DANIEL AUGUSTO CANTANE

Investigação da oxidação eletroquímica de etanol por
espectrometria de massas *on-line* sobre nanoestruturas metálicas

Exemplar revisado

*O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do
IQSC-USP*

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique
Barros de Lima

São Carlos

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dedico esta Tese de doutorado à Deus, à minha Família - minha irmã Daniela R. Cantane e meu irmão Diego H. Cantane, em especial aos meus pais Luís C. Cantane e Maria Ap. Verde Cantane, e a minha lindinha e amada Líliane C. Battirofa, que sempre me apoiaram e me guiaram durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que apoiaram e ajudaram de alguma forma na realização desta tese de doutorado: profissionalmente, na orientação, no apoio técnico e nas valiosas discussões, além dos enriquecedores momentos culturais de formação pessoal, churrascos, *happy hours*, bares e amigos secretos. Desta forma, não poderia deixar de agradecer:

Ao Prof. Dr. Fábio Henrique Barros de Lima, pela orientação, discussões e contribuição na minha formação profissional;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (142803/2009-0), pela bolsa concedida de 01/08/2009 até 28/02/2010; a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (2009/11073-3), pela bolsa concedida de 01/03/2010 até 01/03/2013, e a FAPESP pelo apoio financeiro por meio do projeto de Pesquisa Temático – BIOEN (2009/07629-6), e o projeto de Auxílio à Pesquisa (2008/05156-0);

Ao pessoal do Serviço de Pós-Graduação (IQSC/USP), Andréia, Silvia e Gustavo, pelo auxílio e apoio;

Aos técnicos do Laboratório de Eletroquímica: Maristela, Mauro, Jonas, Valdecir (Fio), Gabriel e Paulo, pela pronta ajuda, amizade e pelas conversas e discussões na hora do café;

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica onde passei os últimos 10 anos da minha vida: Eduardo, Luciano (Tarzan), Luis Felipe (Rala), Daniela (Rosinha), Janaína (Jana), Amanda, Elenice, Thairo, Jairo, Adriana, Gustavo (Pio), Pietro, Guilherme, Patrícia, Sabrina (Sá), Felipe, Aniele, Valdemir (Pino), Nickson, Nicolas, Drielly, Marcelo, Raphael, Bruno, Melke, Elton, Paulo, Pedro, Andressa, Flavio (Koxó), José (Tio), Luiz (Luizão), Emilia, Maurício, Walter, Emerson, Emerson (Xuxu), Wanderson, Cristiane (Cris), Marcia (Marcinha), Adão, Eduardo (Spin), César, Vanessa (Nê), Amauri, Orlando, Kênia, Ayaz; obrigado pela ajuda, discussões, apoio emocional e pelas conversas e risadas do dia-a-dia, todos esses momentos foram importantes durante estes anos;

Aos amigos de outros grupos e de fora da universidade: Silvio (Juba), Jesus, Vivian (Vivi), Stênio (Tung), Daniel (Koxonha), Vinícius (Nício), Dionísio (Dio), Fernanda (Mineira), Jeferson (Jeff), Emilie, Gael, Luca, Fabiana, Bruno (Ovelha), Maurício (Bob), Fernanda (Fer), Rafael (Miyage), Denis (Mp), Mario (Marião), Marcia, Marta, Neia, Diego (Bolão), Marcos Paulo (Papoula), Marcio (Mion), Marcio, Luiz (Lafon), Maristela (Má), Ricardo (Office), Fabiana (Bia); a presença de todos estes anos tornou essa caminhada muito mais feliz e prazerosa;

Um agradecimento em especial à minha família, por todo apoio em todos os momentos da minha vida;

Um agradecimento especial também à Liliane C. Battirola e o Batatinha, por todo nosso amor, compreensão, paciência, amizade, companheirismo, por fazer senti-me tão especial e amado, e por tornar cada dia mais feliz.

RESUMO

CANTANE, D.A. **Investigação da oxidação eletroquímica de etanol por espectrometria de massas *on-line* sobre nanoestruturas metálicas**. 2013. 140 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Etanol é um combustível químico promissor como uma fonte de geração de energia *in situ* para a aplicação em células a combustível de baixa temperatura (25 °C). Entretanto, o desenvolvimento das células a combustível utilizando etanol no ânodo têm sido prejudicado devido à baixa eficiência na oxidação eletroquímica do etanol para dióxido de carbono. Com isso, esta tese tem como objetivo sintetizar novos eletrocatalisadores nanoestruturados e investigar a sua atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol; além de avançar no conhecimento do mecanismo reacional envolvido. Para o estudo em eletrólito ácido, os eletrocatalisadores foram formados por nanoestruturas do tipo casca-núcleo, *core-shell*, constituída de uma casca de Pt sobre núcleos de Rh, Cu e Ni, e de nanoestruturas de Pt com núcleo oco, *hollow*. Para o eletrólito alcalino, os catalisadores foram formados por eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh. Os produtos reacionais formados durante a eletro-oxidação do etanol nos diferentes eletrocatalisadores foram monitorados por medidas de espectrometria de massas *on-line*, *Differential Electrochemical Mass Spectrometry* - DEMS. Os resultados de DEMS *on-line* revelaram que o catalisador constituído de uma nanoestrutura de Pt depositada sobre um núcleo de Rh/C, com recobrimento em torno de 70 %, apresentou uma maior eficiência de conversão eletroquímica do etanol para CO₂ quando comparado com o eletrocatalisador de Pt/C. Neste caso, os átomos de Rh expostos atuaram como sítios ativos para a adsorção dissociativa do etanol. Por outro lado, o eletrocatalisador constituído de uma casca de Pt e uma estrutura oca no núcleo mostraram maiores taxas reacionais globais de oxidação do etanol quando comparado com o eletrocatalisador de Pt/C, o que foi atribuído à menor força de adsorção do etanol e dos intermediários formados sobre a superfície metálica. Isso é devido ao menor valor de energia (ϵ_d) do centro da banda *d* da Pt, que é causado pela contração da rede cristalina da Pt, devido à formação de uma nanoestrutura oca no núcleo (Efeito geométrico), e pela interação eletrônica dos átomos de Pt superficiais com átomos de Ni remanescentes nas camadas mais internas da nanopartícula (Efeito ligante). Os resultados em eletrólito alcalino mostraram que o eletrocatalisador de Pt apresenta a maior taxa reacional global de oxidação do etanol quando comparado com os eletrodos policristalinos de Pd e Rh. Os experimentos de DEMS *on-line*, por outro lado, mostraram que o Rh apresenta uma maior eficiência de conversão eletroquímica do etanol para CO₂ e o Pd catalisa a reação, preferencialmente, pela via de formação de ácido acético. Além disso, o eletrodo policristalino de Pd revelou que a produção de CO₂ ocorreu predominantemente por uma via divergente à observada para os eletrodos de Pt e Rh. Contudo, o entendimento do mecanismo de reação envolvido e das propriedades eletrocatalíticas podem propulsionar, futuramente, a comercialização generalizada das células a combustível de etanol direto.

Palavras-chave: Eletrocatalise. Oxidação. Etanol. Nanoestruturas. DEMS *on-line*

ABSTRACT

CANTANE, D.A. **Ethanol electro-oxidation investigated by on-line mass spectrometry on metallic nanostructures**. 2013. 140 f. Thesis (PhD) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Ethanol is a promising chemical fuel as an *in situ* source of energy generation for low-temperature fuel cells application (25 °C). However, due to the dominance of the parallel reaction pathway, the development of direct ethanol fuel cells (DEFC) has been impeded by the low activity of existing electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. Based on this, the thesis aims to synthesize novel nanostructured electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, besides deeper understanding of the reaction mechanism which takes place. The ethanol electro-oxidation reaction (EOR) was studied in acid electrolyte on carbon-supported core-shell electrocatalysts, consisting of Pt shell on Rh, Cu and Ni cores or on *hollow*-core nanostructure. On the other hand, in alkaline electrolyte, the reaction was investigated on electrodeposited polycrystalline Pt, Pd, Rh electrodes. The reaction products during EOR on different electrocatalysts were monitored by means of on-line DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) measurements. By on-line DEMS measurements, the Pt_{1.0}/Rh/C electrocatalysts revealed the highest efficiency for oxidizing ethanol to CO₂ in acid electrolyte, which was ascribed to its faster and more extensive ethanol deprotonation on the Pt-Rh sites, producing adsorbed intermediates in which the C-C bond cleavage is facilitated. On the other hand, potentiodynamic and potentiostatic curves showed the higher overall reaction rate for ethanol oxidation on Pt *hollow* nanostructure than that observed for Pt_{1.0}/Rh/C and commercial Pt/C electrocatalysts, which might be attributed to the weaker adsorption strength of ethanol and intermediate species, such as CO and CH_x. This improvement is achieved by the *hollow*-induced lattice contraction (Geometric effect) and the presence of Ni atoms located at the underneath Pt shell (Electronic effect). Both of these structural features may result in a decrease of the Pt 5*d*-band center - a great way for enhancing both the catalysts' activity and Pt mass activity for ethanol oxidation in acid fuel cells. In the case of ethanol electro-oxidation in alkaline electrolyte, the results showed that the highest overall reaction rate occurred on Pt electrocatalyst when compared with polycrystalline Pd and Rh electrodes. On-line DEMS experiments revealed that the polycrystalline Rh electrode exhibited greater efficiency for oxidizing ethanol to CO₂, but Pd showed higher amounts of acetic acid (ethylacetate). Furthermore, in the case of Pt and Rh electrocatalysts, the CO₂ formation proceeded via the CO_{ad} and CH_{x,ad} species oxidation, however, on Pd electrode, the reaction occurred via a divergent pathway. Therefore, a deeper understanding for both catalysts' activity and reaction mechanism seems to be a promising way for resolving the major obstacles to the widespread commercialization of low-temperature fuel cells.

Keywords: Electrocatalysis . Ethanol Oxidation. Nanostructures. On-line DEMS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de oxidação eletroquímica de etanol. Intermediários e produtos reacionais formados em eletrólito ácido (linha contínua) e em eletrólito alcalino (linha tracejada). Adaptado de Koper <i>et al.</i> ⁵⁰	22
Figura 2 - Representação da formação da nanoestrutura <i>Hollow</i> a partir da nanoestrutura do tipo <i>core-shell</i> por meio de um processo de interdifusão de átomos	33
Figura 3 - Ilustração do ajuste da curva do difratograma para o material de Rh/C.....	46
Figura 4 - Representação esquemática da célula espectroeletroquímica: (1) contra eletrodo; (2) contato do eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de referência; (4) fluxo de gás (entrada e saída); (5) eletrodo de trabalho; e do aparato de DEMS <i>on-line</i> : (a) controle eletrônico do espectrômetro de massas, (b) quadrupolo e detector; (c1 e ; c2) câmara principal e pré-câmara; (d1 e d2) bomba turbo molecular; (e) bomba mecânica; e (f) conector e válvula do sistema de vácuo.....	49
Figura 5 - Curvas de voltametria cíclica da (i) deposição de Cu em regime de sub-tensão no núcleo de Rh/C (linha azul) em solução de H ₂ SO ₄ (0,05 mol L ⁻¹) e CuSO ₄ (0,05 mol L ⁻¹) livre de O ₂ , (ii) o Rh/C (linha preta) em solução de H ₂ SO ₄ (0,05 mol L ⁻¹) livre de O ₂ , e (iii) o material Pt _{1,0} /Rh/C (linha vermelha) em solução de H ₂ SO ₄ (0,05 mol L ⁻¹) livre de O ₂ . (ii) e (iii) foram adicionadas para exemplificação. Velocidade de varredura de 0,01 V s ⁻¹ e temperatura de 25 °C	53
Figura 6 - Imagens de MET (escala de 20 nm) e histogramas da distribuição média do diâmetro das nanopartículas suportadas sobre o carbono: (a) Pt/C; (b) Rh/C, e (c) Pt _{1,0} /Rh/C55	
Figura 7 - Padrões de difração de raios X para os materiais sintetizados: (a) Rh/C (linha pontilhada), Pt _{1,0} /Rh/C (linha cinza) e Pt/C (linha preta) e (b) detalhe do plano cristalográfico (111)	57
Figura 8 - Espectros de XANES <i>in situ</i> na borda Pt L ₃ para os materiais: (a) Pt/C e (b) Pt _{1,0} /Rh/C; nos potenciais de 0,4; 0,9; e 1,1 V (ERH) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂	59
Figura 9 - Curvas voltamétricas para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L ⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ . A linha tracejada mostra o perfil voltamétrico da Pt/C em eletrólito ácido na ausência de etanol 25 °C. Velocidade de varredura de 0,01 V s ⁻¹	61
Figura 10 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS <i>on-line</i> para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L ⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) <i>m/z</i> = 44 (CO ₂ +acetaldeído); (b) <i>m/z</i> = 22 (CO ₂); (c) <i>m/z</i> = 29 (acetaldeído); e (d) <i>m/z</i> = 61 (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,01 V s ⁻¹	63

Figura 11 - Perfis voltamétricos para a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C nas concentrações de etanol de 0,01(linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) e nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ com velocidade constante de varredura de 0,01 V s⁻¹. A linha tracejada mostra o perfil voltamétrico do Rh/C em eletrólito ácido na ausência de etanol 25 °C 66

Figura 12 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹. Linha tracejada representa a primeira VCEM para a concentração de etanol de 0,1 mol L⁻¹ e na temperatura de 60 °C..... 68

Figura 13 - Perfis voltamétricos para a eletro-oxidação do etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de Pt_{MC}/Rh/C: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho) na concentração de etanol de 0,1 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ com velocidade constante de varredura de 0,01 V s⁻¹. Temperatura de 25 °C..... 73

Figura 14 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de Pt_{MC}/Rh/C: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); na temperatura de 25 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); e (c) $m/z = 29$ (acetaldeído). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹ 74

Figura 15 - Curvas cronoamperométricas durante a eletro-oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de Pt_{MC}/Rh/C: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); na temperatura de 25 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, permanecendo no potencial de 0,5 V (ERH) por 1800 s 76

Figura 16 - Perfis das CCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de Pt_{MC}/Rh/C: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); permanecendo em 0,5 V (ERH) por 1800 s na temperatura de 25 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo o fragmento iônico de massa $m/z = 29$ (acetaldeído)..... 78

Figura 17 - Padrões de difração de raios X para os materiais sintetizados: (a) Pt/C; (b) Pt/Cu/C- citrato; e (c) Pt/Cu/C-poliol. Detalhe do plano cristalográfico (111) (à direita)..... 80

Figura 18 - Ilustração do processo de formação das nanopartículas de Pt/Cu/C-citrato: (a) a reação de troca galvânica espontânea não homogênea durante a síntese e (b) possível estrutura formada, constituída de uma camada de Pt e um núcleo formado pela solução sólida (ou liga) entre os átomos de Pt e Cu. Ilustração adaptada de Strasser *et al.*¹⁴⁰ 81

Figura 19 - Curvas de voltametria cíclica para os materiais de: Pt/Cu/C-citrato (linha azul) e Cu/C (linha preta) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 25 °C. Velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹ 83

Figura 20 - Curvas de voltametria cíclica para a oxidação de 0,01 mol L⁻¹ de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C (linha preta) e Pt/Cu/C (linha azul) nas temperaturas de (a) 25 e (b) 60 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹ 84

Figura 21 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS <i>on-line</i> para a eletro-oxidação de 0,01 mol L ⁻¹ de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C (linha preta) e Pt/Cu/C (linha azul) nas temperaturas de 25 (linha contínua) e 60 °C (linha pontilhada) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 22$ (CO ₂); (b) $m/z = 44$ (CO ₂ +acetaldeído); e (c) $m/z = 29$ (acetaldeído). Velocidade de varredura de 0,01 V s ⁻¹	86
Figura 22 - Curvas de voltametria cíclica para o material <i>core-shell</i> de Pt/Ni/C aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de 0,05-1,1 V (ERH) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) na velocidade de varredura de 0,03 V s ⁻¹ . Temperatura de 25 °C	88
Figura 23 - Imagens de MET-V para o material <i>core-shell</i> de Pt/Ni/C, antes das ciclagens de potencial, no modo: (a) campo claro (<i>bright-field</i> - BF) e (b) campo escuro (<i>dark-field</i> - DF). Histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas.	90
Figura 24 - (a) Imagem de MET-V-HAADF da nanopartícula Pt/Ni/C antes das ciclagens de potencial. (b) Varredura linear de EDX ao longo da nanopartícula monitorando os elementos: Pt (linha preta) e Ni (linha vermelha)	91
Figura 25 - (a) Imagem de MET-V-HAADF da nanopartícula Pt/Ni/C após as ciclagens de potencial. (b) Varredura linear de EDX ao longo da nanopartículas monitorando os elementos: Pt (linha preta) e Ni (linha vermelha). Histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas	93
Figura 26 - Padrões de DRX para os materiais: (a) Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C, obtido após as ciclagens de potencial em eletrólito ácido; e (b) <i>core-shell</i> de Pt/Ni/C. Os padrões de DRX para as nanopartículas de (c) Pt/C e (d) Ni/C, obtida antes da deposição da Pt, foram incluídos para comparações. Detalhe a esquerda dos planos cristalográficos (111) e (220)	95
Figura 27 - Espectros de XANES <i>in situ</i> para a nanoestrutura Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C: (a) na borda Pt _{L3} e (b) na borda Ni _k em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ nos potenciais de 0,4 e 0,9 V (ERH). Os espectros de XANES <i>in situ</i> para a Pt/C e para os padrões de NiO, Ni(OH) ₂ e Ni metálico foram incluídos para comparações.	97
Figura 28 - Comparação dos perfis de: (a) voltametrias cíclicas e (b) <i>stripping</i> de CO para a nanopartícula de Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C (linha azul) e Pt/C (linha vermelha) em soluções de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ na temperatura de 20 °C. Velocidade de varredura de 0,03 V s ⁻¹ ...	100
Figura 29 - Curvas voltamétricas para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L ⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os eletrocatalisadores de: (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C (símbolo azul) em solução de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ . As linhas verdes tracejadas representam o 1º ciclo voltamétrico. As linhas pretas mostram a VC em eletrólito ácido na ausência de etanol. Velocidade de varredura de 0,03 V s ⁻¹ e temperatura de 20 °C	102
Figura 30 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS <i>on-line</i> para a eletro-oxidação de 0,01 mol L ⁻¹ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C (símbolo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20 °C em solução aquosa de HClO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) livre de O ₂ , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO ₂ +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO ₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada). Velocidade de varredura de 0,03 V s ⁻¹	104

