45
4.4.	ESTUDOS DE DEMS	50
4.5.	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS NOS ELETRODOS MONOCRISTALINOS	53
4.5.8.	<i>Estudos de Deposição de Ródio</i>	53
Pt (100)	55

Pt (111)	58
Pt (110)	63
4.5.9. <i>Estudo comparativo da atividade catalítica</i>	66
Pt (100)	66
Pt (111)	68
Pt (110)	71
4.5.10. <i>Análise comparativa da eletroxidação de etanol</i>	73
4.6. ESTUDOS DE FTIR IN SITU	74
4.6.11. <i>Catalisadores Dispersos em Carbono</i>	74
4.6.12. <i>Superfícies monocristalinas</i>	77
4.6.13. <i>Integração das bandas de CO₂ e CHO</i>	78
4.6.14. <i>Medidas de Célula Unitária</i>	81
Efeito da temperatura	82
Efeito da composição do ânodo	83
5. CONCLUSÕES	85
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	88

1. INTRODUÇÃO

A crescente procura por novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluidores é a justificativa de estudos de eletro-oxidação de álcoois, como metanol, etanol e até mesmo outras pequenas moléculas orgânicas. Estas moléculas são consideradas como potenciais candidatas para alimentar as células a combustível. [1, 2]

Dessa forma, a busca por um eletro catalisador eficiente tornou-se o objetivo de vários estudos. Entretanto, o desempenho dos catalisadores a base de platina ainda está longe de ser satisfatório devido ao fenômeno de envenenamento catalítico durante o processo de eletroxidação. [3, 4]

Embora a platina seja um material excelente para confecção de eletro catalisador, seu uso isolado em oxidação de álcoois se mostrou pouco eficiente, por necessitar de sobrepotenciais excessivamente altos para alcançar níveis de correntes apreciáveis, devido a forte interação química das moléculas dos intermediários reacionais formados (exemplo: monóxido de carbono) e a superfície da platina.

Estudar o mecanismo de adsorção e da subsequente oxidação de 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 eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas. O mecanismo geral da reação de eletroxidação de hidrocarbonetos C1, em termos de sua natureza catalítica, tem como produto final da reação destes combustíveis com oxigênio a produção de dióxido de carbono e água.

Em meados da década de 60, Bagotzky e Vassilyev realizaram um estudo pioneiro sobre a eletroxidação de metanol e outras moléculas orgânicas pequenas sobre platina [6-8]. No entanto, um mecanismo 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.

As partículas de platina são especialmente interessantes devido a suas propriedades catalíticas[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 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.

A fim de usar a platina de um modo mais efetivo, busca-se entender a 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 por diferentes grupos de pesquisa para se obter informações sobre as relações acima citadas. Dentre as técnicas utilizadas estão: espectroscopia de absorção de raios-X[12], microscopia eletrônica de tunelamento (STM)[13, 14], técnicas analíticas em ultra alto vácuo (UHV)[15-17], ressonância magnética nuclear eletroquímica (EC-NMR)[18], etc. O emprego destas técnicas tem possibilitado um considerável avanço nos estudos das propriedades físicas e do comportamento eletroquímico de nanopartículas metálicas.

A principal característica dos catalisadores dispersos é o reduzido tamanho médio das partículas, da ordem de alguns nanômetros, o que proporciona uma alta área ativa. Os catalisadores de platina suportados em carbono, que apresentam elevada área superficial, ocupam papel de destaque como catalisador em sistemas diversos. O objetivo é manter as características da platina, mantendo-se o elemento ativo e reduzindo a quantidade de metal, reduzindo assim o custo, mas mantendo-se o desempenho catalítico. 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[19].

Nas últimas décadas tem havido um esforço intenso nas pesquisas de oxidação eletroquímica de metanol e no desenvolvimento de dispositivos denominados de célula a combustível de metanol direto (DMFC – direct methanol fuel cell). No entanto, o etanol que também é um combustível líquido muito atrativo para aplicação em sistemas de células a combustível, é um candidato promissor para substituir o metanol nesses dispositivos, devido a sua maior densidade de energia, que corresponde a 12 elétrons por molécula, na oxidação total. Porém, a conversão total de etanol a CO_2 é o problema central na eletrocatalise desse álcool. O etanol é o principal biocombustível de fermentação da biomassa e seus produtos de oxidação parcial são menos tóxicos que os de outros alcoóis[20]. Adicionalmente, o etanol tem se mostrado um combustível promissor para PEMFC (célula a combustível de eletrólito polimérico) devido a sua permeabilidade mais baixa através da membrana polimérica quando comparado ao metanol[21].

Devido a sua complexidade adicional em relação ao metanol, como por exemplo, a quebra 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. As pesquisas têm sido direcionadas principalmente para a identificação dos intermediários adsorvidos sobre o eletrodo e à elucidação dos mecanismos de reação por meio de várias técnicas, como, por exemplo, espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *in situ*, e espectrometria de massas por termodessorção acoplada à eletroquímica (ECTDMS)[22-24]

Baseado nos trabalhos encontrados na literatura[25-28], o mecanismo da oxidação de etanol em solução ácida pode ser resumido no seguinte esquema de equações paralelas:



Onde $(\text{R})_{\text{ads}}$ representa os intermediários adsorvidos sobre a superfície do catalisador. Tem sido relatado que somente CO_2 é detectado na oxidação dos adsorbatos de etanol pré-adsorvido[22, 25, 29]. Esta observação sugere que CO_2 é formado através de um intermediário fortemente adsorvido $(\text{R})_{\text{ads}}$ sobre o eletrodo, sendo que os produtos acetaldeído e ácido acético são formados através dos intermediários adsorvidos fracamente. A influência do potencial do eletrodo[30], da estrutura da superfície[31, 32] e da concentração de etanol[25, 33] nestas reações tem sido estudada.

Os estudos da eletroxidação de etanol têm mostrado que a distribuição dos produtos depende acentuadamente da concentração de etanol. 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. Câmara e Iwasita[25] sugeriram que o rendimento baixo de ácido acético e de CO_2 em concentrações altas de etanol provavelmente se deve a disponibilidade limitada de sítios livres para adsorver água, a qual é a espécie doadora de oxigênio no respectivo processo de oxidação, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Iwasita e Pastor[22] propuseram através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectrometria de massas (DEMS), os seguintes adsorbatos: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $=\text{COH}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}-\text{CH}_3$ 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 adsorbato 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[22, 25, 27]. Por outro lado, também foi proposto que o adsorbato adsorvido fortemente a superfície do catalisador provavelmente é uma espécie de acetil[27, 34]. Foi possível diferenciar o CO_2 proveniente de ambos os

carbonos do etanol, marcando-os 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 adsorbato, pois seria altamente improvável que os adsorbatos distintos apresentassem os picos de corrente de oxidação no mesmo potencial[34]. Mas, há vários estudos relatando que a espécie adsorvida fortemente seja mesmo o CO. Iwasita et al[30] 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.

Segundo estudos de Schmiemann et al[35], 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 adsorbato de etanol foram somente CO_2 e metano, respectivamente. Os autores concluíram que a espécie adsorvida fortemente é o CO. Portanto a presença de adsorbatos

de dois carbonos como intermediário fortemente adsorvido é ainda uma questão aberta que requer mais investigação.

É sabido que eletrocatalisadores de platina são ativos na oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas em meio ácido, entretanto, o CO adsorvido resultante da reação envenena o eletrodo e reduz consideravelmente a atividade da platina pura. Deste modo, eletrocatalisadores mais ativos são essenciais para aumentar a eficiência na eletroxidação de etanol. Para se melhorar a atividade eletrocatalítica da platina, a adição de um segundo elemento tem sido grandemente empregada para formar catalisadores bi-metálicos. Exemplos destes materiais são: PtRu[36, 37], PtSn[38, 39], PtMo[40], PtRh[41-43], etc.

Lamy e colaboradores[20, 38] relataram 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 aumentou e o envenenamento do eletrodo por CO, proveniente do etanol, foi reduzido. No entanto, a eletroxidação de etanol ainda não é completa, resultando na formação de produtos parcialmente oxidados, como acetaldeído e ácido acético. Assim, seria mais interessante desenvolver um eletrocatalisador capaz de promover a completa oxidação de etanol a CO₂, e além disso, que opere 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[41-44]. Dentre outros, foi observado um considerável aumento da produção de CO₂ na eletroxidação de etanol sobre catalisador bimetálico PtRh eletrodepositado[45].

O principal desafio no desenvolvimento de superfícies eletrocatalíticas para oxidação de pequenas moléculas orgânicas reside ainda no tempo de vida útil do eletrodo, devido ao processo de envenenamento superficial provocado pela forte absorção das espécies intermediárias formadas nestas reações. Outro problema é o alto custo dos metais envolvidos na preparação destes catalisadores. Por estes motivos, os eletrocatalisadores de aplicação tecnológica apresentam apenas uma pequena quantidade destes metais dispersos como nanopartículas em substrato de carbono[46-48].

Por outro lado, devido à estreita correlação que existe entre a estrutura atômica do eletrodo e os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na sua superfície[49], é possível, a partir do estudo de eletrocatalisadores lisos, estabelecer parâmetros importantes que, por sua vez, podem ser extrapolados para os sistemas de aplicação tecnológica. Deste modo, tem-se também dispensado grande atenção ao estudo em nível fundamental de superfícies

eletrocatalíticas lisas, tais como depósitos metálicos superficiais[24] ou mesmo ligas metálicas reais[50].

Estudos sistemáticos para uma melhor compreensão de como a eletroxidação de monóxido de carbono é influenciada pela estrutura da superfície vêm sendo feitos em eletrodos mono cristalinos[51-53]. Esses tipos de eletrodos têm a vantagem de se poder “escolher” a face cristalográfica em que se deseja estudar a reação. Sabe-se que a cinética de reações sobre catalisadores mono cristalinos ocorre de formas distintas em diferentes faces cristalinas.

Com o surgimento da técnica de preparação e obtenção de eletrodos com ordem cristalográfica desejada[54], abriu uma imensa gama de possibilidades para investigação do papel dos defeitos cristalinos na eletrocatalise pelo uso da chamada “superfície em degraus” (do inglês: stepped surfaces) ou superfícies escalonadas. Estas superfícies modelos podem ser projetadas para expor diversas densidades e estruturas de degraus atômicos, permitindo um estudo da influência dos defeitos superficiais na cinética e mecanismo da reação[55].

Em catálise, degraus e defeitos são também conhecidos por serem mais reativos aos átomos que estão nos terraços[56]. A principal razão para o aumento da reatividade dos defeitos é a alteração da estrutura eletrônica dos sítios de adsorção. Por exemplo, degraus com orientação (110) e defeitos cristalinos mostraram efeito catalítico na oxidação de CO em Pt[57] e Rh[58]. Usando a técnica de espectroscopia de infravermelho para estudo de adsorção de CO em Pt (443), Pt (332) e Pt (322)[59] foi encontrado que o CO adsorvido nos terraços

(111) é mais reativo quando comparado com àqueles adsorvidos dos degraus (110) e (100). Também concluíram que a decomposição oxidativa da água para formar as espécies oxigenadas necessárias para oxidação do monóxido de carbono é provável que ocorra nos degraus. Assim, o papel dos degraus é preferencialmente adsorver as espécies oxigenadas com as quais o CO reage.

Na verdade, os estudos com superfícies monocristalinas ainda são um desafio, já que os monocristais de dimensões maiores dificilmente poderiam ser introduzidos em sistemas de interesse tecnológico, por apresentarem alto custo e envolverem uma série de cuidados em seu manuseio. Entretanto, já há uma clara conexão entre os eletrodos monocristalinos de platina utilizados em estudos fundamentais e aqueles empregados em sistemas tecnológicos como as células a combustível. Isto porque nestes dispositivos, as nanopartículas formadas pelos eletrocatalisadores podem apresentar as estruturas cristalinas distintas, as quais conduzem a propriedades catalíticas diversas. Estas propriedades podem ser modeladas através dos estudos com eletrodos monocristalinos[60].

Assim, a composição do catalisador e, em particular, a composição da superfície são essenciais para sua atividade catalítica. Entender como as propriedades catalíticas e de adsorção dos metais é um tema da maior importância para a química de superfícies.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo preparar, caracterizar física e eletroquimicamente catalisadores do sistema Pt, Rh e Ru dispersos em matriz de carbono, do tipo, Pt/C , Pt₇₅Rh₂₅/C, Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C, Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, Pt₅₀Rh₅₀/C e Pt₂₅Rh₇₅/C. e estudar sua reatividade na eletroxidação de etanol.

Adicionalmente, também faz parte dos objetivos deste trabalho, estudar superfícies mono cristalinas de platina de baixos índices de Miller modificadas por ródio com o propósito de melhor entender o papel do ródio na eletroxidação do etanol.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os estudos de eletroxidação de etanol em eletrodos dispersos de carbono foram realizados no Instituto de Química de São Carlos, enquanto que os experimentos com monocristais foram realizados no Instituto de Eletroquímica de Alicante (Espanha), sob supervisão do Prof. Dr. Juan Miguel Feliu.

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas com água purificada obtida do sistema Millipore-MilliQ e reagentes de grau analítico: ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich), cloreto de ródio ($\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Aldrich), carbono Vulcan XC-72, ácido perclórico (HClO_4 , 70%, Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4) supra puro Merck, sulfato de ródio (III), solução aquosa 8% Sigma-Aldrich, etanol 95% J.T Baker. Também foram utilizados gases: Ar (Alpha Gaz N50), H_2 (Alpha Gaz N50), CO (99,5%, White & Martins).

3.2. EQUIPAMENTOS

Foram utilizados potenciostatos Autolab PGSTAT30, Princeton Applied Research (modelo 362), Solartron SI 1287 para os estudos eletroquímicos.

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, *in situ* foram realizadas no espectrômetro Nicolet Nexus 670 com janela planar de ZnSe e equipado com um detector MCT. Este sistema foi acoplado a um potenciostado Solartron SI 1287.

3.3. LIMPEZA DOS MATERIAIS

Antes da realização dos experimentos, a célula eletroquímica e todos os materiais de vidro envolvidos são deixados em solução de permanganato de potássio por no mínimo 12 horas, em seguida lavados com solução levemente ácida de peróxido de hidrogênio. Os materiais de vidro são enxaguados repetidas vezes com água Milli-Q e aquecidos até que esta a ebulição. Num intervalo de 3 horas, esse processo é repetido várias vezes, sempre enxaguando com água Milli-Q, para garantir a eliminação total de agentes contaminadores.

3.4. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

3.4.1. Voltametria Cíclica

Voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de reações eletroquímicas em diversas áreas, é uma das técnicas eletroanalíticas

mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou immobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas.

Utilizando variáveis como velocidade de varredura e potenciais iniciais e finais, é possível obter informações sobre os processos eletródicos interfaciais, reversibilidade do sistema e números de etapas do processo.

O método consiste em submeter o eletrodo a uma varredura de potencial inicial (E_i) e final (E_f) em uma velocidade controlada, conforme mostra a **Figura 3-1**. A velocidade de varredura (v) é obtida a partir do coeficiente angular ($Tg\theta = v = dE/dt$).

Em um voltamograma típico, os principais parâmetros de interesse são valores dos potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}). Um esquema de um típico voltamograma cíclico (VC) está **Figura 3-2**.

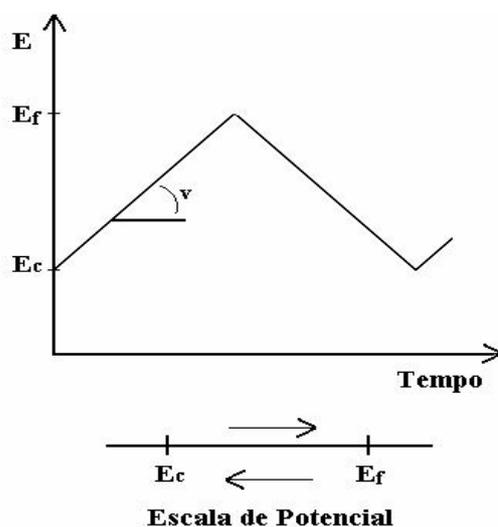


Figura 3-1: Programação de Potencial imposta ao eletrodo de trabalho, curva em função do tempo.

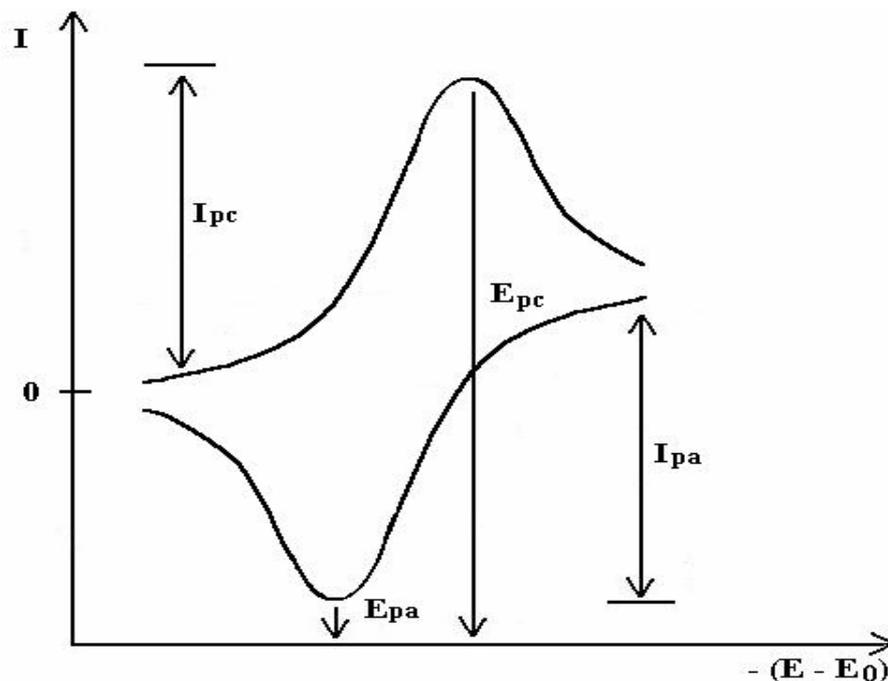


Figura 3-2 VC típico de uma espécie redox (Red \rightarrow Ox / Ox \rightarrow Red) em solução e os principais parâmetros.

Para um processo superficial eletroquimicamente reversível, as variações de potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) são iguais a zero. Valores maiores indicam a lentidão na transferência de elétrons[61].

Uma programação de variação linear de potencial em função do tempo é imposta ao eletrodo de trabalho. O aparelho (potenciostato) controla a voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho com respeito ao eletrodo de referência ($E_{controlado}$). Para isso, aplica-se uma voltagem entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo ($E_{polarização}$).

Na Figura 3-3, temos um esquema do funcionamento da técnica.

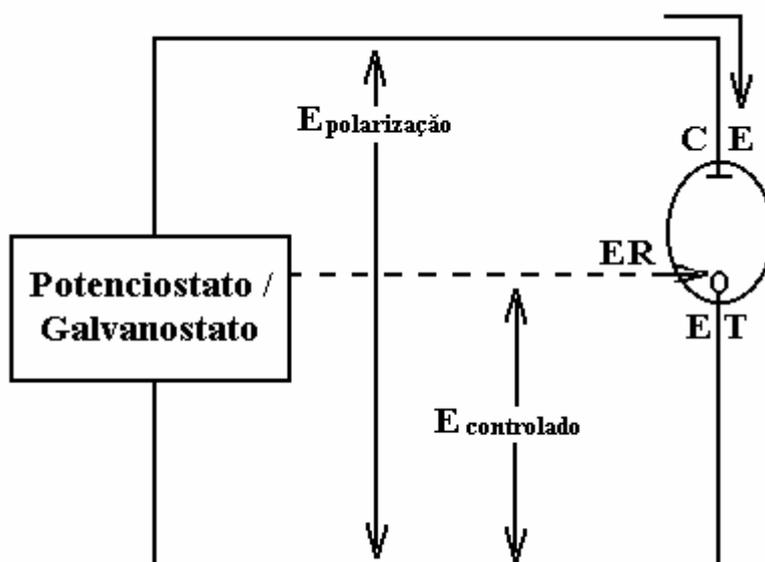


Figura 3-3: Esquema do arranjo experimental utilizado na técnica ET = Eletrodo de trabalho, CE = Contra eletrodo, ER = Eletrodo de referência.

3.4.2. Cronoamperometria

O uso desta técnica permite fazer deduções sobre as reações e a velocidade destas, que se processa sobre o eletrodo. A técnica consiste em executar um salto potencioestático no eletrodo a partir de um potencial inicial (E_0), em que a circulação de corrente no sistema pode ser desprezível, já que não há reação sobre o eletrodo, passando, instantaneamente, a um potencial (E_1), em que todas as espécies eletroativas a serem oxidadas ou reduzidas reagem. Então, a corrente registrada é limitada por processo superficial[62]. A Figura 3-4 apresenta um esquema de como este processo ocorre.

