DANIEL AUGUSTO CANTANE

Aspectos sobre a eletro-oxidação de etanol catalisadas por nanopartículas de platina e platina-ródio não suportadas.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciência na área de Físico-química.

Orientador: Prof Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
2009

Dedico este trabalho aos meus irmãos Daniela Renata Cantane e Diego Henrique Cantane e em especial ao meu pai Luis Carlos Cantane e minha mãe Maria Aparecida Verde Cantane que sempre me apoiaram em todos os meus passos.

Agradecimentos

Primeiramente quero registrar os meus sinceros e cordiais agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta obra, no âmbito profissional e intelectual.

Ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez pelas valiosas discussões e contribuições em minha formação profissional.

Aos amigos de laboratório que conheci durante estes anos: Dra. Ana Paula Camargo, Msc. Amanda Garcia, Dr. Camilo La Rotta, Msc. Cassandra, Dra. Daniela dos Anjos, Prof. Dr. Edson A. Ticianelli, Emília Carbonio, Msc. Flávio (Koxó), Prof. Dr. Flávio Colmati, Prof Dr. Germano Tremilliosi-Filho, Prof. Dr. Giusepe Camara, Gustavo Ciniciato, Prof. Dr. Hamilto Varela Brandão, Msc. Hilton B. de Aguiar, Dra. Janaína García, Dra. Janaína F. Gomes, Prof. Dr. Janildo, Jonnas G. Ferreira Jr., Msc. Liliane Batirola (Lili), Luis (Harry), Msc. Manuel Farias, Msc. Márcia Paulino, Maristela E. Pereira, Maurício Prieto, Melina D'Avilla da Silva, Natália Ashino, Msc. Otávio Brandão, Dra. Kênia Freitas, Dr. Kleber Bergamaski, Msc. Sabrina, Prof. Dra. Teresa Iwasita e em especial, aos que além de amigos participaram diretamente desta obra, por meio de discussões e experimentos: Msc. Bruno C. Batista, Bruno Previdello (Ovelha), Prof. Dr. Camilo Angelucci (Will), Prof. Dr. Demétrius Profeti, Msc. Eduardo Ciapina, Prof. Dr. Fábio H. B. de Lima, Dra. Janete de Giz, Luciano dos Santos, Dr. Luís Gustavo Amorim, Luis Felipe Barreta (Rala), Msc. Pietro Papa, Msc. Rafael Nagao de Sousa, Prof. Dr. Roberto B. de Lima, Prof. Dr. Sydney F. Santos, Thiago Balbino e Dr. Valdecir Paganin. Agradeço também aos Prof. Dr Hidetake Imasato e Prof. Dra. Elisabete Fronllini que foram tutores do PET durante a graduação pelos seus ensinamentos e discussões.

Agradeço a minha segunda família, meus grandes amigos e moradores da Rep. Fióte de Bordóke: Mp (Denis Massucatto), Bob (Maurício Peres de Paula), Zero (Emanuel Marques), Koxonha (Daniel Komatsu), Purê (Eurípides de Campos Jr.), Jeca (Tiago da Silva), Nervo (Rafael Nagao), Joey (Tiago), Troço (Gustavo Tokoro), Mion (Márcio Matuck), Cutú (Pedro Garcia), Rala (Luis Felipe Barreta), Demoro

(Marcos Paulo), Smeagol (André), Taquara (Rubens), Esponja (Evandro Zampieri), Kaneka (Guilherme), Perrengue, Loló, Malandra e aos agregados: Léa (Bracito), Fran (Mirna), Miyague, Bolão (Diego), Tung (Stênio), Fábio (Roraima), Lucas, Bárbara (Babi), Partel, Perereca, Palito, Sílvia, Gustavo (Xaruto), Caiçara, Tony, Lívia, Mariana, Marina, Tati, Talita, Ana Maria, Letícia, Karen, Lívia, Slot, Negão, Juba, Mundice, Marcão, Aninha, Aline (Pituim), Thais (Xuxu) e todos que nestes 5 anos viveram junto da família Bordóke.

Ao Instituto de Química de São Carlos por todo seu suporte de estrutura (biblioteca, salas, oficinas mecânica e de vidraria), ao seu corpo de docentes e funcionários que juntos proporcionaram auxílio na realização desta obra.

Ao CNPq pela bolsa concedida e FAPESP e CAPES por apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, LNLS, pela a utilização das linhas de XAS e DRX.

Por fim, agradeço a minha família, meus irmãos e meus pais, que não tenho palavras para descrever a importância de todos em minha vida, em minha formação pessoal e profissional.

A vida rodeia-se de escolhas e oportunidades.
Idéias, comportamentos e pensamentos que a compõe,
São formas de expressões.
A expressão é o reflexo do complexo do contexto,
Da harmonia dos figurantes e do personagem principal.
Ser o personagem é acordar cada dia e ter o prazer de montar e fazer parte de um palco,
Olhar para o roteiro imaginário da vida e vive-lo sem se preocupar com o ponto final.
O ponto final é quando para de exprimir um sonho,
De buscar e acreditar nas convicções que movem a vida.
Acorde todos os dias, monte seu palco e faça parte dele.
Para que o seu palco seja o reflexo de suas idéias, do seu comportamento e de seus pensamentos.

Daniel Cantane

Resumo

Vias reacionais paralelas são possíveis durante a eletro-oxidação de etanol sobre nanopartículas metálicas não suportadas (platina e platina-ródio). Neste trabalho são relatadas a influência da natureza do eletrólito suporte $HClO_4$ (0,1 mol L^{-1}) e H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) na eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1} de etanol e o efeito da concentração do etanol (0,01 a 1,0 mol L^{-1}) na seletividade do caminho da reação em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Ademais, se identificou os adsorbatos formados e relatou a influência do segundo metal nos materiais à base de platina para a eletro-oxidação do etanol. Para elucidar o comportamento reacional, utilizou-se da técnica espectroscópica FTIR *in situ*, associada aos estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados mostraram que há maior atividade eletrocatalítica na oxidação do etanol em ácido perclórico do que para o ácido sulfúrico. Isto é devido a forte adsorção de (bi) sulfato em domínios (111) inibindo a adsorção dissociativa do etanol sobre a Pt. Por meio de FTR *in situ* se observa o início de CO_{ads} (CO_L 2040 cm^{-1}) em 0,05 V em $HClO_4$ e apenas em 0,4 V para o H_2SO_4. Os produtos formados na eletro-oxidação do etanol, mostraram forte dependência com a concentração. Em concentrações baixas de etanol (0,01 a 0,05 mol L^{-1}) a oxidação ocorre via formação de CO_2. Entretanto, em elevadas concentrações de etanol (0,1 a 1,0 mol L^{-1}) tem-se, além da formação de CO_2, a formação de ácido acético e acetaldeído. Em regime potenciostático, 0,48 V, a densidade de corrente máxima foi para a concentração de 0,5 mol L^{-1} de etanol, formando majoritariamente ácido acético e acetaldeído. A presença de ródio nos materiais a base de platina favoreceu a quebra da ligação C-C em relação ao material com platina pura. Porém, neste caso de concentrações baixas de etanol (0,05 mol L^{-1}), observou por FTIR *in situ* que além da oxidação do etanol via CO_2, há as vias de formação de ácido acético e acetaldeído.

Palavras-Chaves: Eletrocatálise, Etanol e nanopartículas não suportadas.

Abstract

Parallel reaction pathways are possible during ethanol electro-oxidation on unsupported metal nanoparticles (Pt and PtRh). In the present work, the effect of the base electrolyte, namely $HClO_4$ (0.1 mol L^{-1}) and H_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}), on the 0.01 mol L^{-1} ethanol oxidation is reported. We had also investigated the effects of the ethanol concentration on the reaction pathways between 0.01 and 1.0 mol L^{-1}. Electrochemical studies and in situ FTIR revealed that Pt presented lower catalytic activity for the ethanol oxidation in H_2SO_4 than in $HClO_4$, for 0.01 mol L^{-1} ethanol. This observation indicates that strong adsorption of sulfate on (111) domains inhibits the dissociative adsorption of ethanol. In situ FTIR measurements showed the onset of a CO_{ads} (CO_L 2040 cm^{-1}) band at 0.05 V in perchloric acid, while this band appears only at 0.4 V in sulfuric media. The products formation showed a strong dependence on the ethanol concentration. FTIR spectra revealed the major product of the oxidation in low ethanol concentrations (0.01 to 0.05 mol L^{-1}) was CO_2. However, in high ethanol concentration (0.1 to 1.0 mol L^{-1}) the products were CO_2, acetic acid and acetaldehyde. Chronoamperometric curves at 0.48 V revealed maximum activity in ethanol concentration of 0.5 mol L^{-1}, where acetic acid and acetaldehyde were the major products. The presence of rhodium in platinum based materials favors the dissociation of the C-C bond. However, in this case, it was observed by FTIR spectra the formation of acetic acid and acetaldehyde, as long as CO_2, in lower ethanol concentration (0.05 mol L^{-1}).

Keyword: Electrocatalysis, ethanol and unsupported nanoparticles

Lista de Figuras

Figura 1: (A) Modelo da dupla camada elétrica e (B) Modelo de reação em interfaces eletroativas, baseados nas referências 7 e 8 respectivamente. 17

Figura 2: Representação da variação da percentagem de átomos na superfície com o número de átomos totais (dispersão) pelo diâmetro da partícula (nm), reproduzido da referência 35. 23

Figura 3: Ilustração do comportamento da variação linear de onda triangular em taxa de velocidade constante. 29

Figura 4: Voltamograma Cíclico de Pt *black* (J-M) em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade 10 mV s^{-1}, 25 ºC. 30

Figura 5: Voltamogramas Cíclicos de Au e Pt *black* (J-M)/Au em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 com velocidade de 20 e 10 mV s^{-1} respectivamente a 25 ºC. 39

Figura 6: Esquema de uma Célula Eletroquímica de 3 compartimentos com controle de temperatura. Em destaque: eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), contra eletrodo e eletrodo de trabalho. 40

Figura 7: (A) Detalhes da célula de infravermelho adaptada para medidas de FTIR *in situ*. (B) Ilustração da configuração de filme fino de eletrólito entre a janela prismática do infravermelho e o eletrodo estabelecido durante a medida. Extraído da referência (24). 42

Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de Au com Pt *black* (J-M) depositada com tratamento conforme descrito. Resolução 5000 x. 47

Figura 9: Microscopia Eletrônica dr Varredura da superfície de Au com Pt *black* (J-M) depositada sem tratamento conforme descrito. Resolução 4360 x. 48

Figura 10: Microscopia de Varredura por Tunelamento do Au liso (A, B e C), Pt *black* (J-M)/Au sem tratamento (D,E e F) e Pt *black* (J-M)/Au com tratamento (G, H e I). 49

Figura 11: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 (linha vermelha) e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ (linha preta) a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC. 51

Figura 12: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) para a eletro-oxidação de (A) 0,01 mol L^{-1}, (B) 0,1 mol L^{-1} e (C) 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 (linha vermelha) e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ (linha preta) a v = 10 mV s^{-1} a 25 ºC. (1º ciclo voltamétrico). 53

Figura 13: Varredura linear de Pt *black* (J-M) na ausência de etanol (linha pontilhada) e na presença de 0,01 mol L^{-1} de etanol (linha contínua), ambas a 10 mV s^{-1}, a 25 ºC, em (A) 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e (B) 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. 55

Figura 14: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em função do potencial em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referencia Ro = 0,05 V (A e C) e 1,0 V (B e D). 57

Figura 15: Integração da banda de CO_2 (2343 cm^{-1}) em função do potencial da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V. 59

Figura 16: Voltametria cíclica para a eletro-oxidação de 0,05 mol L^{-1} e 0,5 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1} e 25 ºC. 1º ciclo voltamétrico (preto) e 2º ciclo voltamétrico (vermelho). 61

Figura 17: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referencia Ro = 0,05 V (A e C) e 1,0 V (B e D). 62

Figura 18: Integração das bandas de CO_2 (2343 cm^{-1}), CO (2034 cm^{-1}), Ácido Acético (1280 cm^{-1}) e Acetaldeído (933 cm^{-1}) em função do potencial da eletro-oxidação de (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V. 64

Figura 19: (A) Curvas de cronoamperometria aplicando salto de potencial 0,05 V a 0,48 V em 0,01 mol L^{-1} a 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$, a 25 ºC para Pt *black* (J-M). (B) Densidade de corrente amostradas nos tempos de1500 s e 2500 s em função da concentração do etanol a 25 ºC. 65

Figura 20: Espectros de FTIR *in situ* aplicando salto potenciostático de 0,05 V a 0,48 V após 600 s para a eletro-oxidação das diferentes concentrações de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V. 66

Figura 21: Quantidade (Q) de CO_2, Ácido Acético e Acetaldeído aplicando salto potenciostático de 0,05 V a 0,48 V após 600 s para as diferentes concentrações de etanol em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$. 67

Figura 22: (A) Cálculo da carga total teórica baseado na quantidade (Q) dos produtos da Fig. 21 em função da concentração do etanol. (B) Percentagem da contribuição de cada produto para a carga total. 69

Figura 23: Comparação da Integral das bandas de CO_2 (2343 cm^{-1}) e CO (2050 cm^{-1}) nas diferentes concentrações de etanol da Fig 20. 70

Figura 24: (A)Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) na região de H_{upd} da platina na ausência de etanol ($H_{upd\ limpo}$ linha preta), na presença do adsorbato formado da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V ($H_{upd\ adsorbato}$ linha vermelha) e após o *stripping* do adsorbato ($H_{upd\ final}$ pontilhado azul) em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$, a 25 ºC e 10 mV s^{-1} em diferentes concentrações de etanol. (B) *Stripping* de oxidação dos adsorbatos formados da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$, a 25 ºC e 10 mV s^{-1}. Oxidação dos adsorbatos (linha vermelha), 2º ciclo voltamétrico (pontilhado azul) e voltametria inicial (linha preta). 72

Figura 25: Espectros de FTIR *in situ* dos adsorbatos da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M). (A e B) 0,05 mol L^{-1} e (C e D) 0,5 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V (B e D) e 1,0 V (A e C). 74

Figura 26: Integração da banda de CO_2 (2343 cm^{-1}) do adsorbato formado da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M). (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V. 76

Figura 27: Carga do *stripping* do adsorbato (Fig. 24 B) da eletro-oxidação do etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em diferentes concentrações. 77

Figura 28: Espectro de energia dispersiva de raios X, EDX, da amostra $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 79

Figura 29: Difratogramas de raios X obtidos para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) na linha XPD do LNLS. 81

Figura 30: Gráfico de (Brcosθ) por (senθ) obtidos da derivação da equação de Scherrer pelo método de Wiliamson-Hall para os materiais de Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) e seus respectivos ajustes lineares. 82

Figura 31: Espectros de XANES *ex situ* na borda L_3 da Pt para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 84

Figura 32: Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 nos potenciais de 0,1 a 1,4 V *vs* ERH a 25 ºC. Obtidos na linha XAFS1 do LNLS. 85

Figura 33: Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 nos potenciais de 0,1 a 1,0 V *vs* ERH a 25 ºC. Obtidos na linha XAFS1 do LNLS. 86

Figura 34: Comparação na intensidade da *White line* para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 88

Figura 35: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC. 89

Figura 36: Varredura linear de oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido em 0,05 V para os materiais de Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC. 90

Figura 37: Voltametria cíclica da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1}, 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1} de etanol catalisadas por Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1} a 25 ºC. (1º ciclo voltamétrico). 93

Figura 38: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de 0,05 mol L^{-1} de etanol em função do potencial catalisadas por $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V (B) e 1,0 V (A). 94

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de frequências de estiramento das espécies. 44

Tabela 2: Resultados de EDX para o catalisador $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 80

Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 82

Tabela 4: Valores da tensão da rede cristalográfica calculada para Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 83

Sumário

Agradecimentos 3

Resumo 6

Abstract 7

Lista de Figuras 8

Lista de Tabelas 12

Sumário 13

1. Introdução 15

1.1 Interfaces: Um breve relato das regiões de fronteira 15

1.2 Reações eletroquímicas: As células a combustíveis e os estudos fundamentais em eletrocatálise. 18

2. Objetivo 26

3. Procedimento Experimental 27

3.1. Equipamentos e Técnicas utilizadas 27

3.1.2. Voltametria Cíclica 29

3.1.3. Cronoamperometria 31

3.1.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier 31

3.1.5 Espectroscopia de Dispersão por energia de Raios X. 32

3.1.6 Difratometria de Raios X 32

3.1.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X. 34

3.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura. 34

3.2 Método de síntese. 35

3.3 Método de preparo dos eletrodos de trabalho 37

3.4 Sistemas Eletroquímicos e FTIR in situ 39

3.5. Sistemas de EDX, DRX, XANES, STM e MEV de caracterização física. 45

4. Resultados e Discussão 47

4.1 Análise da metodologia de preparo dos eletrodos de trabalho 47

4.2 O catalisador Pt black (J-M). Os ensaios Eletroquímicos e FTIR in situ. 50

4.2.1 Efeito do ânion na eletro-oxidação do etanol. 51

4.2.2 Efeito da concentração na eletro-oxidação do etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. 60

4.3 Promissor catalisador para a eletro-oxidação do etanol. Breve estudo comparativo entre Pt black (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). 79

4.3.1 Estudos dos parâmetros estruturais dos materiais. 79

4.3.2 O efeito do segundo metal na liga $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). Ensaios Eletroquímicos e FTIR in situ 88

5. Conclusões 96

6. Referências Bibliográficas 98

1. INTRODUÇÃO

A sociedade está atrelada a um modelo de organização em grandes nichos denominados de centros urbanos. A manutenção destes centros está vinculada a um modo de consumo e produção que contribui para a crescente desordem no equilíbrio ambiental. Este modelo de vida ecologicamente não sustentável da sociedade necessita do desenvolvimento de fontes renováveis de energia que é de suma importância para viabilizar o crescimento destes centros urbanos de forma que não comprometa a satisfação no futuro no que diz respeito ao progresso e desenvolvimento econômico com adequada preservação da natureza. Em virtude disto, o interesse na pesquisa tecnológica vem ganhando destaque com as células a combustível[1-4], por oferecerem a possibilidade da conversão da energia química em elétrica, sem poluição ambiental, e por apresentar densidades de potência satisfatória.

1.1 Interfaces: Um breve relato das regiões de fronteira

O estudo do comportamento físico-químico das espécies em uma interface, região de fronteira entre duas fases de composição distinta, é de interesse por apresentar propriedades diferentes do seio do sistema. Este comportamento é regido pelas forças anisotrópicas da superfície ocasionando uma variação positiva ou negativa de composição na região fronteiriça[5-6]. Um exemplo de interface é o sistema composto por um metal inserido em solução contendo íons. Nestes sistemas a anisotropia superficial promove acúmulo ou diminuição de cargas (variação da composição superficial) na interface metal/solução (Figura 1 A). O estudo neste sistema dar-se-á em duas condições; no equilíbrio termodinâmico das fases, região denominada de dupla camada elétrica, que é regida apenas pela acomodação dos íons na superfície do metal; e nas proximidades do equilíbrio termodinâmico (Figura 1 B), onde por meio de uma perturbação externa ao sistema estudam-se os fenômenos de adsorção/dessorção das espécies e as velocidades destes processos sobre o metal.

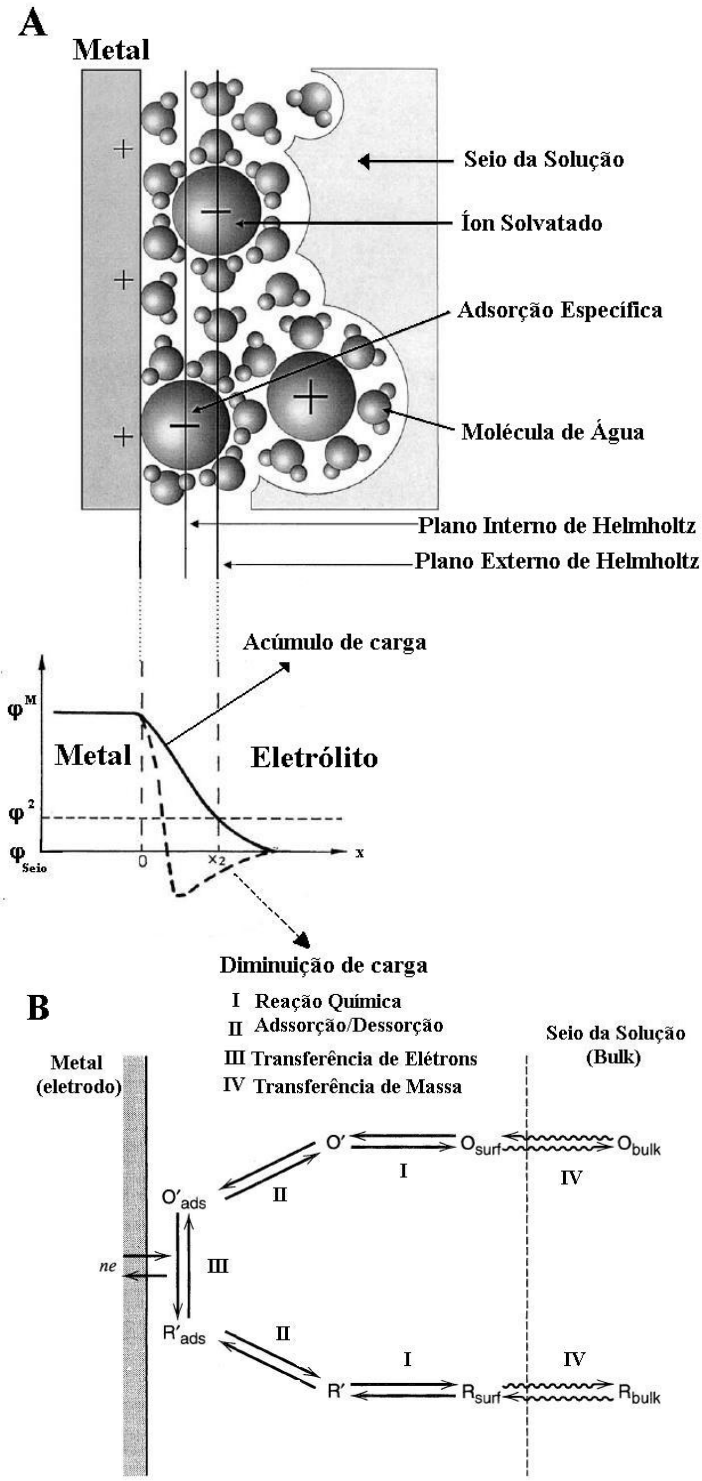


Figura 1: (A) Modelo da dupla camada elétrica e (B) Modelo de reação em interfaces eletroativas, baseados nas referências 7 e 8 respectivamente.

Na segunda condição apresentada, fora do equilíbrio termodinâmico, ocorre a aproximação da espécie reagente na interface metal/solução, seguida do fenômeno

de transferência de elétrons entre o metal (eletrodo) e as espécies eletroativas transformando energia química em elétrica (Figura 1 B). A velocidade global da reação é regida pela contribuição de três fenômenos; a difusão das espécies do seio da solução à interface de interesse (transporte de massa), a velocidade de transferência de elétrons (ativação) e a velocidade de transporte de cargas pelos íons em solução (queda ôhmica). Estes fenômenos estão inseridos no estudo das reações eletroquímicas. E quando se estuda o efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de reações de transferência de elétrons entre o eletrodo e o reagente (processos heterogêneos), dá-se o nome de eletrocatálise[5,7].

1.2 Reações eletroquímicas: As células a combustíveis e os estudos fundamentais em eletrocatálise.

As células a combustível são sistemas eletroquímicos de conversão de energia química em elétrica, são constituídas de dois eletrodos e, entre eles, um meio condutor de íons. A oxidação eletroquímica do combustível (hidrogênio, H_2; metanol, CH_4O; etanol, C_2H_6O e outros) ocorre no anôdo e a redução de oxigênio (O_2), geralmente do ar atmosférico, no cátodo[9-11].

As primeiras células a combustível foram alimentadas por moléculas gasosas simples (hidrogênio, H_2 e oxigênio, O_2) e necessitavam de elevada carga de catalisador no eletrodo para produzir um desempenho satisfatório (densidade de corrente elevada). No final da década de 80 e início da de 90, foram desenvolvidas células que poderiam operar com eletrodos contendo baixa carga de catalisador

tornando-as acessíveis para futuras aplicações em equipamentos portáteis, sistemas estacionários e/ou veiculares[12-14].

Apesar deste avanço, o hidrogênio H_2, como combustível, apresenta grande dificuldade para ser inserido no mercado atual, devido ao seu custo de produção, problemas de armazenamento e distribuição. Com isso, procuram-se combustíveis líquidos renováveis, como pequenas moléculas orgânicas, álcoois em geral, para a geração de energia por meio de sistemas eletroquímicos.

Com a pesquisa tecnológica nesta área, alguns tipos de células a combustível foram desenvolvidas[9,10]. Dentre estas, as células que operam em temperaturas moderadas (25 ºC a 80 ºC) estão sendo estudadas há algumas décadas por apresentarem possibilidades de utilização direta de álcoois para aplicações em sistemas de transportes, módulos estacionários e equipamentos portáteis[11,15]. Os modelos mais difundidos desses sistemas são a do tipo PEMFC *(Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) que são alimentadas por H_2/O_2 ou as alimentadas por álcoois/O_2 do tipo DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) e DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*). Como combustível, o etanol é promissor para a utilização nas células a combustível por apresentar maior segurança no armazenamento e na sua distribuição, além de densidade de energia teórica elevada (8,0 kWh Kg^{-1})[1].