Figura 31 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/*hollow*/C (simbo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20 °C em solução aquosa de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). Velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹. O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada)..... 105

Figura 32 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/*hollow*/C (simbo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20 °C em solução aquosa de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). Velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹. O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada)..... 105

Figura 33 - Atividade eletrocatalítica em termos de (a) específica e (b) mássica de Pt para as nanoestruturas Pt-Ni/*hollow*/C (azul) e Pt/C (vermelho) durante a eletro-oxidação de diferentes concentrações de etanol em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) em condições cronoamperométricas nos potenciais 0,5 (preenchido) e 0,6 V (rachurado) por 1200 s. Temperatura de 20 °C..... 108

Figura 34 - Curvas de cronoamperometria para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os eletrocatalisadores de: (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul); permanecendo por 1200 s nos potenciais de 0,5 e 0,6 V (ERH) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. Temperatura de 20 °C. 110

Figura 35 - Sinais das CCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os eletrocatalisadores de (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul), permanecendo por 1200 s nos potenciais de 0,5 e 0,6 V (ERH) na temperatura de 20 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (i) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (ii) $m/z = 29$ (acetaldeído); (iii) $m/z = 22$ (CO₂); e (iv) $m/z = 61$ (acetato de etila). 111

Figura 36 - (a) Curvas de voltametria cíclica em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 25 °C e velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹. para os eletrodos de: Pd/Au/PTFE (linha tracejada), após a deposição de Pd sobre o Au/PTFE, e Pd/Au/PTFE (linha+símbolo), que representa o teste de estabilidade e buracos. O VC do Au/PTFE foi adicionado para comparação. (b) ampliação destaca a região de formação/redução de espécies oxigenadas sobre Au 113

Figura 37: Curvas de (a) voltametria cíclica e (b) *stripping* de CO para os eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh. Fragmentos iônicos de massas: (c) $m/z = 44$ (CO₂⁺) e (d) $m/z = 22$ (CO₂²⁺), ambos correspondentes à formação de CO₂ em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 25 °C. Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ 115

Figura 38 - Curvas de voltametria cíclica para a eletro-oxidação de 0,01 (linha+símbolo) e 0,1 mol L⁻¹ (linha) de etanol sobre os eletrocatalisadores policristalinos de: (a) Rh (verde), (b) Pd(preto) e (c) Pt (vermelho) em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. As linhas tracejadas são os perfis voltamétricos dos eletrodos em eletrólito alcalino na ausência de etanol. Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ e temperatura de 25 °C 117

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos para a oxidação de 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre Pt em solução de NaOH em pH: 9,0 (linha tracejada), 11,0 (linha azul) e 13,0 (linha contínua) livre de O₂ em condições estacionárias (0 rpm) e velocidade de rotação de 1000 rpm. A velocidade de varredura foi de 0,03 V s⁻¹ 120

Figura 40: Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Rh na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ 121

Figura 41: Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Pd na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ 122

Figura 42 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Rh na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ 122

Figura 43 - Ilustração das diferentes formas de adsorção do etanol e os possíveis intermediários formados sobre o Rh e a Pt. Com base nas discussões de Barteu *et al.*^{96, 97} .. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações globais em uma célula a combustível (PEM) alimentada com diferentes álcoois no ânodo e oxigênio no cátodo. Os respectivos potenciais padrão no equilíbrio (E°_{eq}) e as densidades de energia gerada foram adicionados para comparações.....	19
Tabela 2 - Eficiência média para a formação de CO_2 em relação aos outros produtos formados durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C e Rh/C nas concentrações de etanol de 0,01 e 0,1 mol L ⁻¹ em solução de $HClO_4$ (0,1 mol L ⁻¹) nas temperaturas de 25 e 60 °C.....	70
Tabela 3 - Eficiência média para a formação de CO_2 durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C , Rh/C e $Pt_{1,0}/Rh/C$ na concentração de etanol de 0,1 mol L ⁻¹ em solução de $HClO_4$ (0,1 mol L ⁻¹) na temperatura de 25 °C.	75
Tabela 4 - Composição atômica média dos elementos de Pt e Ni obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para a nanoestrutura <i>core-shell</i> de Pt/Ni/C sintetizada, antes e após, ciclagem de potencial em eletrólito ácido.....	89
Tabela 5 - Eficiência média para a formação de CO_2 em relação aos outros produtos formados durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C e Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C nas concentrações de etanol de 0,01, 0,1 e 1,0 mol L ⁻¹ em solução de $HClO_4$ (0,1 mol L ⁻¹) na temperatura de 20 °C.....	109

SUMÁRIO

1	Motivação.....	15
2	Introdução	18
2.1	A Reação de Eletro-Oxidação do Etanol	21
2.2	Eletrocatalisadores para a Eletro-oxidação do Etanol	23
2.3	Eletrocatalisadores com nanoestruturas do tipo core-shell.....	32
2.3.1	Formação de nanoestruturas do tipo Hollow.....	33
3	Objetivo.....	35
4	Procedimento Experimental.....	36
4.1	Síntese das nanopartículas de Rh e Pt.....	37
4.2	Síntese das nanopartículas de estrutura core-shell.....	38
4.2.1	Nanoestruturas do tipo Pt _{MC} /Rh/C (MC = 0,5; 1,0; e 2,0)	38
4.2.2	Nanoestruturas do tipo Pt/Cu/C, Pt/Ni/C e Pt-Ni/hollow/C	40
4.3	Preparação dos Eletrodos Policristalinos de Pt, Pd e Rh.....	43
4.4	Caracterizações das nanopartículas	44
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
4.4.2	Difratometria de raios X (DRX).....	45
4.4.3	Espectroscopia de Absorção de raios X	46
4.4.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)	47
4.4.5	Experimentos Eletroquímicos	47
4.4.6	Espectrometria de Massas Acoplada a uma Célula Eletroquímica	49
5	Resultados e Discussão	53
5.1	Eletro-oxidação de Etanol em Eletrólito Ácido.....	53
5.1.1	Pt/C, Rh/C e Pt _{MC} /Rh/C (MC=0,5; 1,0; e 2,0)	53
5.1.1.1	Caracterização das Nanopartículas	55
5.1.1.2	Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação do etanol.....	61
5.1.2	Nanoestrutura core-shell de Pt _{shell} /Cu _{core} /C	80
5.1.1.1	Caracterização das Nanopartículas	80
5.1.1.2	Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação de etanol.....	83
5.1.3	Nanoestruturas core-shell de Pt _{shell} /Ni _{core} /C e Pt-Ni/hollow/C.....	88
5.1.1.1	Caracterização das Nanopartículas	88
5.1.1.2	Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação de etanol.....	99

5.2	Eletro-oxidação do etanol em eletrólito alcalino	113
5.2.1	Eletrodos policristalinos de Pt, Rh e Pd	113
5.2.1.1	Eletro-oxidação de Etanol em Eletrocatalisadores de Pt, Pd e Rh em eletrólito alcalino. 114	
5.2.1.2	Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação do etanol sobre eletrodos policristalinos de Pt, Rh e Pd.	117
6	Conclusões	127
7	Referências	130

1 Motivação

O aumento acelerado pela demanda de recursos naturais em todo o mundo vem desafiando os cientistas a desenvolver tecnologias de geração de energia renovável, limpa, economicamente viável e que possam ser produzidas em escala industrial. Neste cenário, as células a combustível vêm se destacando por atuarem como sistemas eficientes de geração de energia limpa, ou seja, se utilizam de combustíveis renováveis gerando produtos de baixa toxicidade.¹⁻⁴ Estes sistemas trabalham como uma célula galvânica regular, com a exceção de que o combustível é externamente suplementado, convertendo a energia química das moléculas em energia elétrica.⁵

Dentre os diferentes tipos de células a combustível propostas,^{5, 6} as constituídas por eletrólito polimérico, *Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells*, estão dentre as mais promissoras, com vantagens relacionadas à elevada eficiência, a emissão relativamente baixa de poluentes, e a temperatura de operação moderada (25-200 °C).^{2,7} Atualmente, as células PEM alimentadas com hidrogênio (H₂) gasoso ultrapuro, no ânodo, e oxigênio (O₂) - proveniente geralmente do ar atmosférico, no cátodo, e constituídas de catalisadores de metais nobres, como a platina (Pt), podem atingir densidades de potência de operação satisfatória (50-250 kW, ~1 W cm⁻² em 0,6V)^{7,8} para serem aplicadas em sistemas de transporte, como o automotivo e marítimo. Desta forma, o H₂ e o O₂, como combustíveis, podem desempenhar um papel importante para a geração de energia futura, atuando no lugar dos atuais combustíveis não renováveis, tais como a gasolina e o diesel. Além disso, as células PEM que operam em temperaturas baixas (< 25 °C) podem ser aplicadas em equipamentos portáteis (0,5-100 W), tais como os tocadores MP3, computadores portáteis, telefones celulares e outros equipamentos dentro desse nicho tecnológico.⁹ Estes dispositivos podem substituir ou

atuar em conjunto com as atuais baterias recarregáveis de níquel-hidreto metálico ou de íons lítios.¹⁰

Entretanto, questões tecnológicas, que envolvem desde a produção e o armazenamento de H₂ gasoso quanto a utilização de catalisadores a base de metais nobres, têm dificultado a utilização em larga escala das células PEM, elevando assim, o seu custo final (\$ 61,00 kW⁻¹).² A produção de H₂ livre de contaminantes, ou seja, livre de monóxido de carbono (CO);¹¹ sulfeto de hidrogênio (H₂S);^{12, 13} óxido nitroso (NO_x);¹⁴ dentre outros,¹⁴ é necessária para manter a atividade catalítica elevada das células PEM, uma vez que estes contaminantes bloqueiam os sítios livres para a reação, levando à rápida desativação dos eletrocatalisadores.¹⁵ Atualmente, existem diferentes métodos em escala industrial para a produção de H₂ gasoso a partir de fontes renováveis - incluindo energia solar, hidroelétrica e de biomassa; ou não renováveis.¹⁶⁻¹⁸ Entretanto, estes processos envolvem alguns estágios reacionais em condições severas de temperatura, tais como: (i) a reforma de CO através da reação de deslocamento do vapor d'água, *water-gas shift* - WGS;^{19, 20} (ii) a oxidação seletiva de CO para CO₂, *selective CO oxidation reaction* - *SELOX*;²⁰ ou (iii) a hidrogenação de CO para metano (CH₄),²¹ o que tornam a sua utilização nas células PEM dificultada e/ou inviável – já que para os dispositivos portáteis, por exemplo, a baixa temperatura de operação é uma questão vital. Por fim, a necessidade constante de manutenção na infraestrutura de distribuição/estocagem do hidrogênio gasoso, que ainda é de custo elevado nos atuais sistemas sólidos, e a baixa densidade gravimétrica específica do hidrogênio (2,0 kWh Kg⁻¹, 6% em massa),¹⁸ tornam sua utilização pouco viável como combustível em células a combustível do tipo PEM.

Diante desse cenário, tem sido considerada a utilização direta de combustíveis líquidos, na temperatura ambiente, nas células como uma alternativa ao H₂ gasoso. Neste sentido, a utilização direta de álcoois como combustíveis nas células PEM permite a direta conversão da energia química do álcool em energia elétrica. Isto pode proporcionar o uso

generalizado das células a combustível em sistemas portáteis.^{2, 22} Entretanto, para isto, é necessário que a oxidação do álcool ocorra de forma eficiente, ou seja, formando somente CO_2 e H_2O (+calor) como os produtos finais, para gerar alta densidade de potência. No entanto, até o presente momento, não existem eletrocatalisadores que atuem eficientemente na total oxidação eletroquímica (eletro-oxidação) de etanol à CO_2 ,²³⁻³¹ formando principalmente acetaldeído e ácido acético como os produtos finais da reação. Para contornar este problema, os atuais eletrocatalisadores devem ser manipulados em escala nanométrica, maximizando seus efeitos eletrônicos, para atuarem de forma mais seletiva (eficiente) na oxidação do etanol. A capacidade de manipular a estrutura e morfologia dos eletrocatalisadores numa escala nanométrica permite um maior controle das suas propriedades químicas,³² conduzindo ao aumento significativo das suas propriedades catalíticas. Esta manipulação é a chave central para superar os atuais inconvenientes na tecnologia de células a combustível PEM que operam principalmente em temperatura ambiente.

Para este propósito, nesta tese de doutorado, objetiva-se avançar no conhecimento do mecanismo da oxidação eletroquímica de etanol e na modificação de catalisadores representativos para sua oxidação por meio da síntese de nanoestruturas do tipo casca-núcleo, *core-shell*.³³

2 Introdução

Recentemente, no campo da química sustentável, o conceito de “economia do CO₂” tem sido amplamente discutido. G.A. Olah, laureado com o Nobel em 1994, apresentou este termo pela primeira vez como a “economia do metanol”.³⁴ A chamada economia do CO₂ atua como um caminho promissor na geração de recursos energéticos e na diminuição da quantidade de CO₂ atmosférico, ou seja, converte o CO₂ atmosférico em um composto químico útil, como metanol, ácido fórmico e etanol,³⁵ os quais podem ser oxidados para a geração de energia, proporcionando desta forma, um modo contínuo de reciclagem do CO₂. Neste contexto, diversos métodos vêm sendo utilizados a fim de transformar o CO₂ atmosférico em metanol ou em outros combustíveis úteis (ácido fórmico, etanol e outros),³⁵ entretanto, muitos obstáculos ainda não foram superados. Um exemplo de progressão que aborda os desafios na conversão de combustíveis fósseis derivados de CO e CO₂ em um composto químico útil foi recentemente demonstrado por Tsang *et al.* usando catalisadores de Cu suportados em nanoestruturas *core-shell* de ZnO_{core}/CdSe_{shell},³⁶ onde a seletividade da hidrogenação do CO₂ para a conversão em metanol aumentou 75% sobre estas nanoestruturas. Este resultado apresentou novas oportunidades para entender, em nível atômico, os efeitos de tamanho, forma e interação metal-suporte em nanoescala, proporcionando à maximização das propriedades catalíticas deste material.

Considerando a importância do conceito da economia do CO₂, que atua tanto na conversão de CO₂ em um combustível químico útil como na transformação eficiente deste combustível em energia, um desafio central que ainda permanece no campo da energia limpa é a oxidação total dos compostos obtidos (os combustíveis) para CO₂ durante a geração de energia, completando desta forma, o ciclo da energia renovável.

Atualmente, diferentes álcoois vêm sendo extensivamente estudados como um potencial combustível para a sua utilização direta em células a combustível, *Direct Alcohol Fuel Cells* - DAFCs. Dentre os diferentes álcoois; o metanol,^{3, 37, 38} etanol,^{4, 39} etileno glicol,^{3, 40} 1-propanol⁴¹ e glicerol^{42, 44} são estudados amplamente por apresentarem valores de densidade de energia específica elevada quando comparados com os outros combustíveis de origem fóssil, como por exemplo, a gasolina (Tabela 1).

A Tabela 1 mostra as reações globais que ocorrem em uma célula a combustível alimentada diretamente com diferentes álcoois no ânodo e oxigênio no cátodo, juntamente com os seus respectivos valores termodinâmicos de potencial padrão e densidade de energia específica.

Tabela 1 - Reações globais em uma célula a combustível (PEM) alimentada com diferentes álcoois no ânodo e oxigênio no cátodo. Os respectivos potenciais padrão no equilíbrio (E°_{eq}) e as densidades de energia gerada foram adicionados para comparações

Nome químico	Reação Global	E°_{eq} vs. SHE* / V	Densidade de Energia (kWh kg ⁻¹)
Hidrogênio	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	1,230 V	32,8 / 2,0** ^{18, 45}
Metanol	$CH_4O + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1,213 V	6,09 ⁴⁶
Etanol	$C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1,145 V	8,01 ⁴⁶
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2 + 5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1,210 V	5,29 ^{43, 46}
1-Propanol	$C_3H_8O + 9/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	1,310 V	9,09 ⁴¹
Glicerol	$C_3H_8O_3 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-	5,00 ⁴³

*SHE– “Standard Hydrogen (Reference) Electrode”/** Estocagem do H₂ em sistema sólido (6% w.)¹⁸

Dentre os diferentes álcoois apresentado na Tabela 1, o etanol é, especialmente, atrativo para o uso nas DAFCs, devido à sua baixa toxicidade quando comparado com o metanol, apresenta fácil armazenamento e distribuição quando comparado com o H₂, além de densidade de energia consideravelmente elevada (8,01 kWh kg⁻¹)³ quando comparado tanto com o hidrogênio (2,0 kWh kg⁻¹, 6% em massa)¹⁸ como com os outros álcoois (Tabela 1) e a

Daniel Augusto Cantane

gasolina (11 kWh kg^{-1}).³ Além disso, o etanol é um combustível renovável e produzido em larga escala industrial por meio da fermentação de biomassa, principalmente no Brasil, onde é atualmente um vetor energético importante com redes de produção e distribuição bastante desenvolvidas para a aplicação em motores de combustão convencional. Devido a isso, o etanol é potencialmente considerado um candidato para ser utilizado nas células a combustível (DAFCs).