Através da cronoamperometria, melhores dados cinéticos são obtidos. É um dos métodos mais usados em eletrocatalise, já que a voltametria cíclica tem algumas desvantagens pelo fato de que as variáveis experimentais são mudadas com o tempo e o potencial, e que a constante de velocidade é dependente do potencial. Quando a perturbação por um salto de potencial é aplicada, há, somente, o elemento tempo para considerar. Além disso, esta técnica permite obter informações sobre o comportamento do eletrocatalisadores em condições estacionárias. Desde então, todas as quantidades dependentes do potencial serão constantes. Por estas razões, alguns pesquisadores consideram a técnica de salto de potencial preferível a outras.

O resultado desta técnica é obtido na forma de uma curva de variação de corrente em função do tempo, a qual apresenta contribuição capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Isto é resultado da atração entre o eletrodo e os dipolos e cargas presentes na solução, diferindo de acordo com o potencial aplicado. Havendo uma variação rápida no potencial, ocorre uma mudança repentina na distribuição das espécies. Após este fenômeno, a corrente observada possui, somente, contribuição faradaica (transferência de elétrons). A **Figura 3-5** mostra as contribuições capacitivas e faradáicas que são obtidas quando se varia o potencial sobre uma reação qualquer.

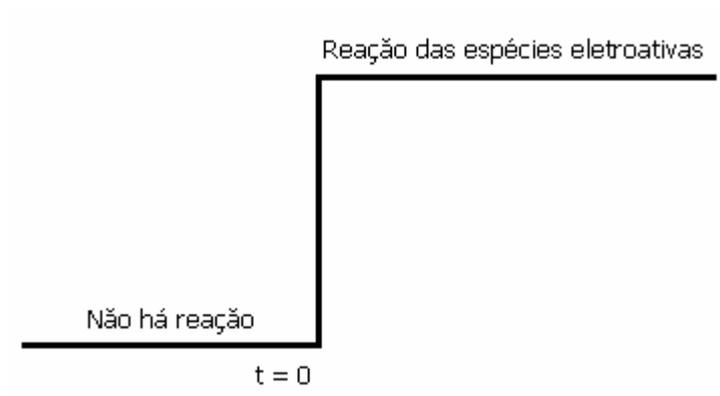


Figura 3-4: Esquema da variação de potencial como um função do tempo em um experimento cronoamperométrico.

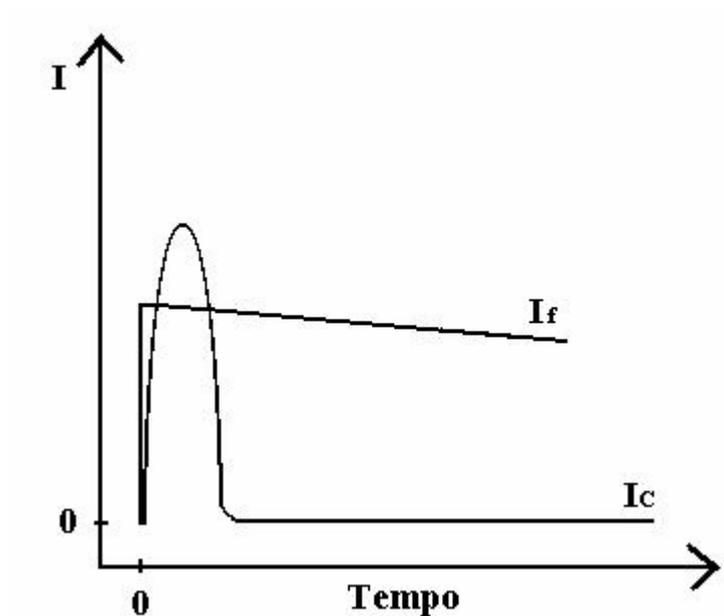


Figura 3-5: Evolução das correntes faradaicas (I_f) e capacitiva (I_c) com o tempo ao aplicar um salto de potencial.

3.5. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS

Os catalisadores foram preparados a partir da mistura do pó de carbono, solução de ácido hexacloroplatínico (10%), dos cloretos de rutênio e ródio, na proporção de 20% de metais para 80% de carbono (em massa), a mistura metálica foi ajustada para as seguintes proporções Pt, Pt₇₅Rh₂₅, Pt₆₅Ru₂₅Rh₁₀ e Pt₆₅Ru₁₀Rh₂₅, Pt₅₀Rh₅₀, Pt₂₅Rh₇₅, Rh.

A mistura foi submetida a ultra-som, através do sonotrodo de imersão, mantida a 80°C, por 30 minutos sob atmosfera redutora H₂, filtrada e lavada várias vezes com água. Em seguida foi mantida em estufa por uma hora a 70°C para secagem.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais foram analisados por difração de raios-X com o objetivo de obter informações qualitativas da estrutura das amostras, e também, tamanhos de cristalito. As análises foram obtidas em um Difratorômetro Universal de raios-X, URD-6 Carls Zeiss, com radiação CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), no intervalo de 20° a 90°.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Utilizou-se um microscópio eletrônico Philips CM200, com tensão de aceleração de 200 kV e uma resolução em linha de 0,144 nm, disponível no

Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram construídos a partir das imagens obtidas, processadas pelo programa i-TEM.

Para obter maiores informações a respeito da composição da liga foram obtidos espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) das ligas PtRhRu e PtRh ancorado em carbono. Os espectros foram obtidos paralelamente às imagens de MET.

3.7. ELETRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINA

O estudo da reatividade eletroquímica de processos sensíveis a estrutura superficial, requer um controle da disposição dos átomos na superfície do eletrodo de trabalho. A falta de controle pode levar a um comportamento não representativo nos resultados dos experimentos. As superfícies mais simples que podemos utilizar são aquelas que apresentam menor variação nos tipos de sítios de adsorção.

Para utilização desse tipo de superfície é necessário partir de estruturas monocristalinas. Este tipo de sólidos se caracteriza por ter uma estrutura definida que se repete periodicamente nas três dimensões do espaço. Nestes sólidos, o arranjo dos átomos pode ser descrito referindo-os a pontos de intersecção de uma rede tridimensional de pontos no espaço. Cada ponto da rede tem

vizinhanças idênticas de modo que a rede possa ser descrita especificando as posições atômicas numa célula unitária. A célula unitária possui um arranjo definido de átomos que se repetem tridimensionalmente, formando um cristal. Simplificando, as células unitárias podem ser descritas por 3 vetores de rede com origem em um dos seus vértices.

Para escolha e orientação de superfícies cúbicas utiliza-se um sistema de notação para especificar as faces de um cristal. A notação denominada de Índices de Miller consiste em estabelecer a orientação do plano de uma face relativamente ao inverso dos eixos da célula unitária através da utilização dos menores números inteiros das intersecções com os eixos do plano do cristal. A **Figura 3-6** apresenta a representação das faces de baixo Índice de Miller no sistema cúbico de face centrada[63].

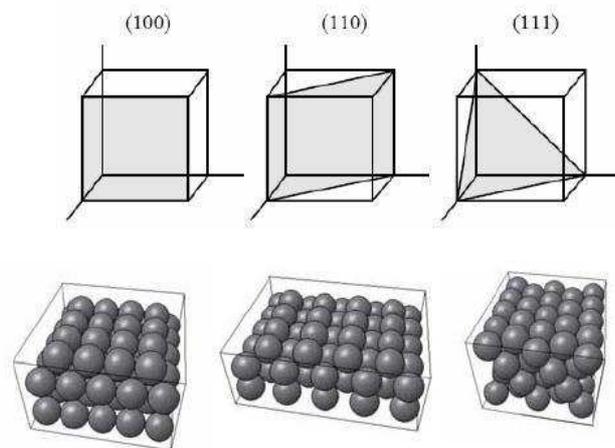


Figura 3-6: Representações das faces de baixo índice de Miller (100), (110) e (111) e modelo das esferas rígidas destas faces em um sistema cúbico de face centrada.

3.8. PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS

Os eletrodos monocristalinos utilizados neste trabalho foram preparados seguindo o método de Clavilier et al[64]. O procedimento consiste em fundir um fio de platina (99,99%) sob chama de propano e oxigênio, até a formação de uma gota, pelo resfriamento lento do material a gota solidifica-se em forma de uma esfera. O processo de orientação, corte e polimento mecânico é realizado mediante o auxílio de um goniômetro de 4 eixos de rotação, situado no extremo de uma bancada. No lado oposto da mesma bancada há um laser que por reflexão no eletrodo, permite localizar as faces especulares naturais (111) e (110) na superfície do monocristal.

Uma vez fixada à posição do goniômetro, o monocristal é imobilizado por uma resina epóxi e então é feito o corte e o polimento da face desejada de acordo com um disco, fixada na direção perpendicular ao laser, que permite eliminar aproximadamente metade da esfera. O corte é realizado de maneira que se consiga o máximo de diâmetro da esfera e de maneira que a tangente à superfície forme um ângulo de 90° com a superfície plana para evitar que a parte esférica fique molhada no momento de formar o menisco.

3.9. DEPOSIÇÃO DE RÓDIO NAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS

A deposição de ródio nas superfícies mono cristalinas foi realizada eletroquimicamente, ciclando o eletrodo em solução contendo $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre os potenciais de 0,06V até 0,9V. A velocidade de varredura dos depósitos foi de 20 mVs^{-1} . Sob essas condições podemos considerar que a deposição de ródio é lenta. Devido à baixa concentração das espécies em solução nenhum pico é associado ao processo de deposição e sim a concentração de ad átomos que aumenta progressivamente com o tempo. Esse fato permite o acompanhamento das mudanças no perfil voltamétrico durante o processo de deposição.

3.10. CONFECÇÃO DOS ELETRODOS

3.10.3. Eletrodos de DEMS

Para os testes eletroquímicos, os catalisadores dispersos foram convenientemente depositados sobre um tecido de carbono pelo método de pintura. Mais detalhadamente, foi pesado 2 mg cm^{-2} do catalisador em um tubo de ensaio pequeno, adicionando-se $20 \mu\text{L}$ de Náfion® (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 aplicada por pintura sobre tecido de camada difusora de carbono. A mesma massa de catalisador foi utilizada nas diferentes amostras, porque dependendo da proporção metálica do material uma massa muito grande de catalisador seria necessária, o que acarretaria problemas, como por exemplo, uma elevada resistência do filme do catalisador. Por outro lado, uma massa muito pequena no eletrodo acarretaria um sinal muito baixo na corrente eletroquímica e, conseqüentemente, na corrente iônica. Assim a massa escolhida foi a 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[65].

3.10.4. Eletrodos de FTIR

Para os ensaios de FTIR in situ, foram utilizados eletrodos tanto de Pt policristalino, Pt (111), Pt (110), Pt (100), como os eletrodos dispersos. Os catalisadores dispersos em carbono foram depositados em eletrodo de Au policristalino utilizando-se uma suspensão de catalisador disperso em álcool

isopropílico (1mg mL^{-1}). A suspensão foi colocada em ultrassom por 20 minutos e uma alíquota de $40\mu\text{L}$ colocada sobre a superfície de Au. Depois de seco, o eletrodo foi lavado com água Milli- Q para retirada de catalisador solto.

3.10.5. Eletrodo da Célula Unitária

Para os testes em célula unitária, as MEA's foram preparadas prensando uma membrana ne Náfion[®] 117 entre o cátodo preparado com Pt-Etek 30% com carga de 2mg metal cm^{-2} e o ânodo constituído pelo catalisador nanoparticulado foco desse estudo utilizando-se 20% de metal em carbono com 2mg Pt cm^{-2} . A área geométrica do eletrodo é de $4,62\text{cm}^2$ e o conjunto ânodo/membrana/cátodo foi prensado a 125°C por 60s e 35kg cm^{-2} de cada lado.

3.11. ELETROXIDAÇÃO DE ETANOL

Os estudos de eletroxidação de etanol nas superfícies mono cristalinas e superfícies modificadas por ródio foram realizados em H_2SO_4 $0,1\text{mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,5\text{mol L}^{-1}$. O efeito catalítico foi investigado por voltametria cíclica e cronoamperometria.

Antes de cada experimento, a solução e a atmosfera da célula foram purgadas por vinte minutos com Argônio (Ar), sendo que a atmosfera da célula foi mantida inerte durante os experimentos pela passagem de Ar sobre a solução.

Todos os ensaios foram realizados utilizando-se eletrodo reversível de hidrogênio como referência e um contra-eletrodo de platina. A célula eletroquímica (**Figura 3-7**) possui quatro entradas laterais: uma para o eletrodo reversível de hidrogênio (fio de platina platinizado, em contato com o eletrólito, com H₂ borbulhado ou gerado), uma para o borbulhador de Ar, uma para o contra-eletrodo de platina e outra para adição de reagentes. E uma entrada central para o eletrodo de trabalho que sempre estava formando um menisco para que somente o plano cristalográfico desejado estivesse em contato com o eletrólito.

3.12. A CÉLULA DE DEMS

A **Figura 3-8** 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. Uma membrana porosa de Teflon é a interface entre a solução e o vácuo. Ela deve ser necessariamente hidrofóbica para evitar a permeação de água.



Figura 3-7 Célula eletroquímica: 1 – eletrodo reversível de hidrogênio, 2 – entrada de reagentes, 3 – contra-eletrodo, 4 – borbulhador, 5 – eletrodo de trabalho.

O eletrodo de referência empregado na célula de DEMS foi aquele usado em medidas eletroquímicas convencionais. Uma bolha de hidrogênio é gerada e aprisionada na parte superior de 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.

3.13. 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 de apenas alguns décimos de segundo. 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 3-9** é apresentado um desenho esquemático do sistema de DEMS.



Figura 3-8: Célula eletroquímica de DEMS. No detalhe são mostrados o suporte metálico (A), a base da célula com o o-ring para vedação de solução(B), eletrodo de trabalho (C) e o disco de Au para contato elétrico do eletrodo de trabalho (D).

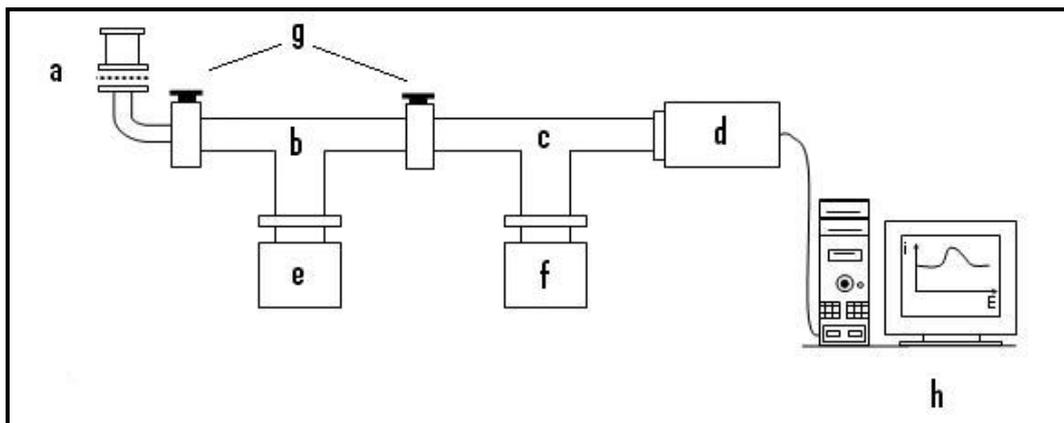


Figura 3-9 Desenho esquemático do sistema de DEMS. (a) célula eletroquímica acoplada à entrada do sistema de câmaras; (b) pré-câmara; (c) câmara principal (analisador de massas quadrupolar); (d) unidade eletrônica; (e) bomba turbomolecular acoplada à pré-câmara; (f) bomba turbomolecular acoplada à câmara principal; (g) válvulas que permitem a passagem dos gases; (h) 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. 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 controlado 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).

3.14. 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[66]. 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[45].

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 mono cristalinas, 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.

Então, para se comparar a atividade eletrocatalítica dos diferentes eletrodos preparados, utilizou-se a metodologia usada por Souza et al [67] 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 HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 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 3-10**.

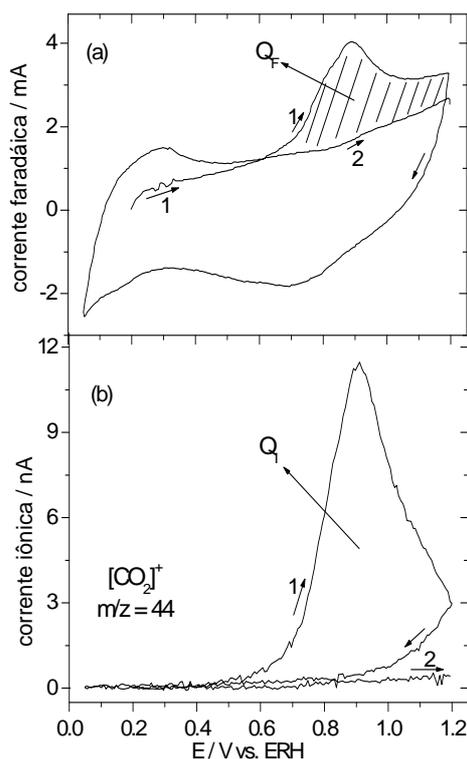
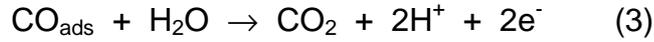


Figura 3-10: Determinação dos fatores de normalização para as correntes voltamétricas (a) e as correntes iônicas (b), Q_F e Q_I , respectivamente, por meio da eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido.

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 Miller. 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[68]. A constante de calibração é assim calculada:

$$k = n \frac{Q_i}{Q_F} \quad (4)$$

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 etanol.

3.15. A CÉLULA ESPECTROELETROQUÍMICA

Os experimentos de espectroscopia foram realizados em uma célula eletroquímica apresentada na **Figura 3-11**. Todas as medidas foram realizadas utilizando eletrodo reversível de hidrogênio, contra eletrodo de platina. Argônio foi borbulhado no eletrólito para remoção de oxigênio.

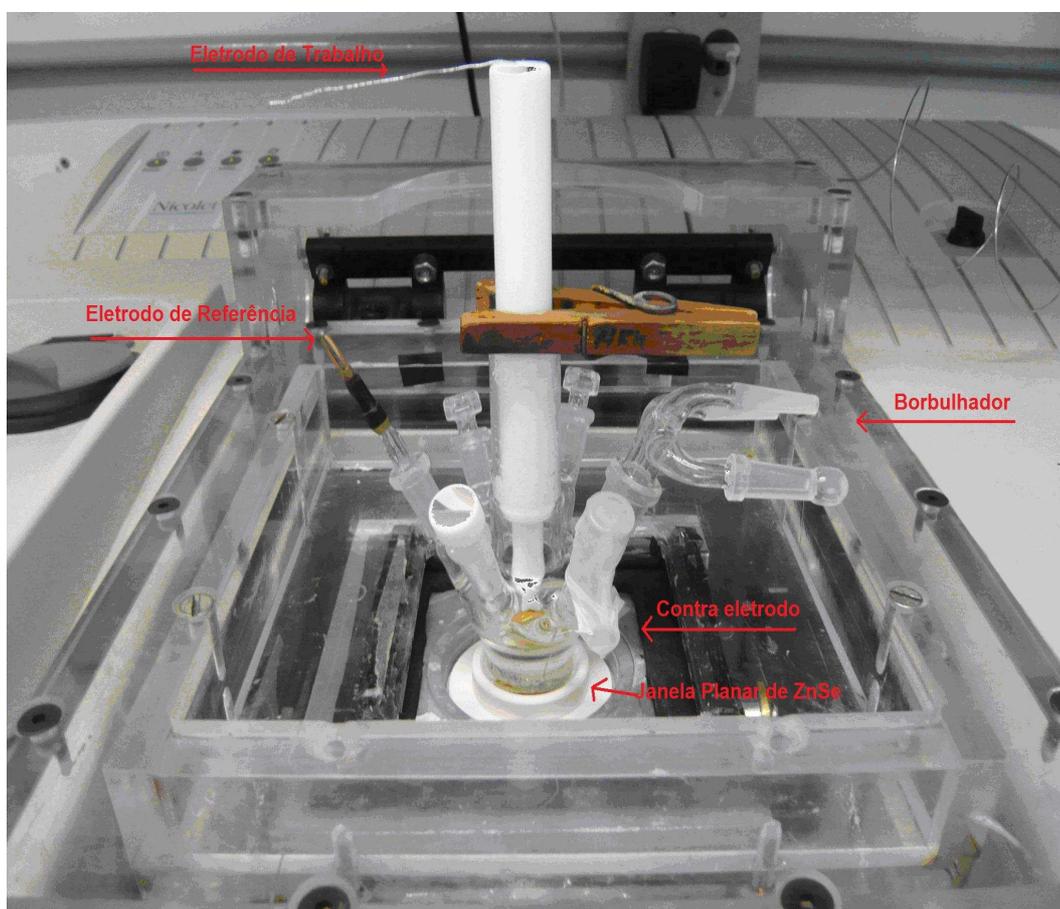


Figura 3-11: Célula espectroeletroquímica, já colocada sobre a janela do espectrômetro.