A reação de oxidação eletroquímica de etanol no ânodo, em uma célula a combustível do tipo DAFC operando com etanol direto é dada pela equação (1):

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12\ e^- \qquad E_1^0 = 0{,}084\ V \qquad (1)$$

Sendo a reação no cátodo a redução de oxigênio, temos (2):

$$3O_2 + 12H^+ + 12\ e^- \rightarrow 6H_2O \qquad E_2^0 = 1{,}229\ V \qquad (2)$$

A reação global (3) deste sistema é:

$$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \qquad E^0 = E^0_2 - E^0_1 = 1{,}145\ V \qquad (3)$$

Portanto, a completa oxidação do etanol envolve 12 elétrons, com E^0 = 1,145 V, onde E^0 é o potencial padrão *vs.* o eletrodo reversível de hidrogênio, ERH. A eficiência energética termodinâmica teórica deste sistema é 0,97 (97%), porém perdas por dissipação de calor diminuem a eficiência elétrica final (em torno de 40%)[1]. Ademais, no âmbito fundamental da pesquisa, o interesse no estudo da reação de oxidação eletroquímica (eletro-oxidação) do etanol ganhou destaque devido à complexidade da sua reação em interfaces eletroativas[16-22]. A oxidação completa do etanol gera como produtos dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), envolvendo 12 elétrons por molécula (97,3 kJ mol^{-1})[1]. Entretanto, em interfaces eletroquímicas, a reação ocorre por diferentes vias energeticamente possíveis, gerando como intermediários e produtos monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), acetaldeído (C_2H_4O) e ácido acético ($C_2H_4O_2$)[18,22,23]. Técnicas espectroscópicas, como FTIR *in situ* (*Fourier Transform Infrared*)[24], SFG (*Sum Frequency Geration*)[25] e espectrométricas como DEMS *on line* (D*ifferential Electrochemical Mass Spectrometry*)[26] correlacionadas com técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria, são utilizadas para elucidar o mecanismo na reação de eletro-oxidação do etanol catalisadas por platina (Pt)[17,18,23,27,28] como também em materiais bimetálicos a base de ligas de Pt [22, 29-31]. Mais especificamente, em eletrodos de Pt lisa policristalina, Camara e Iwasita[23], observaram uma dependência na formação de diferentes produtos com a concentração do etanol, relataram que o produto majoritário da eletro-oxidação de etanol em baixas concentrações é o ácido acético, sendo o CO_2 produzido em

menor extensão. Já em concentrações maiores, 0,5 e 1,0 mol L^{-1} de etanol, tem-se como produto principal acetaldeído. Estudo semelhante, variando a concentração do etanol e a temperatura, foram realizados com nanopartículas de platina dispersa em carbono (Vulcan), Pt/C e Pt lisa por Wang, Jusys e Behm[27]. Neste estudo, observaram, em Pt lisa, que na eletro-oxidação do etanol a formação de ácido acético e acetaldeído é predominante em relação ao CO_2 em todas as condições investigadas, sendo o ácido acético predominante em baixas concentrações de etanol, 0,001 mol L^{-1}. Já em maiores concentrações de etanol, 0,5 mol L^{-1}, tem-se acetaldeído como produto majoritário. Já para Pt/C (Vulcan), expuseram que a oxidação do etanol aumenta com a temperatura, sendo sua energia média de ativação 32 kJ mol^{-1}. Concluíram que a alta formação de acetaldeído e a baixa de ácido acético na Pt lisa comparada com a Pt/C é devido a re-adsorção dos intermediários voláteis nas nanopartículas dispersas em carbono e sua consecutiva oxidação. Justificaram que a baixa formação de CO_2 é devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e comprovaram que a oxidação do ácido acético á CO_2 é desfavorecida em temperatura ambiente para o material de Pt/C (Vulcan). Para compreender a complexidade do mecanismo da reação de eletro-oxidação do etanol, Wang, Jusys e Behm[32], investigaram a adsorção do etanol e acetaldeído em Pt/C e Farias, Camara, Tanaka e Iwasita[33] estudaram a influência da concentração e do potencial na eletro-oxidação do acetaldeído em Pt lisa, um dos intermediários/produtos da oxidação do etanol. Destas investigações, Wang *et al.*[32], identificaram o monóxido de carbono adsorvido, CO_{ads}, como intermediário estável dominante e pequena parcela de co-adsorção de fragmentos de hidrocarbonetos, CH_x, que são majoritariamente oxidados em potenciais elevados (>0,85 V) ou a dessorção destes a metano e em menor extensão a etano em baixos potenciais. No

estudo da eletro-oxidação do acetaldeído, Farias *et al.*[33], verificaram que em potenciais baixos, (<0,6 V), no intervalo de concentração de $2,5x10^{-3}$ a 0,5 mol L^{-1} de etanol, somente CO_2 é formado e acima deste potencial o produto majoritário é ácido acético.

Diante da complexidade desta reação, alguns autores se propuseram a sugerir as possíveis vias para a oxidação do etanol em interfaces eletroativas. Estudando a oxidação do etanol sobre eletrodo de ouro liso, Au liso, em meio alcalino e ácido, Tremiliosi-Filho *et al.*[20] discutiram e sugeriram um mecanismo geral para a oxidação do etanol neste sistema. Recentemente, Kowal *et al.*[22] estudando novos materiais para a oxidação do etanol e Lai e Koper[18] estudando diferentes monocristais de Pt (*hkl*), sugeriram um esquema para o mecanismo da oxidação do etanol baseado no esquema proposto por Tremiliosi-Filho *et al.* Por meio destes estudos e resultados obtidos por FTIR *in situ* e DEMS *on line* por Xia, Liess, Pastor e Iwasita[17,34] para a eletro-oxidação do etanol em platina mono e policristalina, um esquema simplificado e geral do mecanismo da eletro-oxidação de etanol pode ser formulado como:

$$C_2H_5OH + Pt(H_2O) \rightarrow Pt(C_2H_5OH_{ads}) + H_2O \quad (4)$$

$$Pt(C_2H_5OH_{ads}) + Pt \rightarrow Pt(CO_{ads}) + Pt(Res) + xH^+ + xe^- \quad (5)$$

$$Pt(C_2H_5OH_{ads}) \rightarrow Pt(CH_3CHO) + 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

$$Pt(H_2O) \rightarrow Pt(OH) + H^+ + e^- \quad (7)$$

$$Pt(CH_3CHO) + Pt(OH) \rightarrow CH_3COOH + H^+ + e^- + 2Pt \quad (8)$$

$$Pt(CO_{ads}), Pt(Res) + Pt(OH) \rightarrow CO_2 + Pt + xH^+ + xe^- \quad (9)$$

onde, $Pt(C_2H_5OH_{ads})$, $Pt(CO_{ads})$ e Pt(Res) representam os intermediários: etanol, monóxido de carbono e fragmentos orgânicos (CH_x) adsorvidos na superfície da Pt. Estas etapas (4 a 9) não representam necessariamente reações sequenciais da eletro-oxidação do etanol.

Entretanto, os estudos da eletro-oxidação do etanol em sistemas nanopartículados de platina, são de interesse em eletrocatálise por apresentarem características diferentes do metal *bulk* (Platina lisa). Neste sentido, tem-se em escalas inferiores a 10 nm variações na estrutura eletrônica e geométrica das partículas quando comparadas com o metal *bulk*. Conforme apresentado na Figura 2 a diminuição do tamanho da partícula metálica aumenta acentuadamente as frações de bordas (defeitos e degraus) e a percentagem dos átomos superficiais em relação ao número de átomos totais (dispersão) no intervalo inferior a 2 nm (a quantidade de átomos na superfície é superior a 50% nestas condições)[35].

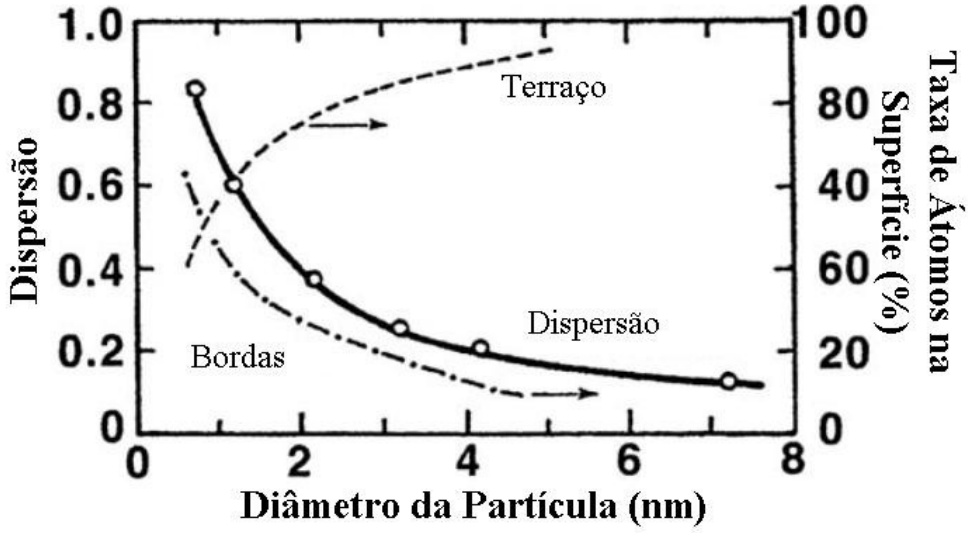


Figura 2: Representação da variação da percentagem de átomos na superfície com o número de átomos totais (dispersão) pelo diâmetro da partícula (nm), reproduzido da referência 35.

Na literatura é relatada a influência do tamanho da partícula e da sua morfologia na atividade eletrocatalítica[36]. Em estudos de efeito do tamanho de partícula, Park, Xie e Weaver[37], observaram a variação na taxa de oxidação de metanol (CH_4O), ácido fórmico (CH_2O_2) e formaldeído (CH_2O) para nanopartículas de Pt/C entre 2 e 9 nm. Assim é de suma importância a compreensão do efeito das propriedades geométricas e eletrônicas das nanopartículas em ambiente eletroquímico. Para isto é necessário que as propriedades superficiais destas nanopartículas sejam bem caracterizadas para obter informações qualitativas e quantitativas da superfície nano-estruturada em estudo. Neste contexto, Solla-Gullón *et al.*[38] trabalharam para obter informações qualitativas e quantitativas dos diferentes sítios superficiais em nanopartículas de platina com diâmetro maior que 3 nm. A estrutura geométrica (cúbica, tetragonal e etc.) destas nanopartículas proporciona diferenças na atividade eletrocatalítica[38]. Para a compreensão destes efeitos, sistemas onde estas nanopartículas não estão ancoradas em um suporte como, por exemplo, carbono ou óxidos metálicos, e apenas são depositadas sobre o eletrodo de trabalho podem proporcionar maiores informações sobre o efeito geométrico no mecanismo de eletro-oxidação do etanol em sistemas nanopartículados e contribuir para a correlação com sistemas modelos (monocristais). Assim, estas partículas sem suporte serão rotuladas de nanopartículas não suportada.

Neste sentido, apesar do grande número de trabalhos dedicados a pesquisa da reação eletroquímica de oxidação do etanol, ainda há questões a serem respondidas para a compreensão do seu mecanismo. Devido às características únicas dos sistemas nanopartículados, o comportamento da reação sobre nanopartículas de Pt não suportada pode diferir do observado em eletrodos lisos e

proporcionar informações de como o mecanismo se processa nas interfaces eletroativas.

Desta forma, este trabalho vem auxiliar na elucidação do mecanismo de eletro-oxidação do etanol sobre nanopartículas de platina não suportadas Pt b*lack* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). Será mostrada a influência do eletrólito suporte (H_2SO_4 e $HClO_4$) para a eletro-oxidação do etanol e discutido a variação da concentração de etanol na seletividade do caminho da reação junto da evolução dos produtos de reação com o tempo em regime potenciostático. Para a compreensão deste regime, fez-se estudo de *stripping* dos adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol em condição potenciostática. As características físicas das nanopartículas e sua distribuição sobre o suporte foram determinadas por EDX (Espectroscopia de dispersão por energia de raios X), DRX (Difratometria de raios X), XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*), STM (*Scanning Tunneling Microscope*) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Os estudos de efeito da concentração de etanol, evolução temporal em regime potenciostático e os adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol deram-se pela correlação dos experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria e FTIR *in situ*.

2. OBJETIVO

Investigar os aspectos envolvidos no mecanismo de eletro-oxidação do etanol em nanopartículas de platina e platina-ródio não suportadas em diversas condições de concentração do álcool e eletrólito suporte (ácido sulfúrico e ácido perclórico).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados em temperatura controlada de 25 ± 0,1 ºC, utilizando um Cole-Parmer (*Polystat temperature controller*) termostato. As soluções eletrolíticas foram preparadas em H_2O purificada em sistema Mili-Q (18,2 MΩ cm). Para os experimentos utilizaram-se soluções puras de $HClO_4$ (Merck) 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 (Merck) 0,5 mol L^{-1} e nas concentrações de 0,01, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0 mol L^{-1} de etanol (Merck) em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (Merck), todas desoxigenadas com argônio (4,8)

3.1. Equipamentos e Técnicas utilizadas

Em todos os estudos eletroquímicos e de FTIR *in situ* utilizou-se um potenciostato Solartron SI 1287.

As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR (*Fourier Transform Infrared*), *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 potenciostato.

Os resultados de Espectroscopia de Dispersão por energia de Raios X, EDX, foram realizados num Microscópio Eletrônico de Varredura LEO, modelo 440, sistema SEM-EDX da Zeiss-Leica modelo DSM-960 acoplado ao microanalisador Link Analitical QX-2000 e empregando um feixe de elétrons de 63 kV.

Os experimentos de Difratometria de Raios X, DRX, foram realizados no difratômetro de raios X da linha de XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o feixe de luz na energia do Cu, radiação Kα (λ = 0,15418 nm) com uma resolução de energia de 4,3 eV, calibrado com Si (111) e largura do feixe de 1 mm.

As imagens topográficas obtidas pela Microscopia de Varredura por Tunelamento, STM (*Scanning Tunneling Microscope*) foram realizadas por meio de um microscópio de tunelamento da MOLECULAR IMAGING, Inc. Modelo Pico SPM operando no modo de corrente constante. As imagens foram tratadas com o software Visual SPM.

Os experimentos de Espectroscopia de Absorção de Raios X, XAS, *in situ* e *ex situ*, foram realizados na linha XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na energia de absorção da borda L_3 da Pt acoplado a um potenciostato PINE *Instrument Company*. O programa utilizado para a análise dos espectros de absorção foi o WinXas[39] e os dados foram tratados de acordo com o procedimento descrito na literatura[40].

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 utilizando-se de canhão de feixe do tipo FEG de 20 kV.

3.1.2. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é utilizada para aquisição de informações qualitativas da superfície do material/eletrodo bem como a identificação de espécies eletroativas presentes no meio reacional. Por meio desta técnica, pode-se verificar a presença de reações de transferência de elétrons, a adsorção das espécies eletroativas e a reversibilidade das reações na superfície do eletrodo[8]. Esta técnica consiste em perturbar o sistema por meio da variação linear do potencial do eletrodo de trabalho entre dois limites pré-estabelecidos de potencial a uma velocidade constante de varredura. Esta variação linear de potencial é da forma de onda triangular, ou seja, aplica-se uma rampa de potencial de ida e de volta no intervalo de potencial em estudo, como ilustrado na Figura 3.

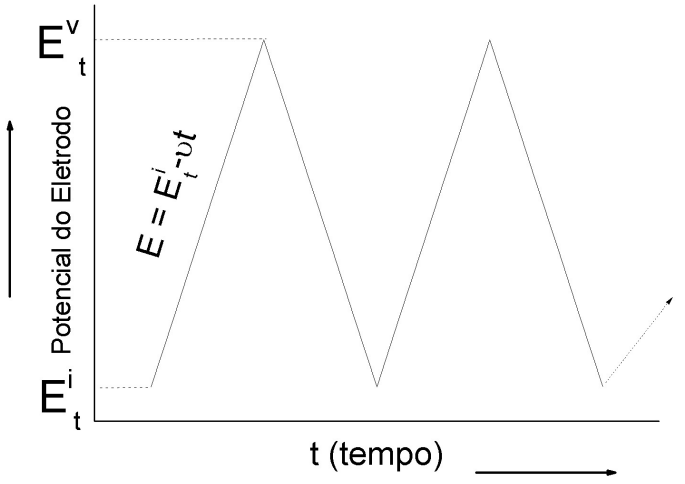


Figura 3: Ilustração do comportamento da variação linear de onda triangular em taxa de velocidade constante.

onde, E^i e E^v são os potenciais extremos das varreduras de ida e de volta do sistema, respectivamente, sendo a trajetória do potencial descrita pela equação (10):

$$E = E_t^i - vt \qquad (10)$$

Por meio do potenciostato obtém-se o registro de corrente *vs* variação do potencial aplicado denominado de voltamograma cíclico (Figura 4). Com isto, pode-se identificar intervalos de potenciais onde ocorrem as reações de oxidação/dessorção e redução/adsorção das espécies eletroativas presentes no meio reacional.

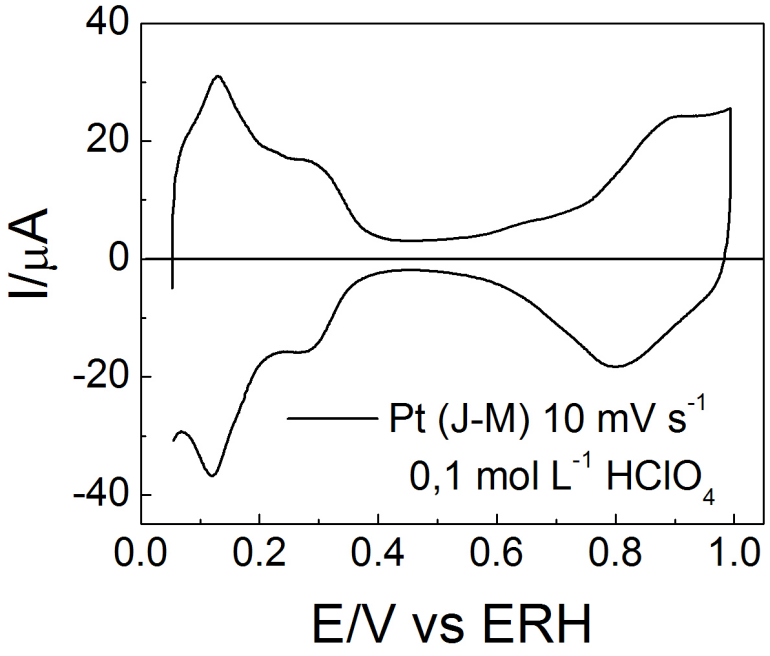


Figura 4: Voltamograma Cíclico de Pt *black* (J-M) em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Velocidade 10 mV s^{-1}, 25 ºC.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para avaliar o estado superficial dos eletrodos de trabalho preparados, verificar a influência da concentração no perfil

voltamétrico e determinar a quantidade de adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol.

3.1.3. Cronoamperometria

Por meio da cronoamperometria avaliou-se a corrente com o tempo dos diferentes materiais em concentrações de etanol de 0,01 a 0,1 mol L^{-1}. Esta técnica tem como objetivo avaliar a atividade eletrocatalítica do material em potencial constante frente à oxidação do etanol.

3.1.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier

A espectroscopia de FTIR *in situ* permite determinar e estudar espécies químicas em solução e/ou adsorvidas sobre o eletrodo. Com esta técnica pode-se verificar o efeito da concentração na seletividade do caminho de reação para a eletro-oxidação de etanol sobre nanopartículas de platina e platina ródio não suportadas. Permite identificar os intermediários da reação, os produtos formados e seus adsorbatos.

3.1.5 Espectroscopia de Dispersão por energia de Raios X.

As composições atômicas do catalisador de platina-ródio foram determinadas por meio da técnica de EDX (Espectroscopia de Dispersão por energia de raios X) que permite determinar semiquantitativamente as proporções atômicas médias de platina e ródio no catalisador preparado e verificar se o método de síntese é satisfatório.

3.1.6 Difratometria de Raios X

Utilizou-se a técnica de DRX para estimar o tamanho médio dos cristalitos, a tensão da rede cristalina e o parâmetro de rede a. No cálculo do parâmetro de rede a utilizou-se do refinamento da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados[41] e para o tamanho médio dos cristalitos e tensão da rede cristalina utilizou-se o método de refinamento *Williamson-Hall*[42], que consiste de uma derivação da equação de *Scherrer* [42].

Equação de Scherrer (11):

$$\mathrm{Bc} = \frac{\mathrm{k}\lambda}{\mathrm{L}\cos\theta} \qquad (11)$$

onde,

L = diâmetro médio dos cristais na direção do plano de difração;

k = constante de proporcionalidade;

. λ = comprimento de onda de radiação;

. θ = ângulo de difração;

Bc = largura do pico de difração na meia altura medido em radianos.

Nos difratogramas obtidos, a largura do pico de difração na meia altura apresenta contribuições de efeitos instrumentais, tamanho do cristalito e tensão da rede cristalina[42]. Em nanopartículas o efeito de alargamento do pico (B) tem contribuição majoritária do tamanho do cristalito (Bc) e da tensão da rede cristalina (Bt). A tensão da rede cristalina é representada pela relação (12).

$$Bt = \eta \tan\theta \qquad (12)$$

onde, η = tensão da rede cristalina no material

Assim, utilizou-se da derivação da equação de Scherrer (11) para obter a separação destas duas contribuições.

A largura do pico de difração a meia altura foi obtido utilizando-se a função Pseudo-Voigt. Considerando apenas as contribuições do tamanho médio do cristalito e da tensão da rede cristalográfica, a largura do pico de difração a meia altura é dada pela equação (13):

$$B_r = Bc + Bt \qquad (13)$$

Das equações (11) e (12), e da relação (13), obteve-se a equação (14)

$$Br = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} + \eta \tan\theta \qquad (14)$$

Multiplicando por cosθ a equação (14), tem-se que

$$Br\cos\theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \,\mathrm{sen}\,\theta \qquad (15)$$

Assim, plotando um gráfico de (Br cosθ) por (senθ) por meio da equação (15), obtém-se, do coeficiente angular da reta, o valor da tensão da rede cristalina (η) e da interseção da reta com o eixo y, o tamanho médio do cristalito (L).

3.1.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X.

Por meio da técnica de XAS é possível averiguar o estado eletrônico dos materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). Assim, na região de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) avaliou-se a ocupação dos estados eletrônicos do orbital *5 d* da Pt para ambos os materiais com o potencial (*in situ* e *ex situ*).

3.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura.

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar a metodologia de preparo dos eletrodos de trabalho. Assim, obtiveram-se imagens da superfície do ouro com catalisador sem tratamento eletroquímico (Au $_{\text{sem tratamento}}$/ Pt *black*) e com tratamento eletroquímico (Au $_{\text{com tratamento}}$/ Pt *balck*). A descrição da metodologia de preparo da superfície do Au está descrita na seção 3.3. Assim, determinou-se qual metodologia é melhor para obter superfícies com distribuição homogênea das partículas de Pt.

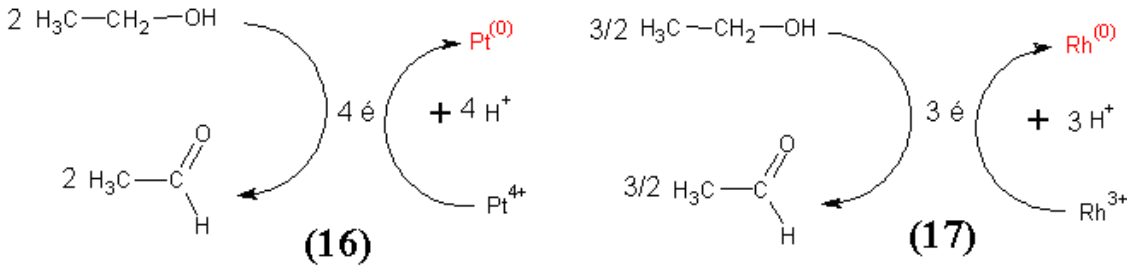
3.1.9 Microscopia de Varredura por Tunelamento.

A técnica de STM *ex situ* permitiu investigar a distribuição das partículas de Pt *black* (J-M) na superfície em escala nanométrica para as duas metodologias de preparo descritas (Au $_{\text{sem tratamento}}$/ Pt *black e* Au $_{\text{com tratamento}}$/ Pt *balck*).

3.2 Método de síntese.

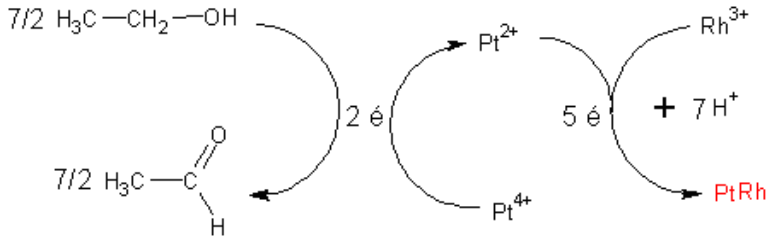
O material $Pt_{70}Rh_{30}$ não suportado foi sintetizado no laboratório pelo método de refluxo, MR, que consiste na utilização de álcoois como agente redutor. Este método foi desenvolvido por Toshima e Yonezawa[43] para preparar dispersões coloidais de nanopartículas. No presente trabalho o método foi modificado variando o pH do meio. Este método consiste em elevar uma solução etanólica contendo os

precursores metálicos de interesse a refluxo sem estabilizantes. Nestes sistemas, o álcool atua como solvente e agente redutor, sendo oxidado preferencialmente a aldeído em temperaturas moderadas (~78 ºC) em meio ácido. As reações abaixo apresentam uma possível via de oxidação e a possível redução dos precursores metálicos nestas condições, onde (16), (17) e (18) são as reações de oxidação.