Em uma célula a combustível PEM alimentada com etanol no ânodo e oxigênio no cátodo, a oxidação completa do etanol para CO_2 e a redução do oxigênio para H_2O , envolve a seguinte reação global:

Portanto, esse sistema operando com a completa oxidação do etanol, que envolve 12 elétrons por molécula, com $E_{\text{eq}}^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 1,145 \text{ V}$ (*vs. SHE / V), onde E_{eq}° é o potencial termodinâmico padrão, e considerando os valores de ΔH° e ΔG° da reação, a eficiência termodinâmica teórica para essa célula é próxima de 0,97, mostrando interessantes propriedades para aplicações práticas.³ Entretanto, a reação de oxidação do etanol para CO_2 não é completa, envolvendo a formação de produtos parcialmente oxidados. Com isso, a eficiência global é proporcionalmente reduzida em função da seguinte equação:

$$\eta_F = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{teo}}}, \quad (1)$$

Onde, η_F é a eficiência faradáica, n_{exp} é o número de elétrons observados efetivamente para a reação e n_{teo} é o número teórico de elétrons envolvidos para a oxidação completa do etanol para CO_2 .

Com base no apresentado, os maiores desafios para a completa eletro-oxidação do etanol para CO_2 são: (i) a quebra da ligação carbono-carbono (C-C) e (ii) a oxidação das espécies intermediárias adsorvidas formadas (CO e CH_x) - ambas atuam como etapas determinantes de velocidade da reação, dependendo do potencial do eletrodo.⁴⁷ A compreensão do mecanismo reacional e a manipulação dos atuais eletrocatalisadores para promover a quebra de ligações C-C durante a oxidação eletroquímica do etanol, além da subsequente oxidação dos intermediários reacionais gerados, são de grande importância, sendo portanto, um dos principais focos na ciência eletroquímica de oxidação de álcoois.

2.1 A Reação de Eletro-Oxidação do Etanol

A adsorção do etanol sobre superfícies metálicas ocorre principalmente por meio de duas formas: (i) pelo carbono alfa da molécula de etanol (${}^\beta\text{CH}_3\text{-}{}^\alpha_{\text{ad}}\text{CH-OH}$); e/ou (ii) formando uma espécie etóxi adsorvida ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{ad}}$). Após a adsorção do etanol, a reação de eletro-oxidação para CO_2 prossegue por meio de um mecanismo reacional de caminho paralelo, como representado na Figura 1.^{26, 48-53}

Figura 1 - Reação de oxidação eletroquímica de etanol. Intermediários e produtos reacionais formados em eletrólito ácido (linha contínua) e em eletrólito alcalino (linha tracejada). Adaptado de Koper *et al.*⁵⁰

Fonte: LAI, S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today*, v. 154, n. 1-2, p. 102, 2010

No caminho reacional C_1 , primeiramente, ocorre a adsorção dissociativa do etanol (quebra de ligações C-C) formando espécies CO e CH_x adsorvidas que reagem com as espécies oxigenadas para oxidar-se à CO_2 , normalmente em potenciais elevados via um mecanismo Langmuir–Hinshelwood.^{26, 38} Paralelamente ao caminho C_1 , prossegue o caminho reacional comumente chamado de C_2 , onde a ligação C-C permanece inicialmente intacta formando acetaldeído como produto. O acetaldeído formado pode difundir-se da superfície do eletrodo como um produto reacional final ou oxidar-se para CO_2 por meio de uma etapa de formação de CO adsorvido. Além disso, o acetaldeído pode oxidar-se para ácido acético, tornando-se, neste caso, o produto final da oxidação do etanol, já que em temperatura ambiente, os atuais eletrocatalisadores existentes não são capazes de promover a sua oxidação para CO_2 .^{53, 54} Em eletrólito alcalino e condições de pH elevado ($\text{pH} > 11$), a reação pode prosseguir por rotas alternativas às apresentadas no meio ácido^{27, 50} (linhas tracejadas na

Figura 1), onde ocorre a formação da espécie etóxi ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^-$) em equilíbrio com o etanol no meio reacional. Assim, a oxidação da espécie etóxi para a formação de acetadeído prossegue por meio de apenas uma etapa de desidrogenação. Nestas condições de pH, o acetaldeído formado pode transformar-se no ânion $[\text{CH}_2\text{CHO}]^-$,⁵⁰ que apresenta uma ligação C-C mais susceptível à quebra, facilitando dessa forma, a oxidação para CO_2 .

2.2 Eletrocatalisadores para a Eletro-oxidação do Etanol

Diante da extensa literatura sobre a eletro-oxidação de etanol, é encontrado que o melhor catalisador para promover a quebra de ligações C-H e O-H em moléculas de álcoois em temperatura ambiente é a platina (Pt).^{52, 55, 56} Desta forma, a eletro-oxidação do etanol em taxas reacionais razoáveis serão apenas concebíveis em eletrodos onde a Pt é um dos seus constituintes. Entretanto, a desativação dos sítios ativos para a reação sobre os eletrodos de Pt ocorrem rapidamente devido a forte adsorção de espécies intermediárias.

Shao e Adzic,⁵⁷ Wieckowski *et al.*,⁵³ Behm *et al.*⁵⁸ e Iwasita *et al.*,⁵⁹ usando técnicas espectroscopias de absorção na região do infravermelho, *attenuated total reflection surface enhanced infrared absorption spectroscopy* - ATR-SEIRAS; *broad-band sum-frequency generation spectroscopy* - BB-SFG; e *fourier transform infra-red spectroscopy* – FTIR, acopladas a uma célula eletroquímica, em condições *in situ*, respectivamente, mostraram que a espécie acetato é uma das principais espécies formadas como intermediário fortemente adsorvido sobre o eletrodo policristalino de Pt em eletrólito ácido, permanecendo adsorvida até elevados potenciais. A presença de acetato adsorvido ao longo do processo de oxidação predominante ocorre em potenciais acima de 0,4 vs. ERH / V,⁵³ podendo bloquear os sítios ativos da superfície da Pt, como sugerido por Feliu *et al.*⁶⁰ e demonstrado por Prieto e Tremiliosi-Filho.⁵⁴ Além disso, os autores revelaram que a espécie CO adsorvida é rapidamente formada pela adsorção dissociativa do etanol em baixos potenciais, < 0,5 vs. ERH / V, e provém preferencialmente do carbono alfa da molécula de etanol ($^{\beta}\text{CH}_3$ - $^{\alpha}\text{CH}_2$ -

OH). Adicionalmente, Iwasita e Pastor,⁶¹ por meio de FTIR *in situ* e espectrometria de massa *on-line, differential electrochemistry mass spectrometry* – DEMS, ambas acopladas a um sistema eletroquímico, observaram que o fragmento metil ($^{-\beta}\text{CH}_x$) adsorvido, formado a partir da clivagem da ligação C-C, é oxidado para CO adsorvido em potenciais maiores do que 0,9 vs. ERH / V e, subsequentemente, à CO_2 ; ou persiste adsorvido sobre a superfície da Pt. No caso do ($^{-\beta}\text{CH}_x$) permanecer adsorvido, pode ser eletroreduzido para metano em potenciais menores do que 0,2 vs. ERH / V, durante a varredura de potencial no sentido negativo. Em particular, experimentos com etanol isotopicamente marcado ($^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{-OH}$) revelaram que a produção de CO_2 proveniente da espécie metil ocorre em menor extensão do que proveniente do $^{\alpha}\text{C}$ em potenciais maiores do que 0,8 vs. ERH / V.⁵³

Estudos em eletrodos com diferentes estruturas cristalográficas de Pt(hkl)^{52, 55, 56, 60, 62, 63} e variações nos parâmetros de operação, tais como a concentração do etanol,⁶⁴⁻⁶⁶ a temperatura^{47, 67} e o pH do meio reacional,⁵⁰ têm contribuído para a elucidação do mecanismo de reação e a identificação de características morfológicas importantes, tais como as estruturas superficiais e eletrônicas favoráveis para a eletrocatalise da oxidação de etanol. Destes estudos, Lai *et al.*^{52, 55} mostraram que a taxa de reação global de oxidação do etanol aumenta com o número de defeitos locais (degraus) sobre as superfícies monocristalinas de Pt(hkl) em eletrólito ácido. Sendo assim, os autores sugeriram que a quebra da ligação C-C ocorre preferencialmente na molécula de acetaldeído do que na de etanol, sugerindo que o caminho C_2 é dominante durante a produção de CO_2 nestas superfícies. Além disso, Colmati *et al.*^{56, 60}, por meio da combinação entre experimentos eletroquímicos e de FTIR *in situ*, estudando uma série de superfícies monocristalinas de Pt com diferentes defeitos (degraus) durante a reação de eletro-oxidação do etanol, observaram que a atividade catalítica dobrou para o eletrodo de Pt(111) na presença de degraus do tipo (110) quando comparado com o eletrodo com degraus do tipo (100) ou com o eletrodo constituído apenas de terraço do tipo (111). Os autores concluíram que, dependendo do tipo de degrau formado, a quebra de

ligações C-C e a oxidação subsequente dos intermediários adsorvidos formados, tal como o CO, são favorecidas. Entretanto, nestes eletrodos, a oxidação do etanol formou acetaldeído e, majoritariamente, ácido acético em potenciais > 0.7 vs. ERH / V como os produtos finais da reação, mesmo no eletrodo com degraus do tipo (110).

A extrapolação do mecanismo de reação encontrado sobre os eletrodos modelos de Pt(*hkl*) para projetar nanocatalisadores mais eficientes para a eletro-oxidação do etanol é um dos maiores desafios na área de eletrocatalise de álcoois. Assim, o mecanismo de reação detalhado sobre nanoestruturas metálicas ainda permanece indefinido. Entretanto, Wang *et al.*⁶⁸ e Sun *et al.*^{69, 70} apresentaram um exemplo que aborda este tema, que é o desenvolvimento de nanoestruturas metálicas com superfícies de alto índice. Os autores, por meio de um método eletroquímico, sintetizaram nanopartículas de Pt com estruturas do tipo *tetrahedral* (THH), as quais são formadas por 24 faces de alto índice, tais como as superfícies do tipo (730), (210), e/ou (520), proporcionando desta forma, uma elevada densidade de degraus atômicos superficiais (defeitos). Estas nanoestruturas mostraram um aumento na atividade catalítica por unidade de área superficial quando comparadas com as nanopartículas esféricas de Pt durante a eletro-oxidação do etanol, o qual foi atribuído à alta concentração de degraus atômicos por área sobre a superfície das nanopartículas.

Adzic *et al.*,⁷¹ por outro lado, estudando a eletro-oxidação de etanol e CO adsorvido sobre catalisadores constituídos de nanofios ultrafinos de Pt (diâmetro de $d = 1,6 \pm 0,4$ nm), ou seja, estruturas com baixa densidade de degraus atômicos, encontraram que estas estruturas também proporcionam um aumento na atividade catalítica quando comparadas com os catalisadores de Pt do tipo esférico. Este aumento foi atribuído ao balanço entre um conjunto específico de terraços e uma baixa densidade de sítios com defeitos. Portanto, devido às diferenças apresentadas, estes resultados evidenciam que é de suma importância o entendimento mais profundo dos efeitos induzidos pela morfologia superficial das

nanoestruturas sobre o mecanismo de eletro-oxidação do etanol, para a concepção de novos nanocatalisadores.

Além da compreensão da eletro-oxidação do etanol em eletrodos de Pt, esforços notáveis estão sendo realizados para desenvolver novos eletrocatalisadores nanoestruturados para o ânodo das células a combustível de etanol direto, incluindo o uso de diferentes eletrocatalisadores de ligas binárias e ternárias, principalmente constituídos de Pt como um dos seus elementos, suportados sobre carbono ou óxidos metálicos, como SnO_2 , RuO_2 e NbRu_yO_z .^{29, 31, 67, 72, 73} Assim, os grandes desafios no desenvolvimento destes novos eletrocatalisadores são: (i) a diminuição da quantidade de massa de Pt utilizada por área, devido a sua baixa abundância e, consequentemente, elevado custo; (ii) o aumento da estabilidade química dos catalisadores; (iii) a cinética de reação rápida; com regeneração rápida dos sítios catalíticos; e (iv) uma maior eficiência na oxidação do etanol para CO_2 em baixos potenciais. Para isso, o metal secundário combinado com a Pt precisa satisfazer o requerimento de quebrar ligação C-C e formar espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrodo em potenciais mais baixos do que a da Pt pura, a fim de promover a oxidação do CO e CH_x adsorvido para CO_2 . Entretanto, metais promotores de espécies oxigenadas podem produzir efeitos negativos, ou seja, inibir a adsorção dissociativa do etanol^{25, 74} ou não ser suficientemente estáveis durante operações contínuas, como requerido em uma célula a combustível. Em geral, estes eletrocatalisadores têm demonstrado baixas atividades catalíticas para a quebra da ligação C-C, levando a reação pelas vias de formação de acetaldeído e ácido acético como produtos finais principais.

Atualmente, existe um consenso geral de que a combinação entre Pt e Ru oferece os resultados mais promissores para a oxidação do metanol. Este efeito catalítico tem sido observado em diferentes tipos de combinações de Pt e Ru, tais como as ligas bi-metálicas de Pt-Ru,^{75, 76} eletrodepósitos de Pt-Ru,⁷⁷ Ru evaporado sobre a Pt,⁷⁸ Ru adsorvido sobre monocristais de $\text{Pt}(hkl)$,^{75,79-81} e nanopartículas de Pt-Ru suportadas sobre pó de carbono.⁸²

Desta forma, o aumento na atividade catalítica observado para as estruturas contendo átomos de Pt e Ru foram atribuídos à diminuição no sobrepotencial de oxidação da espécie CO adsorvida, que é o caminho reacional indireto na oxidação do metanol. Com base nisso, diferentes combinações entre os átomos de Pt e Ru vêm sendo extensivamente estudadas para a oxidação do etanol.^{28, 29, 74, 83, 84}. Destes estudos, Lima e Gonzalez²⁹ observaram uma cinética mais rápida para a oxidação do etanol sobre as nanopartículas de Pt-Ru/C quando comparadas com as de Pt/C pura. Isto foi associado à função dos átomos de Ru atuarem como “fornecedores” de espécies oxigenadas (espécies oxofílicas) em potenciais mais baixos, proporcionando a rápida oxidação do CO adsorvido por meio do acoplamento Pt(CO_{ad})-Ru(OH_{ad}), analogamente ao observado para o metanol. Desta forma, o potencial de início para a eletro-oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores nanoparticulados de Pt-Ru/C foi deslocado para menores valores de potencial em relação aos obtidos em nanopartículas de Pt/C. No entanto, a extensão com que a oxidação dos intermediários prossegue ao longo da reação ainda não foi suficiente elevada para manter a superfície do catalisador com alto número de sítios ativos livres para a adsorção de novas moléculas de etanol provenientes do seio da solução. Além disso, Stimming *et al.*⁸³ e Iwasita *et al.*⁷⁴ sugeriram que a presença de átomos de Ru na superfície da Pt reduz o número de sítios de Pt vizinhos, levando à inibição da adsorção dissociativa do etanol. Desta forma, os eletrocatalisadores com diferentes combinações entre os átomos de Pt e Ru desenvolvidas até o momento ainda não proporcionaram alterações significativas sobre a produção final de CO₂ quando comparados com o de Pt pura, a qual corresponde somente 1 % em relação aos outros produtos gerados na concentração de etanol de 0,5 mol L⁻¹ em temperatura ambiente.⁸⁵ Claramente, estes resultados mostram que o controle da composição superficial para estes eletrocatalisadores poderá melhorar a eficiência na produção final de CO₂.