3.16. O SISTEMA DE FTIR

Para coleta dos espectros, o eletrodo é colocado muito próximo à janela de infravermelho, formando-se entre o eletrodo e a janela uma camada fina de solução, cuja espessura é estimada de 1-10 μm [69]. Na camada fina a difusão está restringida e, portanto, todas as informações obtidas nos espectros referem-se aos processos que ocorrem na superfície do eletrodo e na camada fina de solução.

Em todos os experimentos de espectroscopia de infravermelho foi utilizada uma janela ótica de seleneto de zinco (ZnSe). A resolução dos espectros foi de 8 cm^{-1} e o foram coletados 128 interferogramas.

Para obtenção dos espectros realizou-se, inicialmente a aquisição de um espectro de referencia, R_0 , que relaciona a intensidade da radiação que chega ao detector e as frequências associadas. Esse espectro foi coletado num potencial de 50mV, potencial em que não há processos eletroquímicos acontecendo na camada fina, ou seja, a corrente faradaica é nula. Os espectros por reflectância foram calculados por R/R_0 onde R representa o espectro da amostra no potencial em estudo e R_0 o espectro da amostra no potencial de referência. Durante a varredura de potencial, o eletrodo de trabalho foi polarizado inicialmente a 50mV e saltos potencioestáticos de 50mV foram realizados até o potencial final de 900mV. O tempo de cada polarização foi ajustado ao tempo de coleta dos 128 interferogramas. Os espectros apresentados nos resultados foram convertidos a

absorbância. As bandas positivas nos espectros são referentes à formação de espécies e as bandas negativas referentes ao consumo de espécies.

3.17. A CÉLULA UNITÁRIA

A célula unitária onde foram realizados os testes de DEFC é constituída de um conjunto contendo uma membrana de Náfion[®] 117 entre o ânodo e o cátodo da célula. Este conjunto denominado MEA (membrane electrode assembly) está localizado entre 2 placas de grafite que distribuem o combustível (etanol) no ânodo e oxigênio no cátodo. Todo esse conjunto está localizado entre 2 placas de alumínio que servem como coletores de corrente. (Figura 3-12)

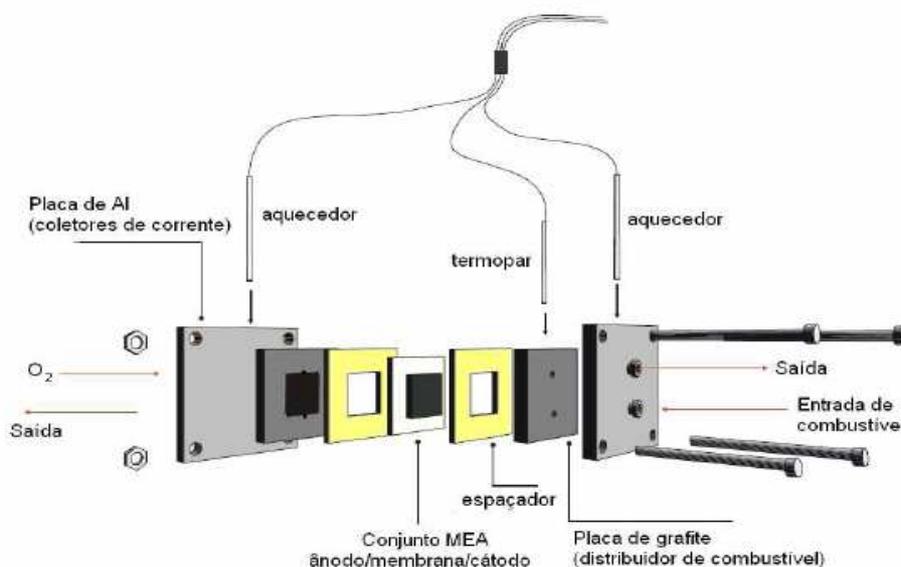


Figura 3-12: Esquema dos componentes da célula unitária utilizado para as medidas de DEFC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DISPERSOS EM CARBONO

Os resultados de síntese dos materiais foram confirmados por análise de EDX como mostra a **Tabela 4-1**.

Tabela 4-1: Resultados da Análise de EDX para os materiais com diferentes composições.

Teórico	% Atômica		
	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>	<i>Ru</i>
<i>Pt/C</i>	100		
<i>Pt₇₅Rh₂₅</i>	72,28	27,72	
<i>Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀</i>	64,48	24,85	10,67
<i>Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅</i>	77,01	13,97	9,02
<i>Pt₅₀Rh₅₀</i>	48,31	51,69	
<i>Pt₂₅Rh₇₅</i>	26,64	73,36	
<i>Rh</i>			100

Podemos verificar que há dificuldade em ancorar grandes quantidades de Rutênio. Isso já tinha sido observado anteriormente em estudos realizados em nossos laboratórios[70].

A **Figura 4-1** mostra os difratogramas de raios-X (DRX) para as diferentes ligas de PtRhRu/C e para Pt/C. Os picos $2\theta = 40, 47, 67, 82$ estão associados aos

planos (111), (200), (220) e (311) respectivamente, da estrutura fcc da platina[71]. Não são observados quaisquer picos atribuídos ao rutênio e ródio metálicos. Estas estruturas produziriam um pico $2\theta = 44$, devido à reflexão do plano (101), o mais intenso pico da estrutura hcp do rutênio. Entretanto é sabido que para ligas de PtRu, as intensidades de picos do rutênio são menores que os picos da platina e por essa razão o rutênio não é detectado em suporte de carbono[72]. Outra possível explicação é que a ausência de picos de rutênio indica que ele deve estar totalmente misturado à platina. Na figura também observa-se o deslocamento do máximo do pico de difração para valores de ângulo maiores com o teor de Ródio. O deslocamento dos picos poderia ser um indicativo de que há formação de liga[46].

O tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede foram calculados a partir dos difratogramas apresentados na **Tabela 4-2**. As reflexões da face (220) da platina foram usadas para calcular o tamanho médio das partículas usando a equação de Scherrer[73]. 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.

$$t = \frac{0,9\lambda_{Cu}}{B_{(2\theta)} \cos \theta_{m\acute{a}x}} \quad (5)$$

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 $\theta_{m\acute{a}x}$ é o ângulo (2θ) sob o máximo do pico de difração.

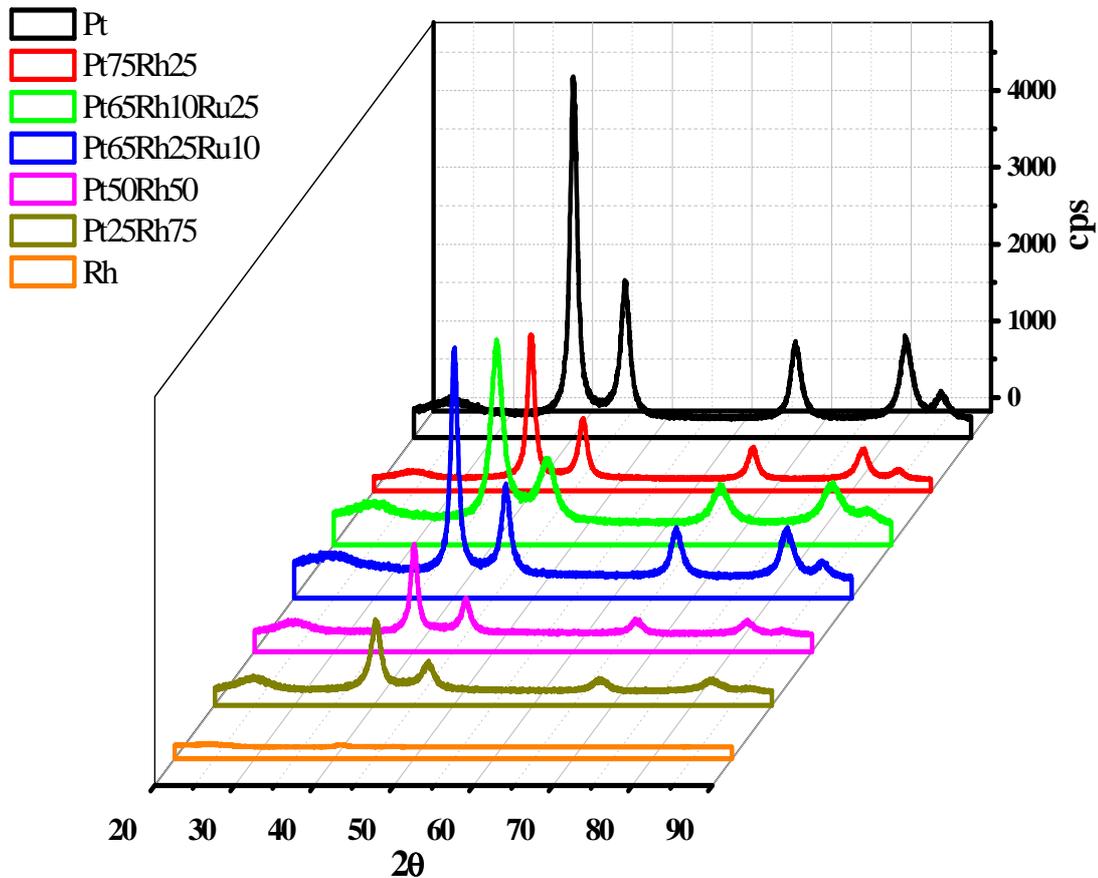


Figura 4-1: Difratoograma de Raio-X dos materiais.

O parâmetro de rede (a_{fcc}) 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 [73]. Esta nos diz que o parâmetro de rede varia linearmente segundo a média ponderada dos metais constituintes do catalisador bimetálico. O parâmetro de rede (a_{fcc}) foi calculado através da equação [46]

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{K\alpha}}{\text{sen } \theta_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

Na Tabela 4-2 são mostrados o tamanho médio das partículas e o parâmetro de rede.

Considerando a as proporções metálicas nas ligas, vê que a adição de Ru provoca uma diminuição no tamanho dos cristalitos enquanto que a adição de Rh provoca um aumento..

Tabela 4-2: Tamanho médio dos catalisadores determinados através dos dados de difração de raios-X e parâmetros de rede calculados tomando-se a face (220) da Pt e (220) do Rh.

	Diâmetro (nm)	a_{cfc} (Å)
Pt	2,91	3,931
Pt₇₅Rh₂₅	5,81	3,929
Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀	4,33	3,874
Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅	4,05	3,894
Pt₅₀Rh₅₀	5,91	3,909
Pt₂₅Rh₇₅	4,69	3,879
<i>Rh</i>	3,82	3,809

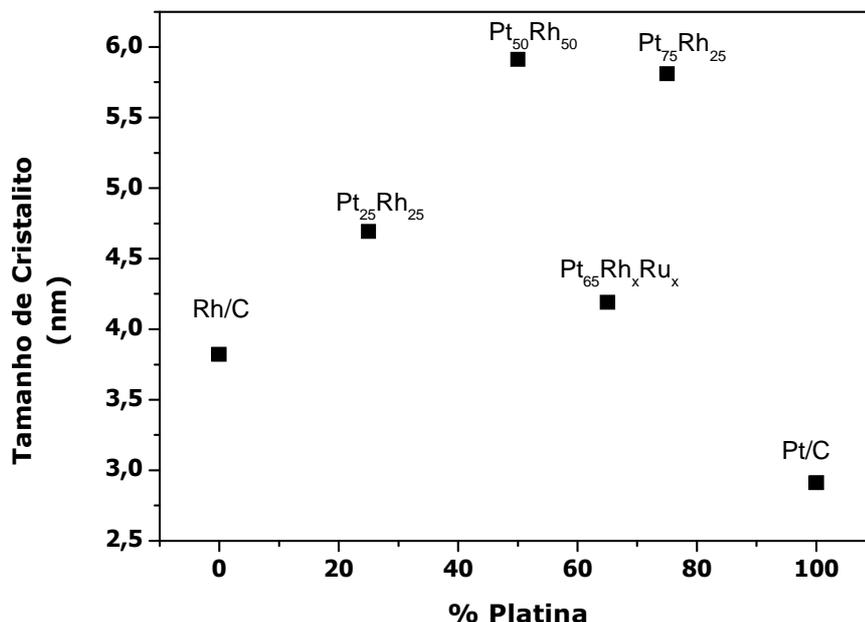


Figura 4-2: Tamanho de cristalito em relação a quantidade de Pt nas ligas.

Os tamanhos médios dos cristalitos nos catalisadores obtidos por Scherrer e a diminuição do parâmetro de rede com aumento do teor de ródio sugere a formação de liga.

A **Figura 4-3** mostra imagens dos catalisadores obtidas por MET (A) Pt, (B) Pt₇₅Rh₂₅, (C) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀, (D) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅, (E) Pt₅₀Rh₅₀, (F) Pt₂₅Rh₇₅ e (G) Rh. Podemos observar a distribuição das partículas metálicas (pontos escuros) na matriz de carbono (esferóides cinza claro) e estimar o padrão morfológico do catalisador. Vê-se que os catalisadores não apresentam uma distribuição homogênea dos metais sobre o carbono. Entretanto, as partículas apresentam uma distribuição estreita em seu tamanho médio, concentrando-se em torno de 5,0 nm, aproximadamente.

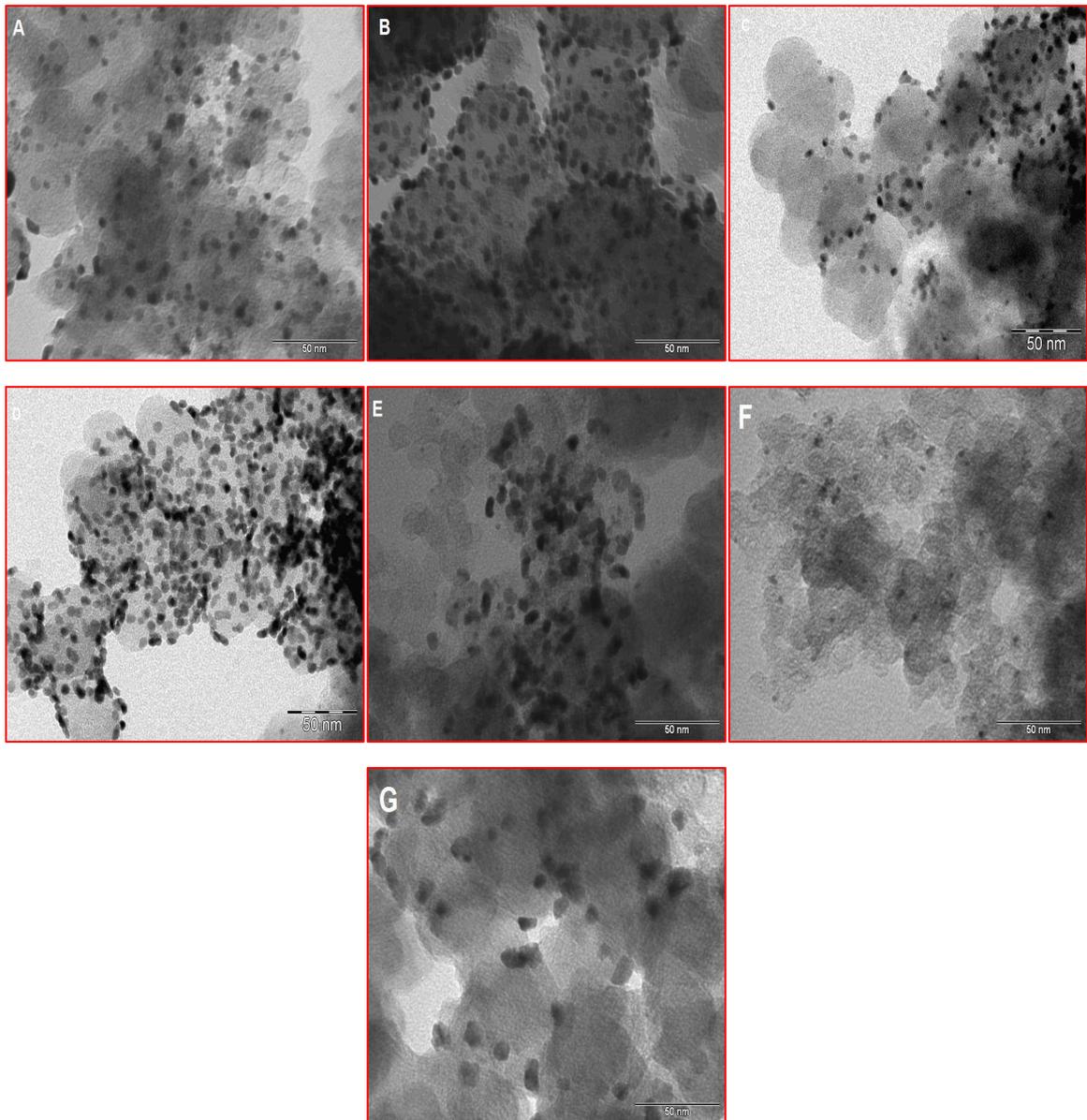


Figura 4-3: Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores (A) Pt, (B) Pt₇₅Rh₂₅, (C) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀, (D) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅, (E) Pt₅₀Rh₅₀, (F) Pt₂₅Rh₇₅ e (G) Rh.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS CATALISADORES

4.2.6. Voltametria Cíclica

Através de medidas eletroquímicas, determinou-se o perfil voltamétrico dos catalisadores Pt/C, PtRh/C e PtRhRu/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 4-4 mostra os voltamogramas cíclicos estáveis destes catalisadores. Os perfis voltamétricos destes eletrodos de dispersos não são bem definidos como no caso de superfícies estendidas[74], 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. 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. Os voltamogramas cíclicos (VCs) dos eletrodos (Figura 4-4) apresentam perfis voltamétricos intermediários aos dos VCs dos metais puros.

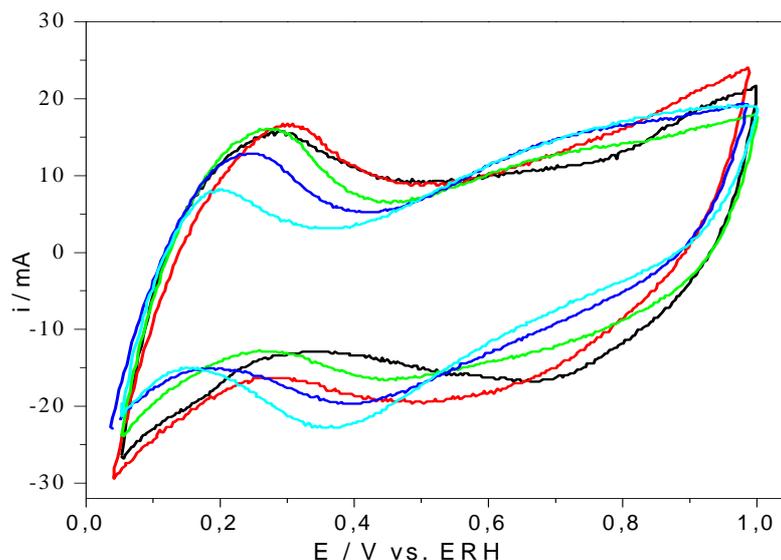


Figura 4-4: Voltamogramas cíclicos (VCs) dos catalisadores dispersos em carbono de alta área superficial. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos: (—) Pt/C; (—) $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{25}\text{Ru}_{10}/\text{C}$; (—) $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}/\text{C}$, (—) $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$

4.3. A ELETROXIDAÇÃO 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 Pt/C, PtRh/C e PtRhRu/C em função do teor de ródio na liga. Estas medidas ajudam a elucidar tendências na atividade eletrocatalítica destes eletrodos em função do aumento do teor de ródio. Uma série desses experimentos de DEMS é mostrada na **Figura 4-5** e **Figura 4-6**.