(16)

(17)

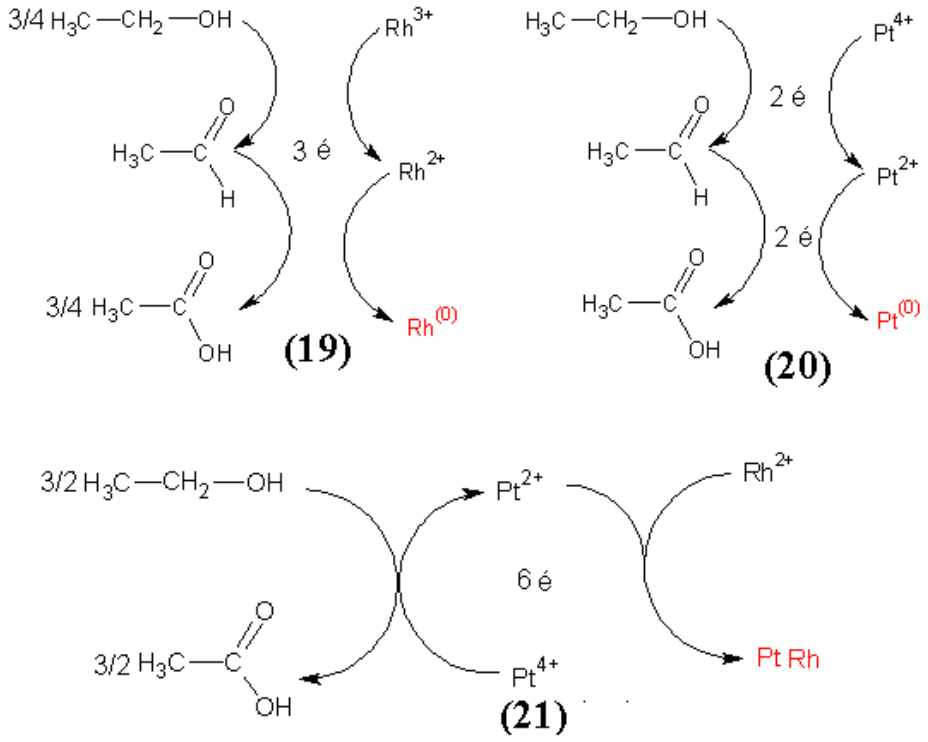


(18)

onde, (16) e (17) são a redução dos íons de platina e ródio separados, respectivamente e (18) é a via proposta de formação de liga PtRh.

Bock *et al.*[44] sintetizando nanopartículas por meio de álcoois, relataram que elevando o pH do meio, o álcool se oxida preferencialmente via formação do ácido orgânico conjugado. Este ácido orgânico formado em pH elevado encontra-se na forma desprovida do seu próton, promovendo maior estabilização das nanopartículas formadas. Com isto, obtiveram partículas de PtRu no intervalo de 0,7 a 4 nm. Neste sentido, realizou-se a síntese das nanopartículas de $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em pH elevados (>10). As reações abaixo apresentam o possível mecanismo de oxidação, via

formação de ácido acético, e a possível redução dos precursores metálicos, onde (19), (20) e (21) são as reações de oxidação.



onde, (19) e (20) correspondem à redução dos íons de platina e ródio separados, respectivamente e (21) é a via proposta de formação de liga PtRh.

3.3 Método de preparo dos eletrodos de trabalho

Na literatura tem-se relatado a utilização de diferentes materiais como substrato para estudos na eletrocatálise [45]. Dentre os mais difundidos o ouro vem sendo largamente utilizado em sistemas eletroquímicos por apresentar ampla janela de potencial onde não ocorrem processos faradáicos (região da dupla camada

elétrica) e superfície estável, que após pré-tratamento adequado pode ser empregado em sistemas de espectroscopia como FTIR *in situ*.

Diferentes metodologias de preparo da superfície do Au são relatadas na literatura. Neste sentido, têm-se os pré-tratamentos mecânicos, químicos, eletroquímicos e a combinação destes[46-48]. A variação destas metodologias pode promover superfícies com variação de rugosidade e atividade catalítica diferente. Assim, devem ser investigadas e minimizadas para garantir que a superfície do substrato seja reprodutível.

No presente trabalho para o estudo de catalisadores não suportados foi necessário o desenvolvimento de métodos para a fixação das partículas sobre um substrato de ouro policristalino (Au) de forma homogênea e reprodutível. Os substratos de Au para os experimentos eletroquímicos e de FTIR *in situ*, foram submetidos à pré-tratamentos de limpeza mecânica que consistiu de polimento manual com suspensão de alumina em diferentes granulações (0,05 a 9,0 μm). Após o polimento, o eletrodo foi tratado quimicamente com imersão de 10 minutos em soluções concentradas de hidróxido de sódio e ácido nítrico. Posteriormente, os eletrodos foram submetidos a tratamento eletroquímico por meio de ciclos voltamétricos com velocidade elevada de varredura em solução eletrolítica de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Consequentemente, o eletrodo foi lavado com água Mili-Q abundante garantido que durante todo o processo a superfície do Au estivesse protegida do ar atmosférico. Após, o eletrodo de trabalho foi preparado por meio da aplicação de 20 μL de uma suspensão de Platina *black* (Johnson Matthey, Pt (J-M)) ou $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) gerando uma carga de 100 μgPt cm^{-2} sobre o substrato de ouro (Au $_{com\ tratamento}$/ Pt *balck*)

A Figura 5 mostra voltamogramas cíclicos do substrato de Au com Pt *black* (J-M) depositada e do Au liso nas velocidades de 10 e 20 mV s^{-1}, respectivamente. Observa-se que a contribuição de corrente do substrato de Au é mínima em relação à platina.

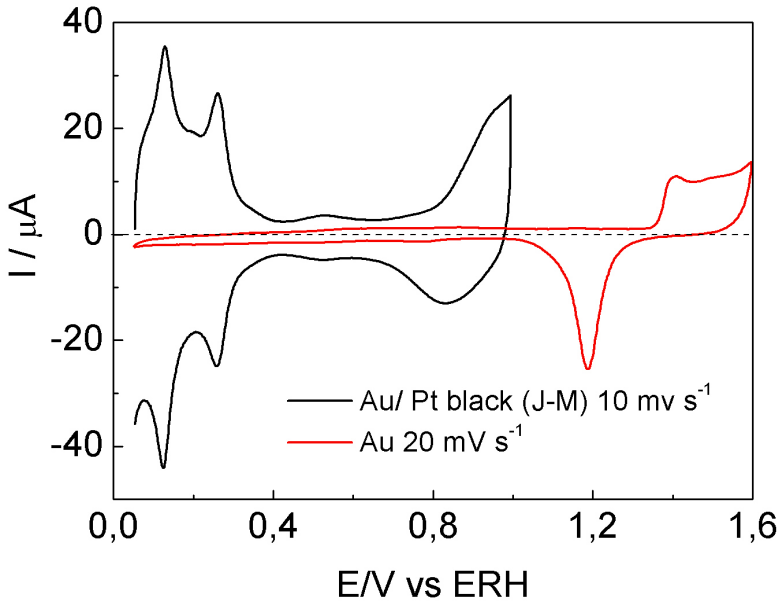


Figura 5: Voltamogramas Cíclicos de Au e Pt *black* (J-M)/Au em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 com velocidade de 20 e 10 mV s^{-1} respectivamente a 25 ºC.

Para comparar a superfície do eletrodo de Au com catalisador de Pt *black* (J-M) submetido ao tratamento descrito anteriormente e ao submetido apenas aos pré-tratamentos mecânico e químico (Au $_{\text{sem tratamento}}$/ Pt *balck*) que são os mais usuais no preparo de eletrodo de camada ultrafina, realizaram-se medidas de MEV e STM.

3.4 Sistemas Eletroquímicos e FTIR in situ

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula com controle de temperatura, como da Figura 6, de 3 compartimentos onde o eletrodo de referência (eletrodo reversível de hidrogênio, ERH) e o contra-eletrodo de ouro (Au), de elevada área superficial são separados do meio reacional.

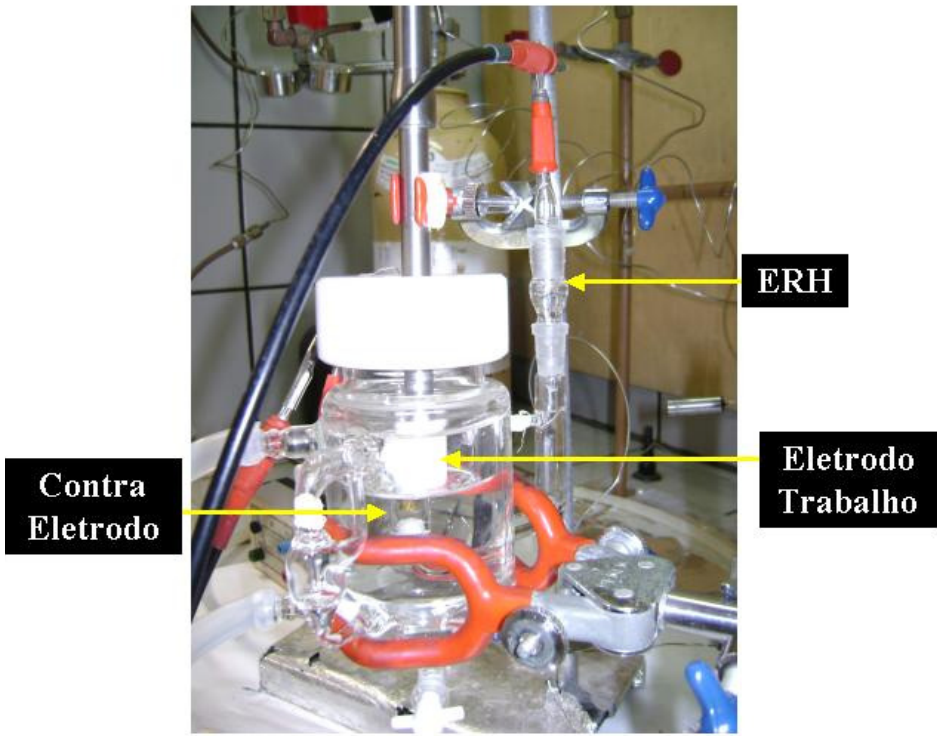


Figura 6: Esquema de uma Célula Eletroquímica de 3 compartimentos com controle de temperatura. Em destaque: eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), contra eletrodo e eletrodo de trabalho.

Para cada concentração de etanol foram obtidas curvas de corrente *vs* tempo (cronoamperometria). Nestes estudos o eletrodo foi polarizado em 0,05 V para a adsorção do etanol, realizando-se na sequência um salto potenciostático para 0,48 V. Foi considerado regime de estado quase estacionário para as diferentes concentrações de etanol, a mesma inclinação da reta nas curvas

cronoamperométricas de corrente/tempo. Desta forma, as correntes foram amostradas em 1500 s para 0,01 a 0,1 mol L^{-1} de etanol e 2500 s para 0,3 a 1,0 mol L^{-1} de etanol.

Para determinar a natureza dos adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol, de 0,01 mol L^{-1} a 0,1 mol L^{-1} de etanol em solução eletrolítica de 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$, realizaram-se experimentos de varredura linear de potencial e de cronoamperometria. Neste estudo, primeiramente o eletrodo de trabalho foi polarizado em 0,05 V para a adsorção do etanol realizando-se na sequência um salto potenciostático para 0,48 V mantendo este potencial por 2000 s para a oxidação do etanol e a formação dos produtos adsorvidos. Após este tempo, por meio de um sistema de fluxo, realizou-se a troca do eletrólito, etanol/ 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$, por eletrólito suporte desoxigenado, mantendo o eletrodo polarizado durante toda a troca do eletrólito. Para determinar os adsorbatos formados realizou-se voltametria cíclica na região de hidrogênio, H_{upd} (*underpotential deposition*), da Pt em duas condições distintas. Para determinar o total de espécies adsorvidas (total de sítios de platina bloqueados) primeiramente fez-se uma voltametria com o eletrodo somente em meio ácido (H_{upd} limpo). Após determinou-se o total de adsorbatos com uma voltametria contendo apenas os adsorbatos formados após a cronoamperometria (H_{upd} Adsorbato). Por fim, realizou-se uma varredura linear no intervalo de potencial de 0,03 a 1,0 V para a oxidação das espécies adsorvidas (CO_{ads} e fragmentos de CH_x) e consequentemente uma voltametria cíclica na região de H_{upd} da Pt (H_{upd} Final). Assim, pode-se estimar as contribuições das espécies adsorvidas (CH_x e CO_{ads}) na eletro-oxidação do etanol em regime potenciostático.

Em todos os estudos eletroquímicos com Pt *black* (J-M) as correntes foram normalizadas pela carga de dessorção de hidrogênio, considerando-se 210 μC por

cm^2 de Pt. Já nos estudos comparativos entre Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) as correntes foram normalizadas pela carga de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono (CO) previamente adsorvido no potencial de 0,05 V, considerando-se 420 µC por cm^2 de Pt.

Além dos experimentos potenciostáticos, utilizou-se de experimentos de FTIR *in situ* para analisar a influência da concentração de etanol nos perfis voltamétricos e identificar os adsorbatos formados no intervalo de 0,05 a 1,0 V. Já em regime potenciostático determinou-se a evolução dos produtos formados com o tempo por meio da eletro-oxidação do etanol em diferentes concentrações. As condições experimentais foram às mesmas do ambiente eletroquímico. Os experimentos de FTIR *in situ* foram realizados utilizando-se uma célula espectro eletroquímica modificada, conforme ilustrada na Figura 7 e descrita em detalhes em (24).

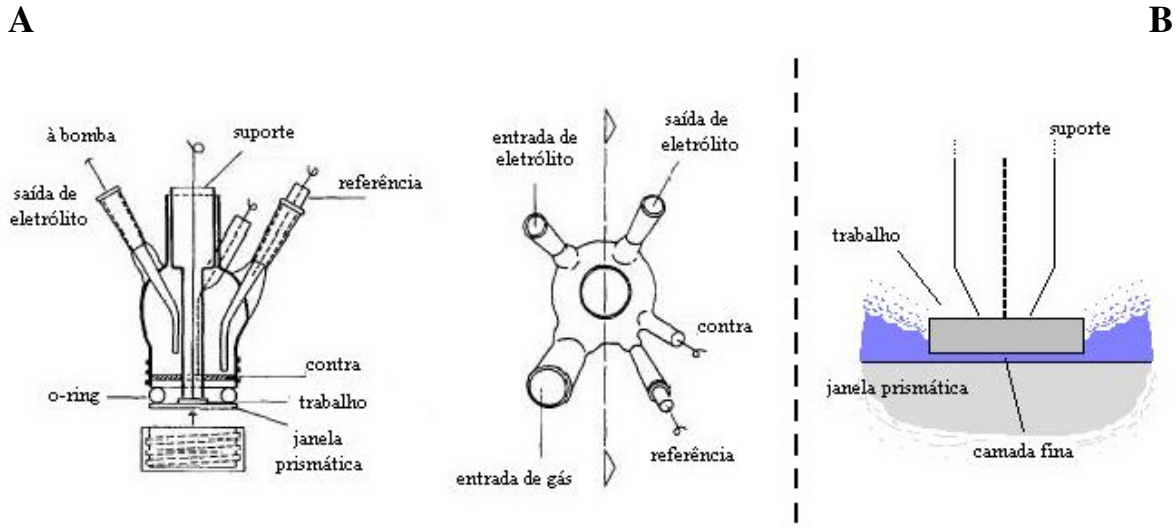


Figura 7: (A) Detalhes da célula de infravermelho adaptada para medidas de FTIR *in situ*. (B) Ilustração da configuração de filme fino de eletrólito entre a janela prismática do infravermelho e o eletrodo estabelecido durante a medida. Extraído da referência (24).

Estes estudos foram realizados utilizando-se uma configuração de camada fina, onde o eletrodo de trabalho (eletrodo de ouro policristalino com catalisador de Pt *black* (J-M) ou $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR)) é pressionado contra uma janela planar de modo a se formar uma camada fina de eletrólito entre ambos (cerca de 10 μm de espessura), Figura 7 B.

Para a obtenção dos espectros realizou-se, inicialmente, a aquisição de um espectro de referência, Ro, que relaciona a intensidade da radiação que chega ao detector e as freqüências associadas. Esse espectro é coletado em um potencial em que não há processos eletroquímicos acontecendo na camada fina (corrente faradáica nula). Os espectros por reflectância foram calculados por R/Ro onde R representa o espectro da amostra no potencial em estudo e Ro o espectro da amostra no potencial de referência. Os espectros de referência, Ro, para os estudos de varredura de potencial foram coletados em 0,05 V e para os estudos de adsorbatos foram coletados em 1,00 V. Bandas positivas nos espectros são referentes à formação de espécies e bandas negativas referente ao consumo de espécies.

Nestes estudos, de varredura de potencial, o eletrodo de trabalho foi polarizado em 0,05 V e saltos potenciostáticos de 0,05 V em 0,05 V foram realizados no intervalo de potencial de 0,05 a 1,00 V acompanhando-se o surgimento e a variação da intensidade das bandas de monóxido de carbono linearmente adsorvido, CO_L (2050 cm^{-1}), dióxido de carbono, CO_2 (2343 cm^{-1}), acetaldeído, CH_4O (933 cm^{-1}), metila, CH_3 (2900-3000 cm^{-1}) e ácido acético, $C_2H_4O_2$ (1280 cm^{-1}) com o potencial em diferentes concentrações de etanol. A Tabela 1 abaixo apresenta os modos de vibração e as respectivas frequências.

Tabela 1: Valores de frequências de estiramento das espécies.

Frequência (cm^{-1})	Espécies
3000 – 2900	-CH_3 (estiramento simétrico e assimétrico)
2343	CO_2 (estiramento assimétrico)
2050	CO_L (estiramento –C-O)
1720	-C=O (estiramento grupo carbonil)
1360	- CH_3 (modo angular – Ácido Acético)
1280	-COOH (Ácido Acético)
933	-C-C-O (estiramento assimétrico - Acetaldeído)

**G. Socrates, Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3rd ed., John wiley & sons, LTD, 2001, 347p.*

No estudo da natureza dos adsorbatos formados usou-se o mesmo procedimento descrito para o sistema eletroquímico e acompanhou-se o surgimento, formação e consumo das intensidades das bandas de CO_L e CO_2, durante todo o estudo. Todos os espectros são normalizados com relação ao Ro, de forma a revelarem somente as diferenças existentes entre essas duas condições de polarização. Os espectros coletados são uma média de 64 interferogramas com resolução espectral de 8 cm^{-1}.

Os cálculos de quantidade (Q mmol cm^{-2}) das espécies CO_2, ácido acético e acetaldeído foram obtidos por meio da integral da área da banda dividido pelo coeficiente de absorção molar efetivo. Este método foi descrito por Gao *et al.*[16], onde os coeficientes de absorção molar efetivo são $3{,}5x10^4$, $5{,}8x10^3$ e $2{,}2x10^3$ $((mol\ L^{-1})^{-1}\ cm^{-2})$ para o CO_2, ácido acético e acetaldeído, respectivamente.

Em todos os experimentos o eletrodo de trabalho foi de Au policristalino de 1,0 cm e 0,65 cm de diâmetro para os sistemas de FTIR *in situ* e eletroquímico, respectivamente.

3.5. Sistemas de EDX, DRX, XANES, STM e MEV de caracterização física.

Para a realização das análises de EDX, o material foi colocado sobre um suporte de alumínio, fixando-o numa fita de carbono de forma homogênea. Realizaram-se medidas em quatro regiões diferentes do material obtendo uma proporção atômica média do catalisador $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

Para a obtenção das imagens de STM *ex situ* utilizou-se folha de ouro policristalina (Au) com uma camada catalítica de Pt *black* (J-M) preparada de duas formas distintas como descrito no subitem 3.3. Nos experimentos utilizaram-se ponteiras compostas de $Pt_{80}Ir_{20}$ que são preparadas eletroquimicamente por corrosão em solução de KOH 10,0 mol L^{-1} aplicando-se potenciais de onda quadrada por alguns segundos (20 V e 130 Hz). A corrente de tunelamento foi a de modo constante e voltagem em *Bias* 0,03 V.

Nas análises de DRX utilizou-se porta amostra de teflon onde o material em estudo foi fixado por meio de uma cola de vácuo. Os espectros foram coletados no intervalo de 25º a 120º com um passo de 0,35º em 2 θ.

Nas imagens de MEV utilizaram-se de dois eletrodos de Au policristalinos embutidos em teflon com camada catalítica de Pt *black* (J-M) preparada de duas formas distintas como descrita no subitem 3.3.

Os experimentos de XAS foram realizados na borda L_3 da Pt utilizando-se uma célula espectroeletroquímica descrita em detalhes em (49). Nos experimentos *in situ* utilizou-se um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência reversível de hidrogênio em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4. O eletrodo de trabalho foi preparado com 6 mg Pt cm^{-2}. Para o preparo do eletrodo, o material catalisador foi aglutinado com

Nafion® em álcool isopropílico e levado a evaporação. Após foi depositado em um papel de carbono e prensado.

Na análise da região XANES os espectros foram primeiramente corrigidos pelo *background*, ajustando a pré-borda (de −60 eV abaixo da borda) por uma fórmula linear e a pós borda por uma equação de segundo grau, seguido por extrapolação e subtração a partir dos dados sobre a energia de interesse. Em seguida, os espectros foram calibrados em relação à posição da borda utilizando-se da segunda derivada para determinar o ponto de inflexão na região da borda de absorção para o resultado obtido no canal de referência. Finalmente, os espectros foram normalizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da metodologia de preparo dos eletrodos de trabalho.

Nas Figuras 8 e 9 tem-se imagens representativas de MEV para a superfície do ouro (Au) com catalisador de Pt *black* (J-M) para os dois métodos de preparo distinto dos eletrodos de trabalho, o Au $_{\text{com tratamento}}$/ Pt *balck* e o Au $_{\text{sem tratamento}}$/ Pt *balck qu*e estão descritos no sub-item 3.3.

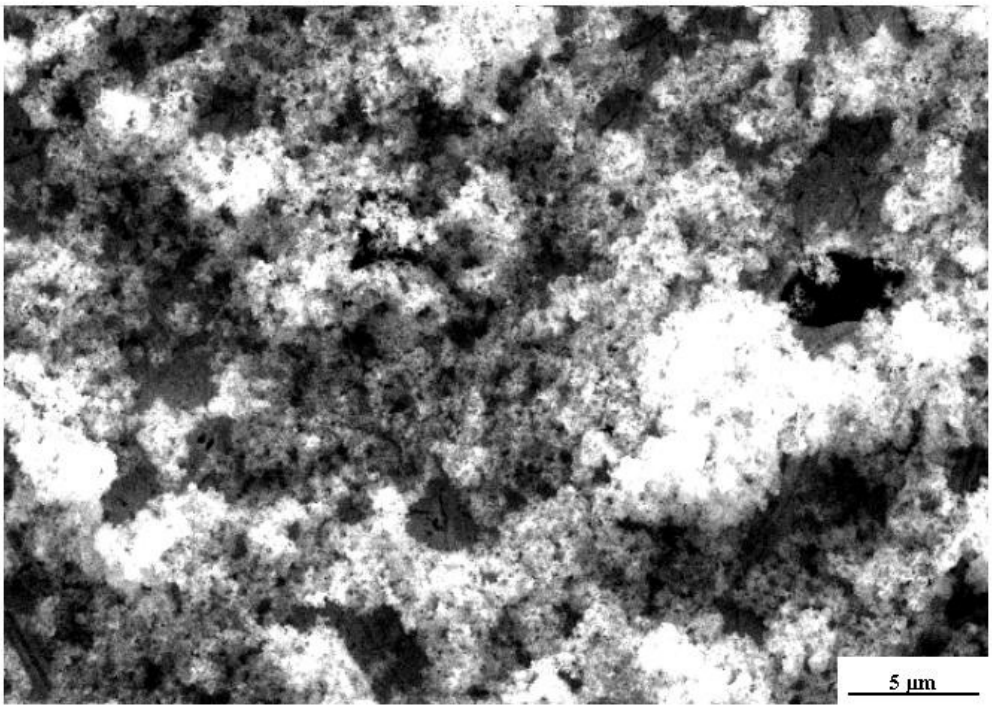


Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de Au com Pt *black* (J-M) depositada com tratamento conforme descrito. Resolução 5000 x.

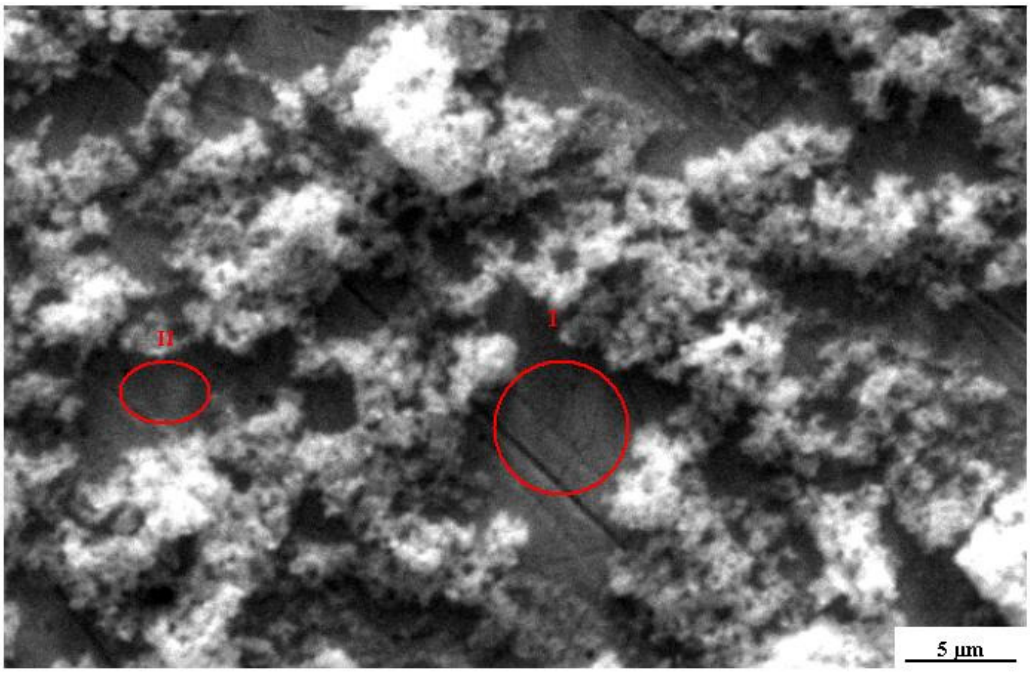


Figura 9: Microscopia Eletrônica dr Varredura da superfície de Au com Pt *black* (J-M) depositada sem tratamento conforme descrito. Resolução 4360 x.

Na Figura 9 observam-se regiões onde o substrato de Au está exposto, regiões em destaque por circunferências vermelhas e regiões com aglomerado de partículas. Em contra partida, na Figura 8 observa-se uma distribuição homogênea das partículas sobre o substrato de Au, pois na imagem as regiões referentes ao substrato do Au não são visualizadas. Neste sentido, o método desenvolvido neste trabalho para o preparo dos eletrodos de trabalho de camada ultrafina (Au $_{com\ tratamento}$/ Pt *balck*) é melhor que o método usual de preparo de eletrodo de trabalho de camada ultrafina (Au $_{sem\ tratamento}$/ Pt *balck*) no que diz respeito à homogeneidade da distribuição do catalisador sobre o substrato Au. É de valia ressaltar que foram realizadas imagens em diferentes regiões da superfície do eletrodo, resultando imagens parecidas com as observadas nas Figuras 8 e 9.