Dentre os diferentes metais binários que vêm sendo combinados com a Pt para atuar como um co-catalisador na oxidação dos intermediários adsorvidos, o estanho (Sn) tem sido

reportado como um dos mais eficientes.⁸⁶ Estruturas de Pt e Sn, como ligas bi-metálicas de Pt-Sn,^{23, 25} estruturas de Pt-SnO_x,²⁴ catalisadores de Pt e Pt-Sn modificados com a deposição de átomos de Sn,⁸⁷ e monocristais de PtSn(*hkl*),⁸⁸ vêm sendo extensivamente investigadas. Gonzalez *et al.*⁸⁹ e Behm *et al.*²³ observaram que nanopartículas formadas por ligas bi-metálicas de Pt₃Sn/C proporcionam a diminuição do potencial inicial e o aumento das taxas reacionais globais para a eletro-oxidação do etanol. Behm *et al.*,²⁵ comparando a eletro-oxidação do etanol sobre as nanopartículas de Pt/C pura com as nanopartículas constituídas de Pt₃Sn/C por meio de voltametrias cíclicas em um aparato de DEMS *on-line*, observaram que o aumento na taxa reacional de oxidação do etanol não está diretamente ligado a uma maior produção final de CO₂, a qual permaneceu em torno de 1 % em relação aos outros produtos gerados. Além disso, os autores revelaram que as maiores densidades de corrente observadas em potenciais inferiores a 0,6 vs. ERH / V sobre os catalisadores de Pt-Sn são majoritariamente devido à formação de produtos do tipo C₂, ou seja, ácido acético e acetaldeído. Isto foi associado com a diminuição da adsorção dissociativa do etanol na presença dos átomos de Sn neste intervalo de potencial (<0,6 vs. ERH / V). Estes resultados mostram que apesar da elevada atividade dos eletrocatalisadores a base de Pt-Sn quando comparados com os de Pt pura, as maiores taxas reacionais globais em baixo potencial refletem em uma elevada formação de produtos do tipo C₂.

Entretanto, um exemplo de aumento na produção de CO₂ durante a oxidação do etanol foi demonstrado por Olivi *et al.*⁹⁰ e Behm *et al.*²⁴ na preparação de eletrocatalisadores de Pt-SnO_x/C com diferentes razões atômicas. Os autores revelaram que as atividades dos eletrocatalisadores contendo Pt e SnO_x/C foram maiores do que as das nanopartículas de Pt-Sn/C e Pt/C. Apesar da contribuição para a produção final de CO₂ não ser extremamente significativa, em torno de 3% em relação aos outros produtos formados, estes resultados mostraram que a combinação da Pt com espécies oxofílicas promovem a oxidação dos intermediários adsorvidos em menores potenciais quando comparado com a platina pura. Isto

ocorre devido à capacidade do estanho promover a ativação da água em potenciais mais baixos do que a Pt pura, formando espécies do tipo $\text{Sn}(\text{OH})_x$ para o acoplamento CO-OH. Contudo, a combinação de Pt com os átomos de Sn ou Ru, mostrou promover a oxidação dos intermediários adsorvidos formados (CO e/ou CH_x) em menores potenciais, entretanto, baixa capacidade na clivagem de ligação C-C. No geral, os resultados obtidos para os materiais com Ru (RuO_x) e Sn (SnO_x) evidenciaram que estes átomos atuam principalmente como fornecedores de espécies oxigenadas, favorecendo, sobretudo, o mecanismo bi-funcional de oxidação dos intermediários adsorvidos (CO e CH_x).

Diferentemente da combinação entre os átomos de Pt com os átomos de Ru ou Sn, eletrocatalisadores compostos pela combinação entre átomos de Pt e Rh têm mostrado um aumento na atividade para promover a quebra de ligações C-C.^{26, 31, 91, 92} Nart *et al.*,⁹² por meio de DEMS *on-line* e FTIR *in situ*, mostraram uma diminuição significativa na produção de acetaldeído e ácido acético durante a eletro-oxidação do etanol sobre eletrodos policristalinos de Pt-Rh (eletrodepósito) quando comparados com a Pt pura (25 °C). Os autores revelaram que a maior produção de CO_2 sobre esses catalisadores foi para a razão atômica de Pt_3Rh_1 . Lima e Gonzalez,²⁹ por meio de FTIR *in situ*, estudaram a eletro-oxidação do etanol sobre nanopartículas formadas por ligas bi-metálicas de Pt-Ru/C e Pt-Rh/C. Os autores mostraram que, para a eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvida, ou seja, CO *stripping*, o eletrocatalisador de Pt-Ru/C apresentou potencial de início de oxidação inferior ao dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt-Rh/C, os quais apresentaram potenciais similares. Por outro lado, os resultados relevaram que a quantidade de CO_2 formado em relação ao ácido acético é maior para o material que contém Rh, principalmente para menores valores de potencial. A melhora nas propriedades catalíticas devido à presença dos átomos de Rh tem sido atribuída ao efeito sinérgico da interface Pt-Rh, no qual o átomo de Rh promove a quebra da ligação C-C e o átomo de Pt atua na desidrogenação do etanol adsorvido. Isso

proporciona uma maior extensão na formação de espécies CO e CH_x adsorvidas para os eletrocatalisadores de Pt-Rh quando comparados com o eletrocatalisador de Pt pura.⁹³⁻⁹⁵

Houtman e Barteau,⁹⁶ por meio de experimentos de dessorção programada de temperatura, *temperature-programmed desorption* – TPD, e espectroscopia por perda de energia de elétrons de alta resolução, *high-resolution electron energy loss spectroscopy* – HREELS, demonstraram que a dissociação do etanol sobre a superfície de Rh(111) não prossegue pela via de formação de acetaldeído adsorvido, mas sim, por uma via divergente. A adsorção do etanol sobre a superfície do Rh(111) forma primeiramente o intermediário etóxi (CH₃-CH₂-O_{ad}) adsorvido e, por uma etapa de desidrogenação do carbono metílico, forma a espécie oxametalacíclico ([_{ad}CH₂-CH₂-O_{ad}]) adsorvida.⁹⁷ Este adsorbato é rapidamente convertido nas espécies CO e CH_x adsorvidas. Além disso, Choi e Liu,⁹⁸ por meio de simulações do tipo Monte Carlo e Teoria de Densidade Funcional, encontraram que o etanol sofre preferencialmente quebra da ligação C-C sobre uma superfície monocristalina de Rh(111), formando as espécies CH_x e CO adsorvidas. Ambos os resultados suportam as evidências observadas para a eletro-oxidação do etanol sobre as estruturas de Pt-Rh. Ademais, Lima e Gonzalez,²⁹ por meio de experimentos de absorção de raios X, têm demonstrado que modificações eletrônicas pronunciadas ocorrem no centro da banda 5*d* da Pt quando combinada com átomos de Rh. Estas modificações proporcionam a diminuição da força de adsorção dos adsorbatos sobre a superfície dos átomos de Pt, facilitando a sua eletro-oxidação.

Atualmente, alguns grupos de pesquisa têm desenvolvido eletrocatalisadores ternários para a oxidação do etanol. Um dos exemplos mais promissores neste sentido vem sendo demonstrado por Adzic *et al.*^{30, 31, 73} com o desenvolvimento de eletrocatalisadores multifuncionais nanoestruturados de Pt-Rh-SnO₂/C e Pt-Ir-Rh-SnO₂/C. Estes eletrocatalisadores são efetivos na quebra de ligações C-C e, subsequentemente, na conversão dos adsorbatos formados para CO₂. Este efeito pronunciado na atividade catalítica é devido as

propriedades superiores na efetividade das estruturas Pt-Rh promoverem a quebra de ligações C-C; combinado com o favorecimento do mecanismo bi-funcional para a oxidação das espécies CO e CH_x adsorvidas em menores potenciais devido a presença das estruturas de SnO₂. Além disso, os autores revelaram que a oxidação do etanol para CO₂ sobre estas nanoestruturas prossegue possivelmente pela formação de espécies [CH₂CH₂O] adsorvidas, facilitando a ativação da clivagem da ligação C-C. Entretanto, os resultados revelaram que apesar do aumento na produção relativa de CO₂ para estas nanoestruturas quando comparadas com Pt/C ou Pt-SnO₂/C, o acetaldeído e ácido acético ainda são os produtos majoritários. Além deste aumento na atividade, ou seja, a diminuição do potencial de início de oxidação e evidências de aumento na produção de CO₂, a formação de CO₂ foi apenas observada durante varreduras de potencial no sentido positivo, sugerindo que estas estruturas não são capazes de promover a quebra de ligações C-C de novas moléculas de etanol provenientes do seio da solução. Com isso, a mudança na rota de reação observada, ou a razão de CO₂/(produtos C₂) - acetaldeído e ácido acético, ainda são muito baixas, mostrando-se aquém do exigido para a aplicação em dispositivos de células a combustível de etanol direto que operam em temperatura ambiente. Experimentos quantitativos, como por exemplo DEMS *on-line*, precisam ser empregados para determinar com acurácia o aumento na eficiência da produção de CO₂ para estas nanoestruturas multifuncionais.

Apesar dos grandes esforços para a eletro-oxidação do etanol em eletrólito ácido sobre os eletrodos contendo Pt, os resultados relatados anteriormente, mostram que a reação de oxidação eletroquímica prossegue predominantemente pelo caminho reacional C₂, levando à formação de acetaldeído e ácido acético como produtos finais ao invés de CO₂. Assim, a permanência de ligações C-C ainda é o grande obstáculo no desenvolvimento das células a combustível PEM de etanol direto.

Com base no apresentado, as propriedades catalíticas dos atuais eletrocatalisadores precisam ser melhoradas por meio da manipulação de suas propriedades eletrônicas e

estruturais em escala nanométrica. Neste sentido, o uso de nanoestruturas constituídas superficialmente por monocamadas de diferentes metais de transição mostra-se como um caminho promissor. Este tipo de nanoestrutura, denominada de casca e caroço, *core-shell*,⁹⁹ permite modular a força de adsorção/dessorção dos adsorbatos reacionais na superfície dos eletrocatalisadores dependendo do tipo de núcleo e casca utilizada.

2.3 Eletrocatalisadores com nanoestruturas do tipo *core-shell*

Eletrocatalisadores com nanoestruturas do tipo *core-shell* apresentam uma propriedade específica importante, que é a modulação da atividade catalítica do metal (M) da superfície resultante da modificação da estrutura eletrônica induzida pelo núcleo (core). Além disso, esse tipo de material pode aumentar a viabilidade econômica para aplicações em sistemas práticos de células a combustível, devido à possibilidade de utilizar núcleos constituídos por metais menos nobres, proporcionando assim, a diminuição da quantidade total em massa de metal nobre presente no catalisador.

O aumento do desempenho catalítico utilizando estruturas *core-shell* pode ser realizado por meio de diferentes caminhos, tais como: (i) depositar uma monocamada de um metal diferente entre o núcleo e a casca do eletrocatalisador; (ii) utilizar diferentes núcleos bi-metálicos; e (iii) induzir contração na rede cristalográfica do metal da superfície usando nanoestrutura com núcleo oco, *hollow*.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Adzic *et al.*,¹⁰³⁻¹⁰⁵ estudando diferentes nanoestruturas *core-shell* $\text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Pd}_{\text{core}}/\text{C}$ e de $\text{Au}_{\text{shell}}/\text{Pt}_{\text{core}}/\text{C}$, têm mostrado um aumento tanto na atividade catalítica como na estabilidade destas nanoestruturas quando comparadas com nanopartículas de Pt/C pura. Além disso, recentemente, Adzic *et al.*^{101, 102}, Liu *et al.*¹⁰⁶ e Rossinot *et al.*¹⁰⁷ têm desenvolvido eletrocatalisadores de nanoestrutura oca (*hollow*), representada por $\text{Pt}_{\text{shell}}/\text{hollow}_{\text{core}}/\text{C}$. Estas estruturas *hollow* apresentaram um aumento na atividade específica e mássica de Pt (atividade por grama de Pt) durante a reação de eletroredução do oxigênio. Desta forma, as

nanoestruturas *hollow* têm oferecido à possibilidade de diminuir a quantidade da carga de metal nobre utilizado, juntamente com o melhoramento da atividade mássica. Os autores atribuíram este aumento de atividade a contração da rede cristalográfica induzida pela formação do núcleo oco, diminuindo assim, o centro da banda *d* da Pt.¹⁰²

2.3.1 Formação de nanoestruturas do tipo *Hollow*

A formação das estruturas *Hollow* tem sido atribuída ao mecanismo de interdifusão no estado sólido chamado de Efeito *Kirkendall* em nanoescala. O Efeito *Kirkendall* é um mecanismo de interdifusão, onde o fluxo líquido de massa da espécie com difusão mais rápida é balanceado por um fluxo oposto de vacância, formando assim, estruturas porosas ou *hollow* a partir de uma estrutura sólida,^{108, 109, 110} como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação da formação da nanoestrutura *Hollow* a partir da nanoestrutura do tipo *core-shell* por meio de um processo de interdifusão de átomos

Os fenômenos de difusão no estado sólido são frequentemente descritos usando um único coeficiente de difusão, o qual descreve a migração de um componente através da estrutura de outro componente. Esta é uma abordagem típica para descrever a difusão de um soluto de baixa concentração. Quando a quantidade de ambos os componentes são consideravelmente elevados, a difusão é usualmente descrita por meio dos coeficientes de difusão das espécies uma dentro da outra, ou seja, a difusividade do componente A dentro do componente B, D_{AB} , e a difusividade do componente B dentro de A, D_{BA} - estes são conhecidos como “coeficientes de difusão intrínsecos” - CDIs. Nestes sistemas metálicos, a difusão pode ser descrita através da combinação de ambos os coeficientes intrínsecos, propondo a chamada interdifusão. Na década de 1940, estudos de interdifusão usando ligas entre cobre e zinco mostraram que os CDIs apresentam normalmente valores diferentes, levando à criação de vacâncias - as quais migram na direção oposta ao do fluxo atômico líquido. Desta forma, estas vacâncias podem condensar-se dentro do sólido criando buracos.^{109, 110} Em nanopartículas com estruturas do tipo *core-shell*, se o CDI do núcleo é maior do que a da casca, um fluxo atômico elevado para o exterior é criado e, em resposta, este é equilibrado por um fluxo de vacâncias para o interior da nanopartícula, resultando assim, na formação das nanoestruturas conhecidas como *Hollow*.

Apesar das vantagens na utilização de estruturas ocas em eletrocatalise, ou seja, utilizar uma menor quantidade de Pt no catalisador, juntamente com efeitos catalíticos superiores, até o presente momento, este tipo de nanoestrutura não foi desenvolvida para a eletro-oxidação do etanol.

3 Objetivo

Com base no apresentado, o objetivo central deste trabalho é sintetizar e investigar a atividade catalítica de nanoestruturas do tipo *core-shell*: (i) $\text{metal}_{\text{shell}}\text{-metal}_{\text{core}}$ e (ii) $\text{metal}_{\text{shell}}\text{-hollow}_{\text{core}}$, constituídas de uma casca de Pt sobre núcleos de Rh, Cu e Ni para a eletro-oxidação do etanol em eletrólito ácido. Além disso, investigar a atividade catalítica da oxidação do etanol sobre eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh em eletrólito alcalino.

Os objetivos são definidos como:

(i) Síntese e estudo da atividade eletrocatalítica de nanopartículas do tipo *core-shell* formadas pela combinação entre Pt e Rh;

(ii) Síntese e estudo da atividade eletrocatalítica de nanopartículas do tipo *core-shell* formadas pela combinação entre Pt, Cu e Ni e nanoestrutura do tipo *hollow*;

(iii) Síntese e estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh;

(iv) Determinação das vias reacionais em função da concentração de etanol e da temperatura da célula para os materiais sintetizados por meio de DEMS *on-line*.

4 Procedimento Experimental

No presente trabalho foram sintetizados eletrocatalisadores formados por nanopartículas de Pt/C, Rh/C, nanoestruturas do tipo *core-shell* de Pt_{shell}/Rh_{core}/C, com diferentes monocamadas (MC) de Pt (MC = 0,5; 1,0; e 2,0) sobre o núcleo de Rh, Pt_{shell}/Cu_{core}/C, Pt_{shell}/Ni_{core}/C, e Pt-Ni_{shell}/hollow_{core}/C (obtidas a partir da estrutura Pt_{shell}/Ni_{core}/C). Além disso, eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh foram preparados por meio de eletrodepósitos.

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por meio de espectroscopia de absorção de raios X, difratometria de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A distribuição dos produtos reacionais durante a eletro-oxidação do etanol foi monitorada por meio de uma célula eletroquímica acoplada a um espectrômetro de massa (DEMS, *on-line Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) e associadas com técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica e a cronoamperometria. A confecção e montagem do aparato de DEMS *on-line* utilizado foi realizado no presente projeto.