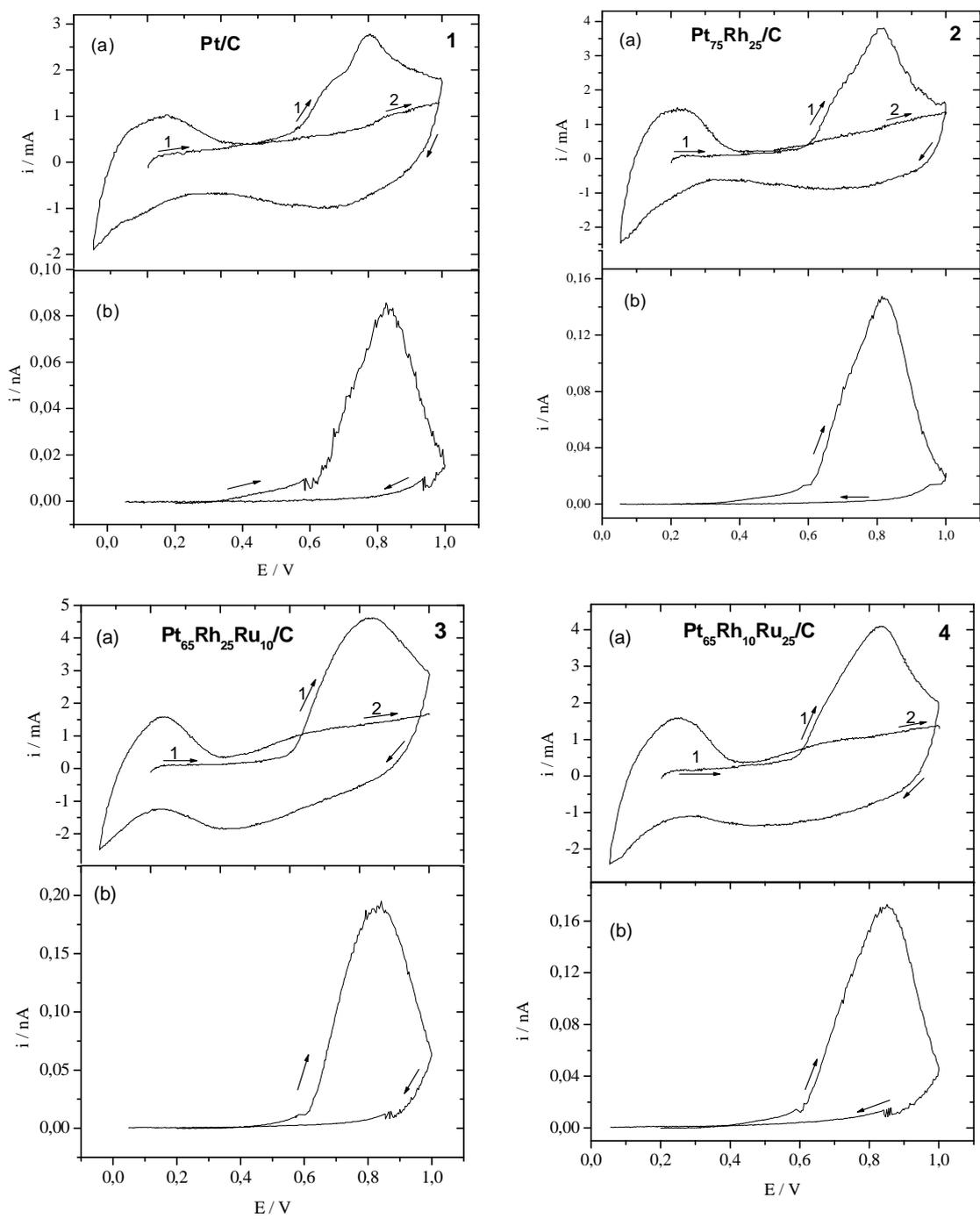


Figura 4-5: Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre a superfície do eletrodo. Em (a), corrente faradáica e em (b) corrente iônica do produto de oxidação do CO adsorvido, CO_2 , $m/z = 44$. $T_{\text{ads}} = \text{CO } 20 \text{ min}$, $E_{\text{ads}} = 200 \text{ mV vs. ERH}$. $V = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 1 – Pt/C, 2 – Pt₇₅Rh₂₅/C; 3 – Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C, 4 – Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C.

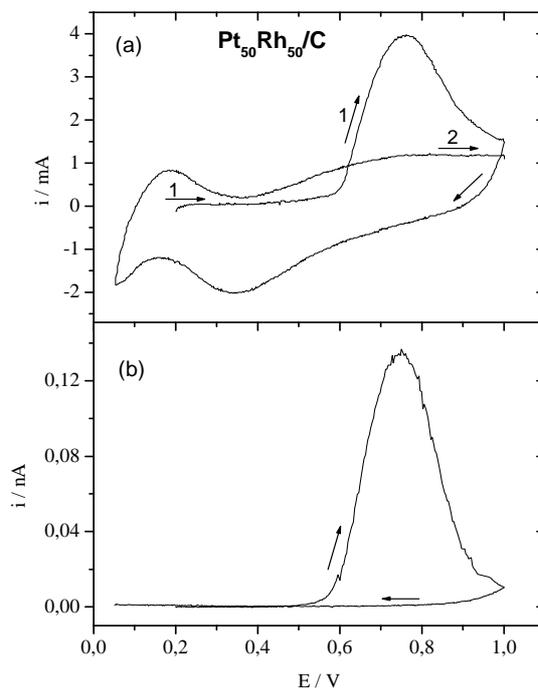


Figura 4-6: Eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre a superfície do eletrodo. Em (a), corrente faradáica e em (b) corrente iônica do produto de oxidação do CO adsorvido, CO_2 , $m/z = 44$. $T_{\text{ads}} = \text{CO } 20 \text{ min}$, $E_{\text{ads}} = 200 \text{ mV vs. ERH}$. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito suporte HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $\text{Pt}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{C}$;

Como pode ser observado na **Figura 4-5** e **Figura 4-6**, 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 $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}/\text{C}$ apresentou o maior (0,83 V). Também houve uma considerável variação na carga de oxidação de CO dos catalisadores em função da composição dos mesmos.

A **Tabela 4-3** contém os valores das cargas faradáicas e iônicas e podemos ver que o eletrodo Pt/C puro apresentou os menores valores, 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. Entretanto, as ligas não apresentam uma variação muito grande nos tamanhos de partícula (**Tabela 4-2**). 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 sobre potencial menor do que o da platina pura. Porém, não se observou neste estudo o comportamento típico de efeito bifuncional que é a diminuição do sobre potencial da reação de oxidação do CO, o qual é característico em catalisadores PtRu[75]. No entanto, o efeito eletrônico poderia apresentar alguma contribuição. Este efeito corresponde ao átomo modificador alterar as propriedades eletrônicas da platina, conseqüentemente alterando a interação Pt-adsorbato.

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 poli cristalina 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[68]:

$$k = \frac{Q_F}{\theta_{\text{CO}} Q_{\text{CO}}} \quad (7)$$

A constante de calibração k (**Tabela 4-3**) do sistema de DEMS é utilizada na determinação de eficiência de formação de CO₂ na reação de oxidação de alcoóis.

Tabela 4-3: Cargas faradáica (Q_F) e iônica (Q_I) na oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida sobre os catalisadores de Pt e PtRhRu suportados em carbono. E_{ads} = 0,2 V vs. ERH, t_{ads} = 20 minutos. Solução aquosa de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Catalisadores	Q _F (mC)	Q _I (nC)	K(10 ⁻¹)	Área (cm ²)
<i>Pt/C</i>	87,18	4,57	1,05	284
<i>Pt₇₅Rh₂₅/C</i>	112,8	7,41	1,31	376
<i>Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C</i>	180,7	11,1	1,23	589
<i>Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C</i>	143,0	9,96	1,39	466
<i>Pt₅₀Rh₅₀/C</i>	138,2	10,41	1,35	451

4.4. ESTUDOS DE DEMS

Os resultados da medida potenciodinâmica de DEMS à temperatura ambiente (25 °C) na eletroxidação 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 4-7**. Além da corrente faradáica, é mostrada a corrente iônica do produto monitorado: CO₂ por meio do sinal de massa m/z = 44 (CO₂).

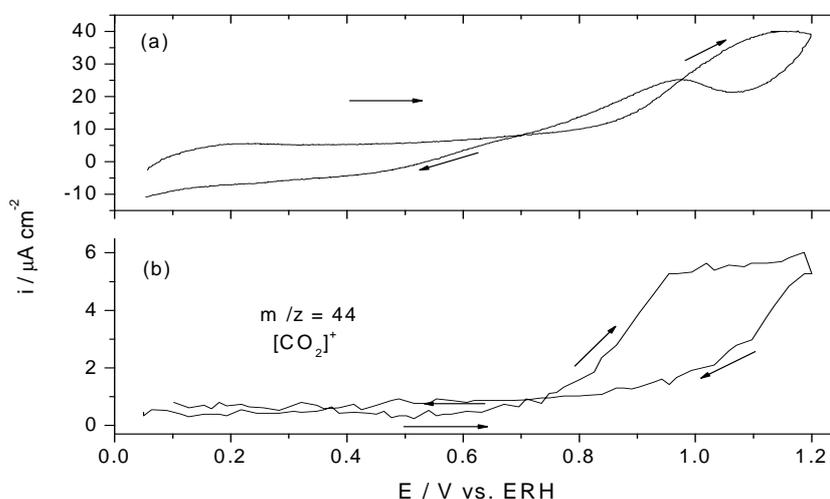


Figura 4-7: Eletro-oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em solução aquosa de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 25 °C sobre o eletrodo Pt/C. (a) corrente faradáica, (b) sinal de corrente iônica de CO₂ ([CO₂]⁺). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A eletroxidação de etanol a potenciais abaixo de aproximadamente 0,4 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 V, onde estas espécies podem ser removidas oxidativamente, resultando em um pico de corrente a ~ 1,15 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 V sendo que a mesma aumenta rapidamente até alcançar um patamar de 1 V.

Na **Figura 4-8** são mostradas as medidas de DEMS dos catalisadores PtRhRu/C. Para maior clareza, apenas as varreduras lineares anódicas são mostradas

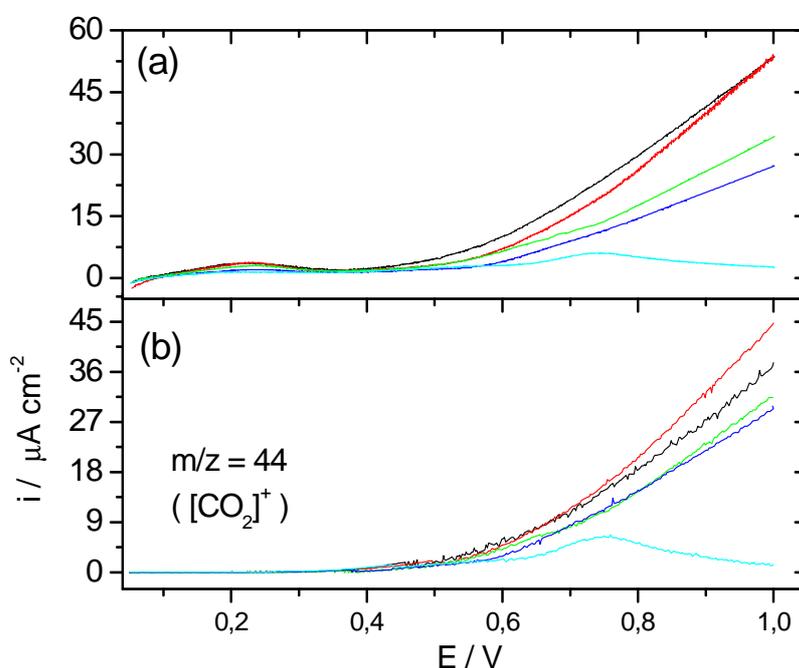


Figura 4-8: Eletro-oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Corrente faradáica (a), e (b) corrente iônica de Eletrodos: (—) Pt/C; (—) Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C; (—) Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, (—) Pt₇₅Rh₂₅/C, (—) Pt₅₀Rh₅₀/C

Na **Figura 4-8** observa-se claramente que o catalisador de Pt pura apresentou a maior corrente a partir de 0,7 V. A adição de Rh e Ru ao catalisador de Pt acarretaram decréscimo da corrente faradáica. 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, considerando o teor de Ródio do catalisador, vemos que quanto maior a quantidade dele, melhor a resposta da corrente iônica. Observando a **Figura 4-8** (b), vemos que Pt/C apresentou menor eficiência na corrente iônica a 0,8 V. Os outros dois catalisadores apresentaram uma maior eficiência para a formação de CO₂ já a potenciais mais baixos. Esta eficiência de corrente de CO₂ deve-se a maior seletividade à oxidação total do etanol, ainda que a corrente faradáica tenha sido mais baixa. Íudice de Souza[76] observou em seus estudos de DEMS sobre etoxidação de etanol em eletrodos de PtRh eletrodepositados, uma melhor atividade, para produção de CO₂, no intervalo de 0,4 – 0,7V, na ordem: Pt₇₃Rh₂₇ > Pt₅₅Rh₄₅ ≈ Pt > Pt₉₀Rh₁₀ ≈ Rh. Já Bermagaski[77], em seus estudos de eletroxidação de etanol em eletrodos de PtRh/C, concluiu que a corrente faradaica diminui com em função do teor de ródio na liga, embora sejam mais eficientes na formação de CO₂, corroborando com os resultados encontrados até aqui.

4.5. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS NOS ELETRODOS MONOCRISTALINOS

4.5.7. Estudos de Deposição de Ródio

O crescimento de um metal A sobre um substrato B pode seguir três modelos diferentes[78]:

a) Frank – van der Merwe ou camada por camada: ocorre em sistemas com desordem zero ou quando A e B são idênticos.

b) Stranski – Krastranov: ilhas cristalinas tridimensionais começam a crescer depois que uma ou algumas monocamadas de A são formadas. A maioria dos sistemas segue esse modelo que ocorre porque a força da ligação de A em A puro é maior que a força da ligação de A em uma camada de A em B. Essa diferença de energia de ligação está relacionada com o fato de que uma camada de A em B sofrer uma influência eletrônica de B ou porque a cristalografia do substrato B força a primeira camada de A a assumir ligações tensas.

c) Volmer – Weber: ilhas de três dimensões de A puro crescem mesmo com baixas coberturas, sem uma primeira monocamada ser formada antes. Isso pode acontecer quando a força de ligação de A com B é menor que a energia de atração de A com A.

As características mais importantes que influenciam o modo como o crescimento do ad-átomo A acontece na superfície do substrato são: (a) a natureza da interação lateral de A com A e (b) a variação da energia de A conforme este se movimenta lateralmente ao longo da superfície. Este último fator é determinado pela rugosidade em escala atômica do substrato B, mas também depende do comprimento e da natureza da ligação.

Quando as interações laterais são repulsivas, os ad-átomos A tendem a assumir uma estrutura aproximadamente hexagonal, o que maximiza a distância entre os átomos A – A. Quanto menor a repulsão, menos a distorção da estrutura hexagonal para igualar com a estrutura do substrato.

Já quando as interações laterais são atrativas, como no caso do ródio, os ad-átomos se juntam em ilhas. Com os metais que tem a mesma estrutura do substrato, com parâmetro de rede similar (com uma diferença máxima entre 7 e 9%) essas ilhas bidimensionais normalmente crescem de forma pseudomórfica, ou seja, os ad-átomos assumem a mesma posição que os átomos da próxima camada do substrato assumiriam. Isso é o que ocorre com o paládio[79] e ródio depositado em platina.

Por meio de uma comparação na carga de adsorção de hidrogênio nos monocristais de platina modificados por ródio com a carga dos monocristais não modificados, determinou-se o grau de recobrimento segundo o método descrito por Pacheco-Santos[51, 80, 81], através da equação:

$$q_H = \frac{Q_{Rh}^{Pt/Rh}}{Q_H^{Pt}} \quad (8)$$

Para isto, levou-se em consideração que segundo a literatura[54, 82] a adsorção de hidrogênio ocorre sobre sítios de platina em uma proporção atômica de 1:1. Além disso, descartou-se a contribuição da carga capacitiva proveniente do carregamento da dupla camada eletroquímica.

Segundo este método, tomando como exemplo a Pt (100) a diminuição gradativa dos picos de hidrogênio entre 0,2-0,45V, em função do acréscimo no tempo de deposição, indica que o hidrogênio não se adsorve sobre os depósitos de ródio. Logo, os graus de recobrimento destes depósitos podem ser obtidos através da equação:

$$\theta_{Rh} = 1 - \theta_H \quad (9)$$

Pt (100)

A (a) traz um voltamograma típico de Pt (100) em H₂SO₄ 0,1M a 20mV⁻¹ antes do depósito de Ródio. A tão conhecida região de adsorção e dessorção de hidrogênio próximo a 0,4V são evidentes, mostrando um eletrodo bem ordenado de Pt (100) e um sistema de livre de contaminantes[83].

Com o andamento dos depósitos (b)), é possível observar que à medida que os picos da Pt (100) vão desaparecendo, um par de picos em 0,15V começa

a aparecer indicando assim a presença de ad átomos de ródio. Há também um aumento na região dos óxidos. Os depósitos prosseguiram até o total desaparecimento dos picos atribuídos a Pt (100), e as cargas dos picos do Ródio ficaram constantes () onde acreditamos haver atingido o depósito de uma monocamada.

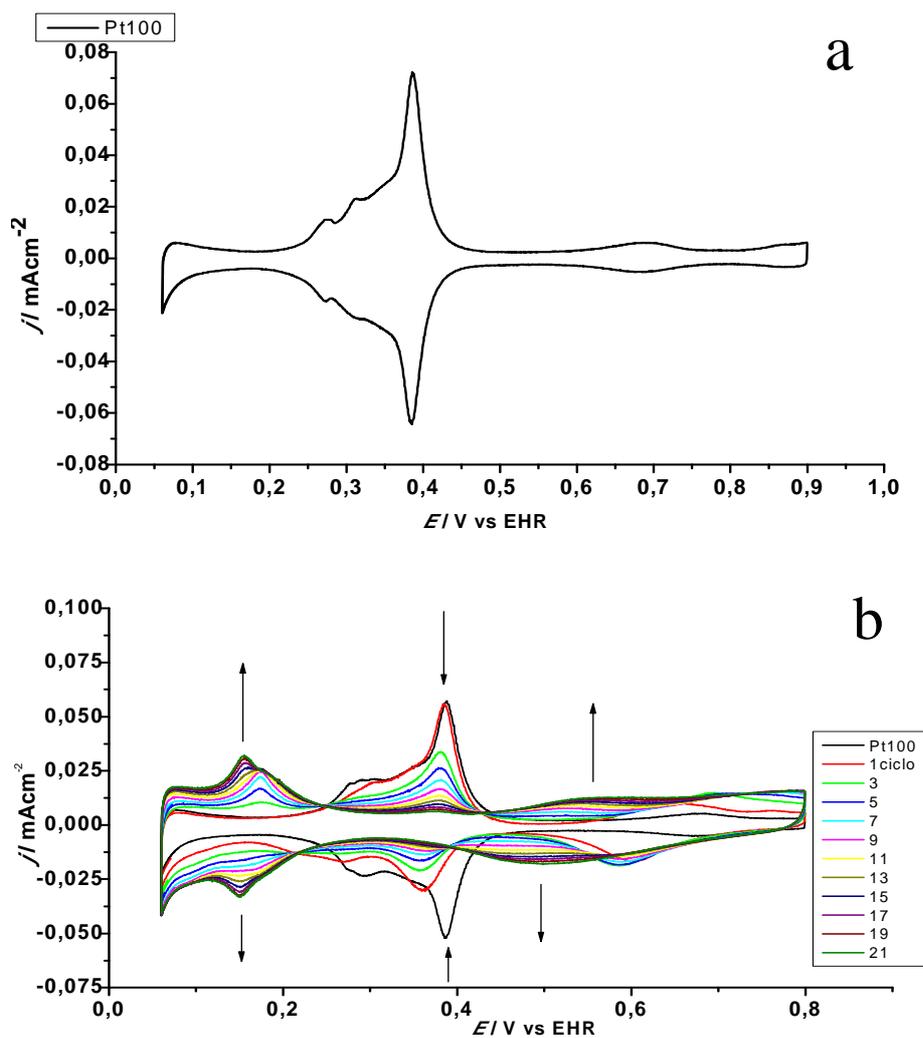


Figura 4-9: (a) Voltamograma ciclico Pt (100) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV^{-1} ; (b) Desenvolvimento dos depositos de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}

Prosseguindo o depósito não se observa alterações no perfil voltamétrico do eletrodo depois que a monocamada foi alcançada, o que leva a concluir que os ad átomos seguem depositando de maneira ordenada.

A tendência de saturação de superfície da Pt(100) é claramente observada na . O gráfico foi obtido através da média das determinações experimentais dos ciclos de deposição. O máximo grau de recobrimento é de 0,81(ML) e foi obtido após 21 ciclos de depósito. Este comportamento está de acordo com a literatura[78, 79] e corrobora com a afirmação de que há crescimento de ilhas tridimensionais do metal modificador mesmo antes de uma monocamada ser formada, seguindo o mecanismo de deposição de Volmer-Weber.