Em estudos mais pontuais, verificou-se por microscopia de varredura por tunelamento, STM, diferença na distribuição das partículas para $Au_{com\ tratamento}$/ Pt

balck e $Au_{sem\ tratamento}$/ Pt *balck*. A Figura 10 mostra as imagens obtidas para as superfícies do Au liso e para o Au/catalisador com os dois métodos de preparo distintos (subitem 3.3).

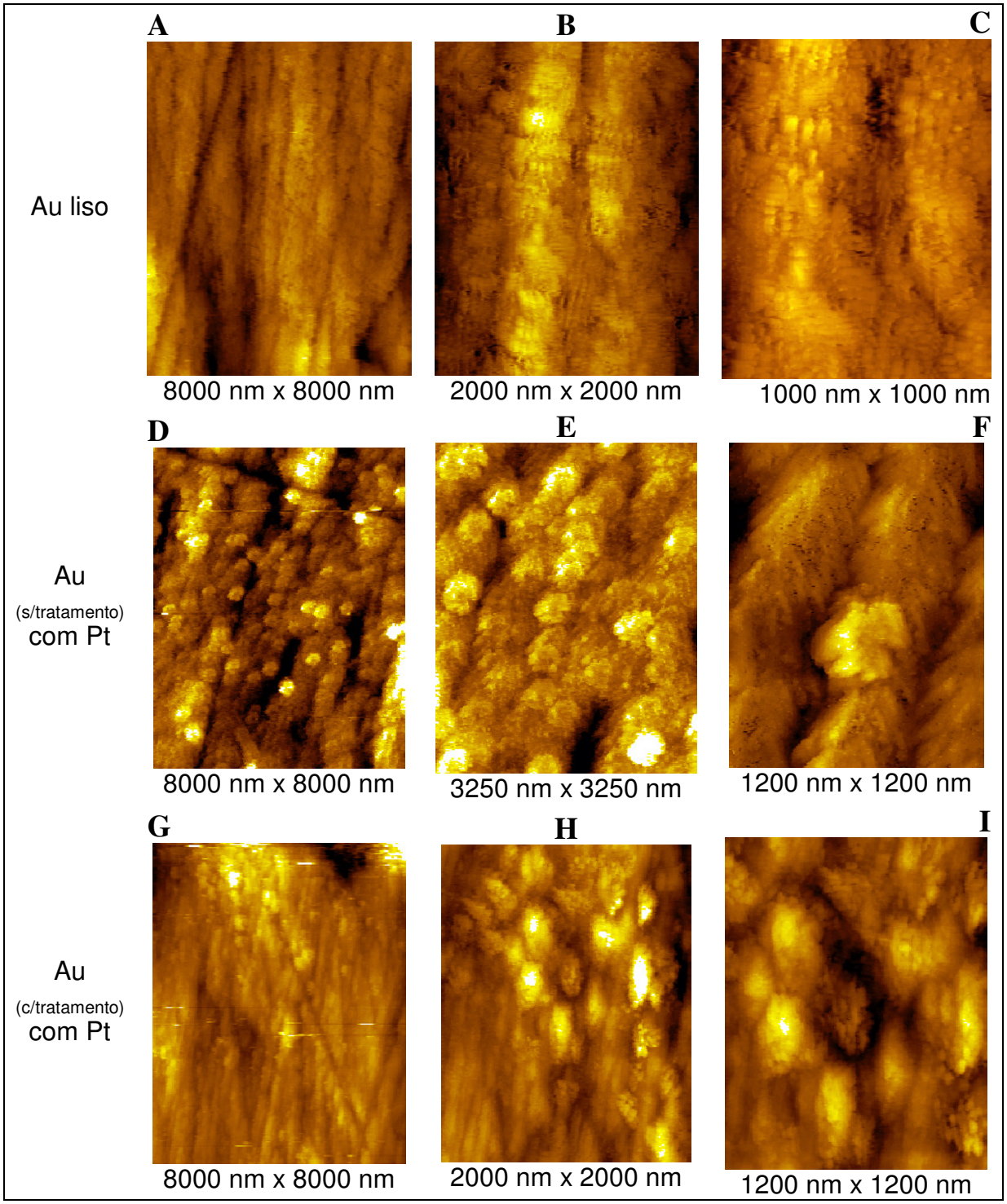


Figura 10: Microscopia de Varredura por Tunelamento do Au liso (A, B e C), Pt *black* (J-M)/Au sem tratamento (D,E e F) e Pt *black* (J-M)/Au com tratamento (G, H e I).

A variação das cores de preto a amarelo claro nas imagens da Figura 10 são para definir topograficamente a superfície dos materiais, onde cores escuras são domínios profundos e as claras são domínios elevados. Na Figura 10 A, B e C (grupo I) tem-se aumentos de 8000 nm, 2000 nm e 1000 nm respectivamente, sendo esta sequência válida para Figura 10 D, E e F (grupo II) e Figura 10 G, H e I (grupo III). No grupo I tem-se a superfície do substrato de ouro liso antes do deposito do catalisador Pt *black* (J-M). As imagens do Au liso foram utilizadas para comparação visual das modificações topográficas após a deposição do catalisador.

As formas esféricas na Figura 10 D e G são aglomerados de partículas de platina. Visualmente, observa-se que o tamanho destes aglomerados para o grupo II são maiores que para o grupo III. Assim, esta tendência de comportamento está de acordo com as discuções relativas às Figuras 8 e 9.

Sendo a técnica de STM uma técnica de superfície que investiga regiões restritas da superfície do Au, deve-se ter cuidado na interpretação dos resultados, pois estes podem não representarem o comportamento global da superfície. Mas correlacionando as imagens obtidas por STM e MEV de forma qualitativamente, e extendendo o comportamento observado por STM para toda a superfície do Au, podemos afirmar que o método desenvolvido para o preparo dos eletrodos de trabalho leva a uma homogenidade maior que os métodos usuais descritos na literatura[46-48], que consistem em depositar uma camada catalítica juntamente com uma camada de Nafion® sobre o substrato.

4.2 O catalisador Pt black (J-M). Os ensaios Eletroquímicos e FTIR in situ.

4.2.1 Efeito do ânion na eletro-oxidação do etanol.

A Figura 11 mostra voltamogramas cíclicos obtidos para Pt *black* (J-M) não suportada em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. A forma dos voltamogramas são similares aos perfis típicos de platina em meio ácido.

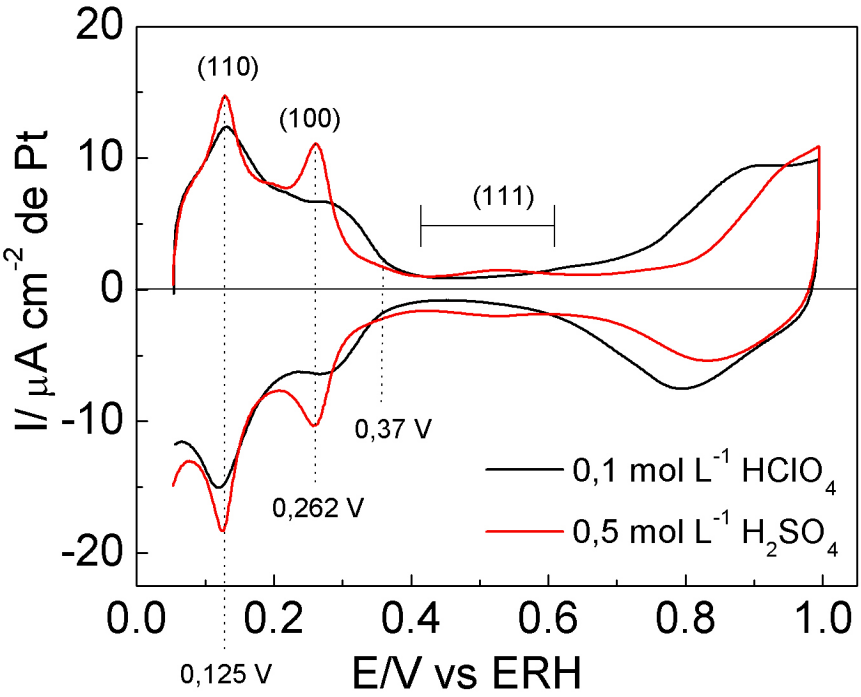


Figura 11: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 (linha vermelha) e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ (linha preta) a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC.

Têm-se 3 regiões características nos voltamogramas na Figura 11, onde as correntes observadas no intervalo de potenciais entre 0,05 V e 0,40 V são devidas a processos de adsorção/dessorção de próton e ânions nos sítios da platina. Entre 0,40 V e 0,60 V é a região de dupla camada elétrica (ausência de processos

faradáicos) e na região de 0,60 V a 1,0 V é relatado a formação e redução de óxidos. As diferenças no perfil dos voltamogramas em ácido perclórico e ácido sulfúrico são devido a diferentes processos de adsorção dos ânions perclorato (ClO_4^-), (bi) sulfato (HSO_4^- / SO_4^{-2}), nos diferentes sítios cristalográficos da platina (domínios variáveis). Como consequência disso, a variação na energia de adsorção destes ânios na superfície da Pt afetam a posição no voltamograma, no qual a adssorção/dessorção do próton e a formação de óxido podem ocorrer, devido a competição entre os ânions e as espécies presentes no meio reacional.

Na Figura 11 os picos em 0,125 V e 0,262 V observados em ácido sulfúrico foram atribuídos por Solla-Gullón *et al*.[38] às contribuições de degraus (110) e (100) respectivamente sob terraços (111) na superfície da Pt. No intervalo de 0,06 V a 0,27 V tem-se uma ampla contribuição na carga total do voltamograma, devido aos processos de adsorção de (bi) sulfato nos terraços (111). Solla-Gullón *et al*.[38] relataram que quando se tem alta contribuição de domínios cristalográficos (111), de mesmo tamanho, há o surgimento de um ombro entre 0,4 e 0,6 V que corresponde à adsorção de (bi) sulfato nestes domínios. Afirmaram também, que para Pt lisa, este ombro não é observado devido aos diferentes tamanhos dos terraços com domínios cristalográficos (111) na superfície, prejudicando assim a definição do ombro. Assim, no voltamograma da Figura 11 em H_2SO_4, observa-se um ombro neste intervalo que é atribuído a adsorção do (bi) sulfato sob os terraços (111). Este é evidente em nanoparticulas, pois a variação nos domínios de terraços (111) são menores.

É de conhecimento que a oxidação de moléculas orgânicas em eletrodos de Pt é sensível a natureza do eletrólito suporte[17]. Em monocristais de Pt, tem-se observado correntes menores em H_2SO_4 do que em $HClO_4$. Isto é atribuído a força

de adsorção do ânion (bi) sulfato na superfície da partícula ser mais forte do que o perclorato.

Os estudos da eletro-oxidação do etanol são mostrados na Figura 12, que apresenta os perfis voltamétricos para a eletro-oxidação de etanol em concentrações de 0,01 a 1,0 mol L^{-1} em eletrólitos suporte de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}.

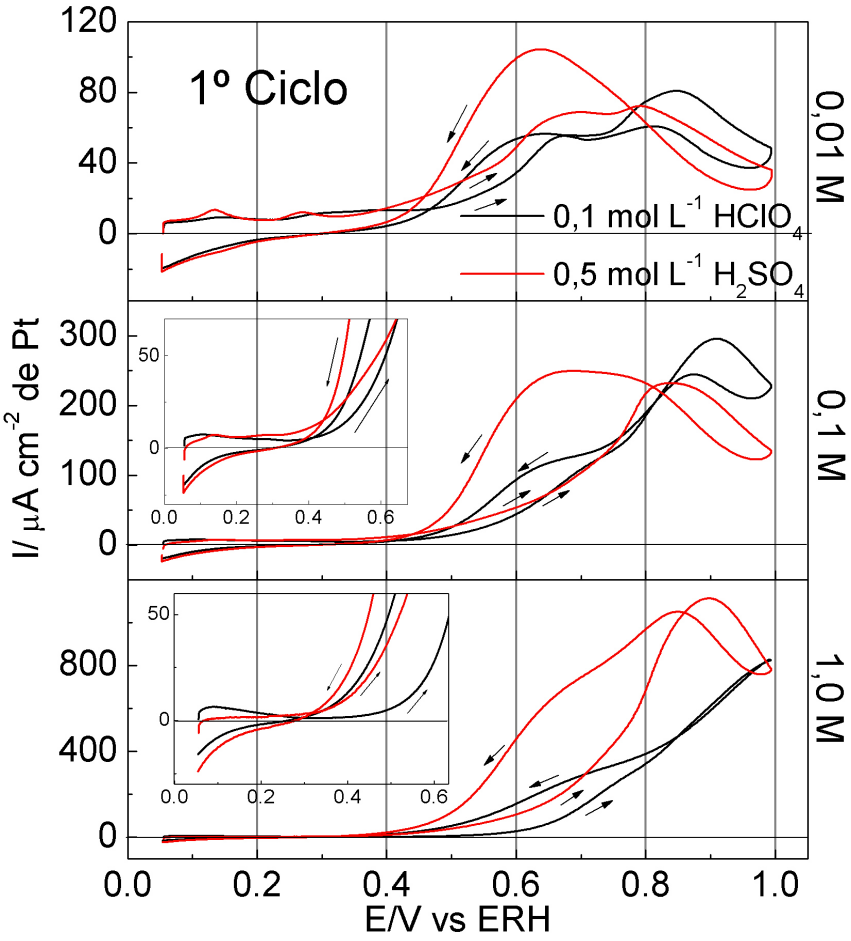


Figura 12: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) para a eletro-oxidação de (A) 0,01 mol L^{-1}, (B) 0,1 mol L^{-1} e (C) 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 (linha vermelha) e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ (linha preta) a v = 10 mV s^{-1} a 25 ºC. (1º ciclo voltamétrico).

Os perfis voltamétricos de oxidação do etanol são complexos. Para ilustrar, será apresentado em detalhes a oxidação de etanol em concentração de 0,01 mol L^{-1}. Assim, na Figura 13, a corrente sobe em 0,25 V seguido de platô até 0,5 V em perclórico, já em meio sulfúrico sobe em 0,37 V (em detalhe na Figura 13). Em ambos, tem-se um incremento rápido de corrente por volta de 0,50 V e, posteriormente, em 0,69 V (sulfúrico) e 0,66 V (perclórico) tem-se um platô. Após, há o surgimento de ombro pronunciado em 0,79 V (sulfúrico) e 0,85 V (perclórico) seguido de desativação da corrente. Na varredura reversa, observa-se a reativação de corrente com dois ombros em meio perclórico em 0,82 V e 0,65 V e pico pronunciado em 0,63 V para sulfúrico seguido novamente, em ambos, de uma desativação da corrente.

Este efeito de desativação de corrente foi motivo de estudo em eletrodos de monocristais de Pt. Por meio de trabalho de oxidação de metanol em monocristais de Pt (111) em meio perclórico Iwasita *et al*[50] discutiram a orientação preferencial do dipolo da água na interface (orientação perpendicular a superfície) causado pelo campo elétrico elevado nesta região, onde acima de 0,45 V verifica-se o aumento da interação água/metal. Os autores relacionaram o aumento da interação com o efeito de desativação de corrente na oxidação de pequenas moléculas orgânicas na região de 0,4 a 0,7 V. Onde a competição pela adsorção na superfície entre a água e o metanol, por apresentarem energia de adsorção de mesma magnitude nestas condições (42 e 46 kJ mol^{-1} respectivamente)[51], são responsáveis por este efeito e não os processos de difusão das espécies do seio da solução à interface. Assumindo este mesmo efeito para a oxidação do etanol, pois apresenta a energia de adsorção próxima a do metanol[51], atribuimos as desativações observadas em ambos os meios ácidos a esta competição. Observamos que esta desativação em

ácido sulfúrico ocorre em potenciais mais baixos que para o ácido perclórico, o que pode estar relacionado com a forte adsorção do (bi) sulfato na platina, disponibilizando número menor de sítios para a adsorção do etanol.

A região de 0,05 a 0,60 V é apresentada em destaque na Figura 13 para o H_2SO_4 e $HClO_4$ em 0,01 mol L^{-1} de etanol.

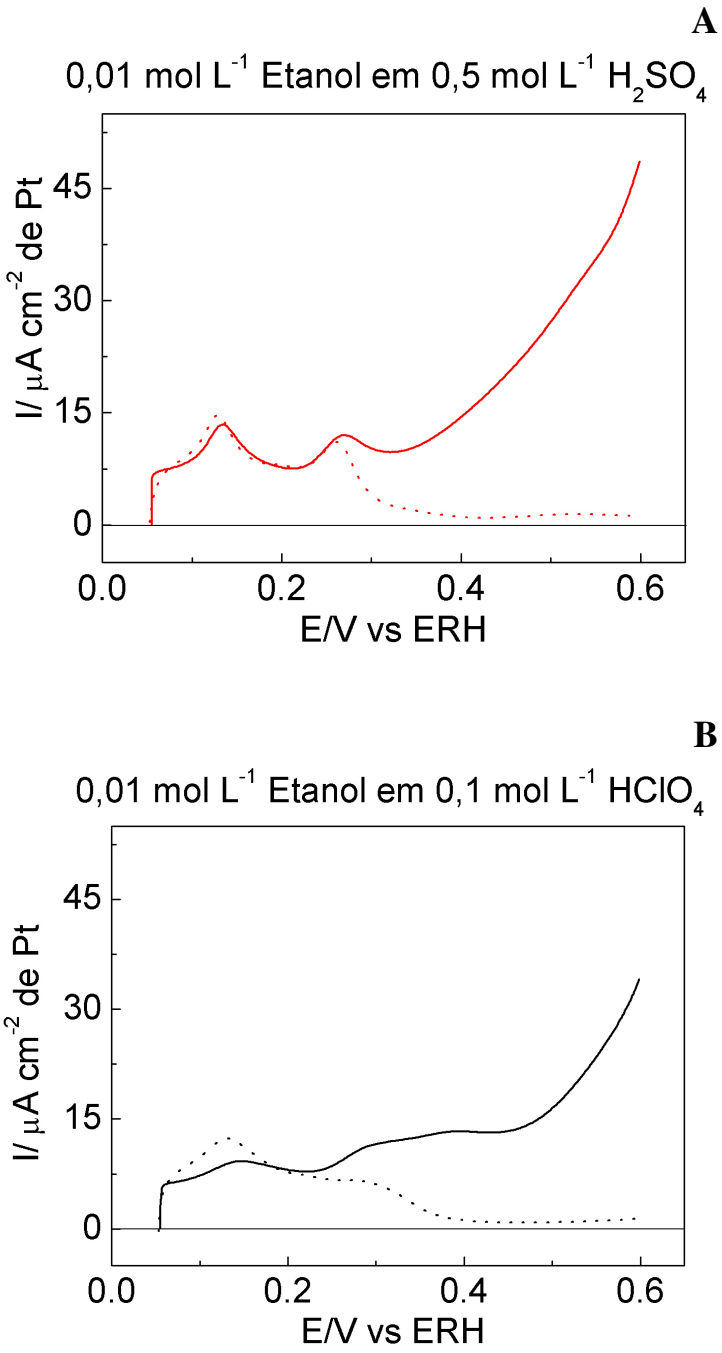


Figura 13: Varredura linear de Pt *black* (J-M) na ausência de etanol (linha pontilhada) e na presença de 0,01 mol L^{-1} de etanol (linha contínua), ambas a 10 mV s^{-1}, a 25 ºC, em (A) 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e (B) 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$.

Em ácido sulfúrico, Figura 13 A, observa-se na região de baixos potenciais o não bloqueio dos picos (100) e (110) com a adição do etanol. Este comportamento é apenas observado no 1º ciclo voltamétrico, pois no 2º ciclo os picos são suprimidos por adsorbatos provenientes do álcool, formados sobre a superfície da Pt.

No trabalho de Mostany *et al*.[52] foi verificado a adsorção preferencial de (bi) sulfato em terraços (111) do que em degraus (110) e (100). Isto pode explicar o não bloqueio dos picos (100) e (110) em ácido sulfúrico na Figura 13 A, em destaque, pois o (bi) sulfato adsorvido nos terraços dificulta a adsorção do etanol. Já o ânion perclorato tem fraca adsorção na superfície frente ao etanol e observa-se a inibição dos picos e um platô nesta região (0,25 a 0,50 V). Este platô inicial em meio de ácido perclórico pode ser atribuído a desidrogenação e a formação de CO_{ads} proveniente da adsorção dissociativa do etanol. No potencial de 0,66 V para o ácido perclórico e 0,69 V para o ácido sulfúrico observa-se o segundo platô, Figura 13, que pode corresponder à oxidação de CO_{ads} proveniente do etanol a CO_2. É importante ressaltar que em estudo de oxidação de CO_{ads}[53], o pico de oxidação encontra-se nesta região de potencial (0,65-0,7 V). Para compreender estes perfis voltamétricos, realizaram-se experimentos de FTIR *in situ* em ambos ácidos.

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR *in situ* e a variação das bandas de CO_{ads} (CO_L 2030 cm^{-1}) e CO_2 (2343 cm^{-1}) para 0,01 mol L^{-1} de etanol em H_2SO_4 e $HClO_4$ em função do potencial.

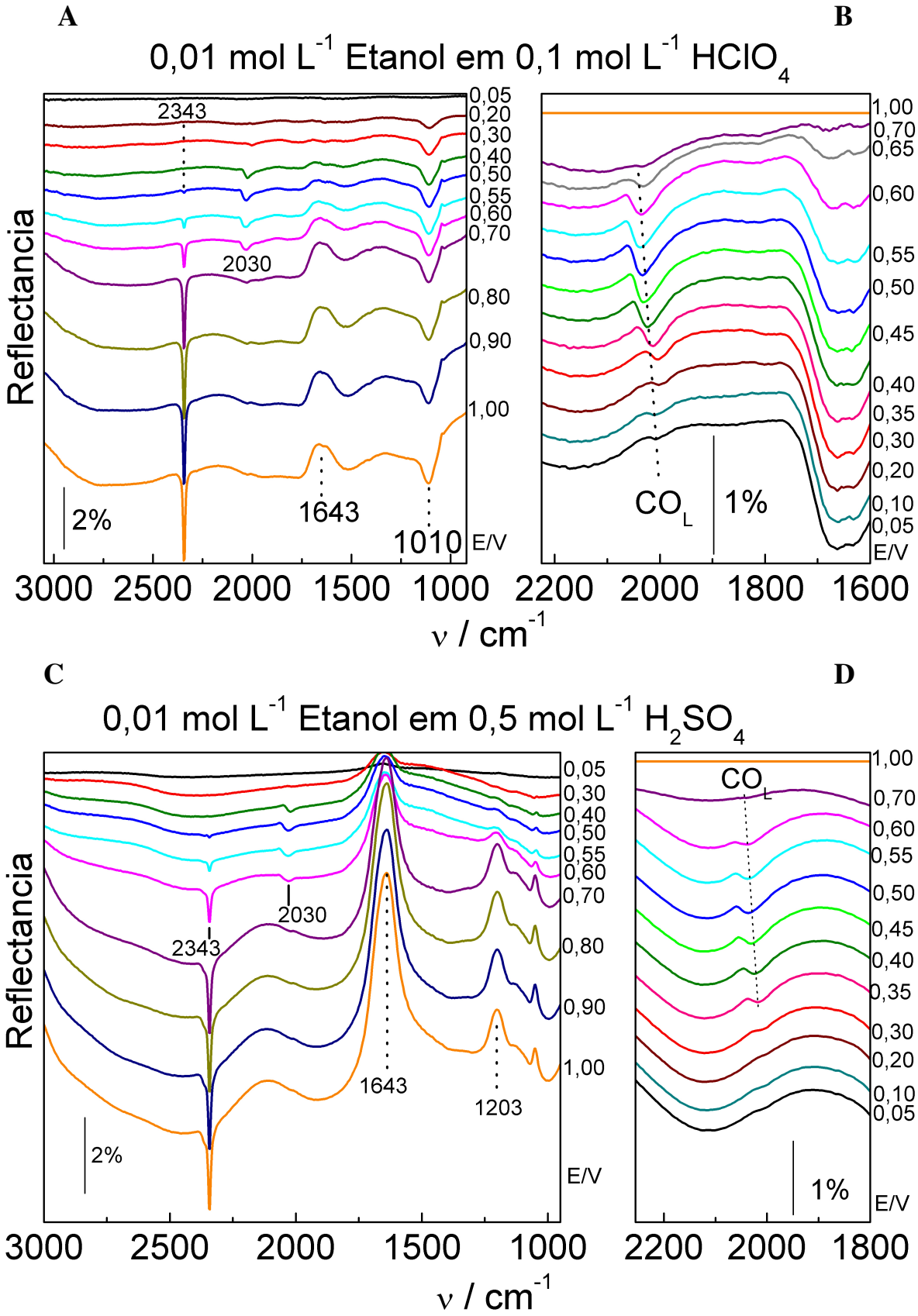


Figura 14: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em função do potencial em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referencia Ro = 0,05 V (A e C) e 1,0 V (B e D).

Para acompanhar a formação e consumo das espécies na eletro-oxidação do etanol com o potencial, utilizou-se o espectro de referência (Ro) em 0,05 V, Figura 14 (A e C). Já para identificar espécies formadas na adsorção do etanol e correlacionar com os perfis voltamétricos (Figura 13), utilizou-se Ro em 1,00 V, Figura 14 (B e D).