4.1 Síntese das nanopartículas de Rh e Pt

As nanopartículas de Rh e Pt, representadas como Rh/C e Pt/C (20% em massa de metal), foram sintetizadas pelo Método de Impregnação¹¹¹ dos precursores metálicos sobre pó de carbono de alta área superficial, seguido por redução em temperatura de 450 °C e atmosfera de H₂. Os precursores metálicos de interesse, cloreto de ródio, RhCl₃ (*Sigma-Aldrich*), e ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆ (*Alfa Aesar - Johnson Matthey*), foram dissolvidos em uma suspensão aquosa (água ultra pura, *MilliQ-Millipore*) na temperatura ambiente. A solução contendo os precursores metálicos foi adicionada em uma suspensão aquosa de água e isopropanol (proporção volumétrica de 1:1) contendo carbono de alta área superficial (250 m² g⁻¹, *Vulcan XC – 72R – Cabot Corporation*) por meio de gotejamento em agitação de ultrassom. Subsequentemente, os íons metálicos de interesse, Rh⁺³ ou Pt⁺⁴, foram impregnados sobre o pó de carbono a partir da evaporação do solvente em placa de Petri na temperatura de 80 °C. O pó resultante foi primeiramente tratado a 100 °C para a eliminação da água remanescente em um forno tubular (MAITEC, Materiais Industriais Técnicos) sob fluxo de argônio (4.8). Em seguida, a temperatura foi lentamente aumentada, 5 °C min⁻¹, até 450 °C, permanecendo por 1 hora nesta temperatura sob atmosfera redutora de H₂ ultrapuro. Neste estágio, os íons metálicos foram reduzidos obtendo as nanopartículas de Rh/C e Pt/C. Similares métodos de impregnação para a preparação de eletrocatalisadores suportados em carbono são descritos na literatura.¹¹²

4.2 Síntese das nanopartículas de estrutura core-shell

4.2.1 Nanoestruturas do tipo $Pt_{MC}/Rh/C$ ($MC = 0,5; 1,0; e 2,0$)

As nanoestruturas do tipo *core-shell*, contendo diferentes monocamadas de Pt depositada sobre o núcleo de Rh/C (monocamadas, $MC = 0,5; 1,0$ e $2,0$), foram sintetizadas usando o deslocamento galvânico espontâneo de uma monocamada de Cu^0 , depositada em regime de sub-tensão, *underpotential deposition* - UPD, por íons de Pt^{+2} .¹¹³ A deposição em regime de sub-tensão descreve a formação de uma monocamada de um metal sobre um substrato metálico em potenciais positivos ao potencial reversível de Nernst, ou seja, antes que ocorra a deposição de metal *bulk* (deposição do metal em grandes quantidades).¹¹³ Para isso, o processo de síntese dos diferentes eletrocatalisadores foram conduzidos em célula eletroquímica de multicompartimento desenvolvida no laboratório do grupo de Eletroquímica do IQSC/USP. A célula eletroquímica consiste de três compartimentos, os quais contém: (i) solução de $CuSO_4$ ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$, *Sigma-Aldrich*) e H_2SO_4 ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, *Merck*) livre de oxigênio – este compartimento trabalha como uma célula eletroquímica convencional; (ii) água ultrapura livre de O_2 – compartimento de lavagem; e (iii) solução de K_2PtCl_4 ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$, *Sigma-Aldrich*) e H_2SO_4 ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$, *Merck*) livre de O_2 – compartimento para o deslocamento galvânico espontâneo. Primeiramente, sobre uma placa de ouro (Au) de 5 cm^2 foi adicionado $200 \text{ }\mu\text{L}$ de uma suspensão catalítica de Rh/C (2 mg mL^{-1}), sintetizada previamente pelo método de impregnação, formando uma camada ultrafina. No primeiro compartimento, a partir da solução de $CuSO_4$, livre de O_2 , uma monocamada de Cu UPD foi depositada eletroquimicamente sobre os átomos de Rh por meio de uma varredura linear de potencial a partir de $0,9 \text{ V}$ (ERH) até um potencial em torno de $0,37 \text{ V}$ (ERH), *vide* Figura 5. Com o eletrodo de trabalho (placa de Au) polarizado neste potencial ($\sim 0,37 \text{ V}$, ERH), o eletrodo foi suspenso da solução e o controle de potencial cessado. Após, o eletrodo foi

transferido para o segundo compartimento, sob uma atmosfera saturada com argônio para prevenir a oxidação da monocamada de Cu^0 depositada, e lavado diversas vezes em H_2O ultrapura, livre de O_2 , para remover o excesso de Cu^{+2} não depositado e, subsequentemente, no terceiro compartimento, foi submerso na solução de K_2PtCl_4 e H_2SO_4 livre de O_2 – nesta mantido em potencial de circuito aberto - OCP, *open circuit potential*, por 5 minutos, para promover a troca galvânica espontânea do Cu^0 , previamente depositado, pelos íons de Pt^{+2} . Por fim, os eletrocatalisadores de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$ permaneceram por 15 min em H_2O ultrapura para a remoção dos íons de Pt^{+2} e Cu^{+2} remanescentes. Após a lavagem, os materiais de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$ foram removidos do suporte de ouro por dispersão em solução de isopropanol em banho de ultrassom por 1 min e seco na temperatura de 50 °C em estufa.

Os diferentes valores de monocamadas de Pt sobre Rh/C foram obtidos por meio do controle da carga de Cu depositada por UPD, seguindo o seguinte procedimento: (i) o material de $\text{Pt}_{0,5}/\text{Rh}/\text{C}$ foi preparado pela varredura de potencial no sentido negativo até o valor que corresponde à metade da carga gerada para a deposição de uma monocamada de Cu sobre Rh/C – determinada previamente por meio de experimentos de UPD de Cu; (ii) o material de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ foi preparado pela varredura de potencial no sentido negativo até o valor que corresponde à carga gerada para a deposição de uma monocamada de Cu sobre Rh/C; e (iii) o material de $\text{Pt}_{2,0}/\text{Rh}/\text{C}$ foi preparado realizando duas vezes o procedimento (ii) – o Cu é primeiramente depositado por UPD sobre os núcleos de Rh/C e, consequentemente, sobre os núcleos de Pt/Rh/C. Neste procedimento, o grau de recobrimento dos núcleos corresponde a uma cobertura máxima de 70% de Pt para cada passo de deslocamento de Cu, ou seja, possivelmente, para o caso do material $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$, em torno de 30% da superfície do Rh está exposta.

4.2.2 Nanoestruturas do tipo Pt/Cu/C, Pt/Ni/C e Pt-Ni/hollow/C

Pt/Cu/C

As nanopartículas de estrutura *core-shell* de Pt/Cu/C, representadas como Pt_{shell}/Cu_{core}/C, foram sintetizadas por meio de dois métodos distintos: (i) os núcleos de Cu suportados em carbono foram obtidos pela redução química dos Cu⁺², CuSO₄ (*Sigma-Aldrich*), na presença de borohidreto de sódio, NaBH₄ (*Sigma-Aldrich*), dispersos em solução tampão de citrato de sódio/ácido cítrico (pH = 3,3), contendo carbono de alta área superficial (250 m² g⁻¹, *Vulcan XC – 72R – Cabot Corporation*), livre de oxigênio para evitar a formação superficial de óxidos de Cu. Após a redução química dos íons de Cu⁺², as nanopartículas de Cu/C foram filtradas e lavadas, sob atmosfera de argônio, para a remoção do excesso de NaBH₄. Após, as nanopartículas foram cuidadosamente transferidas para uma nova solução tampão (pH~3) contendo K₂PtCl₄ (0,010 mol L⁻¹, *Sigma-Aldrich*), permanecendo por 5 minutos na solução para promover a troca galvânica espontânea das primeiras camadas de Cu⁰ por íons de Pt⁺², obtendo assim, as nanoestruturas de Pt/Cu/C; e (ii) os núcleos de Cu suportados em carbono de elevada área superficial (*Vulcan XC – 72R*) foram obtidos no Grupo de Materiais Coloidais do IQSC/USP pelo método do Poliol,¹¹⁴ realizado gentilmente pelo Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda. O método do poliol utilizado foi o método modificado que consiste na substituição dos reagentes carbonílicos, proporcionando assim, um maior controle na composição química dos materiais devido à sua alta volatilidade, como proposto por Varanda e Jafellicci.¹¹⁵ As nanopartículas de Cu/C foram sintetizadas a partir da redução de acetilacetato de cobre, Cu(acac)₂ (*Sigma-Aldrich*), na presença de octiléter (solvente), 1,2 hexadecanodiol (agente redutor) e ácido oléico/oleamina (estabilizantes), em refluxo por 45 min na temperatura de 250 °C sob atmosfera de argônio. Após a formação das nanopartículas no meio reacional, o sistema foi resfriado na temperatura de 80 °C e o

Daniel Augusto Cantane

acetilacetionato de platina, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (*Sigma-Aldrich*), foi adicionado. A solução contendo Cu/C e $\text{Pt}(\text{acac})_2$ foi primeiramente aquecida até 110 °C para homogeneização do meio reacional e, subsequentemente, levada a refluxo por 45 min (250 °C) para a formação das nanoestruturas de Pt/Cu/C. Por fim, as nanopartículas foram repetidamente lavadas com hexano e etanol em centrífuga (*Eppendorf*), com rotação de 10000 rpm (rotação por minuto), para a remoção do octiléter e ácido oléico/oleamina excedentes.

Pt/Ni/C

As nanoestruturas *core-shell* constituídas de Pt/Ni/C, representadas por $\text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Ni}_{\text{core}}/\text{C}$, contendo 20 % de metal disperso em carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72), com razões atômicas nominais de 1:2 (Pt:Ni), foram sintetizadas em duas etapas: (i) o acetilacetionato de níquel, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0,044 g, *Sigma-Aldrich*, 99,95% *metals basis*), foi dissolvido em 10 mL de acetonitrila, CH_3CN (*Sigma-Aldrich*), ou em dimetilformamida, DMF (*Sigma-Aldrich*), em agitação de ultrassom por 10 min na temperatura ambiente. Em seguida, a solução contendo o precursor metálico de níquel foi adicionada em 90 mL de CH_3CN contendo carbono de alta área (Vulcan XC-72) por meio de gotejamento em agitação de ultrassom. Subsequentemente, o $\text{Ni}(\text{acac})_2$ foi impregnado sobre o carbono a partir da evaporação do solvente em placa de Petri na temperatura de 80 °C. O pó resultante foi primeiramente tratado na temperatura de 100 °C, para a eliminação de solvente remanescente e água absorvida do ar atmosférico, em um forno tubular (MAITEC, Materiais Industriais Técnicos) sob fluxo de argônio (4.8) por 30 min. Em seguida, a temperatura foi lentamente aumentada, 5 °C min⁻¹, até 450 °C, permanecendo por 3 horas nesta temperatura sob atmosfera redutora de H₂ ultrapuro. Neste estágio, os íons metálicos foram reduzidos obtendo as nanopartículas de Ni/C. Após a amostra resfriar até a temperatura ambiente dentro do forno tubular sobre atmosfera de H₂, iniciou-se um fluxo de argônio por 15 min para substituir toda

a atmosfera. As nanopartículas de Ni/C sintetizadas foram apropriadamente transferidas para um balão de 3 bocas, conectado na saída do forno, contendo 200 mL de Tolueno e acetilacetonato de platina, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0,033 g, *Sigma-Aldrich*, 99,95% *metals basis*), sob atmosfera contínua de argônio. Em seguida, a solução foi novamente aquecida até a temperatura de 120 °C, em atmosfera de H_2 , em agitação magnética, permanecendo nesta temperatura por 1 h, até a completa evaporação do solvente. Na temperatura de 120 °C e na presença de H_2 , a decomposição do $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ocorre, reduzindo-se diretamente sobre os núcleos de Ni/C.¹¹⁶ O material de Pt/Ni/C foi extensivamente lavado, com água e etanol, em centrífuga.

Pt-Ni/hollow/C

As nanoestruturas do tipo *Hollow*, representadas por $\text{Pt-Ni}_{\text{shell}}/\text{hollow}_{\text{core}}/\text{C}$, foram sintetizadas por meio de um mecanismo de interdifusão do estado-sólido, chamado de Efeito *Kirkendall* em nanoescala, induzindo a migração dos átomos de Ni do núcleo para a superfície da Pt.^{108, 109} Desta forma, o eletrodo, contendo os catalisadores *core-shell* de Pt/Ni/C sintetizados, foi submetido a 100 ciclos voltamétricos no intervalo de potencial de 0,05-1,1 V (ERH), com velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹, em eletrólito ácido, promovendo o processo de interdifusão induzida por vacância dos átomos de Ni para a superfície da Pt. Assim, os átomos de Ni que chegam na superfície da Pt foram imediatamente dissolvidos.

4.3 *Preparação dos Eletrodos Policristalinos de Pt, Pd e Rh*

A preparação dos eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh foram realizadas por meio de eletrodepósito de camadas finas dos metais, em torno de 10 nm, em regime galvanostático, sobre membranas de *Teflon*, politetrafluoroetileno – PTFE (*Gore-Tex*®), constituídas de camadas de ouro (Au), com espessura de 50 nm e tamanho de poro de 0,02 μm , obtidas por meio de depósito de Au por pulverização, *sputtering*, representadas como Au/PTFE. Como o Au apresenta atividade catalítica para a eletro-oxidação do etanol em eletrólito alcalino, principalmente em potenciais maiores do que 0,90 vs. ERH,¹¹⁷ a exposição do ouro depositado sobre a membrana de PTFE para o eletrólito foi evitada. Desta forma, afim de assegurar uma eletrodeposição livre de buracos e estável, o procedimento descrito por Weaver *et al.*^{118, 119} foi adotado. Anteriormente a cada deposição, os eletrodos de Au/PTFE foram pré-tratados por meio de ciclagens de potencial em solução de HClO_4 (0,1 mol L^{-1} , *Aldrich*, 70%), resultando em uma superfície de Au homogênea.¹¹⁸ As áreas superficiais dos eletrodos de Au foram previamente estimadas por meio de experimentos de UPD de Cu. Dessa forma, foi possível estipular condições de deposição, tais como corrente e tempo aplicado, resultando em camadas com espessuras em torno de 10 nm. As soluções utilizadas foram preparadas em água ultrapura, PdCl_2 (0,005 mol L^{-1} , *Alfa-Aesar*), RhCl_2 (0,005 mol L^{-1} , *Alfa-Aesar*), K_2PtCl_4 (0,005 mol L^{-1} , *Sigma-Aldrich*) em HClO_4 (0,1 mol L^{-1} , *Sigma-Aldrich*, 70%).

4.4 Caracterizações das nanopartículas

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A distribuição e o tamanho médio das nanoestruturas do tipo *core-shell* de Pt_{MC}/Rh/C, Pt/C e Rh/C sobre o pó de carbono foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão, MET, usando um microscópio JEOL 2010, com um filamento LaB6 e operando com voltagem de aceleração de 200 kV. As imagens de MET foram adquiridas a partir da observação de diferentes áreas afim de acessar suas características médias. O diâmetro das partículas foram calculados a partir das imagens de MET usando o programa *ImageJ*. Para a confecção dos histogramas de distribuição do tamanho das nanopartículas, no mínimo 500 partículas foram usadas para cada histograma.

As nanopartículas do tipo *core-shell*, Pt/Ni/C e Pt-Ni/*hollow*/C sintetizadas, foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão por varredura, *scanning transmission electron microscopy* – STEM, usando um microscópio com emissão de campo, FEI – TECNAI G²F20, operando em 200 kV. Detector de campo escuro em alto ângulo, *high angle annular dark field* – HAADF, e medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, *X-ray energy dispersive spectroscopy* – X-EDS, foram usadas afim de obter informações sobre a composição química das nanoestruturas. O contraste de HAADF é relacionado ao número atômico do elemento químico (Z-contraste). Experimentos de varredura em linha de X-EDS foram realizados em algumas partículas, antes e após, os experimentos de ciclagem de potencial em ambiente eletroquímico, objetivando analisar a distribuição e a composição química dos elementos, individualmente, ao longo da partícula. As análises quantitativas dos elementos químicos foram realizadas sobre as linhas K do Ni e L da Pt.

Todas as amostras para as medidas de MET foram preparadas por meio da dispersão dos eletrocatalisadores em álcool isopropílico. Para os experimentos convencionais, uma gota da suspensão dispersa foi adicionada sobre uma grade de cobre (*Formvar Carbon* com

200 *mesh*, FC200-Cu) e seca em vácuo por 12 h. Para os experimentos eletroquímicos, semelhante procedimento foi realizado, entretanto, a gota da suspensão catalítica foi adicionada sobre uma grade de ouro (*Lacey Carbon* com 400 *mesh*, LC400-Au).

4.4.2 Difratometria de raios X (DRX)

As características estruturais das nanopartículas metálicas, como o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede, foram obtidas por meio de DRX. Os difratogramas foram adquiridos por meio de um difratometro *RIGAKU ULTIMA IV*, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) operando em 40 kV e 40 mA. Um monocromador CBO, *convergent-beam optics*, para a eliminação da contribuição da radiação K_{β} na saída do feixe e um monocromador de grafite de 0,6 mm anteriormente ao detector, para eliminar feixes retro-espalhados, foram utilizados. As medidas foram feitas em modo de varredura contínua $2\theta/\theta$ no intervalo de $15-100^{\circ}$ em 2θ , com velocidade constante de varredura de $0,3^{\circ} \text{ min}^{-1}$. A equação de *Debye-Scherrer*,¹²⁰ foi utilizada para determinar o tamanho médio dos cristalitos pela largura a meia altura do pico (111) do difratograma. Os picos do difratograma foram deconvoluídos pela combinação de funções Lorentzianas e Gaussianas, como exemplificados na Figura 3 (linha azul), usando o programa *WinSpec*,¹ nota-se que a soma dos picos ajustados corrobora com a linha dos picos obtidos experimentalmente, sugerindo, desta forma, um bom ajuste.