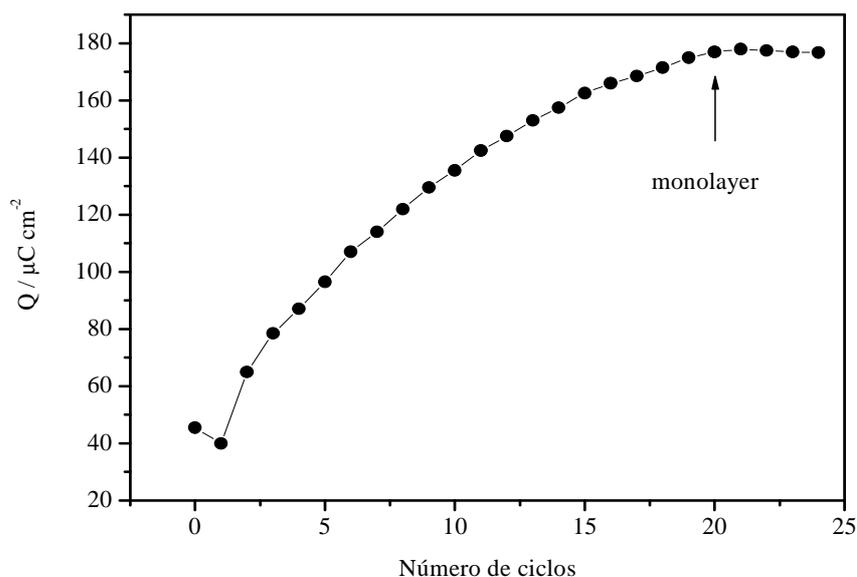


Figura 4-10: Carga Total (Q_T $\mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.

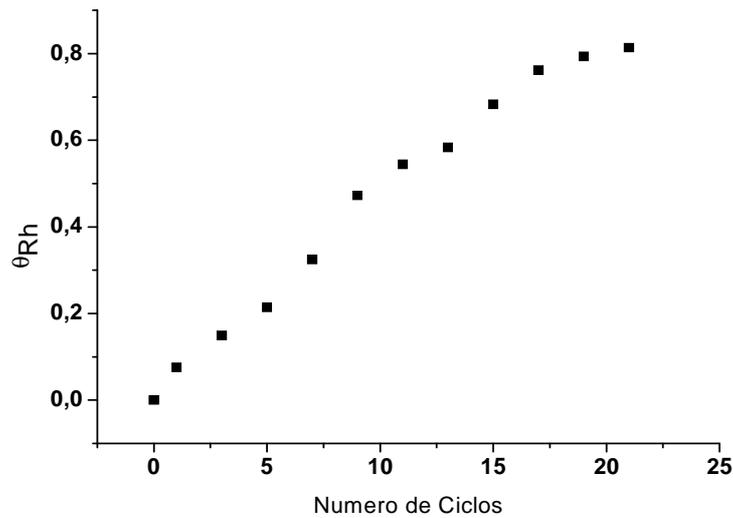


Figura 4-11: Graus de recobrimento de Rh sobre Pt (100).

Pt (111)

O eletrodo de Pt (111) utilizado para estudos de depósito de ródio continha alguns defeitos nas bordas, como pode ser verificado na **Figura 4-12**. Tais defeitos são evidenciados no voltamograma da **Figura 4-13 a**.

Para a Pt (111), um par de picos aparece em 0,16V e 0,13V (**Figura 4-13b**), que estão diretamente relacionados à presença de ad átomos de Ródio, que são atribuídos a adsorção e dessorção de hidrogênio e também a dessorção e absorção de bissulfatos. Adicionalmente, em potenciais mais altos, um par de picos em 0,75-0,8V e 0,56V aparece, os quais estão relacionados com a adsorção e dessorção de espécies oxigenadas. Conforme o processo de deposição se

desenvolve, os picos relacionados à Pt (111) (**Figura 4-13a**) diminuem até seu completo desaparecimento. Não há sinais de deslocamento desses picos.

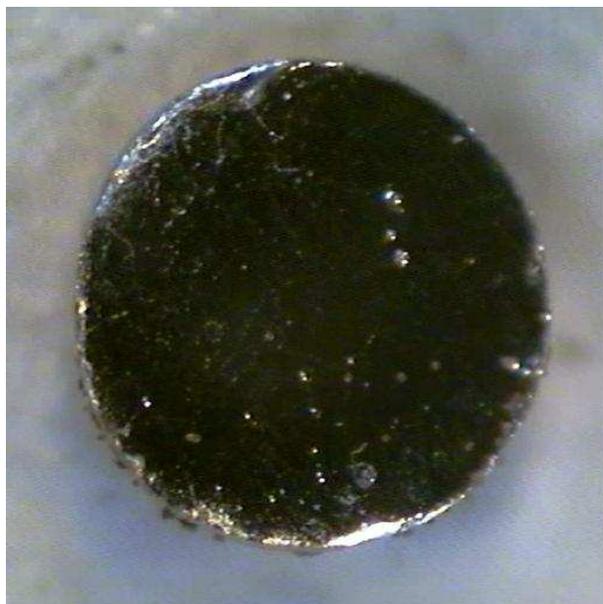


Figura 4-12: Fotografia obtida em microscópio ótico da superfície do eletrodo de Pt (111) utilizado para estudos de depósito de ródio.

Diferente da Pt (100), vemos o aparecimento de um segundo par de picos em 0,11V e 0,08V, à medida que aumenta o número de picos, que podem ser atribuídos a formação de uma segunda camada de ad átomos de ródio (**Figura 4-14a**). À medida que esses novos picos crescem os picos atribuídos a monocamada diminui. Entretanto a carga total sempre aumenta (**Figura 4-14b**). O mesmo comportamento também foi observado por Gómez e seus colaboradores[81, 83]. O depósito de ródio em Pt (111) segue o mecanismo de deposição camada a camada, ou seja, o perfil voltamétrico do eletrodo de Pt (111)

com uma monocamada de ródio é muito parecido com o perfil de Rh (111) (Figura 4-15).

Os graus de recobrimento de ródio sobre Pt (111) obtidos estão na Figura 4-16. O máximo de recobrimento, até uma monocamada ocorre, em média, a 23 ciclos de depósito. Após esse recobrimento de 0,99 (ML), é possível obter $\theta > 1$ com o aumento do número de ciclos, seguindo assim, o mecanismos de deposição de Frank – van der Merwe ou camada por camada.

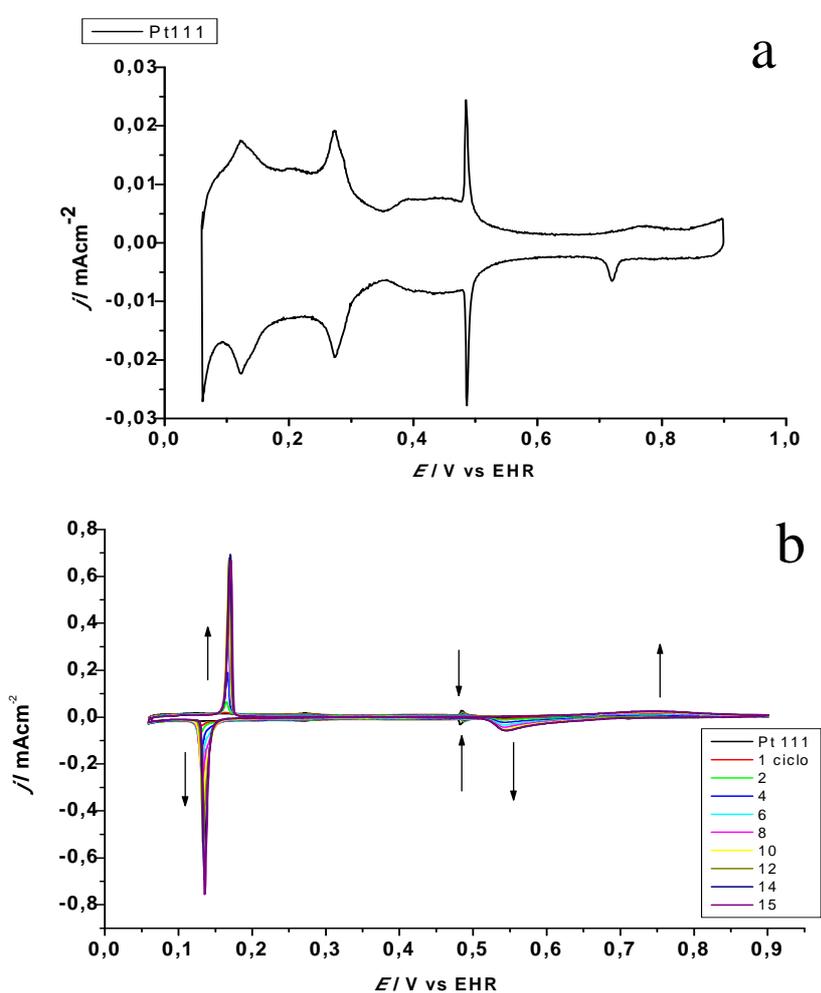


Figura 4-13: (a) Voltamogramas ciclicos Pt (111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} ; (b) Desenvolvimento dos depositos Rh em de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} .

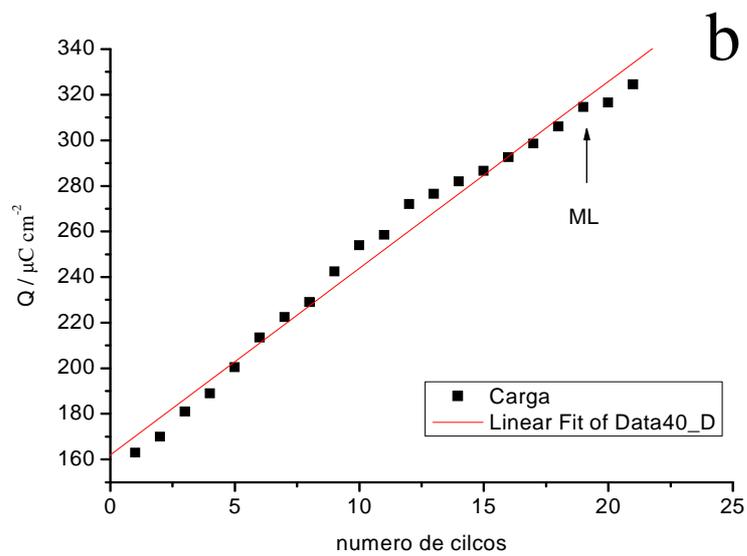
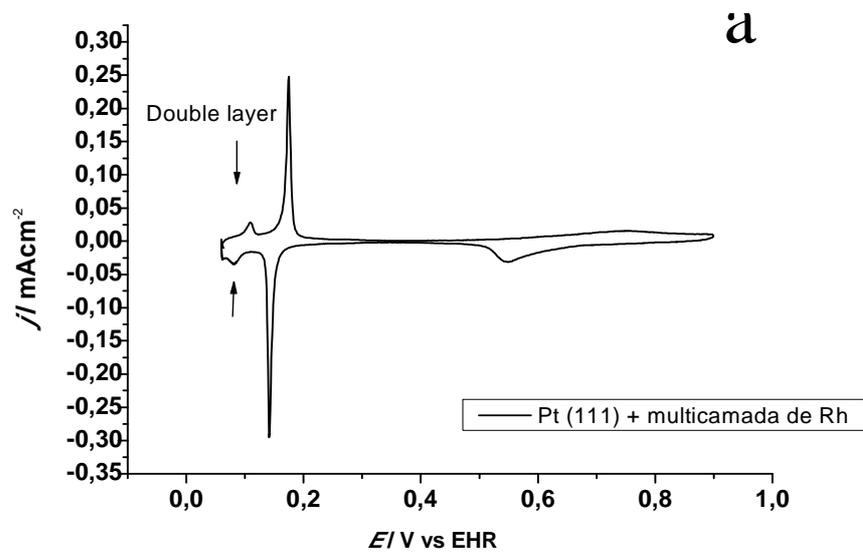


Figura 4-14: (a) Desenvolvimento dos depositos Rh em de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mVs^{-1} mostrando o aparecimento da segunda camada de ad átomos de ródio, (b) Carga Total ($Q_T \mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.

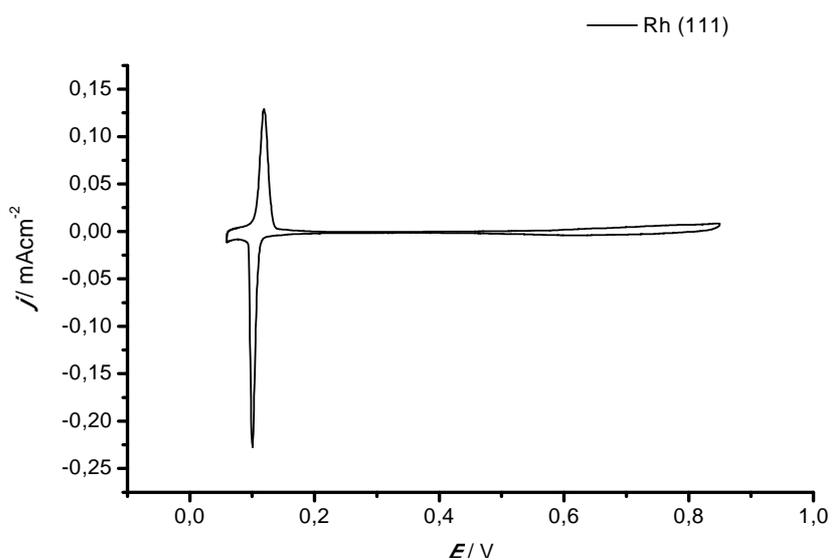


Figura 4-15: Voltamograma cíclico Rh(111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1}

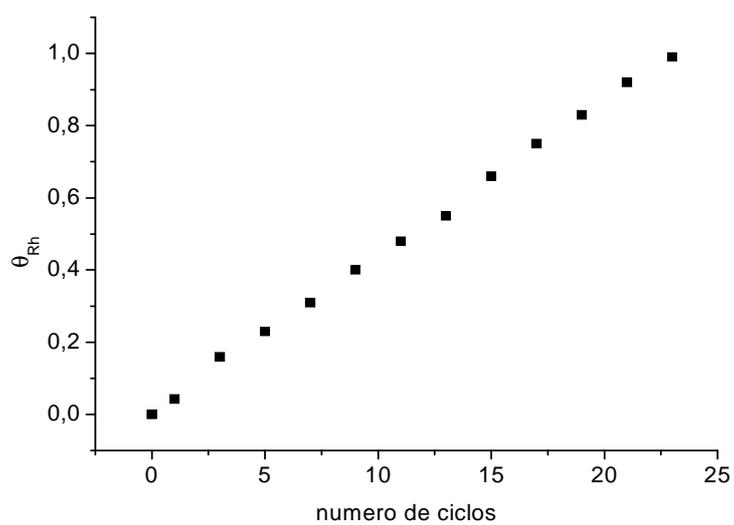


Figura 4-16: Graus de recobrimento de Ródio sobre Pt (111).

Pt (110)

A **Figura 4-17** (a) mostra um voltamograma típico de Pt (110) em ácido sulfúrico, apresentando seus picos de adsorção e dessorção de hidrogênio em 0,14V. E assim como para Pt (100) e Pt (111) o ródio foi depositado pelo método eletroquímico. À medida que os depósitos evoluem (**Figura 4-17** (b)), esses picos diminuem, aumentando a carga da região de adsorção e dessorção de espécies oxigenadas a potenciais mais positivos. Até que a carga total diminui mantendo praticamente constante (**Figura 4-18**), nesse ponto obtemos a o grau de recobrimento máximo

O mesmo tratamento submetido para cálculo dos recobrimentos nas outras superfícies também foi efetuado para a Pt (110). O máximo de saturação foi de 0,72 (ML), vide **Figura 4-19**, com uma média de 18 ciclos de depósitos. Assim como na Pt (100), não há formação de uma monocamada, mas ilhas tridimensionais de ródio se formam sem a total cobertura da superfície, seguindo o mecanismo de Volmer-Weber.

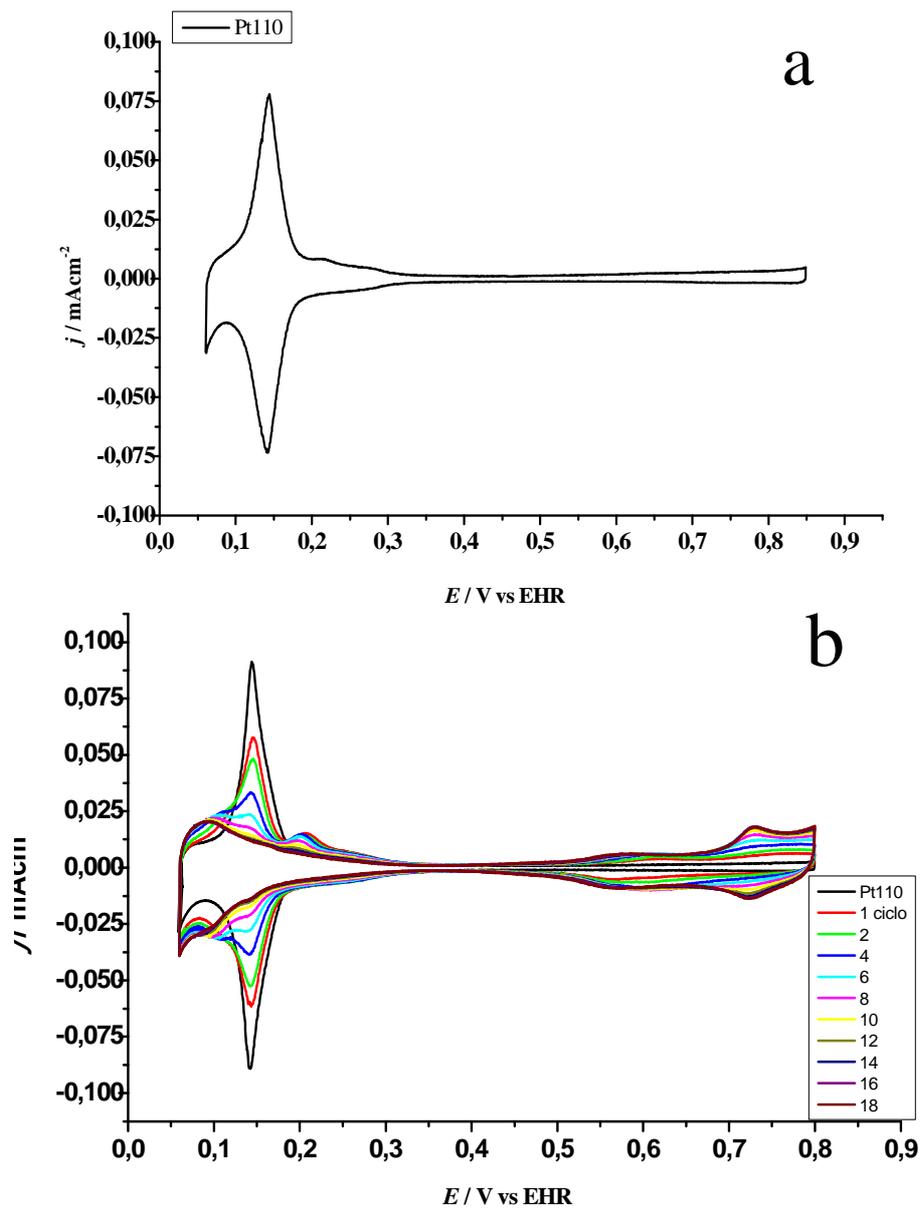


Figura 4-17: (a) Voltamogramas cíclicos Pt (110) em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 20mV^{-1} ; (b) Desenvolvimento dos depósitos de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol L^{-1} a 20mVs^{-1} .

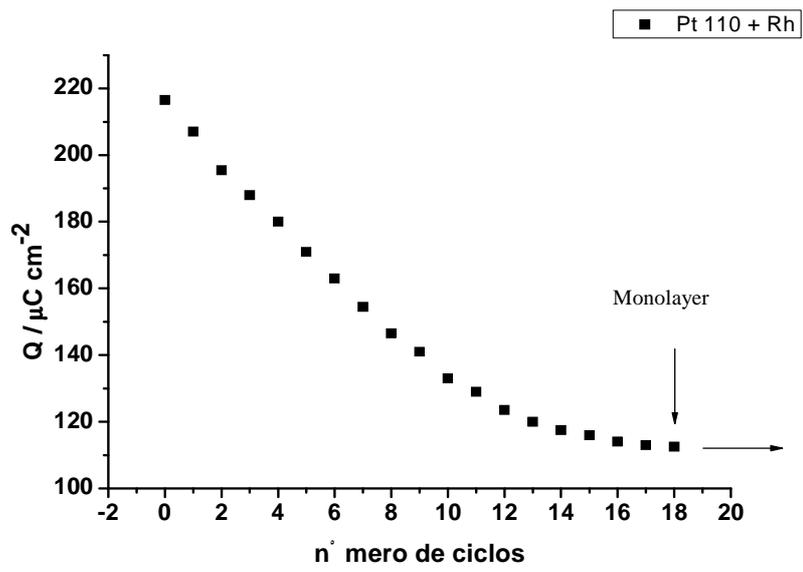


Figura 4-18: Carga Total (Q_T $\mu\text{C cm}^{-2}$) contra número de ciclos.