Observa-se na Figura 14 o surgimento de bandas em 2343 cm^{-1} e 2030 cm^{-1} devido à formação de CO_2 e CO_L respectivamente. A larga banda em torno de 1643 cm^{-1} (banda de água) é devido a saída de água do filme fino de eletrólito entre o eletrodo de trabalho e a janela planar de SeZn do infravermelho. O aumento da banda em 1110 cm^{-1} com o potencial, observado em $HClO_4$, corresponde ao aumento da concentração de íons ClO_4^- no filme fino de eletrólito entre o eletrodo e a janela planar. Entretanto em H_2SO_4 são observados uma banda em 1203 cm^{-1} e uma em 1050 cm^{-1} que são referentes ao sulfato (SO_4^{-2}) e (bi) sulfato (HSO_4^-) respectivamente. Observa-se que esta banda é menor em baixos potenciais e torna-se negativa em altos potenciais, isto indica que há adsorção de (bi) sulfato na superfícies da Pt em baixos potenciais, inibindo assim a adsorção dissociativa do etanol. Prazeroso

Por meio dos espectros, Figura 14 B e D, são observados o surgimento de uma banda CO_{ads} em 0,05 V para o ácido perclórico e apenas 0,35 V em ácido sulfúrico. Isto evidência que o (bi) sulfato adsorve fortemente na superfície do eletrodo dificultando a adsorção dissociativa do etanol em meio sulfúrico. Isto está de acordo com os resultados eletroquímicos, Figura 13 A, onde se observa o não bloqueio dos picos (110) e (100) em ácido sulfúrico com a adição de etanol e nos espectros não há presença de CO_{ads} na região de baixos potenciais (0,05 a 0,3 V). Já para o ácido perclórico, é evidenciado nos espectro de FTIR *in situ* da Figura 14 B

o surgimento de CO_{ads} em 0,05V, assim a fraca adsorção do perclorato na superfície da platina permite a adsorção dissociativa do etanol, formando CO_{ads} e bloqueando os sítios na região adsorção/dessorção de proton (Figura 13 B). Por meio dos espectros de FTIR, Figura 14 A e C, o incremento rápido de corrente após 0,50 V e o platô observado na Figura 12 para ambos os meios ácidos na região de 0,65 a 0,7 V é devido a oxidação do CO_{ads} a CO_2.

Um outro ponto a ressaltar é que a intensidade de CO_2 no ácido perclórico é maior que no ácido sulfúrico. A Figura 15 mostra a integração da banda de CO_2 para 0,01 mol L^{-1} de etanol em H_2SO_4 e $HClO_4$.

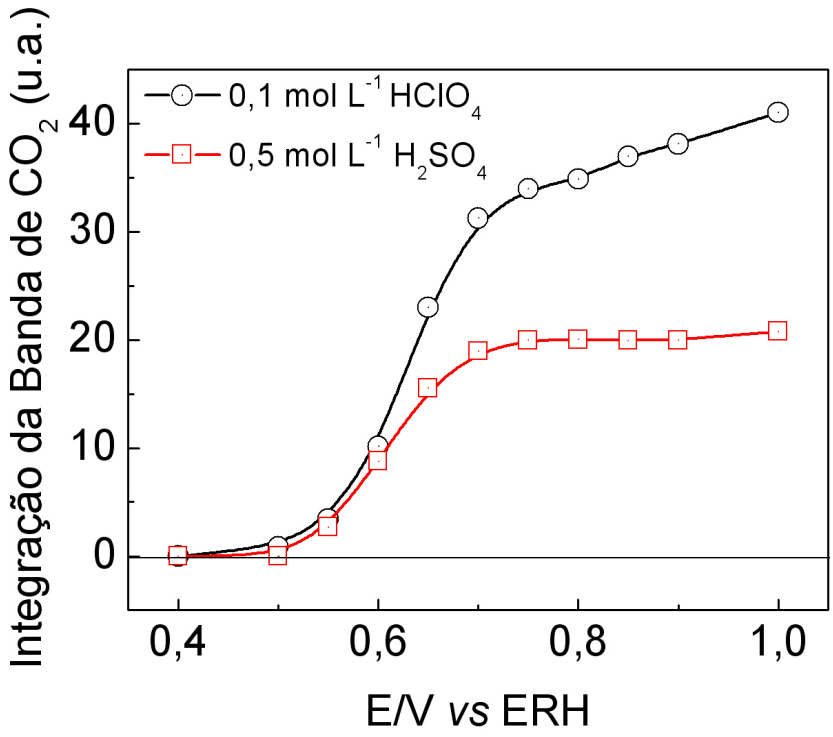


Figura 15: Integração da banda de CO_2 (2343 cm^{-1}) em função do potencial da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 e 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V.

Observa-se pela integração da banda de CO_2, que no ácido perclórico a produção de CO_2 é o dobro em relação ao ácido sulfúrico. Isto pode explicar a maior densidade de corrente no potencial de pico em ácido perclórico do que em ácido sulfúrico observado nos experimentos eletroquímicos (Figura 12).

Apesar da forte adsorção do (bi) sulfato, o potencial de inicio da oxidação de CO_{asd} a CO_2 é praticamente o mesmo para ambos os meios ácidos. Ademais, não são observados bandas referente a formação de ácido acético (1280 cm^{-1}) e acetaldeído (933 cm^{-1}).

Na literatura, além do ânion, tem-se que a seletividade do caminho de reação depende fortemente da concentração do etanol. Este efeito, foi relatado para eletrodos policristalinos de Pt[23] e em mono cristais Pt (111)[54]. Afim de observar o efeito da concentração do etanol em sistemas nanoparticulados, realizou-se estudos de eletro-oxidação do etanol em diferentes concentrações em ácido perclórico acompanhando os produtos formados por FTIR *in situ*.

4.2.2 Efeito da concentração na eletro-oxidação do etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$.

Para todas as concentrações de etanol em estudo, obtiveram-se voltamogramas cíclicos em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1}. Estes apresentaram perfis voltamétricos diferentes, onde há o deslocamento no inicio da oxidação do etanol para potenciais mais elevados com o aumento da concentração de etanol.

A Figura 16 mostra os voltamogramas para 0,05 e 0,5 mol L^{-1} de etanol.

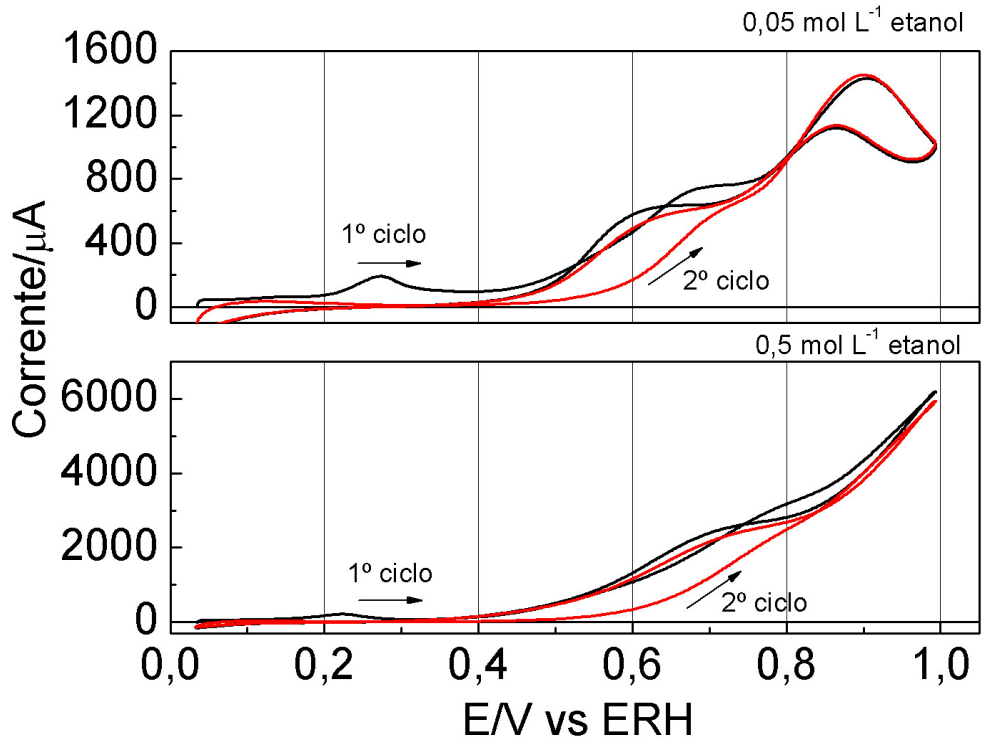


Figura 16: Voltametria cíclica para a eletro-oxidação de 0,05 mol L^{-1} e 0,5 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1} e 25 ºC. 1º ciclo voltamétrico (preto) e 2º ciclo voltamétrico (vermelho).

Observa-se que entre 0,20 e 0,30 V tem-se um pré pico que é devido a desidrogenação do etanol[29], devido a sua adsorção dissociativa. Esté é observado somente no 1º ciclo voltamétrico, pois no 2º ciclo os adsorbatos proveniente da oxidação do etanol inibem a superfície da Pt. Atribuiu-se, pelos reultados de FTIR *in situ*, que o platô formado em torno de 0,70 V para concentrações baixas de etanol é referente a oxidação de CO_{ads} a CO_2. Já para altas concentrações de etanol (0,5 a 1,0 mol L^{-1}), este platô é levemente suprimido e o potencial de pico de corrente máxima não é observado (Figura 16). Isto pode ser devido a processos de competição entre as espécies: adsorbatos formados, água e etanol, na superfície da Pt deslocando o pico de corrente máxima.

Para a compreensão disso, espectros de FTIR *in situ* foram adquiridos para todas as concentrações em estudo (0,01 a 1,0 mol L^{-1}). Na Figura 17 são mostrados os espectros de FTIR *in situ* para 0,05 e 0,5 mol L^{-1} de etanol. Os espectros foram obtidos adicionando etanol com o eletrodo polarizado em 0,05 V. Sendo os espectros de referência (R_0) 0,05 V (A e C) e 1,00 V (B e D).

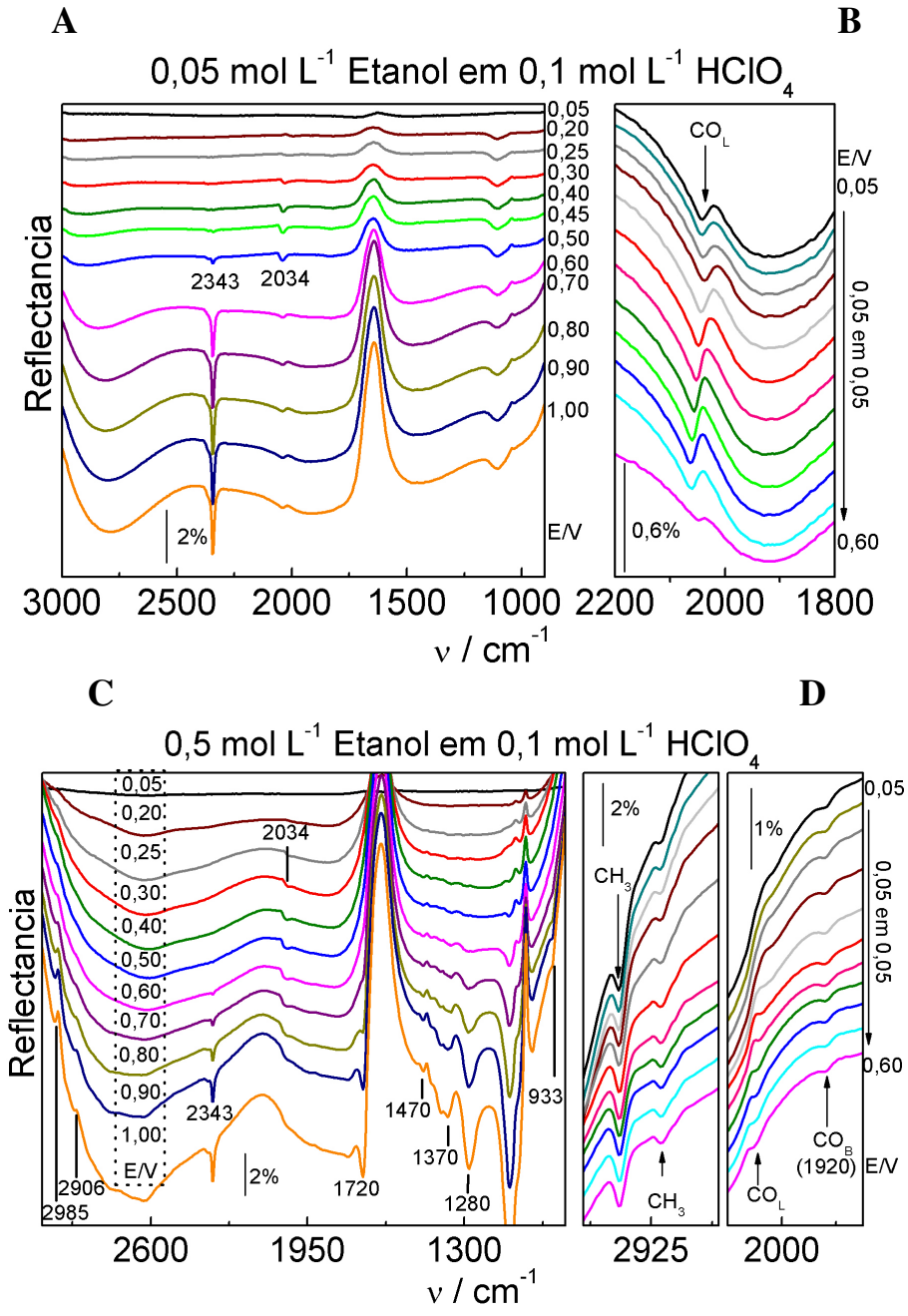


Figura 17: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referencia Ro = 0,05 V (A e C) e 1,0 V (B e D).

Para ambos, tem-se CO_L (2034 cm^{-1}) e CO_2 (2343 cm^{-1}). Em 0,5 mol L^{-1} de etanol, por meio dos espectros, observa-se CO_B (1920 cm^{-1}), Figura 17 D, e a formação de acetaldeído (933 cm^{-1}) e ácido acético (1280 cm^{-1} e 1370 cm^{-1}). A banda em 1720 cm^{-1} é devido ao estiramento do grupo carbonila presente no ácido acético e no acetaldeído. Já as bandas em 2906 e 2985 cm^{-1} são devido aos estiramentos CH_3 e atribuídos ao consumo do álcool.

Observa-se que independente da concentração em estudo, há a adsorção dissociativa do etanol sobre as nanopartículas de platina. Isto é comprovado pela presença das bandas de CO_L (Fig. 17 B e D) e CH_3 (Fig. 17 D) em baixos potenciais (0,05 V) nos espectos da Figura 17 (R_0 = 1,00 V).

É interessante ressaltar que para baixas concentrações de etanol (0,01 a 0,05 mol L^{-1}) à oxidação do álcool forma apenas CO_2. Já para concentrações elevadas de etanol (0,1 a 1,0 mol L^{-1}) estão presentes como produtos além do CO_2, o ácido acético e o acetaldeído. Assim, os produtos formados são fortemente dependentes da sua concentração.

Afim de correlacionar o perfil dos voltamogramas cíclicos com os resultados de FTIR *in situ* fez-se integração das bandas de monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido acético e acetaldeído para cada potencial entre 0,05 V a 1,00 V e estes estão mostrados na Figura 18.

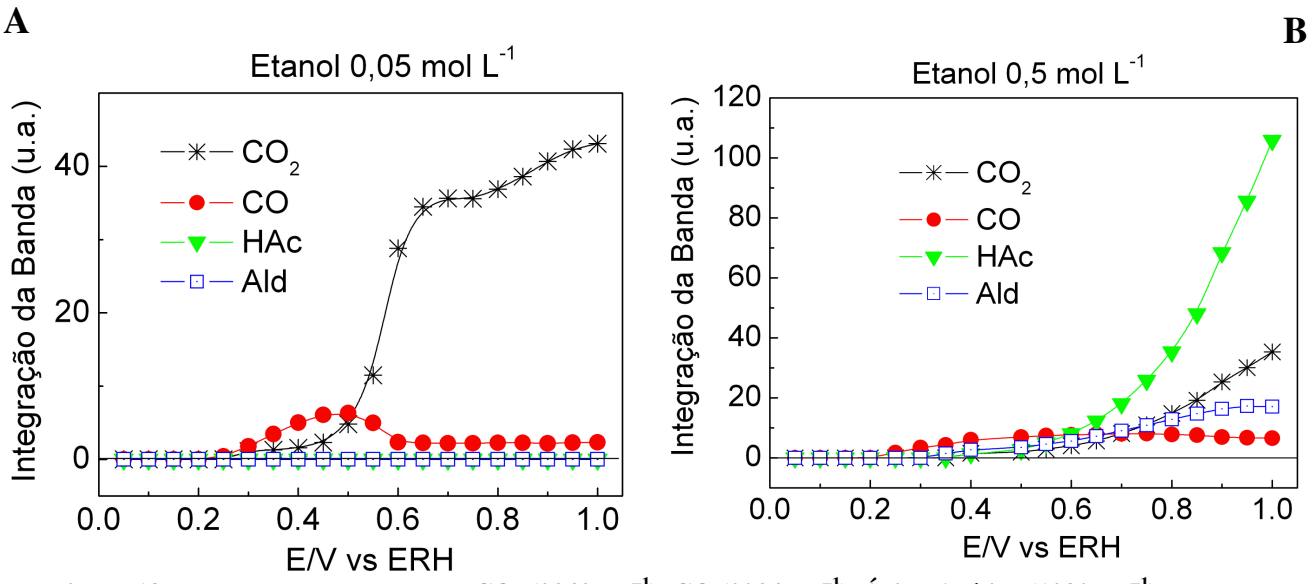


Figura 18: Integração das bandas de CO_2 (2343 cm^{-1}), CO (2034 cm^{-1}), Ácido Acético (1280 cm^{-1}) e Acetaldeído (933 cm^{-1}) em função do potencial da eletro-oxidação de (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V.

Observa-se que o surgimento da banda de CO_L após 0,20 V independe da concentração do etanol. Para altas concentrações, acima de 0,60 V, a oxidação do etanol via ácido acético e acetaldeído é predominante. Isto pode estar relacionado a suprissão do plato na Figura 16 entre 0,60 e 0,80 V para 0,5 mol L^{-1} de etanol. É importante ressaltar que não há relação direta entre a intensidade da integração da banda com a quantidade dos produtos formados, pois o coeficiente de absortividade das espécies são diferentes.

Afim de observar o efeito da concentração na eletro-oxidação do etanol em condições quase estacionárias, realizaram-se estudos de cronoamperometria no potencial de 0,48 V. Na Figura 19 é mostrado o comportamento da corrente, amostrada nos tempos descritos na seção experimental, no potencial de 0,48 V em diferentes concentrações de etanol em meio de ácido perclórico.

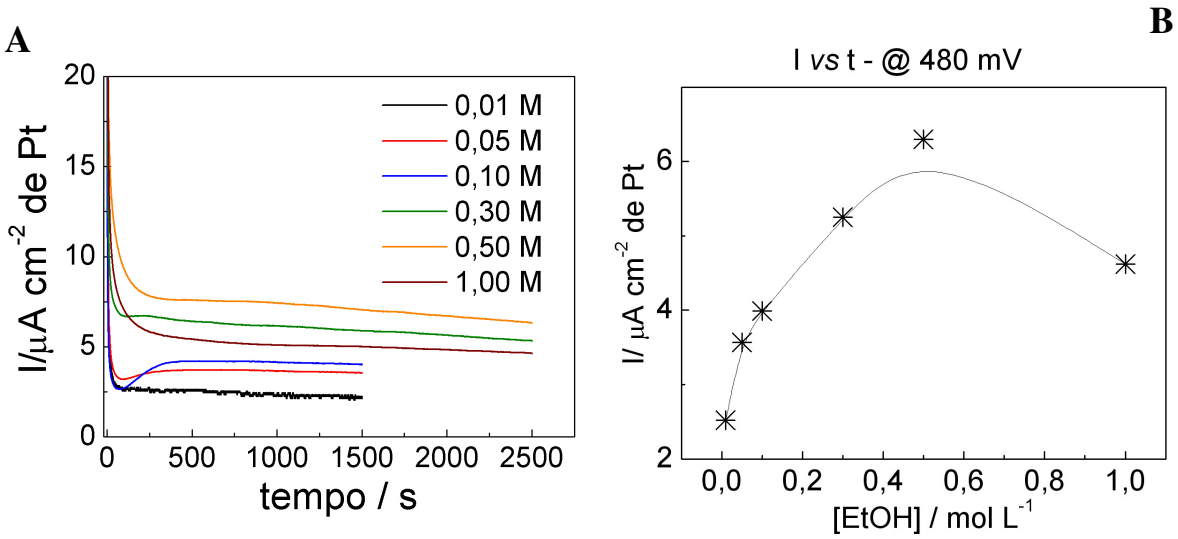


Figura 19: (A) Curvas de cronoamperometria aplicando salto de potencial 0,05 V a 0,48 V em 0,01 mol L^{-1} a 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$, a 25 ºC para Pt *black* (J-M). (B) Densidade de corrente amostradas nos tempos de1500 s e 2500 s em função da concentração do etanol a 25 ºC.

O decaimento inicial de corrente (Figura 19 A) pode ser atribuído a formação superficial de intermediários parcialmente oxidados[34,23]. A Figura 19 B mostra o perfil da densidade de corrente com a concentração do etanol em regime quase estacionário. Observa-se que há incremento da densidade de corrente com a concentração e o máximo encontra-se em 0,5 mol L^{-1} de etanol. Este comportamento foi observado por Camara *et al.*[23] em estudos de eletro-oxidação de etanol em eletrodo de Pt liso, e atribuiram o resultado a variação na quantidade dos produtos formados.

Afim de quantificar e determinar os produtos formados nestas condições, experimentos de FTIR *in situ* foram realizados as mesmas condições. A Figura 20 mostra os espectros obtidos para as diferentes concentrações de etanol após salto potenciostatico de 0,05 V a 0,48 V em tempos de 600 segundos.

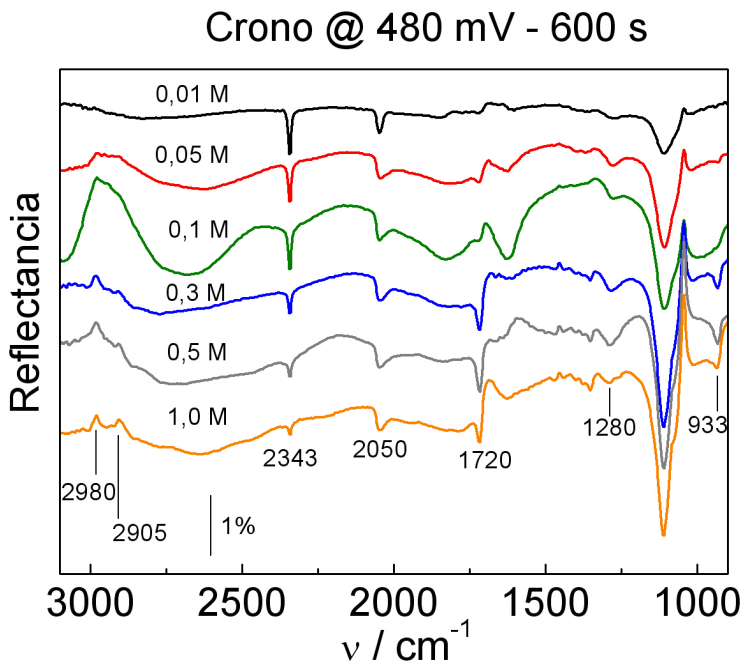


Figura 20: Espectros de FTIR *in situ* aplicando salto potenciostático de 0,05 V a 0,48 V após 600 s para a eletro-oxidação das diferentes concentrações de etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V.

Observa-se que CO_2 (2343 cm^{-1}) e ácido acético (1280 cm^{-1}) estão presentes para todas as concentrações. Já acetaldeído (933 cm^{-1}) forma-se a partir de 0,05 mol L^{-1} de etanol.

A quantificação dos produtos da eletro-oxidação do etanol foi feita por meio de FTIR *in situ.* Para isto, utilizou-se da metodologia proposta por Gao *et al.*[16] que consiste da integral da banda do produto dividido pelo coeficiente de absorção molar efetivo. A Figura 21 mostra a quantificação do CO_2, ácido acético e acetaldeído para as diferentes concentrações de etanol.

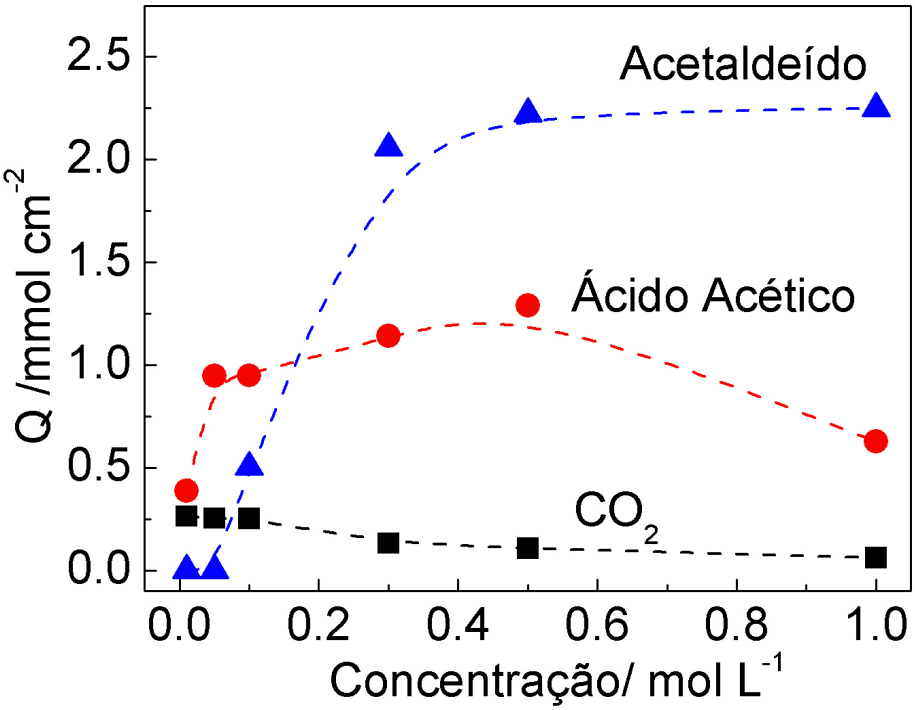


Figura 21: Quantidade (Q) de CO_2, Ácido Acético e Acetaldeído aplicando salto potenciostático de 0,05 V a 0,48 V após 600 s para as diferentes concentrações de etanol em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$.