¹ O Software *Winspec* foi desenvolvido e cedido gentilmente pelo *LISE- Laboratory of the Facultes Universitaires (Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgica)*

Figura 3 - Ilustração do ajuste da curva do difratograma para o material de Rh/C

4.4.3 Espectroscopia de Absorção de raios X

As características eletrônicas dos catalisadores foram estudadas por meio de espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, *X-ray absorption spectroscopy* – XAS, na região de *X-ray absorption near edge structure* – XANES, na borda de absorção L₃ da Pt (11564 eV) e K do Ni (8333 eV). Os experimentos foram realizados na linha D04-XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Brasil) usando uma célula espectroeletroquímica (*home-made*).¹²¹ Uma rede de Pt de elevada área superficial com um orifício no centro, para a passagem do feixe de elétrons, e um eletrodo reversível de hidrogênio, ERH, serviram como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Para a confecção dos eletrodos de trabalho, as amostras sintetizadas foram aglutinadas com Nafion[®] (em torno de 30 % em massa, *Aldrich*), contendo 6,0 e 19,0 mg de Pt e Ni, respectivamente, por cm² e prensadas a 1 bar por 3 min sobre papel de carbono (TGP-H-060) na temperatura de 25 °C. Uma amostra comercial de Pt/C (20% em massa de metal, *E-Tek*) foi similarmente preparada e utilizada para comparação. Os experimentos de XAS foram conduzidos nos potenciais de 0,4; 0,9; e 1,1 vs. ERH / V. Os resultados apresentados foram

calculados por meio de uma média de pelo menos dois espectros independentes. As medias foram realizadas em modo de transmissão usando uma mistura de 20% de argônio e 80% de nitrogênio nas câmeras ionizadoras. Um monocristal de Si(111) de terceira ordem foi utilizado como monocromador. A calibração das bordas de absorção de cada metal foi realizada por meio de folhas metálicas puras de Pt e Ni. As análises dos dados foram realizadas por meio do pacote *WinXAS*¹²² e de acordo com os procedimentos descritos na literatura.¹²¹ Primeiramente, as linhas de base dos espectros na região de XANES foram corrigidas por meio de um ajuste da pré-borda de absorção, em torno de -60 até -20 eV abaixo da borda de absorção, utilizando-se de uma equação linear, seguida de extrapolação e subtração do resultado no intervalo de energia de interesse. Assim, os espectros foram ajustados para a posição da borda de absorção por meio do ponto de inflexção, proveniente da derivada de segunda ordem do espectro.

4.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A composição média atômica dos catalisadores, antes e após, os experimentos eletroquímicos foi determinada por meio de análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, *energy dispersive spectroscopy* – X-EDS, usando um microscópio de elétrons de varredura Zeiss-Leica/LEO 440 (LEO, UK) com micro analisador *Link Analytical (Isis System Series 200)*.

4.4.5 Experimentos Eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho para os experimentos eletroquímicos foram compostos da deposição de uma camada ultrafina da suspensão catalítica (metal/C) sobre um disco de grafite pirolítico (5 mm de diâmetro, 0,196 cm²). Para isso, uma suspensão aquosa de 3,0 mg mL⁻¹ foi produzida por meio da dispersão do pó catalítico em água ultrapura

(Milli-Q/Millipore) e álcool isopropílico em banho de ultrassom. Uma alíquota de 15 μL da suspensão catalítica foi pipetada e aplicada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico e, subsequentemente, seca em vácuo, gerando uma carga de metal de $30,6 \mu\text{g cm}^{-2}$. Após a evaporação da solução, 10 μL de uma solução de Nafion[®] diluída (0,05% em massa, preparada a partir de uma solução 5%, Aldrich) foi adicionada sobre a superfície catalítica afim de aderir o catalisador sobre o substrato do eletrodo e proferir contato iônico entre as partículas.

Uma célula eletroquímica equipada com controle de temperatura foi utilizada, mantendo a temperatura em diferentes valores de interesse ($20,0$; $25,0$; e $60,0 \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$) por meio de um termostato *Hakee-K20* ou *Coler-Parmer*. Para os experimentos em eletrólito ácido, um eletrodo de platina de área superficial elevada e um ERH foram utilizados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Para os experimentos em eletrólito alcalino, um eletrodo de mercúrio/óxido de mercúrio ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$, $-0,926$ vs ERH / V) foi utilizado como eletrodo de referência. Os resultados foram apresentados em relação ao ERH para comparação. As atividades específicas dos nanocatalisadores foram determinadas por meio de experimentos eletroquímicos de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido sobre a superfície do eletrodo, *CO stripping*, considerando $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ como a carga gerada pela oxidação de uma monocamada de CO sobre os materiais estudados. Para realizar o *stripping* de CO, a solução foi saturada com $\text{CO}_{(\text{g})}$ puro por 10 min, mantendo o eletrodo de trabalho polarizado em $0,1$ vs. ERH / V. Em seguida, o $\text{CO}_{(\text{g})}$ não adsorvido foi removido da solução borbulhando-se argônio por 40 min. Por fim, a monocamada de CO é oxidada a CO_2 durante a varredura de potencial no sentido positivo.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em soluções livres de O_2 e preparadas com água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Milli-Q), HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 70%), H_2SO_4 ($0,1$ - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Merck, 98%), NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 99,95%),

NaClO_4 ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$, *Sigma-Aldrich*, 99%), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($0,01\text{-}1,0 \text{ mol L}^{-1}$, *J.T. Baker*, 99,9%)

e foram realizados por meio de um potencio/galvanostato, *Autolab* - PGSTAT 30.

4.4.6 Espectrometria de Massas Acoplada a uma Célula Eletroquímica

Os produtos voláteis formados durante a eletro-oxidação do etanol nos diferentes electrocatalisadores foram monitorados por espectrometria de massas acoplada a uma célula eletroquímica, DEMS *on-line*, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática da célula espectroeletroquímica: (1) contra eletrodo; (2) contato do eletrodo de trabalho; (3) eletrodo de referência; (4) fluxo de gás (entrada e saída); (5) eletrodo de trabalho; e do aparato de DEMS *on-line*: (a) controle eletrônico do espectrômetro de massas, (b) quadrupolo e detector; (c1 e c2) câmara principal e pré-câmara; (d1 e d2) bomba turbo molecular; (e) bomba mecânica; e (f) conector e válvula do sistema de vácuo

O equipamento de DEMS constitui de duas câmaras de alto vácuo, as quais, a pré e a principal, foram evacuadas por duas bombas moleculares do tipo *turbo-drag* (60000 rpm, *Pfeiffer*). Na câmara principal encontra-se o espectrômetro de massas com um quadrupolo (QMA 200 *Pfeiffer*) equipado com detector do tipo copo de *Faraday* e uma multiplicadora de elétrons. A pré-câmara foi conectada a câmara principal por meio de um orifício de 3 mm, induzindo uma diferença de pressão de 100 vezes entre ambas (pré-câmara, $4,2 \times 10^{-5}$ mbar, e câmara principal, $5,5 \times 10^{-7}$ mbar). Uma célula electroeletroquímica de 3 eletrodos foi acoplada à pré-câmara por meio de uma membrana de *Teflon* (*Gore-Tex*®) formando uma interface entre o vácuo e o ambiente eletroquímico. Sobre a membrana de *Teflon* foi depositada uma camada de Au (em torno de 50 nm), por pulverização, para receber o material electrocatalisador, como descrito anteriormente na seção de *Experimentos Eletroquímicos*. O método de DEMS permite a detecção *on-line* dos produtos gasosos e voláteis formados durante a eletro-oxidação do etanol. Em um típico experimento de DEMS, as curvas de corrente vs. potencial (ou vs. tempo) são coletadas simultaneamente com as curvas de fragmentos iônicos de massas (corrente iônica) vs. potencial (ou vs. tempo). O monitoramento dos produtos reacionais foi realizado por meio de valores de fragmentos de massa/carga (m/z) pré-estabelecidos. O tempo de resposta (ou tempo de atraso) do equipamento de DEMS, ou seja, o tempo que leva o produto formado no eletrodo a atravessar a membrana de *Teflon* e chegar ao detector, foi determinado conforme o método sugerido por Wolter e Heitbaum.¹²³ Para determinar o tempo de resposta, o eletrodo de trabalho foi submetido a um salto de potencial de 0,4 para -0,1 vs. ERH / V e, em seguida, retornou-se para o potencial de 0,4 V após 30 s, onde o fragmento referente a formação de H₂ gasoso, $m/z = 2$, foi simultaneamente medido. Por meio da interseção das curvas de $i_{\text{faradáico}}$ vs. tempo e $i_{\text{iônico}}$ vs. tempo foi encontrado um tempo de atraso menor do que 100 ms. Como os experimentos eletroquímicos em modo potenciodinâmico foram realizados com velocidade de varredura entre 0,01-0,03 V s⁻¹, os fragmentos de massas monitorados podem ser considerados sincronizados.

A formação de dióxido de carbono (CO_2) e acetaldeído (CH_3COH) foram individualmente analisadas pelo monitoramento dos sinais iônicos de massa: $m/z = 22$ (sinal duplamente ionizado, $[\text{CO}_2]^{2+}$) e $m/z = 29$ ($[\text{COH}]^+$), respectivamente. Apesar do fragmento de maior intensidade para a molécula de CO_2 ser o sinal $m/z = 44$, $[\text{CO}_2]^+$; este não foi escolhido, pois para este valor de m/z , o fragmento $[\text{CH}_3\text{CHO}]^+$, que corresponde ao acetaldeído, também contribui para o sinal. A formação do ácido acético não pode ser diretamente detectada devido a sua baixa volatilidade e permeação através da membrana de *Teflon*. Assim, a formação de ácido acético (CH_3COOH) foi indiretamente monitorada pelo sinal $m/z = 61$ ($[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2]^+$), que corresponde à formação de acetato de etila. A formação de acetato de etila, possivelmente, ocorre por meio de um ataque nucleofílico de uma molécula de etanol a um intermediário reativo adsorvido, que é convertido para ácido acético quando sofre similar ataque de uma molécula de água. Esta proposta é análoga ao mecanismo de formação de formato de metila durante a eletro-oxidação do metanol, que foi recentemente comprovado.¹²⁴

Os sinais iônicos de massa correspondente à formação de CO_2 ($m/z = 22$ e 44), acetaldeído ($m/z = 29$ e 44) e ácido acético ($m/z = 61$) foram normalizados por meio da integral do sinal de massa ($m/z = 22$ ou $m/z = 44$) obtidos durante os experimentos de *stripping* de CO, juntamente aos experimentos eletroquímicos.

Quando as diferentes concentrações do etanol foram adicionadas dentro da célula eletroquímica, o sistema permaneceu em circuito aberto, *open circuit potential* - OCP, entre 0,3-0,4 vs. ERH / V por 600 s, afim de obter uma linha de base estável para os sinais de massa iônicos. Em seguida, os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram simultaneamente inicializados com o monitoramento dos sinais de massa de interesse. Após o primeiro ciclo voltamétrico, voltamogramas estáveis foram obtidos. Nos experimentos de cronoamperometria, ciclos de potencial pulsado foram alternativamente utilizados entre 300 e 1200 s nos potenciais de 0,2 e 0,5 vs. ERH / V (ou de

0,2 e 0,6 vs. ERH / V), respectivamente. Este procedimento permite obter curvas voltamétricas ou cronoamperométricas de espectrometria de massa reproduzíveis e com linhas de base estáveis para os diferentes fragmentos de massas monitorados.

A eficiência média (A_q) da formação de CO_2 (12 elétrons por molécula de etanol), em relação aos outros produtos formados, durante a eletro-oxidação do etanol num ciclo voltamétrico, varredura de potencial no sentido positivo e negativo, foi calculada usando a seguinte equação:

$$A_q (\text{CO}_2) = \frac{6 Q_i}{K_{22}^* Q_f} \quad (2)$$

Onde Q_f é a carga faradáica gerada durante a oxidação do etanol e o Q_i é a carga do fragmento de massa correspondente.^{25, 125} O fator 6 refere-se ao número de elétrons necessário para a formação de uma molécula de CO_2 proveniente da oxidação do etanol; e K_{22}^* é a constante de calibração para o fragmento de massa (m/z) 22, determinado pelo *stripping* de CO adsorvido. Para a oxidação de CO adsorvido o K_{22}^* foi calculado pela equação:

$$K_{22}^* = \frac{2 Q_i}{Q_f} \quad (3)$$

Onde Q_f é a carga faradáica durante a eletro-oxidação de CO adsorvido (*stripping*) e Q_i é a carga do fragmento de massa correspondente. O fator 2 refere-se ao número de elétrons necessário para a formação de uma molécula de CO_2 proveniente das espécies de CO adsorvidas.

5 Resultados e Discussão

5.1 Eletro-oxidação de Etanol em Eletrólito Ácido

5.1.1 Pt/C, Rh/C e Pt_{MC}/Rh/C (MC=0,5; 1,0; e 2,0)

A Figura 5 exemplifica o perfil voltamétrico do processo de UPD de Cu para a obtenção das diferentes monocamadas de Pt depositada sobre o núcleo de Rh/C em solução de Cu₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) e H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) livre de O₂ na velocidade de 0,01 V s⁻¹. As curvas de voltametria cíclica dos materiais de Rh/C (linha preta) e Pt_{1,0}/Rh/C (linha vermelha) em solução de H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) livre de O₂ foram adicionadas para comparações.

Figura 5 - Curvas de voltametria cíclica da (i) deposição de Cu em regime de sub-tensão no núcleo de Rh/C (linha azul) em solução de H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) e CuSO₄ (0,05 mol L⁻¹) livre de O₂, (ii) o Rh/C (linha preta) em solução de H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) livre de O₂, e (iii) o material Pt_{1,0}/Rh/C (linha vermelha) em solução de H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹) livre de O₂. (ii) e (iii) foram adicionadas para exemplificação. Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹ e temperatura de 25 °C

Observa-se que o perfil voltamétrico do material de Rh/C (linha preta na Figura 5) revela os processos típicos de adsorção/dessorção de hidrogênio atômico em potenciais menores do que 0,2 V (ERH) e a formação/redução das espécies oxigenadas entre 0,5-0,75 V (ERH).¹²⁶ Entretanto, na presença de Cu^{+2} na solução, notam-se ombros entre o potencial de 0,35-0,5 V (ERH), tanto na varredura de potencial no sentido positivo como no sentido inverso, que são devido ao par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ na superfície do Rh/C (linha azul). Após a deposição da Pt sobre a superfície do Rh/C (linha vermelha na Figura 5), observa-se uma variação sutil do perfil voltamétrico tanto na região de adsorção/dessorção de hidrogênio atômico quanto na região de formação/redução de espécies oxigenadas, atestando a deposição de átomos de Pt sobre o núcleo de Rh/C. Neste procedimento, o grau de recobrimento do núcleo de Rh/C corresponde a uma cobertura máxima de Pt de 70%, para cada passo de UPD. Assim, para o caso de $\text{MC} = 1,0$ temos no mínimo 30% da superfície do Rh exposta.²⁶

5.1.1.1 Caracterização das Nanopartículas

As nanopartículas de Pt/C, Rh/C e da nanoestrutura *core-shell* de Pt_{1,0}/Rh/C foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, MET. As imagens de MET e os histogramas da distribuição média do diâmetro das nanopartículas, para os materiais: (a) Pt/C, (b) Rh/C, e (c) Pt_{1,0}/Rh/C, são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Imagens de MET (escala de 20 nm) e histogramas da distribuição média do diâmetro das nanopartículas suportadas sobre o carbono: (a) Pt/C; (b) Rh/C, e (c) Pt_{1,0}/Rh/C

As imagens revelam uma distribuição uniforme das nanopartículas sintetizadas sobre o pó de carbono, entretanto, com uma distribuição heterogênea em tamanho. De acordo com os histogramas obtidos, os materiais de Rh/C e Pt_{1.0}/Rh/C apresentam um tamanho médio de partícula de 7 e 8 nm, respectivamente, com aglomerados no intervalo de 17-21 nm. Para as nanopartículas de Pt/C, o histograma mostra que o tamanho médio das nanopartículas é de 3,5 nm, com aglomerados entre 8-9 nm.

A Figura 7 mostra os padrões de difração de raios X, DRX, para as nanopartículas de Pt/C, Rh/C e Pt_{1.0}/Rh/C. Os padrões de DRX mostram 5 picos principais, que são característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada da Pt e do Rh, *face-centered cubic* - fcc, referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente.

Figura 7 - Padrões de difração de raios X para os materiais sintetizados: (a) Rh/C (linha pontilhada), Pt_{1,0}/Rh/C (linha cinza) e Pt/C (linha preta) e (b) detalhe do plano cristalográfico (111)

Picos de difração mais finos são observados para o material de Rh/C e, conseqüentemente, para o material de Pt_{1,0}/Rh/C, quando ambos são comparados com os picos de difração do material de Pt/C. Isto indica a formação de cristalitos com diferentes tamanhos para os materiais sintetizados. Esta diferença, no tamanho dos cristalitos, é devido aos maiores aglomerados observados por MET no material de Rh/C quando comparado com o de Pt/C. Além disso, para o material Pt_{1,0}/Rh/C, um ombro deslocado para menores valores em $2\theta = 39,8^\circ$ (indicado por uma seta na Figura 7b) é observado. A presença de um ombro ao invés de um pico agudo evidência indiretamente que a deposição de Pt sobre o Rh/C leva a formação de camadas mais homogêneas do que grandes extensões de aglomerados de Pt. O tamanho médio dos cristalitos calculado pela equação de *Scherrer* para os materiais de Rh/C e Pt_{1,0}/Rh/C foram de 19,0 e 19,5 nm, respectivamente. Já para o material de Pt/C, o tamanho médio dos cristalitos foi de 6 nm. Os maiores tamanhos de cristalitos obtidos para o material de Rh/C e de Pt_{1,0}/Rh/C, em comparação com os de Pt/C, são atribuídos ao favorecimento do

crescimento dos átomos de Rh durante o tratamento térmico sob atmosfera de H_2 , já que a energia superficial para o Rh é maior do que para a Pt.