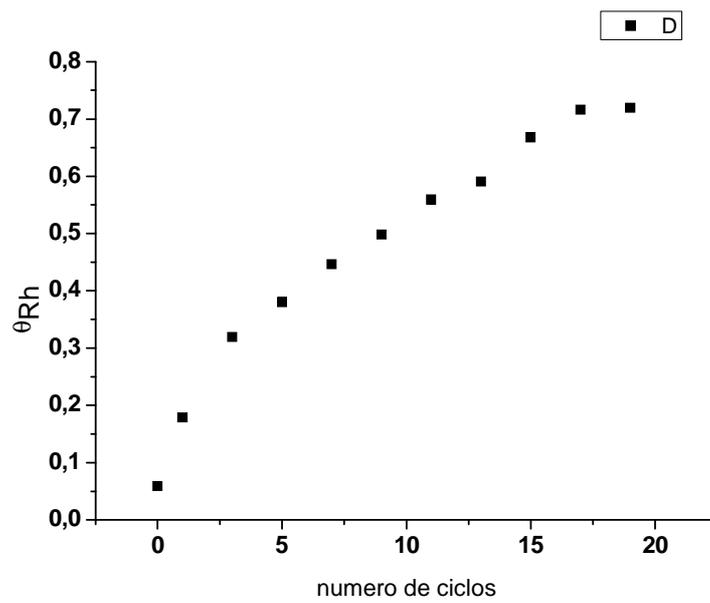


Figura 4-19: Graus de recobrimento de ródio em Pt (110)

4.5.8. Estudo comparativo da atividade catalítica

O efeito catalítico dos eletrodos modificados foi estudado através de voltametria cíclica e cronoamperometria na presença de etanol (C_2H_5OH) $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Pt (100)

A análise comparativa para as varreduras anódicas do eletrodo de Pt (100) com depósitos de ródio até o máximo de recobrimento (**Figura 4-20**) mostra que à medida que se aumenta o recobrimento por ródio a densidade de corrente diminui. Entretanto, o início da oxidação de etanol foi deslocado para potenciais menos positivos em todos os casos de deposição de ródio, sendo que quanto menor o recobrimento, menor o potencial de início da oxidação.

Mantendo o potencial em 700mV por um determinado período, observa-se que todas as superfícies modificadas mantêm a corrente, mais alta, por mais tempo que a platina pura e que o eletrodo com menor recobrimento por ródio atinge o estado estacionário em densidades de correntes mais altas. (**Figura 4-21**)

Na **Figura 4-22** é possível confirmar que as maiores densidades de corrente de etanol sobre Pt(100) com baixos recobrimentos de etanol. Com maiores quantidades de ródio na superfície, estas correntes tendem a diminuir até

atingirem o mesmo valor que a superfície livre de ródio. É interessante notar que no recobrimento máximo, a densidade de corrente cai rapidamente, mas há uma reativação na atividade catalítica e a corrente se mantém como em um grau de recobrimento intermediário ($\theta = 0,58$). É possível que a formação de ilhas tridimensionais provém degraus na superfície no eletrodo, prevenindo o envenenamento da superfície por CO.

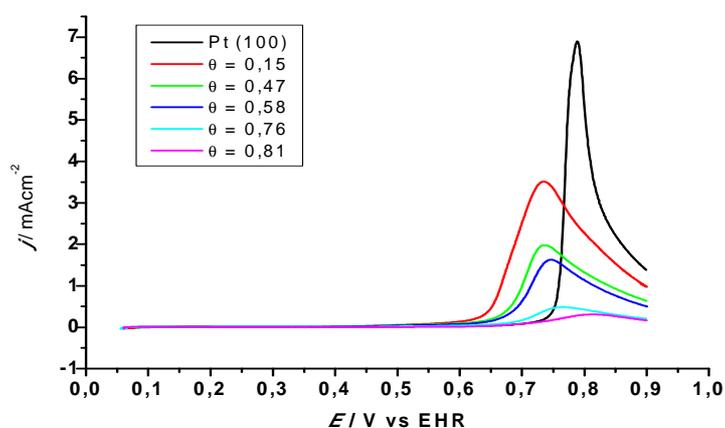


Figura 4-20: Varreduras anódicas para Pt (100) e depósitos curtos até o recobrimento máximo de de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} .

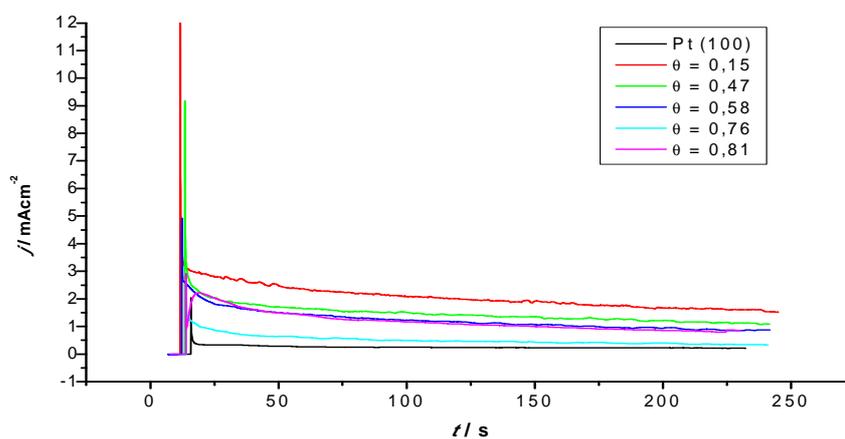


Figura 4-21: Cronoamperometrias a 700mV para Pt (100) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

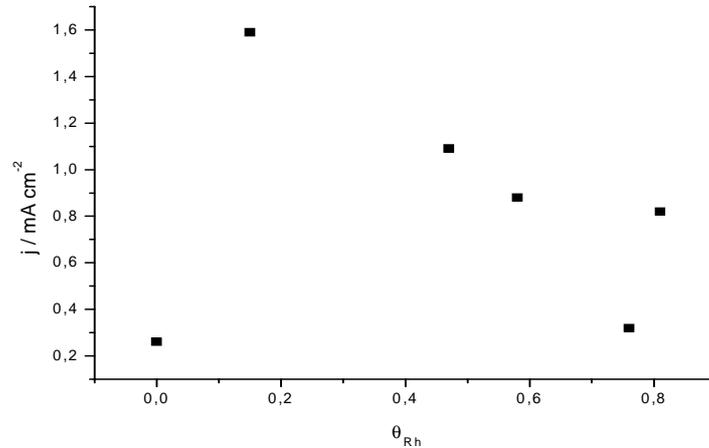


Figura 4-22: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (100).

Pt (111)

Investigando a atividade catalítica da Pt (111) e os diferentes graus de recobrimento para a eletroxidação de etanol (**Figura 4-23**), pode-se observar que a intensidade de corrente para os eletrodos modificados é muito menor, e, além disso, o início da oxidação é deslocado para potenciais mais positivos.

Mesmo para pequenos recobrimentos, quando se mantém o potencial por um determinado tempo a 700mV, a superfície de Pt (111) sem ad átomos de Rh atinge o estado estacionário com maior densidade de corrente (**Figura 4-24**).

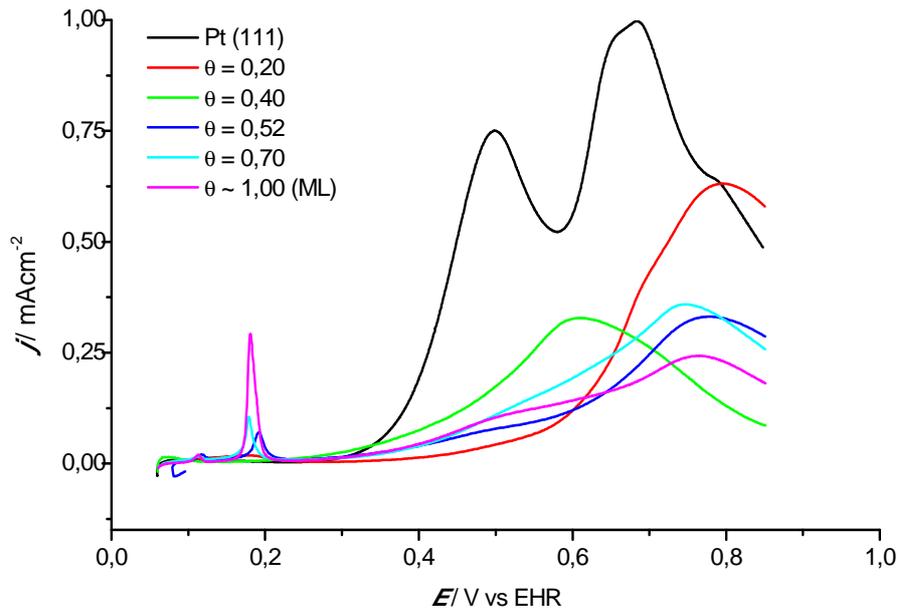


Figura 4-23: Varredura anódica para Pt (111) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mV^{-1} .

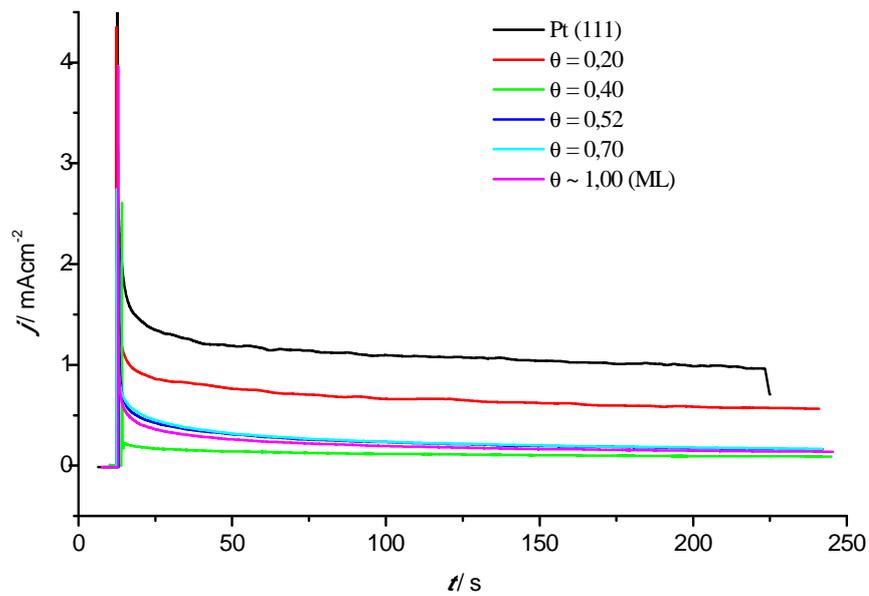


Figura 4-24: Cronoamperometria a 700mV para Pt (111) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

No estado estacionário, as superfícies de Pt (111) modificadas por ródio também apresentaram decréscimo da atividade catalítica com grandes recobrimentos de ródio. É interessante notar que com recobrimentos superiores a 40%, as densidades de corrente são praticamente as mesmas, em torno de $0,15\text{mA cm}^{-2}$. (**Figura 4-25**).

Realizando a eletroxidação de etanol sobre o eletrodo de Rh (111) (**Figura 4-26**) vemos que a densidade de corrente é muito baixa, ou seja, que o ródio sozinho praticamente não oxida o etanol. Como eletrodo o de Pt (111)/ML possui perfil parecido com o Rh (111), a sua atividade catalítica é também muito baixa.

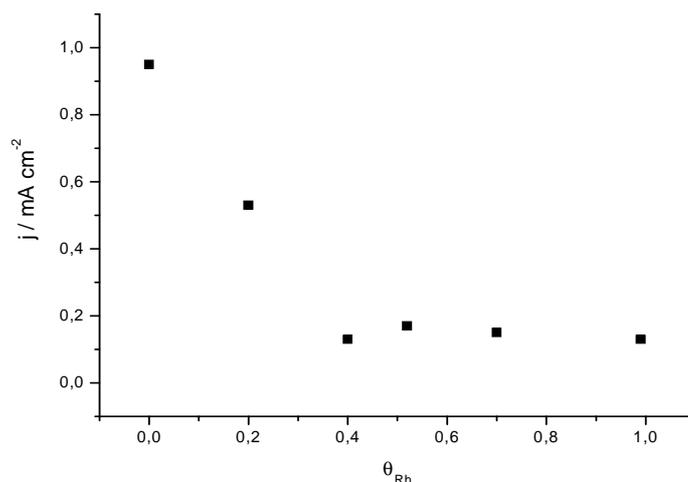


Figura 4-25: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (111).

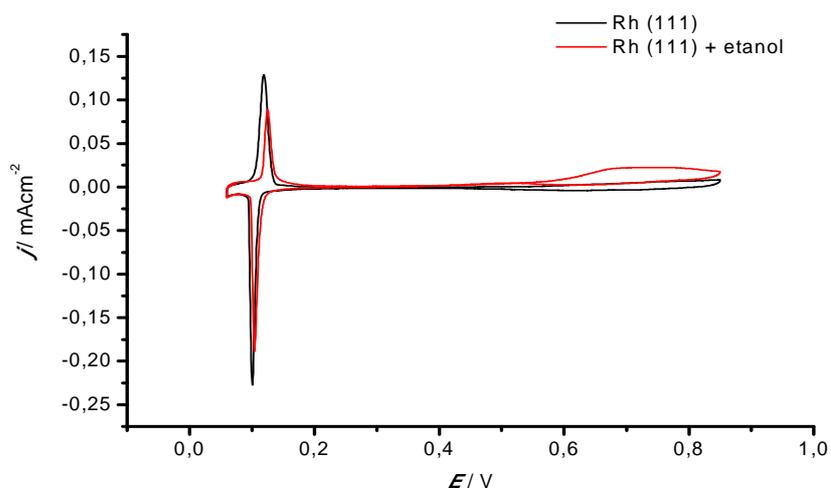


Figura 4-26: Voltamogramas cíclicos para Rh (111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrooxidação de etanol sobre Rh (111) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20mVs^{-1} .

Pt (110)

Analisando as varreduras anódicas para os eletrodos de Pt (110) e Pt (110) com adição de ad átomos de Ródio até o recobrimento máximo (**Figura 4-27**), observamos que a adição de ródio diminui consideravelmente a densidade de corrente e que para depósitos intermediários não temos muita variação, mas com o recobrimento máximo, a densidade de corrente diminui para quase um terço da densidade de corrente obtida com a platina pura. Não há alterações no potencial de início de oxidação pela adição de ródio. No estado estacionário (**Figura 4-28**), o eletrodo de platina pura, também mostrou melhor desempenho que os eletrodos modificados para o ródio. Assim, como na Pt (100) com máxima cobertura de ródio, a Pt (110) com $q = 0,71$ também sofreu um reativação da atividade no estado estacionário e manteve a densidade de corrente mais elevada após um

determinado tempo em relação os eletrodos com quantidades de ródio intermediárias. (Figura 4-29)

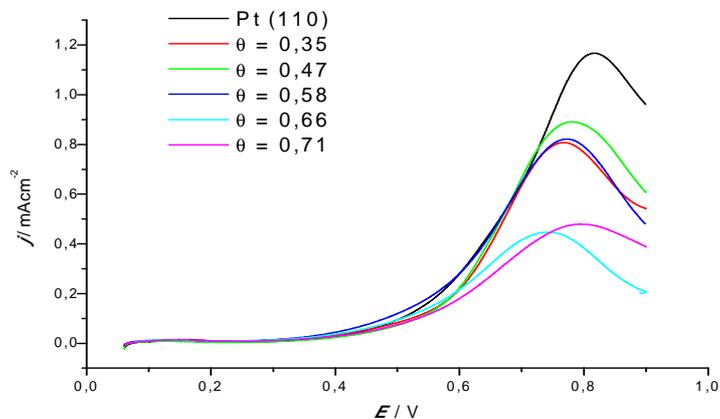


Figura 4-27: Varredura anódica para Pt (110) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + C_2H_5OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $20mVs^{-1}$.

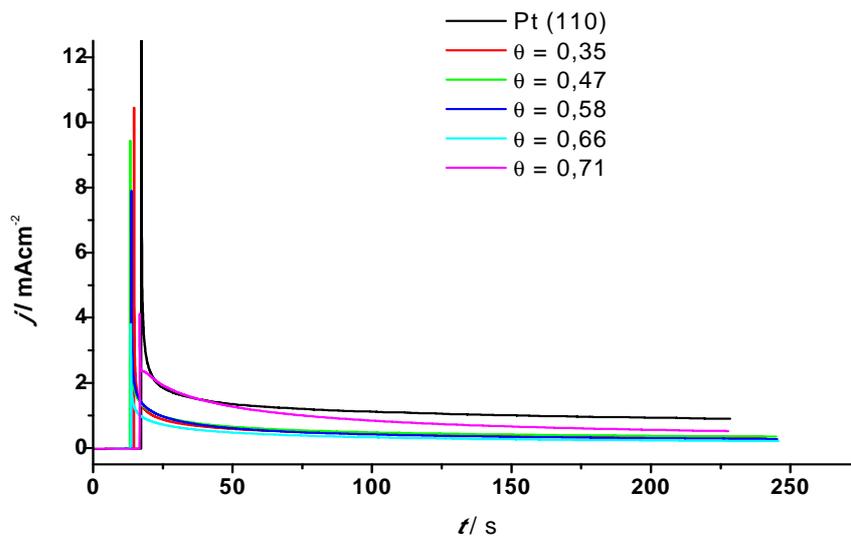


Figura 4-28: Cronoamperometria a 700mV para Pt (110) e depósitos curtos até a monocamada de Ródio em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + C_2H_5OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

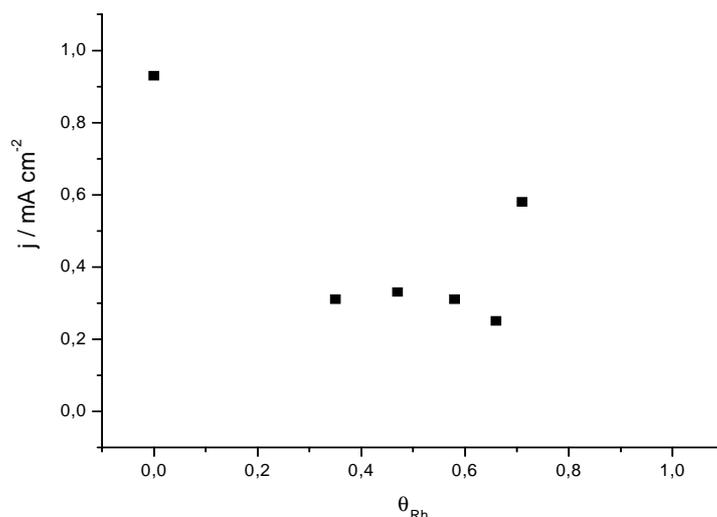


Figura 4-29: Densidades de corrente de oxidação de etanol após 240 segundos em 700mV em função do grau de recobrimento de ródio sobre Pt (110).

4.5.9. Análise comparativa da eletroxidação de etanol

Comparando os eletrodos mono cristalinos de platina com pequenos recobrimentos de ródio (**Figura 4-30**) vemos que a Pt (100) apresenta melhor atividade catalítica, em termos de corrente mais elevada, que os demais eletrodos e mesmo decorada com ródio ainda atinge melhor densidade de corrente que as demais superfícies. A Pt (111) livre de ródio inicia a oxidação de etanol em potenciais muito menores que as outras superfícies, em 0,35V, enquanto que a Pt(100), embora apresente maior densidade de corrente, só começa a oxidar o etanol depois de 0,7V. As demais superfícies estudadas apresentam caráter

intermediário. Vê-se claramente que há uma grande influência da estrutura da superfície na eletroxidação de etanol.

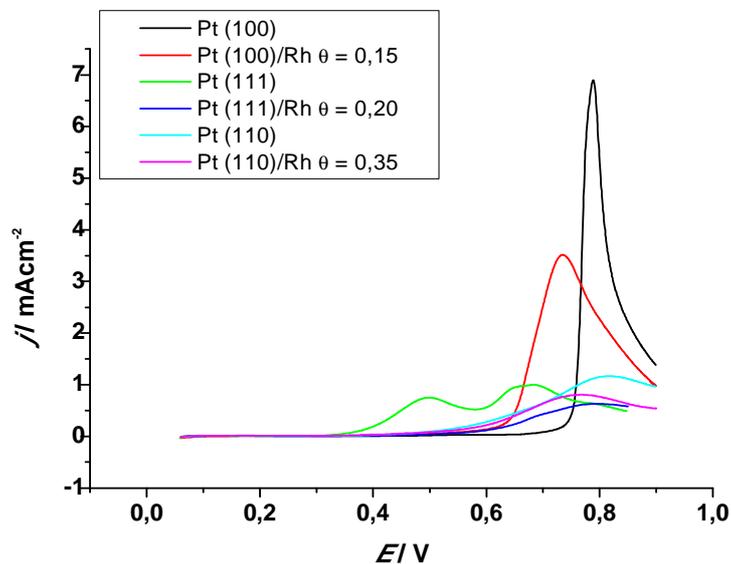


Figura 4-30: Varredura anódica para os eletrodos monocristalinos de Platona e subcamada de em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $0,1\text{M}$ a 20mVs^{-1} .