Na concentração de 0,01 mol L^{-1} de etanol a quantidade de CO_2 formado é próxima ao de ácido acético. Já para as demais, a quantidade de CO_2 formado é inferior em comparação aos demais produtos, diminuindo com o aumento da concentração do etanol. A produção de ácido acético é predominante até 0,1 mol L^{-1} de etanol tendo seu máximo em 0,5 mol L^{-1} de etanol e após esta concentração decai. A produção de acetaldeído começa a partir de 0,1 mol L^{-1} de etanol e torna-se o produto marjortário a partir desta concentração, atigindo seu máximo em 0,3 mol L^{-1} de etanol seguido de platô até 1,0 mol L^{-1} de etanol. A razão pela não observação de acetaldeído em baixas concentrações de etanol pode ser devido a sua rapida oxidação a ácido acético nestas concentrações ou sua oxidação direta a CO_2[23]. Neste sentido, Farias *et al.*[33] observaram em estudos de eletro-oxidação de

acetaldeído em eletrodos lisos de Pt, que em modo potenciostático em 0,6 V, todo o acetaldeído é oxidado a CO_2 no intervalo de 0,0025 a 1,0 mol L^{-1} de etanol.

Para auxiliar na compreensão do mecanismo envolvido na eletro-oxidação do etanol fez-se o calculo do total de carga envolvido na reação por meio do número de moles obtidos na Figura 21 para cada produto de reação. Para isto, utilizou-se da metodologia apresentada por Camara *et al.*[23] onde tem-se que a oxidação do etanol envolve 12, 4 e 2 elétrons por molécula quando os produtos são CO_2, $C_2H_4O_2$ e C_2H_4O, respectivamente. A Figura 22 mostra o total de carga teórica envolvida (Figura 22 A) e a contribução percentual individual de cada produto na carga total (Figura 22 B).

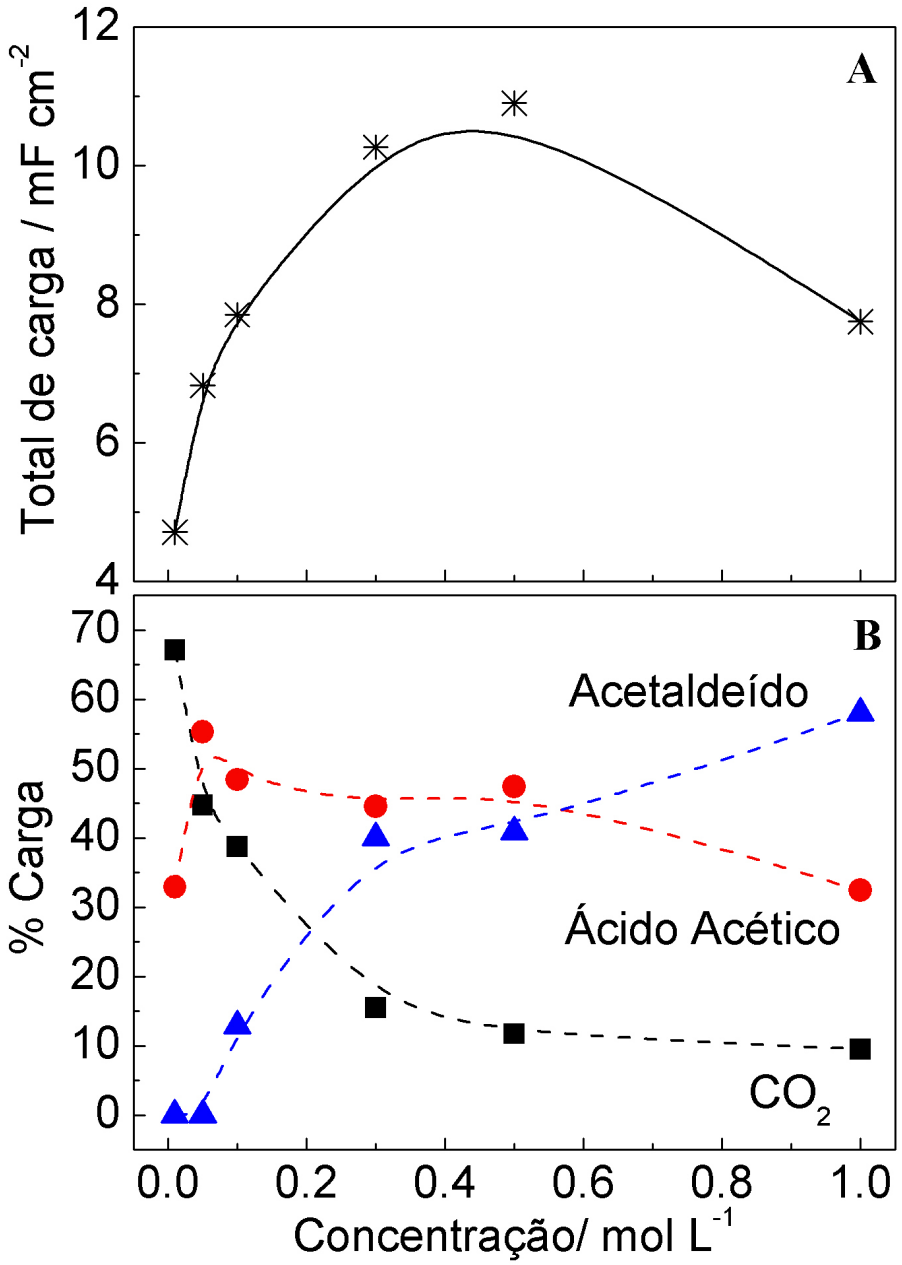


Figura 22: (A) Cálculo da carga total teórica baseado na quantidade (Q) dos produtos da Fig. 21 em função da concentração do etanol. (B) Percentagem da contribuição de cada produto para a carga total.

A Figura 22 A, pode-se correlacionar com a densidade de corrente obtida por cronoamperometria (Figura 19) para as diferentes concentrações de etanol. Observa-se que o máximo de carga é em 0,5 mol L^{-1} de etanol e que a curva apresenta boa concordância com o comportamento observado na Figura 19 B. Em

relação a contribuição individual de cada produto formado na carga total (Figura 22 B), tem-se que em baixas concentrações de etanol (0,01 a 0,1 mol L^{-1}), o ácido acétido e CO_2, apresentam maiores percentagens de contribuição na carga total em relação ao acetaldeído. Para 0,01 mol L^{-1} de etanol, o CO_2 representa 67,1 % do total de carga produzida. Em altas concentrações a oxidação do etanol via CO_2 decai severamente sendo apenas 9,5 %, já o acetaldeído é 58,0 % da carga total em 1,0 mol L^{-1} de etanol.

Afim de investigar o efeito da diminuição da produção de CO_2 com a concentração de etanol fez-se a integração das bandas de CO adsorvido (CO_{ads}) e CO_2 e o resultado é mostrado na Figura 23.

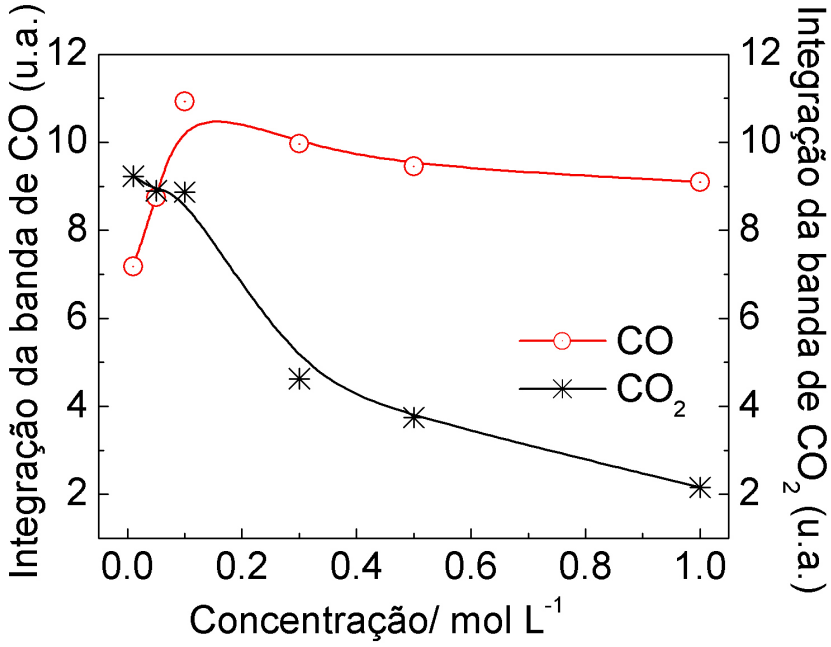


Figura 23: Comparação da Integral das bandas de CO_2 (2343 cm^{-1}) e CO (2050 cm^{-1}) nas diferentes concentrações de etanol da Fig 20.

Observa-se que a cobertura de CO_{ads} apresenta um crescimento até 0,1 mol L^{-1} de etanol e após ocorre pequena diminuição até 1,0 mol L^{-1} etanol. Este

efeito não se reflete no aumento da produção de CO_2 com a concentração, pois este decai com a mesma.

Na literatura, o mecanismo da oxidação do CO_{ads} a CO_2 é estabelecido como sendo do tipo Langmuir–Hinshelwood (LH)[55].

$$M(H_2O)_{ads} \rightarrow M(OH)_{ads} \quad (22)$$

$$M(CO)_{ads} + M(OH)_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- \quad (23)$$

,onde M é o metal.

Neste é necessário a adsorção de espécies oxigenadas. Com isso, o efeito de decaimento na formação de CO_2 pode estar relacionado com a competição entre a formação das espécies oxigenadas com outras espécies adsorvidas (adsorbatos CH_x) neste potencial (0,48 V). Assim esta competição inibe a via de oxidação direta a CO_2, pois o mecanismo LH depende do grau de cobertura das espécies adsorvidas.

Para compreender este efeito, fizeram-se estudos dos adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol no potencial de 0,48 V para 0,05 e 0,5 mol L^{-1} de etanol.

4.2.3 Estudo dos adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol

Informações sobre o grau de recobrimento superficial e a espécie do adsorvato formado na eletro-oxidação do etanol é de suma importância em eletrocatálise, pois orienta no entendimento da influência da concentração do etanol na formação dos diferentes produtos e na seletividade do caminho de reação. Para determinar a natureza dos adsobatos formados utilizou-se de *stripping* do adsorbato

e voltametria cíclica na região de UPD de hidrogênio, H_{upd}, nas concentrações de 0,01 a 0,1 mol L^{-1} de etanol em ambiente eletroquímico e identificaram-se os adsorbatos formados por FTIR *in situ* nas concentrações de 0,05 e 0,5 mol L^{-1} de etanol.

A Figura 24 mostra os estudos eletroquímicos dos adsorbatos nas concentrações de 0,01 a 0,1 mol L^{-1} de etanol.

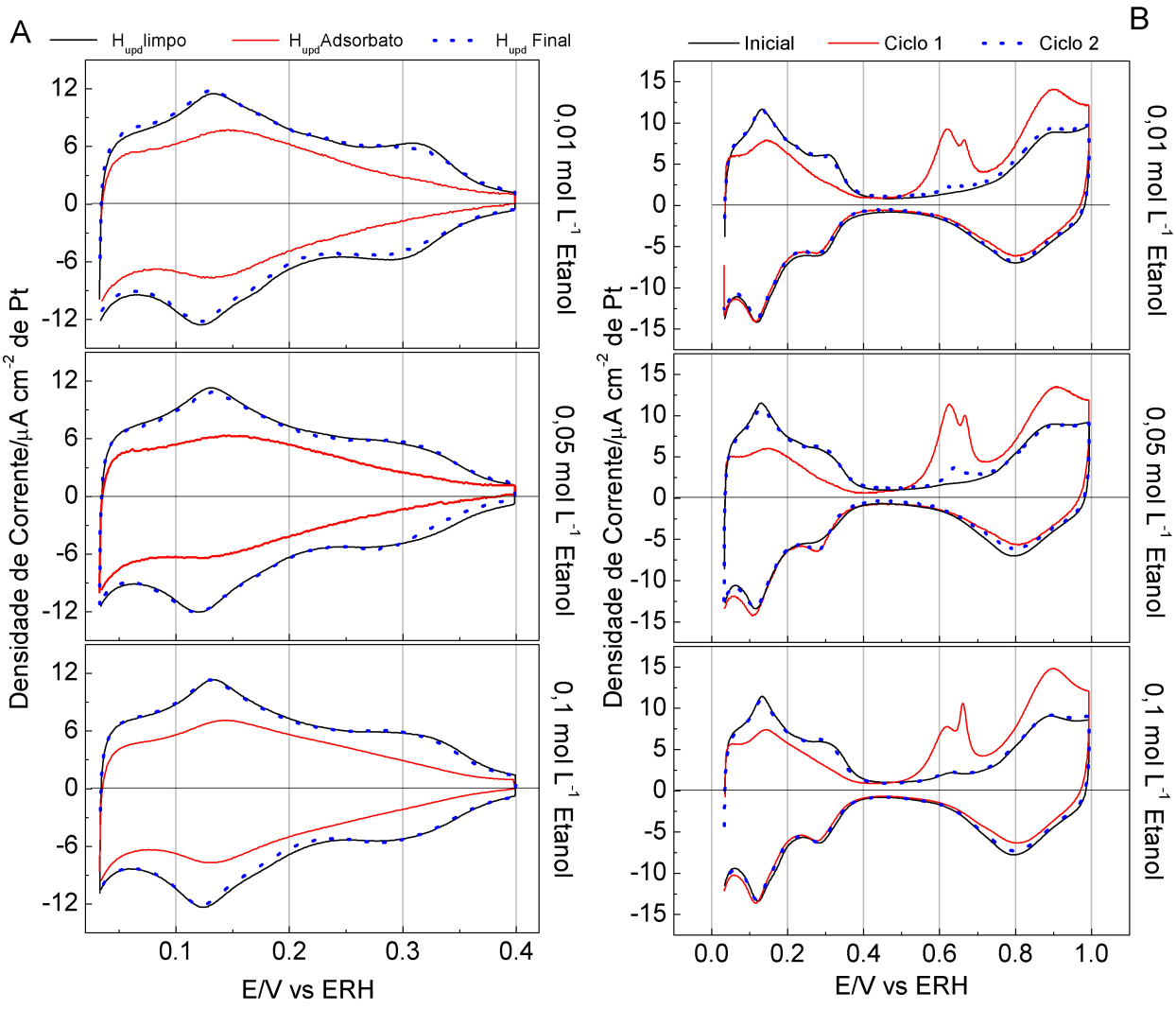


Figura 24: (A)Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) na região de H_{upd} da platina na ausência de etanol ($H_{upd\ limpo}$ linha preta), na presença do adsorbato formado da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V ($H_{upd\ adsorbato}$ linha vermelha) e após o *stripping* do adsorbato ($H_{upd\ final}$ pontilhado azul) em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$, a 25 ºC e 10 mV s^{-1} em diferentes concentrações de etanol. (B) *Stripping* de oxidação dos adsorbatos formados da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$, a 25 ºC e 10 mV s^{-1}. Oxidação dos adsorbatos (linha vermelha), 2º ciclo voltamétrico (pontilhado azul) e voltametria inicial (linha preta).

Na Figura 24 A tem-se a região de H_{upd} onde obtem-se o total de carga de adsorbato formado. O H_{upd} limpo mostra a superfície do eletrodo antes da adsorção do etanol, e o H_{upd} Adsorbato mostra após a adsorção. Já na Figura 24 B tem-se o *stripping* dos adsorbatos.

Por comparação da região de H_{upd}, observa-se na Figura 24 A que os sítios (110) e (100) são bloqueados e os terraços (111) são parcialmente bloqueados pela decomposição dos produtos. Após o *stripping* dos adosorbatos, observa-se por comparação entre o H_{upd} limpo e o H_{upd} final a recuperação total da superfície da Pt.

Por meio da Figura 24 B, no 1º ciclo voltamétrico, observam-se duas regiões de oxidação dos adsorbatos, abaixo de 0,75 V e acima de 0,80 V. A primeira inicia-se em 0,50 V apresentando dois picos pronunciados em 0,62 e 0,66 V seguido do decaimento da corrente. Após, tem-se uma reativação da corrente com ombro em 0,9 V. O perfil dos picos entre 0,60 e 0,70 V pode ser atribuído a oxidação de CO_{ads} a CO_2 e está de acordo com os observados na literatura[53]. Já o ombro em altos potenciais (>0,8 V), pode ser devido a presença de outras espécies adsorvidas provenientes da dissociação do etanol. Nem todo o adsorbato é oxidado no primeiro ciclo, assim estes podem ser reduzidos na varredura catódica ou oxidados no segundo ciclo de oxidação (observa-se na Figura 24 B o surgimento de um pico no segundo ciclo).

Em estudos de oxidação dos adsorbatos do etanol com Pt/C Vulcan, Wang *et al.*[32] observaram duas regiões de pico no *stripping* dos adsorbatos. A primeira entre 0,45 V e 0,80 V e a segunda acima de 0,85 V. Os autores atribuiram a primeira região a oxidação do etanol adsorvido a CO_2 e na segunda região tem-se uma pequena parcela de CO_2 (10 a 20% da produção do CO_2 total) e a formação de Pt-O.

Para melhor compreensão dos picos observados em ambiente eletroquímico (região abaixo de 0,75 V e acima de 0,80 V) fez-se a correlação desses resultados com os resultdos obtidos por saltos potenciostáticos (0,05 a 1,0 V) por meio de FTIR *in situ*.

A Figura 25 mostra os espectros obtidos por FTIR *in situ* para as concentrações de 0,05 e 0,5 mol L^{-1} de etanol.

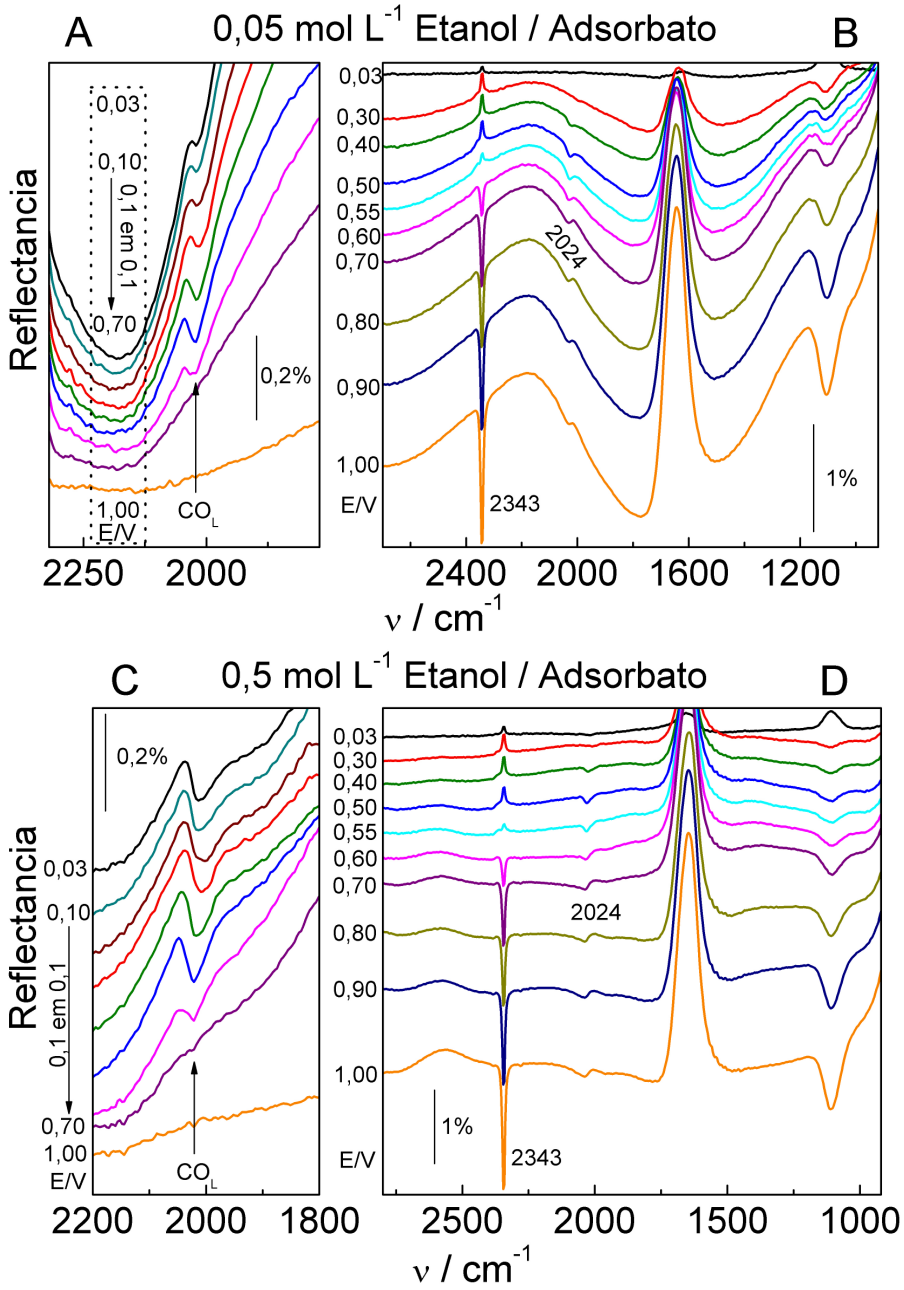


Figura 25: Espectros de FTIR *in situ* dos adsorbatos da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M). (A e B) 0,05 mol L^{-1} e (C e D) 0,5 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V (B e D) e 1,0 V (A e C).

Em ambos, as concentrações de etanol na Figura 25 B e D, após 0,55 V observa-se o surgimento de uma banda em torno de 2343 cm^{-1} referente ao estiramento da molécula de CO_2 e uma banda em 2024 cm^{-1} atribuída ao estiramento linear do CO_{ads} (CO_L). É de valia ressaltar o aparecimento destas bandas em número de onda menor quando comparado com o número de onda das bandas observadas na presença de etanol *bulk* (Figura 17). Para compreender este comportamento, consideraremos que nestas condições há apenas CO_{ads}. Assim podemos atribuir o comportamento a dois fenomenos; ao acoplamento de dipolo (acoplamento lateral entre as espécies CO_{ads}) e ao efeito químico (variação da ocupação dos orbitais moleculares ligantes e antiligante do carbono e oxigênio devido ao grau de recobrimento superficial diferente). Blyholder[56] observou este deslocamento para número de onda maior quando aumenta-se o grau de recobrimento superficial, e concluiu que quanto maior o grau de recobrimento superficial maior a competição pelos elétrons da superfice do metal, ou seja a ligação carbono-metal (C-M) diminui e a força da ligação carbono-oxigênio (C-O) aumenta. Assim, a energia para o estiramento da ligação C-O é maior e consequentemente o número de onda é maior.

É importante ressaltar que há outras contribuições para este efeito de deslocamento do número de onda da banda do CO_L como por exemplo, a superfície da Pt apresentar sítios com energias diferentes para a adsorção do álcool e a presença de outros adsorbatos formados. Considerando os adsorbatos formados, e a teoria de Blyholder[56], que estudou também a influência da presença de outras espécies no meio reacional (H_2 e O_2), tem-se que quando há competição entre os adsorbatos por elétons da superfície do metal, o número de onda do estiramento linear da banda de CO_L se desloca para maiores números de onda. Isto pode

explicar o deslocamento do número de onda da banda de CO_L para 2034 cm^{-1} na condição de etanol *bulk* (Figura 17) e seu surgimento em 2024 cm^{-1} na ausência de etanol *bulk* (Figura 25).

Na Figura 26 mostra o resultado da integração da banda de CO_2 com o potencial para ambas as concentrações de etanol (0,05 e 0,5 mol L^{-1}).

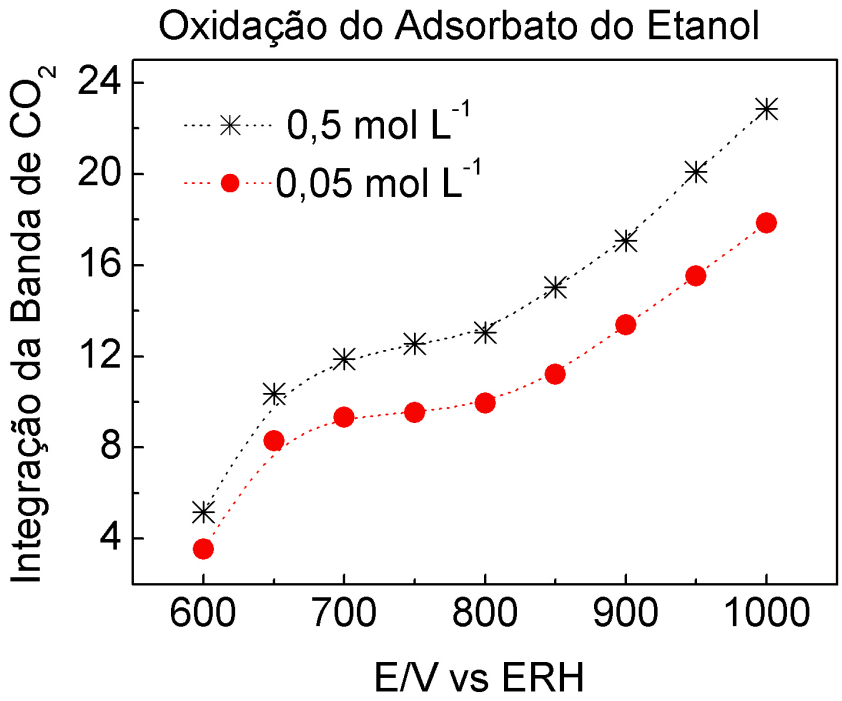


Figura 26: Integração da banda de CO_2 (2343 cm^{-1}) do adsorbato formado da eletro-oxidação do etanol em 0,48 V em função do potencial catalisada por Pt *black* (J-M). (A) 0,05 mol L^{-1} e (B) 0,5 mol L^{-1} de etanol em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V.

Observa-se que a quantidade de CO_2 aumenta com o aumento da concentração de etanol. Isto pode ser devido ao aumento do grau de recobrimento de CO_{ads} e fragmentos de $CH_{x\text{-}ads}$ em concentrações mais elevadas na superfície da Pt. Para isto, fez-se a integral da densidade de corrente produzida no *stripping* do adsorbato (Figura 24 B) para comparar com os resultado obtidos por FTIR *in situ*.

A Figura 27 mostra o cálculo da carga total de adosorbato formado (Figura 24 B) nas diferentes concentrações de etanol.