Conforme relatado na literatura,^{127,128} a formação de nanoestruturas *core-shell* produz mudanças significativas nas propriedades eletrônicas dos átomos da superfície. Assim, espera-se que os materiais *core-shell* de $Pt_{MC}/Rh/C$ apresentem reatividade diferente quando comparados com a Pt/C. Nørskov *et al.*^{129, 130} propuseram um método para descrever a atividade das nanoestruturas do tipo *core-shell*. De acordo com estes autores, as características da banda *d* do metal da superfície, em particular, o valor da energia do centro da banda *d* (ϵ_d), desempenha um papel decisivo na determinação da reatividade dos átomos da superfície. Cálculos de DFT, *Density Functional Theory*,^{131, 132} e estudos experimentais^{33,133, 134} têm mostrado que a energia de ligação e a reatividade dos adsorbatos correlacionam-se bem com a posição do ϵ_d para estruturas com superfícies tensionadas e/ou de monocamadas metálicas.

Com isso, experimentos de espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, XAS, na região de XANES, em uma célula eletroquímica, foram realizados na borda de absorção L_3 da Pt (Pt_{L3} , $E_0=11564$ eV) para verificar as propriedades eletrônicas da banda *5d* da Pt em função do potencial aplicado para os materiais sintetizados. Os espectros da região XANES (± 20 eV da borda de absorção) *in situ* para os materiais de: (a) Pt/C e (b) $Pt_{1,0}/Rh/C$, nos potenciais de 0,4; 0,9; e 1,1 vs. ERH / V, estão representados na Figura 8.

Figura 8 - Espectros de XANES *in situ* na borda Pt L_3 para os materiais: (a) Pt/C e (b) Pt_{1,0}/Rh/C; nos potenciais de 0,4; 0,9; e 1,1 V (ERH) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂

A absorção de raios X na borda L_3 da Pt corresponde à transição eletrônica $2p_{2/3}$ para $5d$ e a intensidade do pico observado logo após a borda de absorção, em torno de 5 eV, comumente chamada de “linha branca”, é diretamente relacionada com a densidade de estados eletrônicos ocupados na banda $5d$ da Pt.¹³⁵ Quanto maior a intensidade da linha branca, menor a ocupação dos estados eletrônicos na banda $5d$ da Pt.

Observa-se na Figura 8 que a intensidade da linha branca para o eletrocatalisador de Pt/C exibe um aumento com o potencial aplicado, sendo mais pronunciado para os potenciais $>1,0$ V (ERH) (em destaque na Figura 8 a). Similarmente ao catalisador de Pt/C, o material *core-shell* de $Pt_{1,0}/Rh/C$ mostra a mesma dependência com o potencial (Figura 8 b). Os fenômenos observados de aumento de intensidade da linha branca com o potencial são atribuídos ao maior número de estados disponíveis na banda $5d$, que ocorre pelo esvaziamento de elétrons induzido pela formação de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície da Pt em potenciais $>0,7$ V (ERH).¹³⁶ Chen *et al.*,¹³⁷ por meio de cálculos de DFT, têm demonstrado que tensões compressivas na rede cristalográfica tendem a deslocar para baixo o valor de ε_d , enquanto que, tensões opostas tendem a aumentá-lo. Em estruturas bem ordenadas, como os monocristais, a deposição de monocamadas de Pt sobre Rh(111) tendem a diminuir o valor de ε_d da Pt devido ao menor parâmetro de rede dos átomos de Rh. Entretanto, os espectros de XANES sugerem que a reatividade dos átomos de Pt para a etapa de formação de Pt-OH e Pt-O presentes no material $Pt_{1,0}/Rh/C$ é semelhante ao dos átomos na superfície da Pt/C. No entanto, o valor de ε_d em estruturas *core-shell* não está correlacionado somente com a tensão superficial presente, chamado de Efeito Geométrico, mas também, com as interações eletrônicas da monocamada superficial de Pt com o substrato de Rh, chamado de Efeito Ligante. Assim, para a nanoestrutura *core-shell* de $Pt_{1,0}/Rh/C$, o Efeito Ligante sobre os átomos de Pt, ou seja, a retirada de elétrons causada pela presença dos átomos de Rh, pode proporcionar o aumento da densidade de estados desocupados na banda $5d$ da Pt. Ademais, o centro da banda d do metal muda com o tamanho da partícula, onde partículas de poucos

nanômetros podem sofrer variações no valor de ε_d proporcionando uma maior/menor força de adsorção dos adsorbatos. Contudo, o comportamento similar para ambos os materiais sugere que pode ser devido ao balanço entre estes dois efeitos sobre o material de Pt_{1,0}/Rh/C.

5.1.1.2 Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação do etanol

A Figura 9 mostra as voltametria cíclicas (VCs) obtidas durante os experimentos eletroquímicos no aparato de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, após obter estáveis ciclos voltamétricos. A voltametria cíclica da Pt/C em eletrólito ácido na ausência do etanol (25 °C) foi inserida para comparação (linha tracejada).

Figura 9 - Curvas voltamétricas para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. A linha tracejada mostra o perfil voltamétrico da Pt/C em eletrólito ácido na ausência de etanol 25 °C. Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹

O perfil voltamétrico para o eletrocatalisador de Pt/C, em ambas as concentrações de etanol, revelam que em potenciais $< 0,4$ V (ERH), e de acordo com trabalhos anteriores,^{61, 85} a reação é inibida pela formação de intermediários adsorvidos, tais como as espécies de CO e CH_x adsorvidas, provenientes da adsorção dissociativa do etanol. Acima deste potencial, na varredura de potencial no sentido positivo, observa-se o início da eletro-oxidação do etanol e, subsequentemente, dos intermediários adsorvidos, possivelmente devido ao início da formação de espécies Pt-OH provenientes da ativação da água na superfície do eletrocatalisador. Para a temperatura de 60 °C, um suave ombro é observado em torno de 0,65 V (ERH) e, subsequentemente, em ambas as condições de temperatura e concentração, um aumento na taxa reacional global de oxidação do etanol ocorre, revelando um pico máximo de densidade de corrente em 0,9 V (ERH). Em seguida, um decaimento da densidade de corrente é observado devido à competição entre a readsorção do etanol e a formação, em maiores extensões, de espécies oxigenadas sobre a superfície da Pt, como observado pelos experimentos de XAS (Figura 8 a). Para nanopartículas de Pt/C, estudos prévios mostraram que em potenciais $> 1,1$ V (ERH) a taxa reacional global decai abruptamente devido à formação elevada de espécies oxigenadas sobre a superfície do eletrocatalisador, permanecendo a reação suprimida até a eletroredução destas espécies.²⁵ Além disso, na figura, na varredura de potencial no sentido negativo, nota-se um novo aumento na taxa reacional global em 0,85 V (ERH), devido à liberação dos sítios ativos da Pt pela eletroredução das espécies Pt-O. Posteriormente, em potenciais menores do que 0,4 V (ERH), a reação é novamente desativada, provavelmente devido à readsorção do etanol e a formação das espécies CO e CH adsorvidas.⁶⁶ Adicionalmente, os resultados na Figura 9, mostram que o aumento de 10 vezes na concentração do etanol resulta no aumento de 4 vezes para o valor de corrente no potencial de pico (E_p) de oxidação do etanol ($E_p = 0,9$ vs. ERH / V). Este aumento está de acordo com o obtido em um aparato de DEMS *on-line* por Behm *et al.*²⁵ Ademais, o aumento na temperatura da célula de 25 para 60 °C proporciona a diminuição no valor do

potencial de início da reação, levando ao aumento de 1,5 e 1,4 vezes para os valores de corrente no E_p de oxidação na concentração de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de etanol, respectivamente.

Os produtos gasosos e voláteis formados durante a eletro-oxidação do etanol sobre as nanopartículas de Pt/C, para as diferentes condições apresentadas, foram monitorados, simultaneamente aos experimentos eletroquímicos, por meio do aparato de DEMS *on-line*. A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos de espectrometria de massas (VCEM) que foram obtidos por DEMS *on-line*, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído), (b) $m/z = 22$ (CO₂), (c) $m/z = 29$ (acetaldeído), e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila, evidência indireta de ácido acético).

Figura 10 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹

Na Figura 10b, o potencial de início e a quantidade de CO₂ formado ($m/z = 22$) na varredura de potencial no sentido positivo são ligeiramente afetados pela variação dos parâmetros de concentração e temperatura. Para a temperatura de 25 °C, observa-se que o potencial de início para o fragmento iônico $m/z = 22$ ocorre em torno de 0,6 V (ERH), aumentando para um valor máximo em torno de 0,80 V (ERH), em ambas as concentrações. Entretanto, na temperatura de 60 °C, nota-se um pequeno deslocamento no valor do potencial inicial e um sutil aumento na quantidade de CO₂ formado. Além disso, para ambas as condições de concentração e temperatura, a quantidade de CO₂ formado decai abruptamente para potenciais > 0,9 vs. ERH / V.

Contrariamente ao observado, na varredura de potencial no sentido negativo, a formação de CO₂ não é detectada para todo o intervalo de potencial estudado. Isto sugere que a formação de CO₂ durante a varredura de potencial no sentido positivo provém principalmente da oxidação de intermediários formados em baixos potenciais (<0,4 V, ERH), ou seja, da oxidação de CO adsorvido ao invés da oxidação de etanol proveniente do seio da solução, analogamente ao observado na literatura.^{23, 25, 85} Para a temperatura de 60 °C, o deslocamento do potencial de início e a maior quantidade de CO₂ formado são possivelmente devido à formação de espécies Pt-OH em menores potenciais e da quebra de ligações C-C em maiores extensões, respectivamente. É importante salientar, que os fragmentos adsorvidos CH_x formados durante a adsorção dissociativa do etanol em potenciais < 0,4 V (ERH) podem ser oxidados para CO₂ em potenciais > 0,85 V (ERH), ou ser eletroreduzidos para metano, ou etano em menor extensão, em potenciais < 0,4 V (ERH), como demonstrado por Behm *et al.*^{85, 138} e Iwasita *et al.*⁶¹ por meio de experimentos de etanol isotopicamente marcado.

Outro aspecto importante para as curvas de VCEM obtidas na Figura 10b, é que os valores máximos de $m/z = 22$ no E_p diferem dos valores máximos de corrente no E_p observados na Figura 9. Esta diferença, entre a posição dos E_p, combinado com a pequena variação na quantidade de CO₂ formado nas diferentes condições experimentais, sugerem que

as maiores taxas reacionais globais da oxidação do etanol são provenientes da formação de outros produtos de reação. Neste sentido, nota-se que o potencial de início para a formação do acetaldeído ($m/z = 29$, Figura 10c) ocorre em torno de 0,4 V (ERH), para a varredura de potencial no sentido positivo, simultaneamente com o potencial de início de oxidação do etanol observado na Figura 9, para ambos os parâmetros de temperatura e concentração. Além disso, a produção máxima de acetaldeído ocorre em torno de 0,8-0,9 V (ERH), para todas as condições, similarmente aos valores máximos de corrente observados para a oxidação do etanol. Além disso, observa-se que a formação do acetadeído aumenta rapidamente após o valor máximo de produção de CO_2 em 0,8 V (ERH), sugerindo que a liberação dos sítios ativos da Pt devido à oxidação das espécies CO adsorvidas, que favorece a formação de acetaldeído em elevados potenciais. Para a temperatura de 25 °C, o aumento de 10 vezes na concentração do etanol proporciona o incremento da taxa reacional global de oxidação do etanol, que é acompanhado pelo aumento na formação de acetaldeído, enquanto que, a formação de CO_2 permanece constante. Adicionalmente, o éster acetato de etila ($m/z = 61$) não é detectado para a concentração de etanol de 0,01 mol L⁻¹ (em destaque na Figura 10d), entretanto, é formado para a maior concentração de etanol na varredura de potencial no sentido negativo. No entanto, com o aumento da temperatura de 25 para 60 °C, o acetato de etila deixa de ser detectado. Possivelmente, o aumento da temperatura favorece a reação prosseguir por outra via reacional ao invés da formação de ácido acético, entretanto, experimentos que evidenciam diretamente a formação de ácido acético devem ser rigorosamente realizados para compreender a influência da sua produção com a temperatura e concentração. A ausência na produção de CO_2 na varredura de potencial no sentido negativo, juntamente com estas evidências, implica que a oxidação incompleta do etanol prevalece sobre eletrocatalisadores de Pt/C nestas condições de temperatura e concentração.

O efeito dos parâmetros de concentração e temperatura para a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C foi similarmente estudado. A Figura 11 mostra as

VCs obtidas para a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C durante os experimentos de DEMS *on-line*. A voltametria cíclica do eletrocatalisador de Rh/C em eletrólito ácido (25 °C) na ausência do etanol foi inserido para comparação (linha tracejada).

Figura 11 - Perfis voltamétricos para a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C nas concentrações de etanol de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) e nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ com velocidade constante de varredura de 0,01 V s⁻¹. A linha tracejada mostra o perfil voltamétrico do Rh/C em eletrólito ácido na ausência de etanol 25 °C

Observa-se, claramente, na Figura 11 que as taxas reacionais globais da oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C, nas diferentes condições estudadas, apresentam intensidades diferentes quando comparadas com o eletrocatalisador de Pt/C (Figura 9). Em potenciais < 0,4 V (ERH), a reação de oxidação do etanol é inibida pela formação de intermediários adsorvidos, com a formação das espécies CO e CH_x adsorvidas, conforme relatado por Pastor *et al.*¹²⁶ Em torno de 0,4 V (ERH), a oxidação do etanol inicia-se

atingindo um máximo entre 0,8-0,85 V (ERH), para todas as condições estudadas. Entretanto, as taxas reacionais globais não aumentam significativamente com a variação dos parâmetros de concentração e temperatura, como o observado para a Pt/C. Para a temperatura de 60 °C, na varredura de potencial no sentido positivo, nota-se somente um aumento de 1,3 vezes para o valor de corrente no E_p de oxidação do etanol com o aumento de 10 vezes na concentração do álcool. Além disso, as intensidades de corrente no E_p sobre o eletrocatalisador de Rh/C são 2 e 7 vezes menores na concentração de etanol de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente, quando comparadas com o eletrocatalisador de Pt/C nas mesmas condições, evidenciando assim, baixas taxas reacionais globais. Para a concentração de etanol de 0,01 mol L⁻¹, na varredura de potencial no sentido negativo, a curva de oxidação do etanol acompanha o perfil voltamétrico do eletrocatalisador de Rh/C em eletrólito ácido na ausência de etanol. Além disso, o pico de corrente proveniente do processo de reativação da oxidação do etanol durante a varredura de potencial no sentido negativo não é observado para estas condições de temperatura e concentração. Isto mostra que a oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C prossegue diferentemente da observada sobre o de Pt/C.

Com base nisso, os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído), (b) $m/z = 22$ (CO₂), (c) $m/z = 29$ (acetaldeído), e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) para a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C foram monitorados e estão mostrados na Figura 12. O primeiro ciclo da VCEM durante a oxidação do etanol na concentração de 0,1 mol L⁻¹ e na temperatura de 60 °C foi adicionado para comparação e está representado por linhas tracejadas.

Figura 12 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina) e 0,1 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C nas temperaturas de 25 (linha+símbolo) e 60 °C (linha) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹. Linha tracejada representa a primeira VCEM para a concentração de etanol de 0,1 mol L⁻¹ e na temperatura de 60 °C

Um ponto importante observado na Figura 12b é que o potencial de início para a formação de CO₂ na varredura de potencial no sentido positivo ocorre entre 0,6 V (ERH), com um deslocamento para 0,5 V (ERH) com o aumento da temperatura para 60 °C, chegando ao um valor máximo em 0,65 V (ERH), este permanece praticamente constante até 1,0 V (ERH), para ambos os parâmetros de concentração e temperatura. Este perfil nas curvas de VCME para o fragmento $m/z = 22$ é semelhante aos perfis voltamétricos observados na Figura 11 para a oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C. Embora a oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C ocorre em menores taxas reacionais globais quando comparado com o de Pt/, um aspecto importante é que a variação dos parâmetros reacionais, temperatura e concentração, proporciona o aumento na formação de CO₂ ($m/z = 22$), diferentemente do observado para o eletrocatalisador de Pt/C. Assim, no caso de

Daniel Augusto Cantane

eletrocatalisadores de Rh/C, a variação dos parâmetros de temperatura e concentração promoveu o aumento na extensão da quebra de ligação C-C e, conseqüentemente, na oxidação das espécies CO formadas para CO₂. No entanto, igualmente ao observado para a Pt/C, durante a varredura de potencial no sentido negativo, a formação de CO₂ não é detectada. Isto sugere que a produção de CO₂ durante a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Rh/C é proveniente da oxidação de espécies CO adsorvidas formadas em potenciais < 0,4 V (ERH), ao invés da oxidação de novas moléculas de etanol. Adicionalmente, observa-se na Figura 12a e b, primeiro ciclo de VCEM (linha tracejada, 0,1 mol L⁻¹ e 60 °C), que os perfis das curvas dos fragmentos de massas $m/z = 44$ e 22 são similares e com maiores magnitudes quando comparados com a curva do fragmento $m/z = 29$ (acetadeído, Figura 12a) e com os ciclos subsequentes - magnitudes estáveis de VCEM são observáveis após o segundo ciclo sobre os eletrocatalisadores de Rh/C. Esta evidência, sugere que após a adsorção dissociativa do etanol no primeiro ciclo, a permanência de intermediários adsorvidos bloqueiam parcialmente os sítios ativos dos átomos na superfície do Rh. Além disso, a formação de acetato de etila não é observada na Figura 12d, sugerindo a baixa ou nenhuma formação de ácido acético sobre o eletrocatalisador de Rh/C.