4.6. ESTUDOS DE FTIR IN SITU

4.6.10. Catalisadores Dispersos em Carbono

O conjunto de espectros para eletrodos dispersos em carbono com diferentes composições, obtidos durante a oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1\text{mol L}^{-1}$, encontram-se na **Figura 4-31**.

Observa-se na **Figura 4-31** o surgimento de bandas em 2345cm^{-1} referente a formação de CO_2 . Para o catalisador de Pt/C o início de formação de CO_2

começa em 600mV, para Pt₇₅Rh₂₅/C essa banda só aparece em 700mV. Já para Pt₅₀Rh₅₀/C a formação de CO₂ é notada em 300mV.

A região entre 2300cm⁻¹ e 1800cm⁻¹ não foi mostrada porque, devido a configuração do experimento, não apresentou conjunto de bandas definidas devido a presença de água entre o eletrodo e a janela planar, que também pode ser evidenciada pela banda larga em torno de 1600cm⁻¹. Deste modo não é possível monitorar a banda de CO_L para esses catalisadores, e assim, a comparação das integrações das bandas CO e CO₂.

Por volta de 1200cm⁻¹ e 1050cm⁻¹, são observadas bandas referentes a sulfato e bissulfato, respectivamente. Essas bandas são menores a baixos potenciais, isto indica que há adsorção de bissulfato na Pt a medida que se avança o potencial.

Devido ao alargamento das bandas, consequência da configuração experimental, não serão calculadas as intensidades das bandas referentes da produção de CO₂ e acetaldeído, uma vez que esse cálculo teria sua precisão prejudicada.

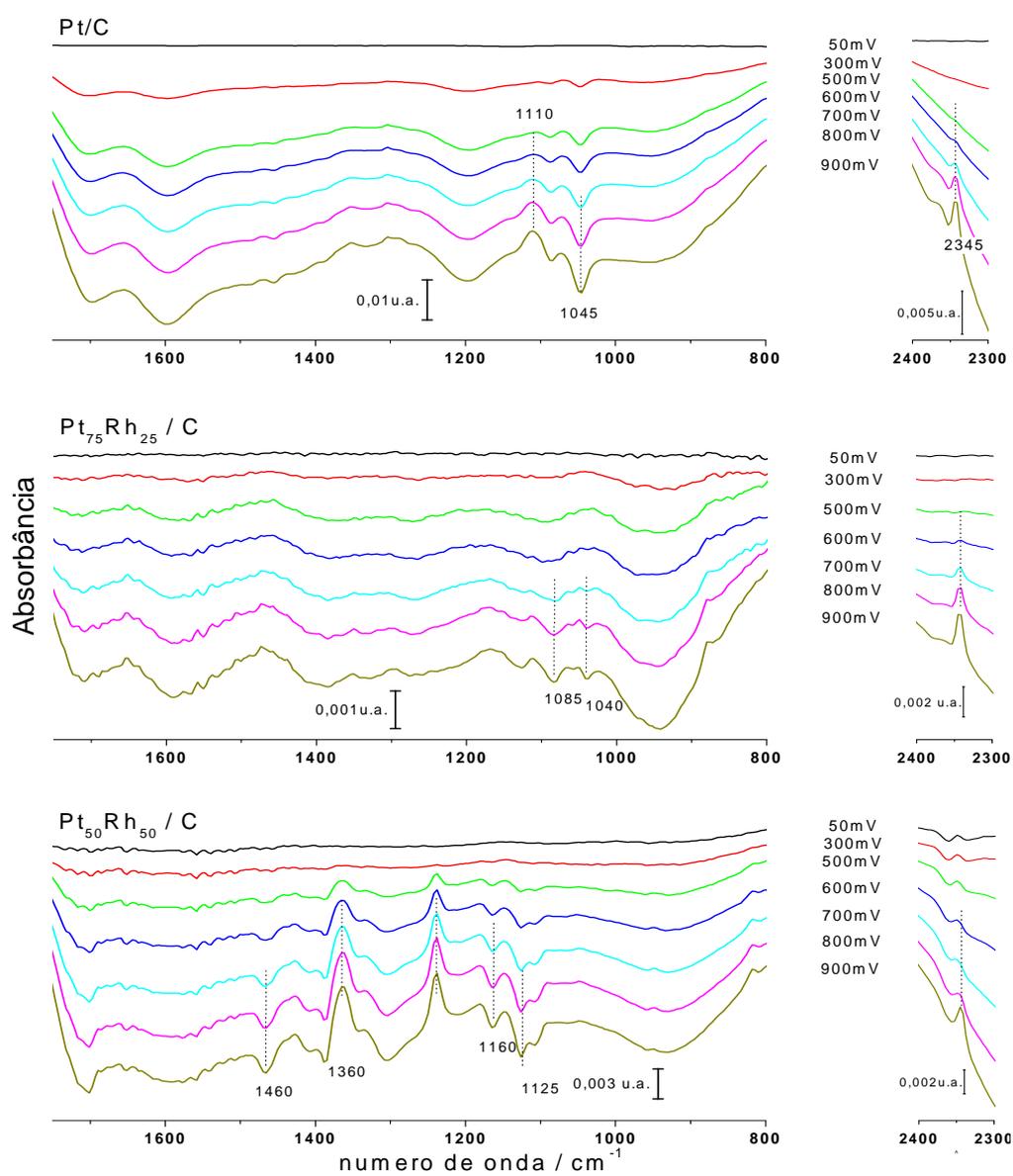


Figura 4-31: Conjunto de espectros de infravermelho para eletrooxidação de etanol em função do potencial para Pt/C, Pt₇₅Rh₂₅/C, Pt₅₀Rh₅₀/C em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + C₂H₅OH 0,1 mol L⁻¹

4.6.11. Superfícies monocristalinas

Esta seção enfatiza o estudo espectroscópico da oxidação de etanol sobre eletrodos monocristalinos de Pt e dessas superfícies com baixos recobrimentos de ródio.

As bandas a serem analisadas serão aquelas que envolvam os principais intermediários e produtos de reação conforme a **Tabela 4-4**. Bandas positivas, ou seja, “para cima” são bandas indicativas de formação de produtos, as bandas negativas, “para baixo”, são bandas indicativas de consumo de espécies.

Tabela 4-4: Atribuição das bandas das espécies detectadas por FTIR [27].

Frequencia (cm ⁻¹)	Banda	Atribuição
3000 – 2900	v (C- H)	CH ₃
2850	v (C- H)	CH ₂
2600	v (C- H)	CH ₃ COOH
2345	v (O – C – O)	CO ₂
2050	v (C – O)	COL
1725	v (C = O)	CH ₃ COOH , CH ₃ CHO
1380 – 1420	δ (C – H)	CH ₃ , C ₂ H ₅
1200 – 1500	δ (C – H)	CH ₃ COOH, CH ₃ CHO
1100	v (SO ₄ ²⁻)	SO ₄ ²⁻ -ads
1050	v (C – O)	CH ₃ CH ₂ OH
933	v (C – C – O)	CH ₃ CHO

A **Figura 4-32** mostra os espectros de FTIR in situ para a Pt (100) e Pt (100)/Rh $\theta = 0,15$. Pode-se ver em 3000cm⁻¹ a banda referente a deformação

axial de CH_3 . Em 2350cm^{-1} e 1712cm^{-1} surgimento das bandas referentes a formação de CO_2 e $\text{C}=\text{O}$ de ácido carboxílico e aldeído, respectivamente. Entre $1300\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ também aparecem pequenas bandas de deformação angular de C-H de ácido carboxílico, evidenciando a produção de ácido acético. Em 933cm^{-1} há bandas características de $\nu(\text{C} - \text{C} - \text{O})$ comprovando a formação de acetaldeído. Em 1110cm^{-1} há presença da banda de estiramento axial SO_4^{2-} adsorvido.

4.6.12. Integração das bandas de CO_2 e CHO

Para comparação das atividades catalíticas para a produção de CO_2 , ácido acético e acetaldeído pode ser feita a partir dos gráficos da integração das bandas de $I_B(\text{CO}_2)$, e $I_B(\text{CHO})$ vs E , mostrados na Figura 4-33. A partir desses gráficos pode-se observar para as superfícies de Pt (100), Pt (110) e Pt (111) a produção de CO_2 é maior que a produção de acetaldeído. Para o eletrodo de Pt (110) + Rh, não foi observado produção de CO_2 e para os eletrodos de Pt (100) + Rh e Pt (111) + Rh a produção de acetaldeído foi superior em relação a produção de CO_2 .

Com relação aos potenciais em que as bandas aparecem, em todos os eletrodos inicia-se a produção de CO_2 a partir de 600mV, exceto Pt (110) + Rh que tem o aparecimento da banda de CO_2 em 700mV.

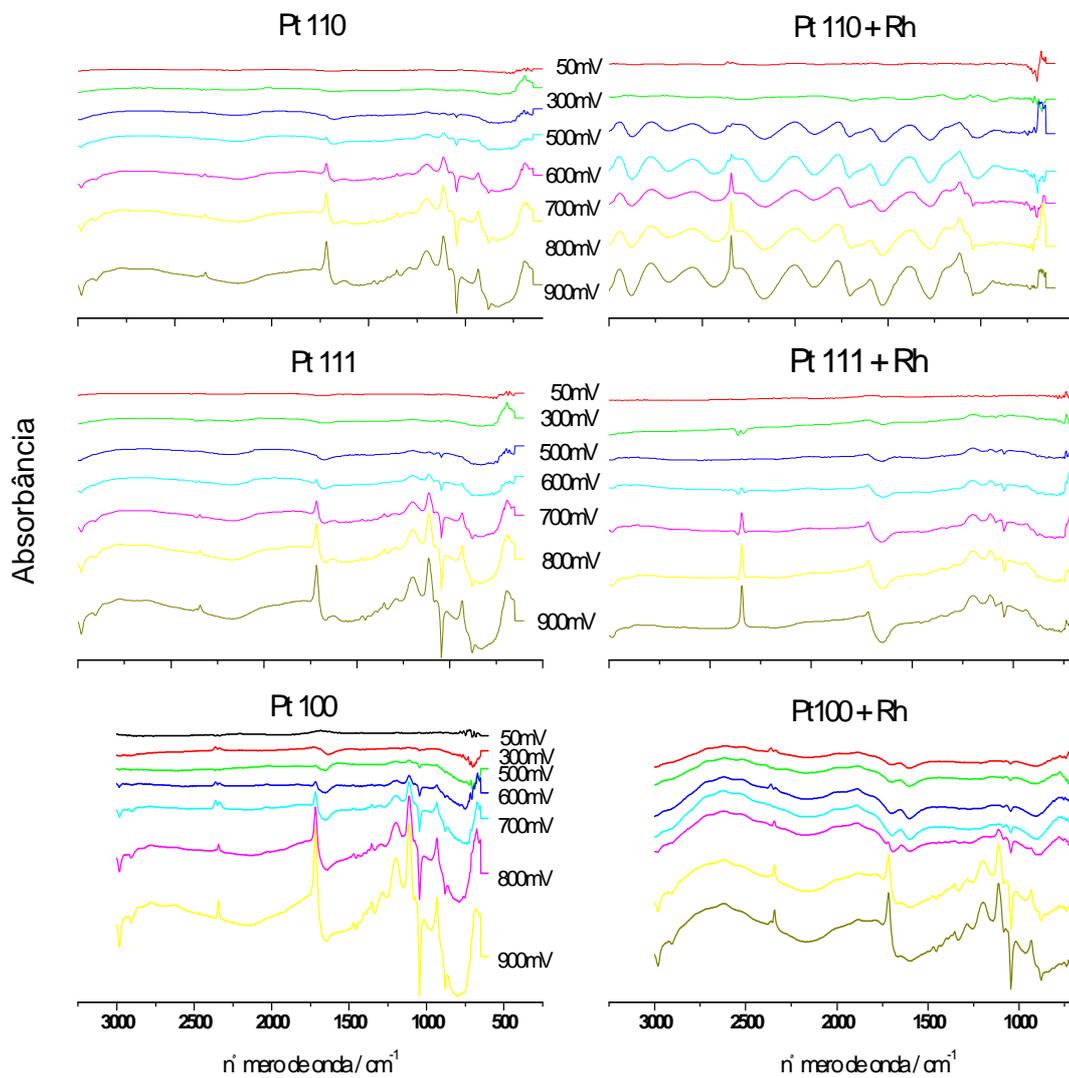


Figura 4-32: Conjunto de espectros de infravermelho para eletrooxidação de etanol em função do potencial para monocristais de platina e monocristais modificados com ródio. H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1 mol L⁻¹

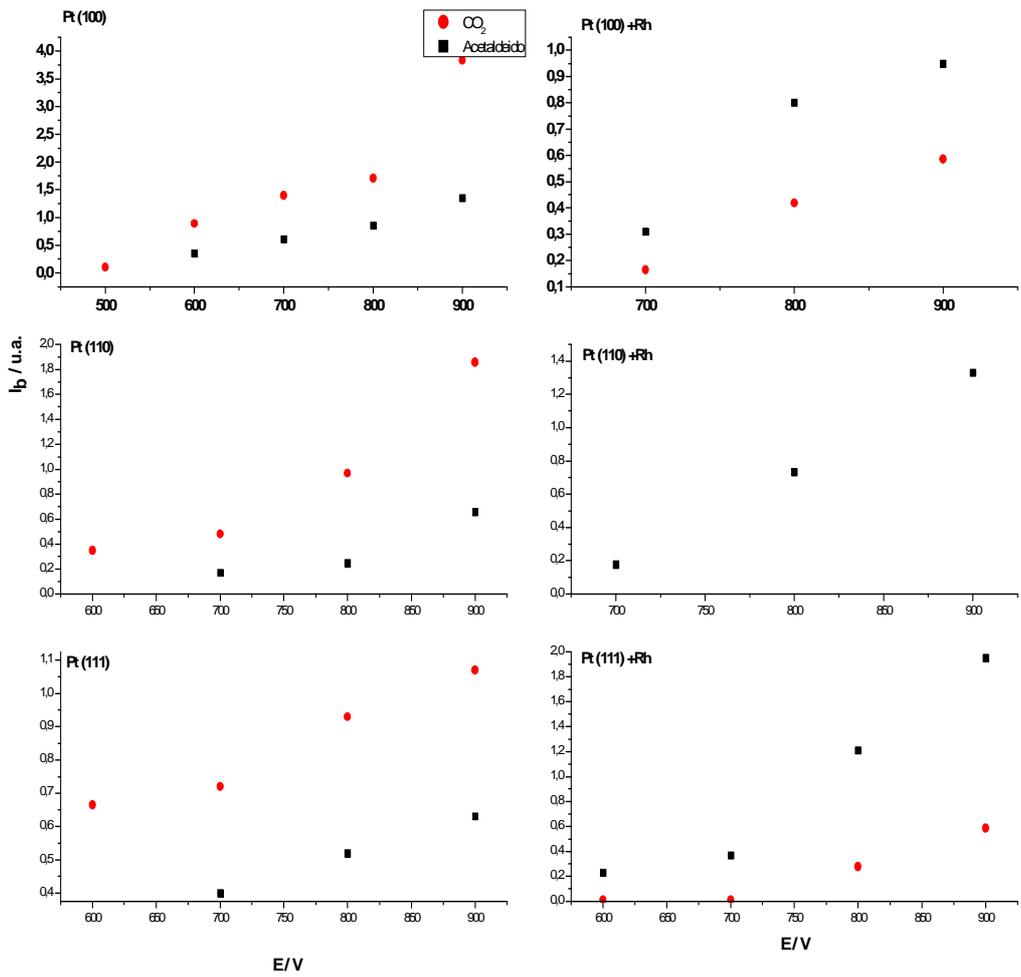


Figura 4-33: Gráficos de I_B (CO₂), I_B (Acetaldeído) vs E, relativos à produção de CO₂, e acetaldeído, respectivamente, durante a oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em H₂SO₄ sobre as superfícies monocristalinas livres e as superfícies modificadas por ródio.

4.6.13. Medidas de Célula Unitária

A célula a combustível do tipo DEFC é um sistema que está nos seus primeiros estágios de desenvolvimento, considerando a baixa eficiência ainda alcançada por esses dispositivos. Além dos altos sobrepotenciais exigidos para completar a reação global, o *crossover* do etanol também gera um efeito negativo no desempenho do cátodo e na estrutura dos eletrodos. O *crossover* é um termo utilizado para descrever o processo de passagem do combustível do compartimento anódico para o catódico através da membrana polimérica[84]. O aumento da temperatura leva a um melhor desempenho da DEFC por favorecer cineticamente as reações eletroquímicas. No entanto, não é o caminho mais adequado para melhorar a eficiência da célula devido a limitações intrínsecas das membranas comumente usadas Nafion®[85], uma vez que a condutividade da membrana depende do seu grau de hidratação, limitando seu uso efetivo a temperaturas maiores que 100°C.

Neste trabalho, o desempenho de uma DEFC foi investigado tendo em vista o efeito da composição do catalisador do ânodo. A carga metálica utilizada foi de 2mg de catalisador por cm², uma vez que estudos anteriores em nossos laboratórios[86], obtiveram um melhor desempenho sob essa condição.

Efeito da temperatura

Os testes de desempenho para o catalisador $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}$ variando a temperatura da célula de 30 a 90°C são mostrados na **Figura 4-34**. Atingiu-se densidades de potência de aproximadamente 10 vezes mais altas para os testes a 90°C comparados com os testes a 30°C. Este foi o limite de temperatura empregado para os testes na célula unitária, pois apresentaram melhor desempenho e integridade da membrana catalítica.

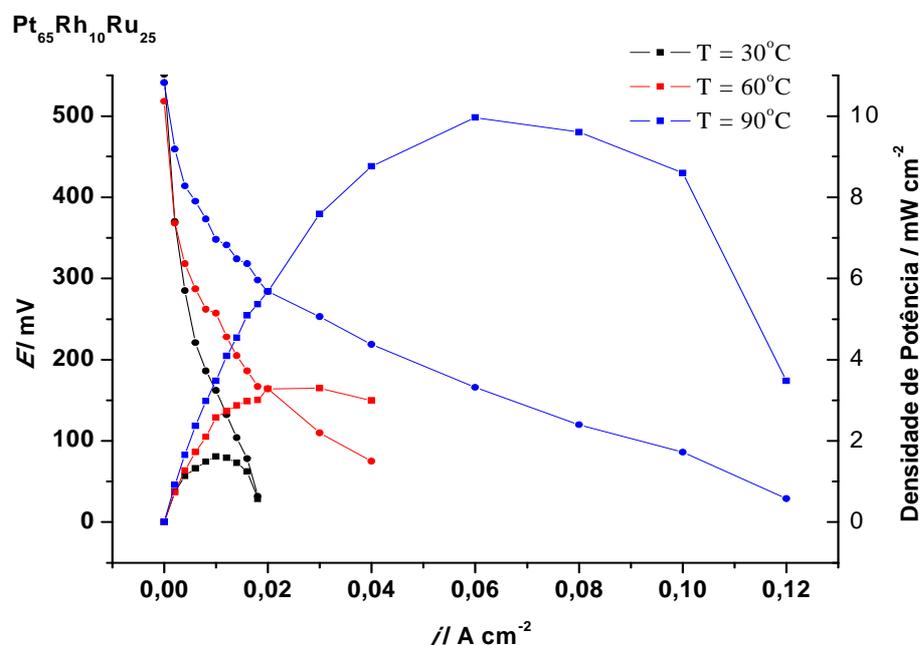


Figura 4-34: Comparações do desempenho das DEFCs para $\text{Pt}_{65}\text{Rh}_{10}\text{Ru}_{25}/\text{C}$, para as diferentes temperaturas, carga de 2mg de catalisador/ cm^2 , $C_{\text{EtOH}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: membrana de Náfion[®] 117.

Na **Tabela 4-5** são mostrados os valores dos potenciais, densidades de corrente e densidades de potência, obtidos para esse catalisador.

Tabela 4-5: Desempenho do catalisador Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C na célula unitária para as diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	OCV / mV	Densidade de potência / mW cm ⁻²
30	551	1,62
60	518	3,4
90	541	9,96

Efeito da composição do ânodo

Os resultados da **Figura 4-35** mostram que os maiores valores de densidade de corrente foram alcançados ao utilizar o catalisador Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C como ânodo. Enquanto a diferença de potencial (DDP) para o circuito aberto (OCV) para a Pt foi de 355mV, o catalisador ternário apresentou OCV de 541mV, com densidade de potência máxima de 9,96 mW cm⁻², como mostrado na tabela

Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Desempenho dos catalisadores na célula unitária.