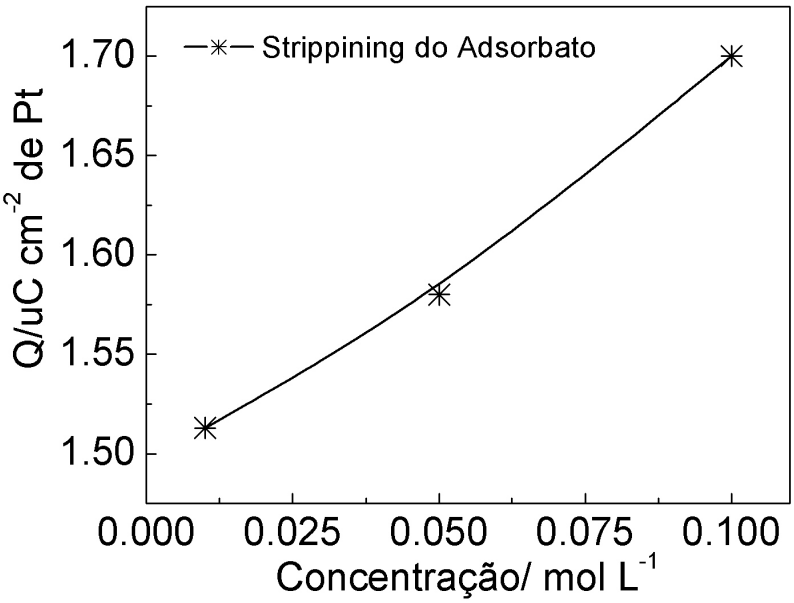


Figura 27: Carga do *stripping* do adsorbato (Fig. 24 B) da eletro-oxidação do etanol catalisada por Pt *black* (J-M) em diferentes concentrações.

Observa-se que com o aumento da concentração tem-se uma maior carga de adsorbato. Esta carga é devido a maior formação de CO_{ads} e possíveis fragmentos CH_x provenientes da adsorção dissociativa do álcool sobre a superfície da Pt. Assim, maiores concentrações de etanol tem-se um grau de recobrimento maior de fragmentos do etanol adsorvidos.

Na Figura 24 B, atribúi-se o pico na região abaixo de 0,75 V no *stripping* do adsorbato a oxidação de CO_{ads} a CO_2, pois por FTIR observou o surgimento da banda de CO_2 a partir de 0,6 V. Já o segundo pico na região acima de 0,8 V não se pode atribuir a produção de CO_2, pois CO_L (CO_{ads}) é totalmente consumido em 0,7 V. Em estudos de *stripping* do adsorbato do etanol com Pt/C Vulcan, Wang *et al.*[32]

detectaram por espectrometria de massa *on line* (DEMS), que acima de 0,85 V ocorre a quebra da ligação C-C das espécies provenientes da adsorção do etanol de forma não dissociativa. Concluiram isto, pois há um aumento da formação de metano no 1º ciclo voltamétrico de oxidação do adsorbato na região de adsorção de próton (varredura catódica) após o surgimento do pico na varredura anódica em 0,85 V. Assim, o pico acima de 0,8 V pode ser atribuído a formação de hidrocarbonetos parcialmente oxidados ($CH_{x\text{-}ads}$) e/ou CO_{ads} provenientes da adsorção do etanol de forma não dissociativa[32].

4.3 Promissor catalisador para a eletro-oxidação do etanol. Breve estudo comparativo entre Pt black (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

4.3.1 Estudos dos parâmetros estruturais dos materiais.

Por meio das análises de EDX, onde se monitora a contagem de fótons por segundo das espécies químicas presente nas nanopartículas, tem-se na Figura 28 o espectro de dispersão por raios X do material de $Pt_{70}Rh_{30}$ sintetizado pelo método de refluxo (MR). Por meio dos espectros obtidos em quatro regiões diferentes no material de $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) obtiveram-se as proporções atômicas medias reais de platina e ródio que estão representados na Tabela 2.

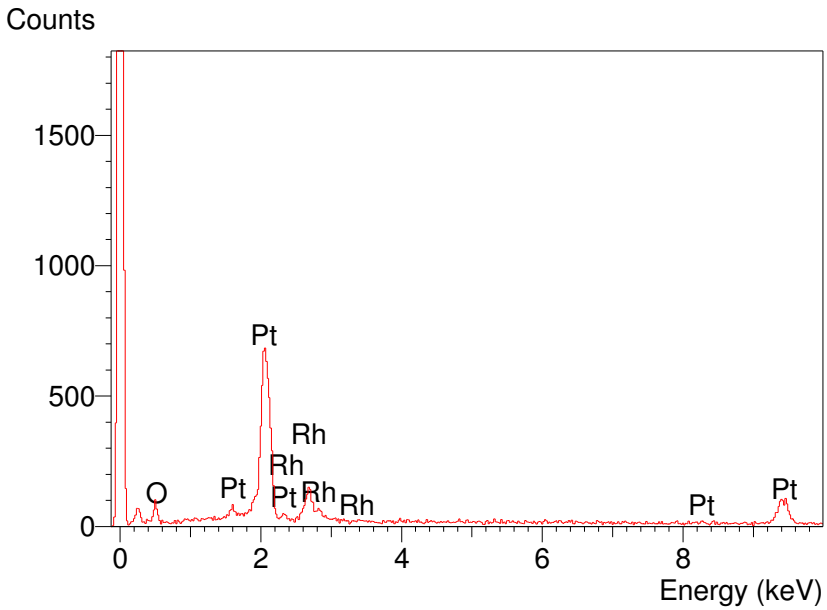


Figura 28: Espectro de energia dispersiva de raios X, EDX, da amostra $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

No espectro de energia dispersiva, constata-se, além de platina e ródio, pequena proporção atômica de oxigênio, supostamente proveniente da formação de óxido no material durante a síntese. As médias aritméticas calculadas das quatro regiões estão mostradas na Tabela 2, e resulta que a proporção atômica média real

é de 70,7% átomos de platina e 29,3% átomos de ródio distribuídos no material sintetizado.

Tabela 2: Resultados de EDX para o catalisador $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

Átomo	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Média	Atômica (%)
Pt	71,33	71,53	72,30	67,54	70,67	**70**
Rh	28,67	28,47	27,70	32,46	29,33	**30**

Apesar da técnica de EDX fornecer informação da distribuição média atômica do *bulk* do material e não apenas da distribuição superficial que é de interesse na eletrocatálise para compreender os processos de interface, pode-se comprovar pela técnica que o método de refluxo (MR) desenvolvido é satisfatório na preparação de nanopartículas não suportadas de Pt-Rh.

Além da distribuição superficial atômica os parâmetros estruturais como tamanho médio dos cristalitos, distribuição proporcional de faces cristalográficas e o parâmetro de rede das nanopartículas são de suma importância na atividade eletrocatalítica. Neste sentido, parâmetros estruturais das nanopartículas foram investigados por difratometria de raios X, DRX. A Figura 29 mostra os difratogramas dos materiais eletrocatalíticos comercial Pt *black* (J-M) e o sintetizado no laboratório $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

A platina e o ródio são sistemas cristalinos de estrutura cúbica de face centrada (cfc). Nos dois difratogramas os alargamentos dos picos evidenciam materiais nano estruturados compostos por cristalitos nanométricos. Analisando em 2θ de 20º para 110º, observam-se seis picos presentes em cada difratograma que

representam os planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222) e (400) respectivamente e são característicos do sistema cfc.

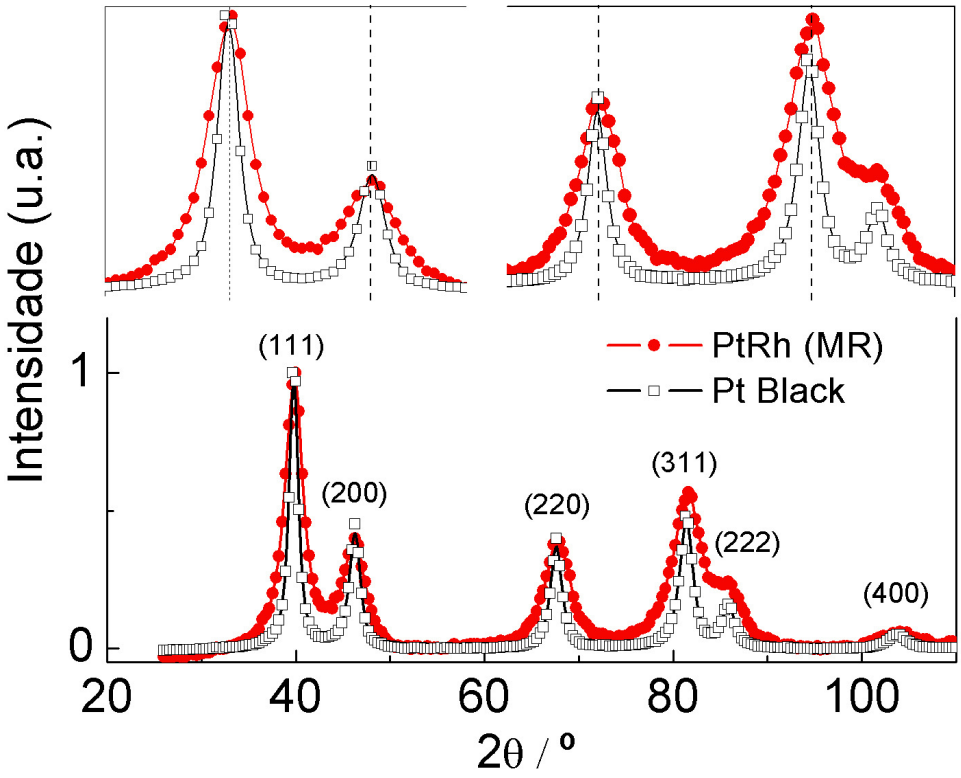


Figura 29: Difratogramas de raios X obtidos para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) na linha XPD do LNLS.

Deslocamentos significativos dos planos cristalográficos para maiores ângulos em 2θ para o material $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) não são observados. Estes deslocamentos são devidos a contrações da rede cristalina que indicam a formação de liga. Estes são mais evidentes em materiais onde a proporção atômica de ródio é maior $(Pt_{50}Rh_{50})$[29,57].

Utilizando-se os picos cristalográficos (111), (220), (311) e (400), pode-se estimar o tamanho médio do cristalito pelo método de Williamson-Hall[42] que consiste

da derivação da equação de Scherrer (ver na seção 3.1.6) e por meio dos picos dos difratogramas o parâmetro de rede a. A Tabela 3 contém os parâmetros estruturais do tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede a.

Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

Materiais	Tamanho médio do cristalito (nm)	Parâmetro de Rede *a* (nm)
Pt *black* (J-M)	**12,0 ± 1,0**	**0,3919 ± 0,0001**
$Pt_{70}Rh_{30}$ (MR)	**5,0 ± 0,5**	**0,3911 ± 0,0001**
Folha Pt	-	0,3923

Utilizando-se do método de Williamson-Hall, obteve-se a Figura 30 onde no gráfico de (Br cosθ) por (senθ) o coeficiente angular do ajuste linear é o valor da tensão da rede cristalina (η) e da intersecção do ajuste linear com o eixo y tem-se o tamanho médio do cristalito (L)

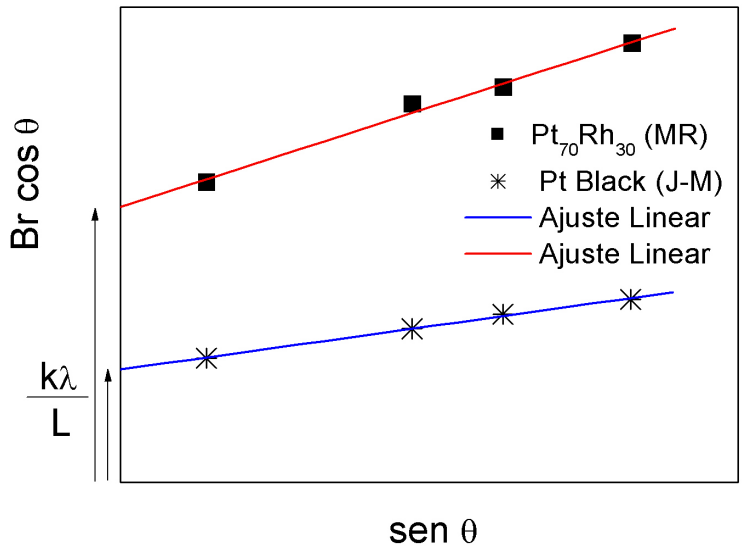


Figura 30: Gráfico de (Brcosθ) por (senθ) obtidos da derivação da equação de Scherrer pelo método de Wiliamson-Hall para os materiais de Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) e seus respectivos ajustes lineares.

Na Tabela 4 estão os valores obtidos de largura dos picos a meia altura dos diferentes planos cristalográficos e a tensão da rede cristalográfica (η).

Tabela 4: Valores da tensão da rede cristalográfica calculada para Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

Materiais	Plano (hkl)	2θ (º)	Brcosθ	**η (10^{-3})**
Pt Black (J-M)	(111)	39,82	0,017	**10,9 ± 0,4**
	(220)	67,63	0,021	
	(311)	81,45	0,023	
	(400)	103,75	0,025	
$Pt_{70}Rh_{30}$ (MR)	(111)	39,83	0,041	**27 ± 2**
	(220)	67,73	0,052	
	(311)	81,55	0,054	
	(400)	104,10	0,060	

Observa-se que para cristalitos médios menores tem-se uma maior contração da rede cristalina. Isto proporciona uma distância interplanar dos átomos menor na rede cristalina. Neste sentido, tem-se ligeira contração do parâmetro de rede do material $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em relação a Pt *black* (J-M).

Além dos parâmetros estruturais, por normalização dos espectros de DRX, podem-se fazer análises qualitativas comparativas de distribuição das faces cristalográficas dos materiais. Os difratogramas normalizados pelo valor da altura do pico (111) para os dois catalisadores estão em destaque na Figura 29. Observa-se que as contribuições das faces cristalográficas (311) e (222) para o $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) são ligeiramente maiores em relação ao Pt *black* (J-M), pois as alturas dos picos são maiores. Os picos de difração em ambos os espectros apresentam um alargamento sendo no material $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) maior devido ao tamanho médio estimado dos

cristalitos serem menores (Tabela 3) que o do material Pt *black* (J-M). Outra característica importante é que cristalitos menores apresentam maiores tensões na rede cristalográfica contribuindo para o alargamento do pico no difratograma[42].

Determinaram-se as propriedades eletrônicas dos materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) utilizando-se espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na energia de absorção da borda L_3 da Pt, na região de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*). Os espectros *ex situ* de XANES estão mostrados na Figura 31.

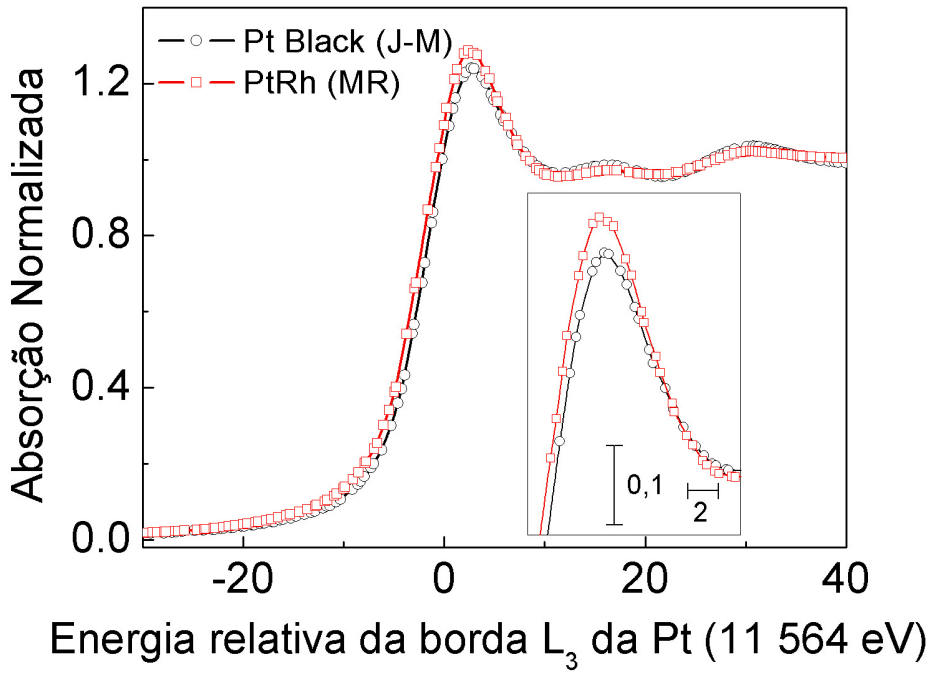


Figura 31: Espectros de XANES *ex situ* na borda L_3 da Pt para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

Na absorção na borda L_3 da Pt (11 564 eV) corresponde a transição eletrônica de $2p_{3/2}$ para *5d* e a magnitude desta absorção, *white line*, está diretamente relacionada com a ocupação dos estados eletrônicos no orbital *5d* localizado por volta de 3 eV após a borda de absorção[29]. Quanto maior esta magnitude menor é a

ocupação. Comparando os resultados obtidos na Figura 31 tem-se que a magnitude da *white line* é maior para o material $Pt_{70}Rh_{30}$ do que para Pt *black*. Isto está relacionado com o aumento dos estados degenerados desocupados da Pt proveniente da retirada de elétrons do orbital *5d* devido a presença de átomos de Rh na liga metálica.

Na Figura 32 mostra os espectros da região de XANES *in situ* para o Pt *black* (J-M) em 4 potenciais diferentes e na Figura 33 os espectros para o $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR), sendo eles na região de adsorção/dessorção de próton (0,1 V), região de dupla camada elétrica (ausência de processos faradáicos, 0,48 V) e região de formação de óxido (1,00 e 1,40 V).

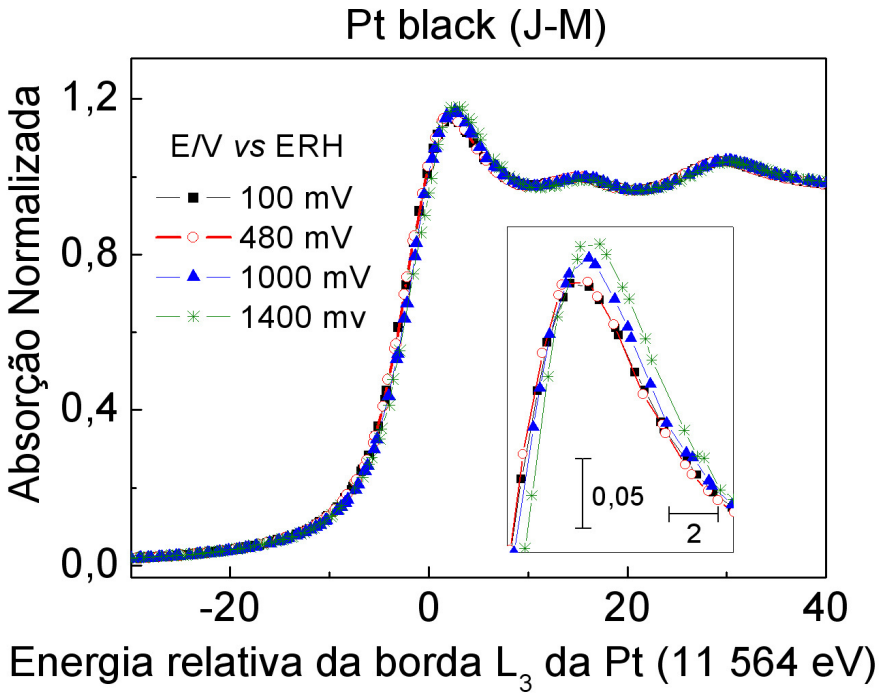


Figura 32: Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais Pt *black* (J-M) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 nos potenciais de 0,1 a 1,4 V *vs* ERH a 25 ºC. Obtidos na linha XAFS1 do LNLS.

Nota-se que a *white line* para o Pt *black* é maior em altos potenciais, região de formação de monocamada de óxido. Como as partículas com mais de 10 nm tem em torno de 10% dos átomos na superfície, a variação da *white line* sofre pouca variação com o potencial[58] para este material, pois o tamanho médio dos cristalitos da Pt *black* (J-M) é de 12 nm.

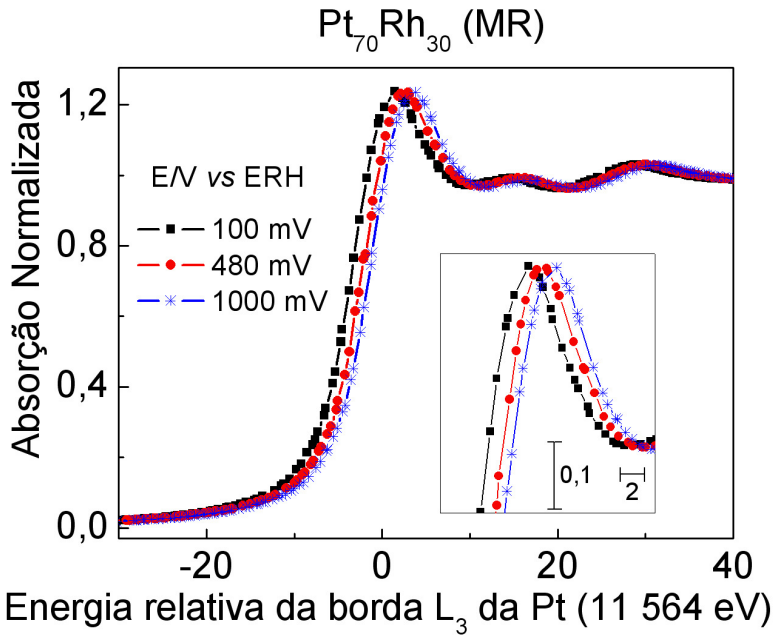


Figura 33: Espectros de XANES *in situ* na borda L_3 da Pt para os materiais $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 nos potenciais de 0,1 a 1,0 V *vs* ERH a 25 ºC. Obtidos na linha XAFS1 do LNLS.

Em estudos recentes, Kowal *et al.*[22] observaram pouca dependência da *white line* com o potencial em materiais de $PtRhSnO_2/C$. Relataram que este comportamento indica que as superfícies das partículas são apenas ligeiramente oxidadas, ao contrário do processo que ocorre com ródio *bulk*. Sugeriram que este comportamento está vinculado à formação do óxido Pt-O e Rh-O, sobre a superfície em potenciais mais positivos devido ao efeito de repulsão das espécies OH

adsorvidas. Neste sentido, em estudos para investigar o comportamento de repulsão dos adsorbatos OH/OH ou OH/O *Zhang et al.*[59] estudaram diferentes monocamadas de $Pt_{80}M_{20}$ (M = Au, Pd, Rh, Os e Re) sobre suporte de Pd (111) por XAS *in situ* e calcularam a repulsão OH/OH e OH/O nestes materiais comparado com Pt_{ML}/Pd (111). Observaram que o efeito repulsivo das espécies OH para $Pt_{80}Rh_{20}$/Pd (111) é 50% maior do que para Pt_{ML}/Pd (111). O grau de cobertura das espécies OH diminui sobre Pt na presença de um segundo metal e a força de adsorção das espécies OH sobre Rh é maior que na Pt. É provável que a não variação da w*hite line* com o potencial observada na Figura 33 seja devido a este efeito, onde a formação de Pt-O e/ou Rh-O na superfície do material $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) é deslocada para potenciais mais elevados. É relevante ressaltar a presença de óxidos sobre o material, identificado por EDX, que minimizam o efeito da variação da *white line* com o potencial no intervalo estudado.

A fim de comparar a vacância da banda dos materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) com o potencial, obteve-se a Figura 34. Observa-se que há aumento significativo da região da *white line* para o $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) devido a retirada de elétrons do orbital *5d* da Pt causado pela presença de átomos de Rh.

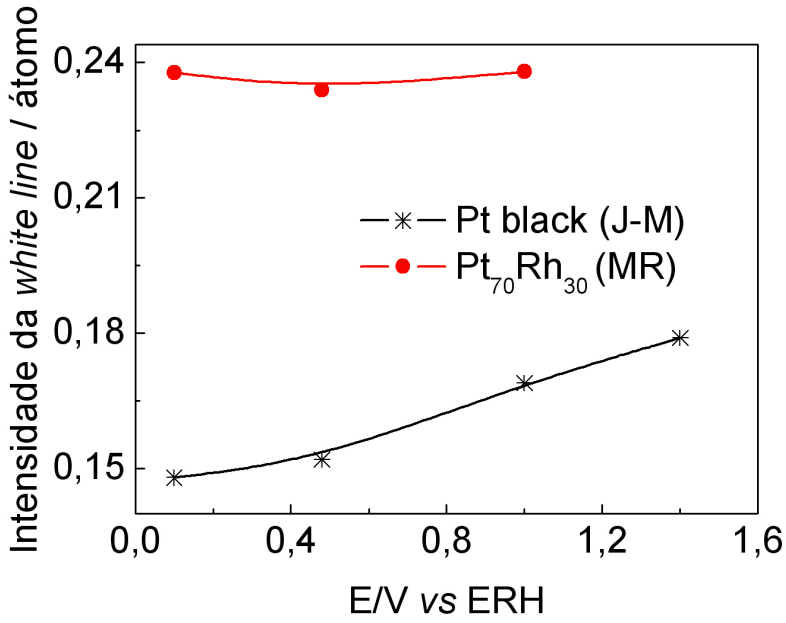


Figura 34: Comparação na intensidade da *White line* para os materiais Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR).

4.3.2 O efeito do segundo metal na liga $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). Ensaios Eletroquímicos e FTIR in situ.

Mostramos que a eletro-oxidação do etanol apresenta complexidade e a taxa de formação de seus produtos depende da concentração do etanol e do eletrólito suporte. Na reação de oxidação do etanol, uma das barreiras a ser vencida é o aumento na eficiência da quebra da ligação C-C. Neste sentido, nanopartículas a base de Pt (Pt-M) suportadas em carbono ou óxido vêm sendo estudadas e relatadas na literatura como sendo promissoras para esta eletrocatálise[22,29,30]. Assim, nanopartículas de platina-ródio mostraram-se promissoras a quebra da ligação C-C. É de valia ressaltar que se deve considerar não só a eficiência da quebra da ligação C-C na eletro-oxidação do etanol, mas a promoção da oxidação dos adsorbatos e do CO_{ads} a CO_2 após a quebra.