Catalisadores	OCV / mV	Densidade de potencia / mW cm ⁻²
<i>Pt</i>	355	1,67
<i>Pt₇₅Rh₂₅</i>	397	2,92
<i>Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀</i>	500	7,86
<i>Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅</i>	541	9,96
<i>Pt₅₀Rh₅₀</i>	415	6,72
<i>Pt₂₅Rh₂₅</i>	358	2,94
<i>Rh</i>	203	0,3

Uma das razões que explica o melhor desempenho dos catalisadores ternários, é o fato de que os elementos modificadores da Pt (Rh e Ru) fornecem à

superfície do catalisador, espécies oxigenadas para a oxidação de intermediários de reação adsorvidos nos sítios de Pt.

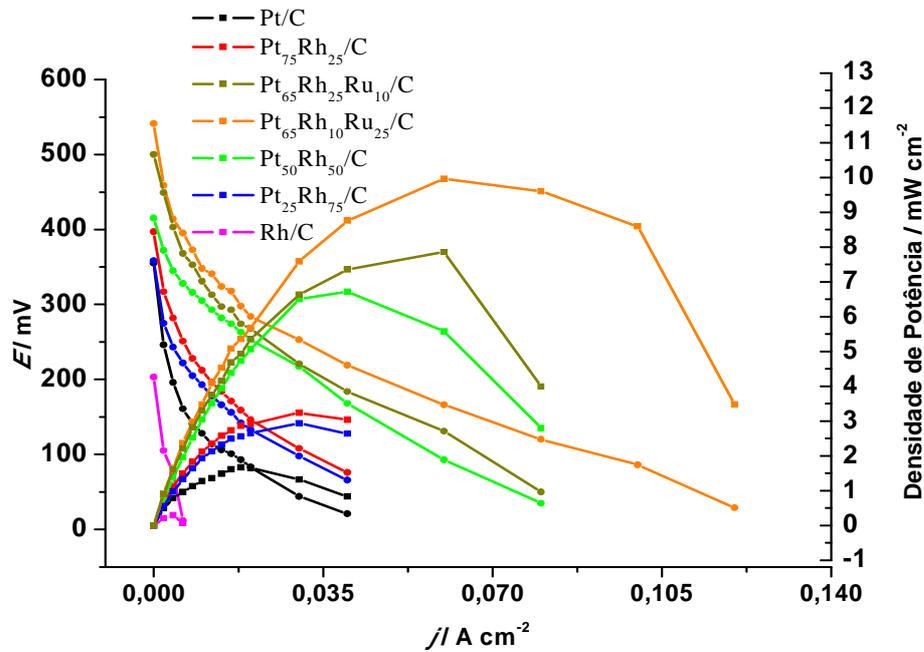


Figura 4-35: Comparações do desempenho das DEFCs para os diferentes catalisadores estudados neste trabalho: Pt/C, Pt₇₅Rh₂₅/C, Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C, Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, Pt₅₀Rh₅₀, Pt₂₅Rh₇₅/C, Rh/C, T_{cell} = 90°C, carga de 2mg de catalisador/ cm², C_{EtOH} = 2,0 mol L⁻¹. Eletrólito: membrana de Náfion[®] 117.

5. CONCLUSÕES

Diversos catalisadores de Platina modificada foram sintetizados, e caracterizados e utilizados em estudos eletroquímicos de oxidação de etanol.

Através de análises por EDX, observou-se que houve uma dificuldade em ancorar grandes quantidades de rutênio, fato que já tinha sido observado por Colmati e colegas [72]. Além disso, a adição de ródio provoca uma alteração nas características da estrutura da CFC da platina, demonstradas nas análises de DRX, indicando formação de ligas. [46]. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir dos DRX e confirmados pelas imagens de MET estão entre 2,9nm, para a Pt/C e 5,9nm para Pt₅₀Rh₅₀/C.

Os perfis voltamétricos em solução ácida dos eletrodos dispersos não são bem definidos[74]. Quanto à oxidação de CO, o potencial de oxidação apresentou uma variação leve em função da composição dos eletrodos, embora uma variação no potencial de pico de oxidação tenha sido evidenciada, sendo que o eletrodo de Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C apresentou maior valor, a 0,83V. Com relação a produção de CO₂, notou-se que a adição dos elementos modificadores provocou um aumento das correntes iônicas e faradáicas atribuídos aos efeitos bifuncional e eletrônico. Para a eletroxidação de etanol, observou-se que a Pt/C apresentou maior corrente faradaica, enquanto que o catalisador Pt₆₅Rh₂₅Ru₁₀/C apresentou maior corrente iônica, embora a adição de ródio provoque uma diminuição na corrente faradáica.

Os espectros de FTIR para os eletrodos dispersos em carbono mostraram bandas referentes à formação de CO₂, sendo que o catalisador Pt₅₀Rh₅₀/C apresentou menor potencial de início de formação, a 300mV. Com relação aos testes feitos em célula unitária, o catalisador Pt₆₅Rh₁₀Ru₂₅/C, apresentou melhor desempenho a 90⁰C, aumentando não só o OCV, mas também a densidade de potência alcançada. Este fato confirma que os catalisadores ternários são melhores promotores da eletroxidação de etanol.

Os estudos de deposição de ródio em eletrodos monocristalinos de baixo índice de Miller seguiram dois mecanismos diferentes. Para a Pt (111) o mecanismo de deposição é do tipo camada por camada, como no mecanismo de Frank – van der Merwe[78], onde observa-se desordem zero e um átomo do metal depositado, Rh, fica sobre um átomo do metal do substrato, Pt. O perfil voltamétrico da superfície de Pt(111) + 1ML Rh assemelha-se com o perfil voltamétrico de um monocristal de Rh (111), nas mesmas condições. Para Pt (100) e Pt(110) o mecanismo de deposição ocorre através de formação de ilhas tridimensionais de Rh, mesmo a baixas coberturas, de acordo com o mecanismo de Volmer - Weber[78]. Nestes casos, não é observada a cobertura total do substrato. Os graus de recobrimento máximos obtidos foram Pt (111) $\theta = 0,99\text{ML}$, Pt (100) $\theta = 0,81\text{ML}$ e Pt (110) $\theta = 0,72\text{ML}$.

A análise comparativa da eletroxidação de etanol sobre as superfícies de platina e superfícies com adição de ródio, mostrou que o aumento do grau de recobrimento diminuiu consideravelmente as densidades de corrente. A superfície

de Pt(111) + 1ML Rh apresentou a mais baixa atividade catalítica assim como o monocristal de Rh (111), enquanto que o eletrodo Pt (100) apresentou a corrente mais elevada, embora no estado estacionário, a Pt (100) + 0,15ML Rh tenha mantido a corrente, mais alta, por mais tempo.

Os espectros de FTIR *in situ* para as superfícies monocristalinas estudadas, comprovaram a produção de CO₂, ácido acético e acetaldeído. Através integrações das bandas de CO₂ e acetaldeído, observou-se que para as superfícies de Pt (100), Pt (110) e Pt (111) a produção de acetaldeído é maior que a formação de CO₂. Para o eletrodo Pt (110) e Pt (111) com baixos recobrimentos de ródio a produção de CO₂ foi superior a formação de acetaldeído.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 BEDEN, B. and LAMY, C., **Electrooxidation of small organics molecules**, New York, New York Plenum, 1992,
- 2 GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N. M., ROSS JR, P. N., and CAIRNS, E. J., **Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized PtRu alloys**, *Electrochimica Acta*, v.39, p.1825-1832, 1994.
- 3 CHRISTENSEN, P. A., HAMNETT, A., MUNK, J., and 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.
- 4 SHEN, P. K. and TSEUNG, A. C. C., **Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media**, *Journal of the Electrochemical Society*, v.141, p.3082-3089, 1994.
- 5 IWASITA, T., VIELSTICH, W., and SANTOS, E., **Identification of the adsorbate during methanol oxidation**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.229, p.367-376, 1987.
- 6 BAGOTZKY, V. S. and VASILYEV, 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. and VASSILIEV, Y. B., **Absorption of organic substances on platinum electrodes**, *Electrochimica Acta*, v.11, p.1439-1461, 1966.
- 8 BAGOTZKY, V. S. and VASILYEV, Y. B., **Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode**, *Electrochimica Acta*, v.12, p.1323-1343, 1967.
- 9 BAGOTZKY, V. S., VASSILIEV, Y. B., and 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., HENGLIN, F., STIMMING, U., and UNKAUF, W., **Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold**, *Electrochimica Acta*, v.45, p.3283-3293, 2000.
- 11 FRIEDRICH, K. A., HENGLIN, F., STIMMING, U., and 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.537-548, 1990.
- 13 KOLB, D. M., **An atomistic view of electrochemistry**, *Surface Science*, v.500, p.722-740, 2002.
- 14 HIETSCHOLD, M., LACKINGER, M., GRIESSL, S., HECKL, W. M., GOPAKUMAR, T. G., and FLYNN, G. W., **Molecular structures on crystalline metallic surfaces - From STM images to molecular electronics**, *Microelectronic Engineering*, v.82, p.207-214, 2005.
- 15 BOWMAN, P. J., DMOWSKI, W., STANLEY, J., COTTEN, G. B., and SWIDER-LYONS, K. E., **Platinum-iron phosphate electrocatalysts for oxygen reduction in PEMFCs**, *Journal of the Electrochemical Society*, v.151, 2004.
- 16 JUNG, S. C. and KANG, M. H., **Effect of hydrogen on the surface relaxation of Pd(100), Rh(100), and Ag(100)**, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v.72, p.1-6, 2005.
- 17 MUN, B. S., WATANABE, M., ROSSI, M., STAMENKOVIC, V., MARKOVIC, N. M., and 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.1-4, 2005.
- 18 TONG, Y. Y., WIECKOWSKI, A., and OLDFIELD, E., **NMR of electrocatalysts**, *Journal of Physical Chemistry B*, v.106, p.2434-2446, 2002.
- 19 GLEITER, H., **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**, *Acta Materialia*, v.48, p.1-29, 2000.

- 20 LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., and LÉGER, J. M., **Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)**, *Journal of Power Sources*, v.105, p.283-296, 2002.
- 21 WANG, J., WASMUS, S., and 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.
- 22 IWASITA, T. and PASTOR, E., **A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum**, *Electrochimica Acta*, v.39, p.531-537, 1994.
- 23 PASTOR, E. and IWASITA, T., **D/H exchange of ethanol at platinum electrodes**, *Electrochimica Acta*, v.39, p.547-551, 1994.
- 24 SCHMIDT, V. M., IANNIELLO, R., PASTOR, E., and GONZÁLEZ, 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.
- 25 CAMARA, G. A. and IWASITA, T., **Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.578, p.315-321, 2005.
- 26 JIANG, L., SUN, G., SUN, S., LIU, J., TANG, S., LI, H., ZHOU, B., and XIN, Q., **Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation**, *Electrochimica Acta*, v.50, p.5384-5389, 2005.
- 27 SHAO, M. H. and 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.
- 28 SONG, S. Q., ZHOU, W. J., ZHOU, Z. H., JIANG, L. H., SUN, G. Q., XIN, Q., LEONTIDIS, V., KONTOU, S., and TSIKAKARAS, P., **Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes**, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.30, p.995-1001, 2005.
- 29 SPINACÉ, E. V., LINARDI, M., and NETO, A. O., **Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts**, *Electrochemistry Communications*, v.7, p.365-369, 2005.

- 30 IWASITA, T., RASCH, B., CATTANEO, E., and VIELSTICH, W., **A sniffers study of ethanol oxidation on platinum**, *Electrochimica Acta*, v.34, p.1073-1079, 1989.
- 31 CASES, F., VÁZQUEZ, J. L., PÉREZ, J. M., ALDAZ, A., and CLAVILIER, J., **Dissociative adsorption of acetaldehyde on Pt(h,k,l) basal surfaces**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.281, p.283-288, 1990.
- 32 SHIN, J., TORNQUIST, W. J., KORZENIEWSKI, C., and 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.
- 33 LEUNG, L. W. H. and 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.
- 34 WILLSAU, J. and HEITBAUM, J., **Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.194, p.27-35, 1985.
- 35 SCHMIEMANN, U., MÄLLER, U., and 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.
- 36 IANNIELLO, R., SCHMIDT, V. M., RODRÁ-GUEZ, J. L., and 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.
- 37 MORIMOTO, Y. and 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.
- 38 LÈGER, J. M., ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C., HAHN, F., and 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.
- 39 ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUN, G., TSIKARAS, P., and XIN, Q., **Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells**, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.46, p.273-285, 2003.

- 40 SAMJESKÉ, G., WANG, H., LÖFFLER, T., and BALTRUSCHAT, H., **CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo**, *Electrochimica Acta*, v.47, p.3681-3692, 2002.
- 41 BERGAMASKI, K., GOMES, J. F., GOI, B. E., and NART, F. C., **Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation**, *Eletica Quimica*, v.28, p.87-92, 2003.
- 42 DE SOUZA, J. P. I., QUEIROZ, S. L., BERGAMASKI, K., GONZALEZ, E. R., and NART, F. C., **Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques**, *Journal of Physical Chemistry B*, v.106, p.9825-9830, 2002.
- 43 BERGAMASKI, K., GONZALEZ, E. R., and NART, F. C., **Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts**, *Electrochimica Acta*, v.53, p.4396-4406, 2008.
- 44 RODRIGUES, I. A., BERGAMASKI, K., and NART, F. C., **Probing n-propanol electrochemical oxidation on bimetallic PtRh codeposited electrodes**, *Journal of the Electrochemical Society*, v.150, 2003.
- 45 BERGAMASKI, K., **Estudo da oxidação eletroquímica de álcoois sobre eletrodo de platina utilizando a técnica de espectrometria de massas eletroquímica diferencial**. 2002, 82f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 46 RADMILOVIC, V., GASTEIGER, H. A., and ROSS, P. N., **Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation**, *Journal of Catalysis*, v.154, p.98-106, 1995.
- 47 DELIME, F., LÈGER, J. M., and LAMY, C., **Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: Half cell study**, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.29, p.1249-1254, 1999.
- 48 DELIME, F., LÈGER, J. M., and LAMY, C., **Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: Application to the electrooxidation of ethanol**, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.28, p.27-35, 1997.
- 49 CHRZANOWSKI, W. and WIECKOWSKI, A., **Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis**, *Langmuir*, v.14, p.1967-1970, 1998.

- 50 KOKOH, K. B., HAHN, F., BELGSIR, E. M., LAMY, C., DE ANDRADE, A. R., OLIVI, P., MOTHEO, A. J., and TREMILIOSI-FILHO, G., **Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes**, *Electrochimica Acta*, v.49, p.2077-2083, 2004.
- 51 PACHECO SANTOS, V. and TREMILIOSI-FILHO, G., **Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.554-555, p.395-405, 2003.
- 52 MARKOVIC, N. M., SCHMIDT, T. J., GRGUR, B. N., GASTEIGER, H. A., BEHM, R. J., and ROSS, P. N., **Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111) - Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation**, *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.8568-8577, 1999.
- 53 HERRERO, E., ÁLVAREZ, B., FELIU, J. M., BLAIS, S., RADOVIC-HRAPOVIC, Z., and JERKIEWICZ, G., **Temperature dependence of the COads oxidation process on Pt(1 1 1), Pt(1 0 0), and Pt(1 1 0) electrodes**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.567, p.139-149, 2004.
- 54 CLAVILIER, J., **The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.107, p.211-216, 1979.
- 55 SOMORJAI, G. A., **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**, New York, John Wiley & Sons, 1994,
- 56 HAMMER, B. and NØRSKOV, J. K., **Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts**, *Advances in Catalysis*, v.45, p.71-129, 2000.
- 57 LEBEDEVA, N. P., KOPER, M. T. M., HERRERO, E., FELIU, J. M., and VAN SANTEN, R. A., **CO oxidation on stepped Pt[n(111)x(111)] electrodes**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.487, p.37-44, 2000.
- 58 GÓMEZ, R., ORTS, J. M., FELIU, J. M., CLAVILIER, J., and 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.
- 59 LEBEDEVA, N. P., KOPER, M. T. M., FELIU, J. M., and VAN SANTEN, R. A., **Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics**

- of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes**, Journal of Physical Chemistry B, v.106, p.12938-12947, 2002.
- 60 MARKOVIC, N. M. and ROSS JR, P. N., **Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts**, Surface Science Reports, v.45, p.117-229, 2002.
- 61 BRETT, A. M. O. and BRETT, C. M. A., **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford, Oxford University Press, 1993,
- 62 TERSOFF, J. and HAMANN, D. R., **Theory of the scanning tunneling microscope**, Physical Review B, v.31, p.805-813, 1985.
- 63 ANGELUCCI, C. A., **Alguns aspectos da eletroxidação de monóxido de carbono em superfícies monocristalinas de platina de baixo e alto índice de Miller**. 2007, 90f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 64 CLAVILIER, J. and SUN, S. G., **Electrochemical study of the chemisorbed species formed from formic acid dissociation at platinum single crystal electrodes**, Journal of Electroanalytical Chemistry, v.199, p.471-480, 1986.
- 65 PAGANIN, V. A., TICIANELLI, E. A., and 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.
- 66 GILMAN, S., **Measurement of hydrogen adsorption by the multipulse potentiodynamic (mpp) method**, Journal of Electroanalytical Chemistry, v.7, p.382-391, 1964.
- 67 IÚDICE DE SOUZA, J. P., IWASITA, T., NART, F. C., and VIELSTICH, W., **Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface**, Journal of Applied Electrochemistry, v.30, p.43-48, 2000.
- 68 JUSYS, Z. and BEHM, R. J., **Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalyst - A kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry**, Journal of Physical Chemistry B, v.105, p.10874-10883, 2001.
- 69 IWASITA, T. and NART, F. C., **In-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A Tool to Characterize the Metal-Electrolyte Interface at a Molecular Level in Advances in Electrochemical Science and**

Engineering, Weinheim, Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1994, p.123-216

- 70 COLMATI, F., LIZCANO-VALBUENA, W. H., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A., and GONZALEZ, E. R., **Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon**, Journal of the Brazilian Chemical Society, v.13, p.474-482, 2002.
- 71 CULLITY, B. D., **Elements of X-ray diffraction**, Palo Alto, Massachusetts (USA), Addison-Wesley Publishing Company, INC, 1967,
- 72 COLMATI JR, F., LIZCANO-VALBUENA, W. H., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A., and GONZALEZ, E. R., **Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon**, Journal of the Brazilian Chemical Society, v.13, p.474-482, 2002.
- 73 HARGREAVES, J. S. J., **Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis**, Crystallography Reviews, v.11, p.21-34, 2005.
- 74 TICIANELLI, E. A. and GONZALEZ, E. R., **Eletroquímica : princípios e aplicações**, São Paulo, EDUSP, 1998,
- 75 YAJIMA, T., UCHIDA, H., and 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.
- 76 IÚDICE DE SOUZA, J. P., **Eletroxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR *in situ* e DEMS *on line***. 2000, 158f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2000.
- 77 BERGAMASKI, K., **Dependência da seletividade da reação de eletroxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C**. 2005, 139f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 78 CAMPBELL, C. T., **Bimetallic surface chemistry**, Annual Review of Physical Chemistry, v.41, p.775-837, 1990.

- 79 SOUZA-GARCIA, J., **Eletrorredução de nitrato em eletrodos de platina modificados por paládio**. 2009, 98f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 80 PACHECO SANTOS, V., DEL COLLE, V., BEZERRA, R. M., and TREMILIOSI-FILHO, G., **Studies of the morphology, composition and reactivity of osmium nanodeposits on platinum single crystal electrodes**, *Electrochimica Acta*, v.49, p.1221-1231, 2004.
- 81 GÓMEZ, R. and FELIU, J. M., **Rhodium adlayers on Pt(111) monocrystalline surfaces. Electrochemical behavior and electrocatalysis**, *Electrochimica Acta*, v.44, p.1191-1205, 1998.
- 82 CLAVILIER, J., ARMAND, D., and WU, B. L., **Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.135, p.159-166, 1982.
- 83 GÓMEZ, R. and CLAVILIER, J., **Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.354, p.189-208, 1993.
- 84 DOS ANJOS, D. M., **Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas de Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os, e W) para eletroxidação de etanol com aplicações em DEFC**. 2007, 109f. Tese (Doutorado) - Departamento de Físico Química - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 85 SONG, S., ZHOU, W., TIAN, J., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., KONTOU, S., and TSIKARAS, P., **Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC**, *Journal of Power Sources*, v.145, p.266-271, 2005.
- 86 DOS ANJOS, D. M., **Preparação, caracterização e estudo eletroquímico de ligas de Pt/M e Pt/M/M₁ (M, M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletroxidação de etanol com aplicações em DEFC**. 2007, 109f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.