A eletro-oxidação do etanol em PtRh/C vem sendo estudada[29,57], porém em nanopartículas de PtRh não suportadas resultados não foram relatados. Assim, um breve relato sobre a eletro-oxidação do etanol em $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) e suas diferenças frente a Pt *black* (J-M) será exposto.

A Figura 35 apresenta voltamogramas cíclicos dos materiais $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) e Pt *black* (J-M) em 0,1 mol L^{-1} de $HClO_4$.

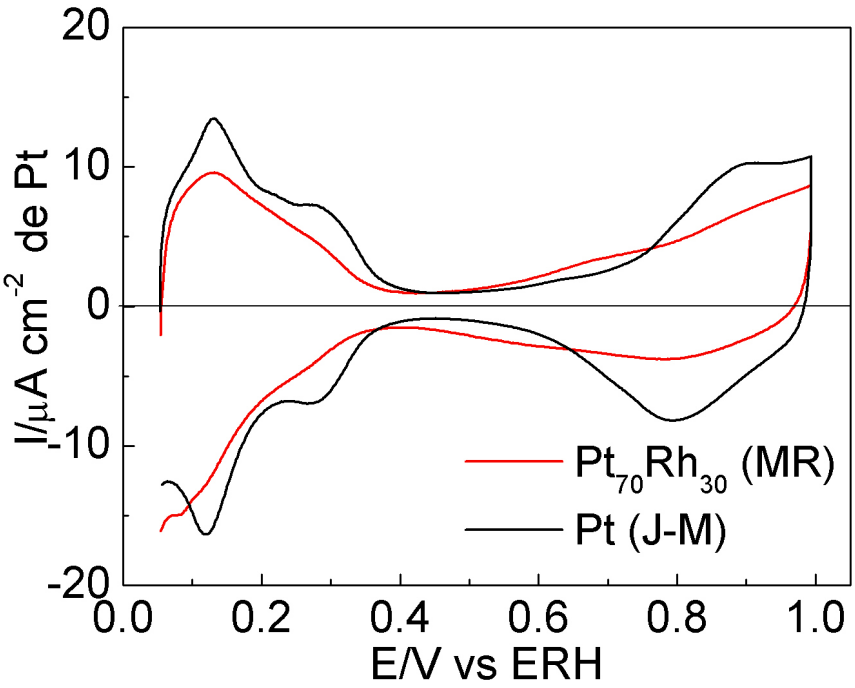


Figura 35: Voltametria cíclica de Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC.

Observa-se uma inibição na região de adsorção e dessorção de próton em $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em relação a Pt *black* (J-M). Este perfil de um único pico arredondado nesta região é característico de PtRh e está de acordo com o observado na

literatura[29,60]. Observa-se também na varredura anódica que a partir de 0,5 V há presença de um ombro sutil devido à formação de óxido sobre o ródio.

Como CO_{ads} é um dos intermediários adsorvidos durante a eletro-oxidação do etanol, fez-se oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido em 0,05 V. Este estudo é importante para observar o efeito do segundo metal na oxidação de CO_{ads} e para normalização dos resultados. A Figura 36 mostra o perfil de oxidação de CO_{ads} para os dois materiais.

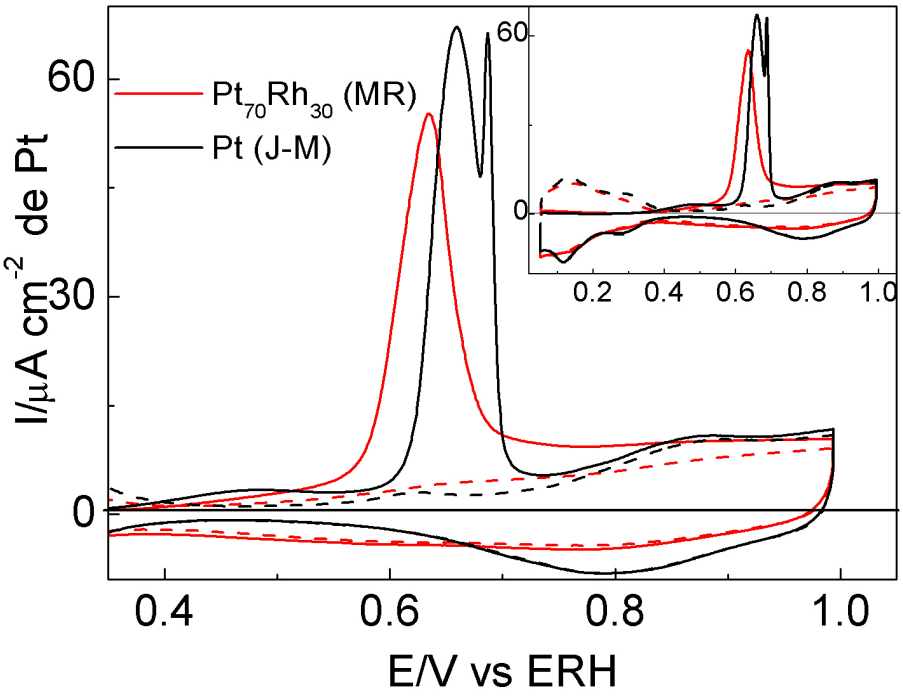


Figura 36: Varredura linear de oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido em 0,05 V para os materiais de Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1}, 25 ºC.

O máximo do pico de oxidação do CO_{ads} a CO_2 na varredura linear antecede em 0,04 V para o $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) comparado com Pt *black* (J-M). Isto é consequência da força de adsorção de Pt-CO ser menor para o material contendo Rh, como

evidenciado pela elevada modificação eletrônica sobre a Pt no material $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) mostrados nos resultados de XANES. Outro fator que contribuí para este deslocamento é a presença de óxido na superfície do ródio que desloca a oxidação de CO a CO_2 em potenciais menores, pois o mecanismo de oxidação do CO_{ads} segue o tipo bifuncional (LH), como já proposto[29,60]. Neste mecanismo bifuncional o papel de átomos de Rh é de grupos oxofílicos Rh-O e/ou Rh-OH que proporcionam à ocorrência de uma reação superficial entre o CO adsorvido sobre Pt e espécies oxigenadas produzidas em um sítio oxofílico vizinho e/ou; um efeito eletrônico associado a uma mudança na energia dos orbitais *5d* da Pt introduzida pelo outro elemento do compósito, enfraquecendo a ligação Pt-CO o que leva a formação de CO_2.

Em Pt *black* (J-M) tem-se dois picos distintos na oxidação, estes são atribuídos à presença de nanopartículas de tamanho diferente, onde o primeiro pico é devido à oxidação em partículas maiores e o segundo em menores, pois a força de adsorção do CO é maior nas partículas menores[53]. Outro fator que contribui para este fenômeno é a diferença da difusão superficial do CO nas faces cristalográficas (reação sensível à estrutura superficial)[61]. Em $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) a ausência desta separação pode ser atribuída a uma maior homogeneidade no tamanho dos cristalitos, ou seja, a distribuição de tamanhos destas partículas encontra-se em um intervalo menor que para o material Pt *black* (J-M). Para uma discussão plausível destes fenômenos com aspectos sobre a distribuição do tamanho das partículas e aglomerados é necessário obter imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), além de agregar estudos modelos da cinética de oxidação do CO_{ads}.

A Figura 37 mostra o primeiro ciclo das voltametrias cíclicas na eletro-oxidação do etanol em soluções de 0,01 mol L^{-1} a 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,1

mol L^{-1} $HClO_4$. Os perfis são característicos de sistemas que envolvem mais de uma etapa de reação. Estes são evidenciados devido ao comportamento de aumento e diminuição da densidade de corrente, que corriqueiramente são processos que envolvem formação e consumo de espécies em uma interface eletroativa e/ou competição entre estas espécies. O perfil da eletro-oxidação do etanol sobre nanopartículas de platina-ródio segue a tendência de comportamento apresentado e discutido para o Pt *black* (J-M). A região regida por processos de adsorção e dessorção de prótons apresentam um bloqueio na presença do etanol. Isto está correlacionado com a adsorção dissociativa das espécies orgânicas nesta interface. Porém, diferenças são observadas em relação ao Pt *black* (J-M) e serão brevemente discutidas.

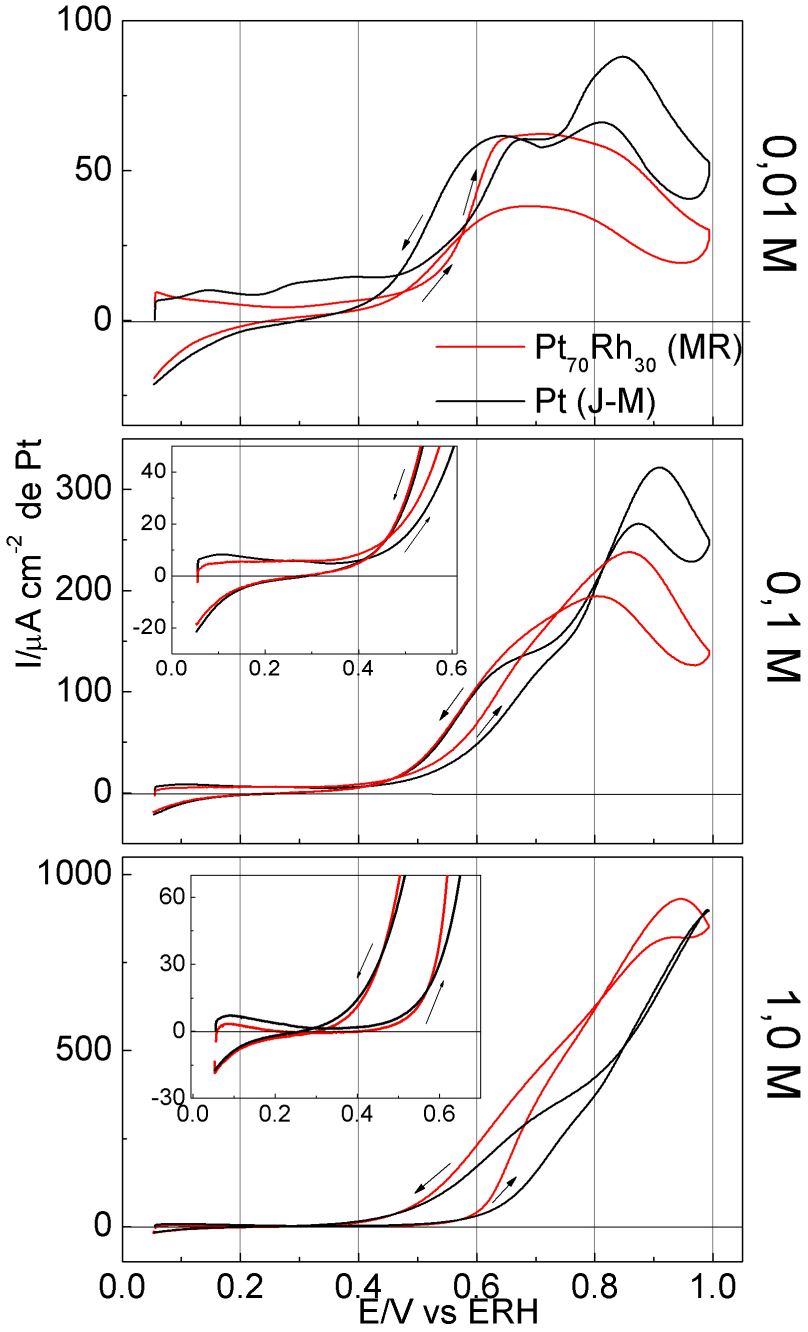


Figura 37: Voltametria cíclica da eletro-oxidação de 0,01 mol L^{-1}, 0,1 mol L^{-1} e 1,0 mol L^{-1} de etanol catalisadas por Pt *black* (J-M) (linha preta) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) (linha vermelha) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$ a v = 10 mV s^{-1} a 25 ºC. (1º ciclo voltamétrico).

Observa-se na Figura 37 para a concentração de 0,01 mol L^{-1} de etanol que a região regida pelo surgimento de platô em 0,6 V apresenta um platô maior para $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) do que para Pt *black* (J-M). Tem-se também que após 0,6 V o início

da oxidação do etanol antecede para o material que contém ródio em relação à platina pura para todas as concentrações de etanol estudadas.

Experimentos de FTIR *in situ* foram realizados para comparar os materiais de Pt *black* (J-M) e $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). A Figura 38 mostra espectros de FTIR *in situ* obtidos para 0,05 mol L^{-1} de etanol nas mesmas condições experimentais descritas para o Pt *black* (J-M).

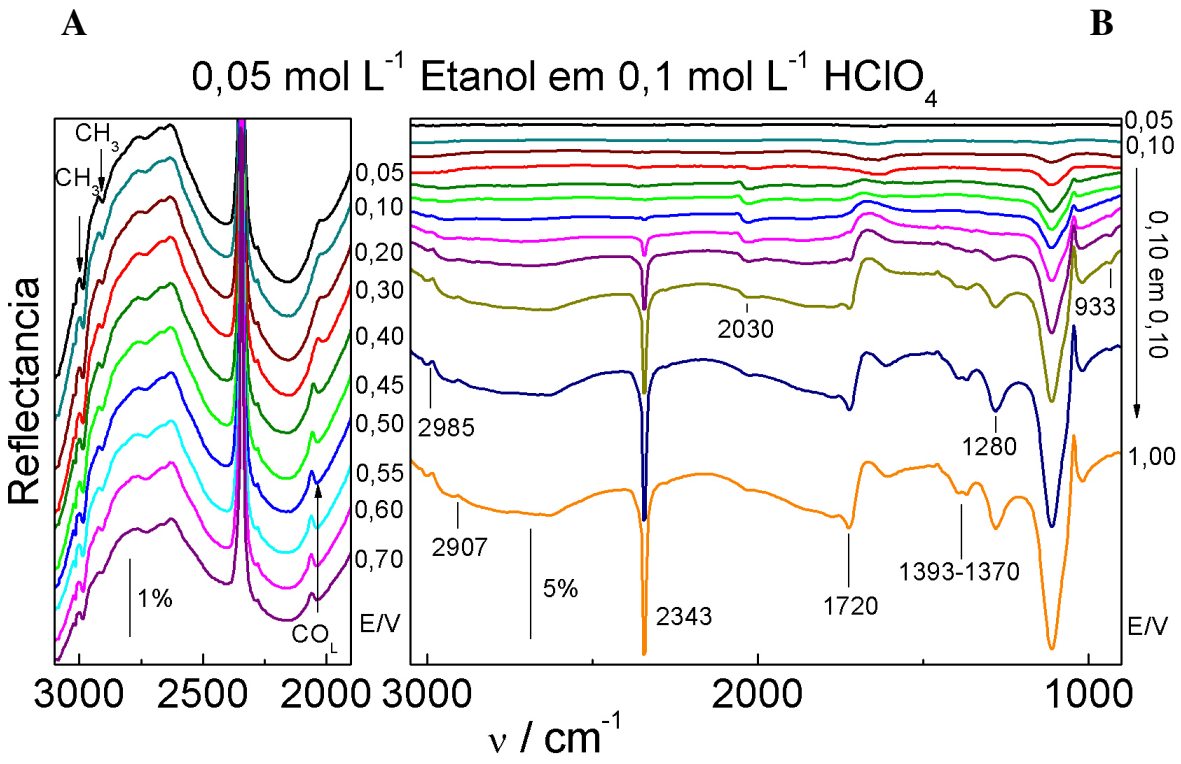


Figura 38: Espectros de FTIR *in situ* da eletro-oxidação de 0,05 mol L^{-1} de etanol em função do potencial catalisadas por $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR) em 0,1 mol L^{-1} $HClO_4$. Espectro de referência Ro = 0,05 V (B) e 1,0 V (A).

Comparando a Figura 38 com a Figura 17 A (oxidação de 0,05 mol L^{-1} etanol em Pt *black* (J-M)) observa-se que a presença de ródio favorece a quebra da ligação C-C, pois em 0,05 V há estiramento simétrico e assimétrico da espécie CH_3 (região entre 2900 e 3000 cm^{-1}) para o $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR). Além disso, observa-se que o

mecanismo de oxidação do etanol catalisada por materiais que contém ródio se diferencia do que contém apenas platina, pois na Figura 38 observa-se a formação de ácido acético (1280 cm^{-1}) e acetaldeído (933 cm^{-1}) na concentração de 0,05 mol L^{-1} de etanol e em Pt estes produtos não são observados.

O mecanismo da eletro-oxidação de etanol mostra diferença na presença de ródio em materiais a base de platina quando comparado com platina pura. Na literatura, encontra-se que estes catalisadores que contém ródio são promissores para a eletrocatálise de etanol[57]. Entretanto, apesar do material ser promissor para a quebra da ligação C-C, outras vias de oxidação do etanol, como ácido acético e acetaldeído, além da via de formação de CO_2, são favorecidas. Ademais, em estudos recentes, Kowal *et al.*[22] mostraram que materiais de PtRh suportados em SnO_2 deslocam para potenciais menores o início da oxidação do etanol. Porém, em âmbito fundamental, estudos de espectroscopia *in situ* e espectrometria *on line* devem ser realizados para identificar e quantificar os produtos majoritários destes sistemas, além de medidas de potencial em células a combustível.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que o perfil da oxidação do etanol é sensível a natureza do eletrólito suporte (H_2SO_4 e $HClO_4$). Ademais, mostrou-se baixa atividade catalítica para oxidação do etanol em H_2SO_4 do que em $HClO_4$ na concentração de 0,01 mol L^{-1} de etanol. Isto é devido a forte adsorção de (bi) sulfato em domínios (111) inibindo a adsorção dissociativa do etanol sobre a Pt. A oxidação do etanol em 0,01 mol L^{-1} ocorreu somente via CO_2 para os dois eletrólitos base (H_2SO_4 e $HClO_4$) e a formação de acetaldeído e ácido acético não foram observados.

A seletividade do caminho da reação de oxidação eletroquímica do etanol mostrou forte dependência com a concentração. Em concentrações baixas de etanol (0,01 a 0,05 mol L^{-1}) a oxidação ocorreu preferencialmente via formação de CO_2. Já em elevadas concentrações de etanol (0,1 a 1,0 mol L^{-1}) tem-se além da formação de CO_2, ácido acético e acetaldeído. Nos estudos em regime potenciostático, 0,48 V, a densidade de corrente máxima observada foi para a concentração de 0,5 mol L^{-1} de etanol, sendo os produtos majoritários ácido acético e acetaldeído. Entretanto em 0,01 mol L^{-1} de etanol, a oxidação via formação de CO_2 contribui com 67 % da carga total e em 0,5 mol L^{-1} de etanol contribui apenas com 10 % da carga total.

Os adsorbatos formados na eletro-oxidação do etanol são CO adsorvido ,CO_{ads}, e possíveis fragmentos de hidrocarbonetos, $CH_{x\text{-}ads}$; porém por FTIR *in situ* detectou-se apenas CO_{ads}, sendo a sua quantidade formada crescente com a concentração.

A presença de ródio nas nanopartículas a base de Pt, $Pt_{70}Rh_{30}$ (MR), indica favorecimento na quebra da ligação C-C em relação as nanopartículas de platina pura, Pt *black* (J-M). Porém, observou por FTIR *in situ* que além da oxidação do etanol via CO_2 há as vias de formação de ácido acético e acetaldeído em concentrações baixas de etanol (0,05 mol L^{-1}) na presença do ródio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

2.KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications.** New York: Willey, 1996. 375 p.

3.VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis,** v. 40, n.1-4, p. 111-121, 2006.

4.VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Eds.). **Handbook of fuel cells**: fundamentals, technology and applications. Weinheim: Willey, 2003. v. 4.

5.TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica** : princípios e aplicações. São Paulo: EDUSP, 1998. 224 p.

6.BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1973. v. 1.

7.KOLB, D. M. An atomistic view of electrochemistry. **Surface Science,** v. 500, p. 722-740, 2002.

8.BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: principles and applications. New York: John Wiley, 2000. 226 p.

9.TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatálise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova,** v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

10.WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova,** v. 23, n. 4, p. 538, 2000.

11.TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova,** v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989.

12.TICIANELLI, E. A.; SRINIVASAN, S.; DEROUIN, C. R.; REDONDO, A. Methods to advance technology of proton exchanger membrane fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 135, p. 2209, 1988.

13.TICIANELLI, E. A.; BEERY, J. G.; SRINIVASAN, S. Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 21, n. 7, p. 597-605, 1991.

14.WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry,** v. 22, n. 1, p. 1-7, 1992.

15.YANG, H.; VOGEL, W.; LAMY, C.; ALONSO-VALENTE, N. Structure and electrocatalytic activity of carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108, p. 11024-11034, 2004.

16.GAO, P.; CHANG, S.-C.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of the Electroanalytical Chemistry,** v. 212, p.161-178, 1989.

17.XIA, X. H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of the Electroanalytical Chemistry,** v. 437, p. 233, 1997.

18.LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussion,** v. 140, p. 399-416, 2008.

19.DE LIMA, R. B.; VARELA, H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin,** v. 41, p. 15-22, 2008.

20.TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; MOTHEO, A. J.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of the Electroanalytical Chemistry,** v. 444, p. 31-39, 1998.

21.SIMÕES, F. C.; DOS ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J.-M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources,** v. 167, p.1-10, 2007.

22.KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO_2 electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO_2. **Nature Materials,** v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.

23.CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 578, p. 315-321, 2005.

24.IWASITA, T; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science,** v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.

25.GOMES, J. F. **Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina por espectroscopia de geração de fótons de soma de freqüências**. 2007. 114 f. Tese (Doutorado em Físico-química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

26.DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; NART, F. C. Uso de espectrometria de massa em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS. **Química Nova,** v. 23, n. 3, p. 384-391, 2000.

27.WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108, p. 19413-19424, 2004.

28.COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussion,** v. 140, p. 379-397, 2008.

29.LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta,** v. 53, p. 2963-2971, 2008.

30.COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported $Pt_{50}Sn_{50}$ alloy catalyst. **Journal of Solid State Electrochemistry,** v. 12, p. 591-599, 2008.

31.CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications,** v. 6, p. 812-815, 2004.

32.WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol and Acetaldehyde adsorption on a carbon-supported Pt catalyst: A comparative DEMS study. **Fuel Cells,** v. 4, n. 1-2, p. 113-125, 2004.

33.FARIAS, M. J. S.; CAMARA, G. A.; TANAKA, A. A.; IWASITA, T. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 600, p. 236-242, 2007.

34.IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta,** v. 39, p. 531, 1994.

35.HARUTA, M.; TSUBOTA, S. Effects of size and contact structure of supported noble metal catalysts in low-temperature CO oxidation. In: WIECKOWSKI, A. (Ed.). **Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces**. New York: Marcel Dekker, 2003. 959 p.

36.SCHEIJEN, F. J. E.; BELTRAMO, G. L.; HOEPPENER, S.; HOUSMANS, T. H. M.; KOPER, M. T. M. The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: influence of platinum deposition procedure. **Journal of Solid State Electrochemistry,** v. 12, p. 483-495, 2008.

37.PARK, S.; XIE, Y.; WEAVER, M. J. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid, and formaldehyde electrooxidation. **Langmuir,** v. 18, p. 5792-5798, 2002.

38.SOLLA-GULLÓN, J.; RODRÍGUEZ, P.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Surface characterization of platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 10, p. 1359-1373, 2008.

39.RESSLER, T. WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. **Journal de Physique IV,** v. 7, p. 269-270, 1997.

40.PANDYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; MCBREEN, J.; OGRADY, W. E. In situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Nickel-Oxide Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 137, p. 383-388, 1990.

41.MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. 1CD-ROM.

42. SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray diffraction:** a practical approach. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.

43.TOSHIMA, N.; YONEZAWAB, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry,** v. 22, p. 1179-1201, 1998.

44.BOCK, C.; PAQUET, C.; COUILLARD, M.; BOTTON, G. A.; MACDOUGALL, B. R. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism. **Journal of the American Chemistry Society,** v. 126, p. 8028-8037, 2004.

45. CARVALHAL, R. F.; FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T. Polycrystalline Gold Electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. **Electroanalysis,** v. 17, p. 1251-1259, 2005.

46.WHITTON, J. L.; DAVIES, J. A. An electrochemical technique for removing thin uniform layers of gold. **Journal of the Electrochemical Society,** v. 11, p. 1347-1349, 1964.

47.SULLIVAN, F.; NEWTON, E. H. Electropolishing in cyanide electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society,** v.107, p. 886-891,1960.

48.JONES, T. Electropolishing of precious metals. **Metal Finishing,** v. 102, p. 45-57, 2004.

49.MCBREEN, J.; O'GRADY, E. EXAFS study of the nickel oxide electrode. **Langmuir,** v. 3, p. 428-433, 1987.

50.IWASITA, T.; XIA, X. H.; LIESS, H. D.; VIELSTICH, W. Electrocatalysis of organic oxidations: Influence of water adsorption on the rate of reaction. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 101, p. 7542-7547, 1997.

51.IWASITA, T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol Oxidation. **Journal of the Brazilian Chemistry Society,** v. 13, n 4, p. 401-409, 2002.

52.MOSTANY, J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; LIPKOWSKI, J. Thermodynamic studies of anion adsorption at stepped platinum (hkl) electrode surfaces in sulfuric acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 106, p. 12787-12796, 2002.

53. MAYRHOFER, K. J. J.; ARENZ, M.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: a selective review. **Electrochimica Acta,** v. 50, p. 5144-5154, 2005.

54.GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 625, p. 117-122, 2009.

55.MAILLARD, F.; LU, G.-Q.; WIECKOWSKI, A.; STIMMING, U. Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 109, p. 16230-16243, 2005.

56.BLYHOLDER, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. **The Journal of the Physical Chemistry,** v. 68, p. 2772-2777, 1964.

57. DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 106, p. 9825-9830, 2002.

58. RUSSEL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews,** v. 104, p. 4613-4635, 2004.

59.ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; SASAKI, K.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. **Journal of the American Chemical Society,** v. 127, p. 12480-12481, 2005.

60.LIMA, F.H.B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 617, p. 121-129, 2008.

61.SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. **Electrochemistry Communications,** v. 8, p. 189-194, 2006.