Com o quadro apresentado acima e considerando os ciclos VCEM subsequentes ao primeiro, os eletrocatalisadores de Rh/C mostraram uma maior conversão de etanol à CO₂ do que os eletrocatalisadores de Pt/C, pois a razão entre as integrais dos fragmentos de massa m/z 22 e 29 revelam um maior valor para o Rh/C do que para a Pt/C, principalmente para a concentração de etanol de 0,1 mol L⁻¹. Para uma comparação quantitativa entre os eletrocatalisadores de Pt/C e Rh/C, a eficiência média para a formação de CO₂ em um ciclo voltamétrico foi calculada, conforme procedimento descrito na seção Experimental. Os resultados obtidos para eficiência média da formação de CO₂ durante a oxidação do etanol sobre as nanopartículas de Rh/C e Pt/C estão mostrados na Tabela 2. Como Behm *et al.*⁴⁷ têm mostrado que o cálculo da eficiência média da formação de CO₂ é afetado pelo tempo de

residência dos produtos formados próximo a camada catalítica, os valores apresentados na Tabela 2 são somente utilizados para estimar as tendências na formação de CO₂ durante a oxidação do etanol nos diferentes eletrocatalisadores, já que não foram realizados em um sistema com controle de transporte de massa.

Tabela 2 - Eficiência média para a formação de CO₂ em relação aos outros produtos formados durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C e Rh/C nas concentrações de etanol de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) nas temperaturas de 25 e 60 °C

	Pt/C		Rh/C	
	0,01 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹
25 °C	12,0 %	3,5 %	30,0 %	19,0 %
60 °C	17,0 %	4,4 %	45,0 %	34,0 %

Observa-se que a maior eficiência para a formação de CO₂ ocorre para a menor concentração de etanol em ambos os eletrocatalisadores. Além disso, para ambos os eletrocatalisadores, nota-se que o aumento da temperatura da célula para 60 °C eleva a eficiência na formação de CO₂ em ambas as concentrações. Entretanto, os valores obtidos para as nanopartículas de Pt/C são maiores do que os valores encontrados em trabalhos prévios com eletrocatalisadores similares de Pt/C.²⁵ Rao *et al.*,¹³⁹ usando uma célula de fluxo acoplada a um aparato de DEMS *on-line*, mostraram que a eficiência para a formação de CO₂ tem uma dependência com o fluxo do etanol (mL min⁻¹). Assim, os maiores valores encontrados para o material Pt/C, quando comparado com a literatura, são devido à falta de controle no transporte de massa da célula espectroeletroquímica de eletrólito estagnante utilizada nos experimentos de DEMS do presente trabalho. Desta forma, o acetaldeído formado pode permanecer próximo à superfície do eletrodo e, consecutivamente, ser oxidados para CO₂, aumentando assim, a quantidade final de CO₂ formado. Apesar desta falta de controle no transporte de massa do etanol, interessante, a quantidade total de CO₂ formado para um ciclo voltamétrico durante a oxidação de etanol obtido na Tabela 2, sobre o eletrocatalisador de Pt/C, para a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de etanol, é comparável ao

observado no experimento de *stripping* de adsorbatos de etanol sobre um eletrocatalisador similar de Pt/C, em célula espectroeletroquímica de fluxo, obtendo um valor em torno de 2,8 %.¹³⁸ Iwasita e Pastor,⁶¹ usando DEMS *on-line*, observaram que, durante experimentos de *stripping* de adsorbatos de etanol na varredura de potencial no sentido positivo sobre eletrodos policristalinos de Pt, o CO₂ é o único produto formado. Além disso, na varredura de potencial no sentido negativo, os autores observaram a formação de metano e etano, devido aos processos de eletroredução em potenciais < 0,4 V (ERH). Estas observações reforçam a sugestão de que durante a formação de CO₂ na varredura de potencial no sentido positivo sobre o eletrocatalisador de Pt/C é principalmente devido a oxidação das espécies CO adsorvidas formadas da adsorção dissociativa do etanol em potenciais <0,4V (ERH).

Outro aspecto importante observado é que a eficiência média para a produção de CO₂ para o eletrocatalisador de Rh/C na Tabela 2 chega em 45 % para a concentração de 0,01 mol L⁻¹ (etanol) na temperatura de 60 °C. Pastor *et al.*,¹²⁶ por meio de experimentos similares de *stripping* de adsorbatos de etanol usando eletrodos policristalinos de Rh, observaram também que o CO₂ é o único produto de reação formado durante varredura de potencial no sentido positivo. Entretanto, na varredura de potencial no sentido oposto, os autores detectaram apenas metano como produto eletroreduzido em potenciais < 0,4 V (ERH), diferentemente do observado para eletrodos de Pt. Este resultado indica que a quebra de ligações C-C para as moléculas de etanol são favorecidas na presença dos átomos de Rh, pois apenas metano foi observado na varredura de potencial no sentido negativo. Especificamente, a maior atividade na quebra de ligações C-C para os átomos de Rh é indiretamente suportada pela maior eficiência na formação de CO₂ observada na Tabela 2, contrariamente ao observado sobre Pt/C, onde ocorreu somente o aumento na produção de acetaldeído.

Essa maior “habilidade” dos átomos de Rh para a quebra de ligações C-C quando comparados com o de Pt, pode ser devido a adsorção da molécula de etanol sobre a superfície do Rh prosseguir por uma etapa de desidrogenação por abstração de hidrogênio metílico,

formando uma espécie oxametalacíclico ($[\text{adCH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{ad}}]$)⁹⁷ adsorvido como intermediário, que é rapidamente convertido nas espécies CO e CH_x adsorvidas.⁹⁶ Já a adsorção do etanol sobre a superfície da Pt prossegue primeiramente pela via de desidrogenação do $^\alpha\text{C}$ ($^\beta\text{CH}_3\text{-}^\alpha\text{CH}_2\text{-OH}$), formando um intermediário acetil ($^\beta\text{CH}_3\text{-}^\alpha\text{C}_{\text{ad}}=\text{O}$), que é posteriormente convertido nas espécies de CO e CH_x adsorvidas.

Com base nisso, nanoestruturas de $\text{Pt}_{\text{shell}}/\text{Rh}_{\text{core}}/\text{C}$ foram sintetizadas com diferentes monocamadas de Pt (MC = 0,5; 1,0; e 2,0) a fim de combinar as propriedades superiores dos átomos de Rh, que atua na quebra de ligações C-C, e dos átomos de Pt, que promove uma maior taxa reacional global para a oxidação do etanol.

A Figura 13 mostra as VCs obtidas durante os experimentos eletroquímicos no sistema de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação do etanol sobre as nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{0,5}/\text{Rh}/\text{C}$ (azul), $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ (preto) e $\text{Pt}_{2,0}/\text{Rh}/\text{C}$ (vermelho) na concentração de etanol de 0,1 mol L⁻¹ em solução de HClO_4 (0,1 mol L⁻¹) livre de O_2 na temperatura de 25 °C.

Figura 13 - Perfis voltamétricos para a eletro-oxidação do etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho) na concentração de etanol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 com velocidade constante de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Temperatura de 25°C

As curvas mostram que o potencial inicial para a eletro-oxidação do etanol sobre as nanoestruturas *core-shell* ocorre em torno de 0,4-0,5 V vs. ERH / V, e que a reação é inibida em potenciais $< 0,4 \text{ V}$ (ERH), possivelmente pela formação de intermediários adsorvido, como o CO e CH_x , igualmente ao discutido para os catalisadores constituídos de Pt e Rh puros. Na varredura de potencial no sentido negativo, uma pequena reativação para o processo de eletro-oxidação do etanol é observada, entretanto, somente para os materiais com maiores quantidade de Pt. Outro aspecto importante nos perfis voltamétricos é que as taxas reacionais globais da oxidação do etanol sobre as nanoestruturas *core-shell* estão entre as observadas para os materiais de Pt/C e Rh/C. Claramente, observa-se que com o aumento da quantidade de Pt depositada o perfil voltamétrico das nanoestruturas *core-shell* assemelha-se ao da Pt/C e com a diminuição da quantidade de Pt, o perfil voltamétrico aproxima-se ao do observado para o eletrocatalisador de Rh/C. Isto evidência que o processo de deposição de Pt

sobre o núcleo de Rh é suficiente para uma cobertura quase completa da superfície do Rh por átomos de Pt quando realizadas duas vezes.

A Figura 14 mostra os fragmentos iônicos de massa obtidos durante os experimentos de VCEM correspondentes à Figura 13.

Figura 14 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); na temperatura de 25°C em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO_2); e (c) $m/z = 29$ (acetaldeído). Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$

As curvas de VCEM para a formação de CO_2 ($m/z = 22$) na Figura 14a, para todas as estruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$ sintetizadas, inicia-se em torno de 0,6 V (ERH), exibindo um ombro máximo em 0,80 V (ERH), a qual é diminuída em potenciais $> 0,9$ V (ERH). Na varredura de potencial no sentido oposto, a produção de CO_2 é suprimida em todo o intervalo de potencial, sugerindo que a formação de CO_2 provém principalmente dos intermediários adsorvidos formados em potenciais $< 0,4\text{V}$ (ERH). Um aspecto importante na Figura 14a é que a formação de CO_2 não cresce conforme aumenta a quantidade de Pt depositada, como o observado para as taxas reacionais globais na Figura 13, entretanto, seguem a ordem de: $\text{Pt}_{0,5}/\text{Rh}/\text{C} < \text{Pt}_{2,0}/\text{Rh}/\text{C} < \text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$. Contrariamente ao observado para a formação de CO_2 , a formação de acetaldeído (Figura 14c) cresce com o aumento na quantidade de Pt depositada sobre os núcleos de Rh/C . Embora o eletrocatalisador de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ não mostrou as maiores magnitudes na Figura 13, este material revelou o maior sinal para o fragmento iônico de massa $m/z = 22$ (produção de CO_2) quando comparado com os eletrocatalisadores de $\text{Pt}_{0,5}/\text{Rh}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{2,0}/\text{Rh}/\text{C}$. Assim, para uma análise mais quantitativa da produção de CO_2 , a eficiência da formação de CO_2 foi calculada para a nanoestrutura *core-shell* de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$, que é o eletrocatalisador que mostrou a melhor atividade em relação à razão na quantidade dos produtos CO_2 e acetaldeído formados, quando comparado com as demais nanoestruturas $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$. A Tabela 3 apresenta o resultado obtido da eficiência média para a formação de CO_2 para a nanoestrutura *core-shell* de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ na concentração de etanol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores para os materiais de Rh/C e Pt/C foram inseridos para comparação.

Tabela 3 - Eficiência média para a formação de CO_2 durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C , Rh/C e $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ na concentração de etanol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na temperatura de 25°C .

	Pt/C	Rh/C	Pt _{1,0} /Rh/C
	0,1 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹
25 °C	3,5 %	19,0 %	6,5%

Nota-se que a eficiência média para a formação de CO_2 do eletrocatalisador de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ está entre os valores de eficiência obtidos para os eletrocatalisadores de Pt/C e Rh/C , apresentando o valor de 6,5 %, atestando que a formação de nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$ aumentam a formação de CO_2 quando comparado com Rh/C .

Experimentos potencioestáticos para a eletro-oxidação do etanol no potencial de 0,5 V (ERH) (salto de potencial a partir de 0,05 para 0,5 V (ERH), retornando para 0,05 V (ERH) após 1800 s) foram realizados para as três nanoestruturas *core-shell* sintetizadas na concentração de etanol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C , os resultados estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Curvas cronoamperométricas durante a eletro-oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); na temperatura de 25°C em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , permanecendo no potencial de 0,5 V (ERH) por 1800 s

Observa-se que imediatamente após o salto de potencial para 0,5 V (ERH) as taxas reacionais globais atingem valores elevados e, subsequentemente, decaem rapidamente com o tempo e atingem valores em estado “quase-estacionário” para tempos de 1800 s. Além disso,

para o material de Pt_{0,5}/Rh/C, a densidade de corrente obtida é menor do que para os outros dois eletrocatalisadores durante todo o intervalo de tempo, concordando com o resultado potenciodinâmico da Figura 13. Entretanto, diferentemente do observado para os resultados de voltametria cíclica, o eletrocatalisador de Pt_{1,0}/Rh/C apresenta a maior densidade de corrente tanto em curtos como em longos tempos. Isto comprova que este material apresenta a melhor atividade catalítica para a oxidação do etanol quando comparado com as outras nanoestruturas *core-shell* sintetizadas. Adicionalmente, as curvas de cronoamperometria de espectroscopia de massa (CCEM) na Figura 16, mostram que a formação de acetaldeído para o material Pt₂/Rh/C é ligeiramente maior, ou da mesma ordem, do que para o eletrocatalisador de Pt_{1,0}/Rh/C. Como a formação de CO₂ é acompanhado pelo fragmento iônico de massa $m/z = 22$, que corresponde ao sinal iônico molecular duplamente ionizado, $[\text{CO}_2]^{+2}$, e como apenas 4% de toda a molécula de CO₂ que chega no detector transforma neste fragmento, as baixas correntes da oxidação de etanol obtidas para os experimentos potencioestáticos não permitiram o monitoramento do sinal $m/z = 22$, o qual permaneceu na ordem do ruído. Assim, os sinais $m/z = 22$ para os experimentos CCCEM não foram considerados. Entretanto, com base nas maiores taxas reacionais globais observadas no experimento potencioestático e na maior formação de CO₂ no experimento potenciodinâmico, o eletrocatalisador de Pt_{1,0}/Rh/C apresentou a melhor atividade para a eletro-oxidação do etanol quando comparado com as demais nanoestruturas *core-shell* sintetizadas.

Figura 16 - Perfis das CCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os diferentes eletrocatalisador de nanoestruturas *core-shell* de $\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$: MC = 0,5 (azul); 1,0 (preto); e 2,0 (vermelho); permanecendo em 0,5 V (ERH) por 1800 s na temperatura de 25 °C em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo o fragmento iônico de massa $m/z = 29$ (acetaldeído)

Com base no quadro apresentado acima, estes resultados indicam que a adição de átomos de Pt nas nanopartículas de Rh/C aumenta as taxas de eletro-oxidação do etanol quando comparado com o Rh/C puro. A estrutura *core-shell* de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$, que apresenta uma cobertura de no máximo 70 % de Pt, mostrou o melhor balanço entre as propriedades individuais dos átomos de Pt e Rh para a oxidação do etanol. O melhor balanço entre a corrente faradáica e a distribuição do produto reacional arquitetado pelo eletrocatalisador $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ pode ser atribuído ao seu efeito sinérgico, onde os átomos de Rh que estão expostos ao eletrólito oferecem sítios ativos para a adsorção dissociativa do etanol, ou seja, maior eficiência na quebra de ligações C-C, e os átomos de Pt na superfície proporcionam que as taxas reacionais de oxidação do etanol ocorram em maiores extensões.

Este efeito sinérgico provém a partir do fato de que a adsorção das moléculas de etanol sobre os átomos de Rh é mais forte do que de Pt, permitindo que a desprotonação do etanol

ocorra em maior extensão. A presença de átomos vizinhos nesta interface pode acelerar a desprotonação do etanol, já que a adsorção de hidrogênio atômico ocorre fortemente sobre superfícies Pt-Rh [18]. Assim, a decomposição pode ocorrer através da formação de intermediários reativos, tais como o $[\text{adCH}_2=\text{CHO}_{\text{ad}}]$ e/ou $[\text{adCH}_2\text{CH}_2\text{O}_{\text{ad}}]$, que sofrem quebra direta da ligação C–C, formando CO e CH_x adsorvido. Com isso, a adsorção do etanol mais forte sobre o Rh e a maior velocidade de desprotonação do etanol na interface Pt-Rh, poderia explicar o aumento da corrente faradáica e da maior quantidade de CO_2 formado em relação à quantidade de acetaldeído gerado sobre o eletrocatalisador de $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$.

5.1.2 Nanoestrutura core-shell de $Pt_{shell}/Cu_{core}/C$

5.1.1.1 Caracterização das Nanopartículas

A Figura 17 mostra os padrões de difração de raios X para as nanoestruturas de: (a) Pt/C; (b) Pt/Cu/C–citrato, sintetizada via redução química na presença de $NaBH_4$ em solução tampão de citrato de sódio/ácido cítrico (pH = 3,3); e (c) Pt/Cu/C–poliol, sintetizada pelo método do poliol.

Figura 17 - Padrões de difração de raios X para os materiais sintetizados: (a) Pt/C; (b) Pt/Cu/C- citrato; e (c) Pt/Cu/C-poliol. Detalhe do plano cristalográfico (111) (à direita)

Os padrões de DRX mostram 4 picos principais, que são correspondentes da estrutura cristalina *fcc* da Pt (símbolo vazio na Figura 17), referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, seguindo do menor para o maior valor em 2θ . Para a

amostra Pt/Cu/C - poliol, três picos extras são observados (símbolo preenchido na Figura 17), que são relacionados à estrutura cristalina *fcc* do Cu metálico (Cu^0). Estes picos de Cu^0 , podem ser atribuídos tanto ao Cu^0 presente no núcleo da nanopartícula, onde são detectados devido aos raios X atravessarem a fina camada da Pt depositada, quanto à formação de uma fase segregada entre os átomos de Pt e Cu. Já para o material *core-shell* de Pt/Cu/C-citrato, os picos de Cu^0 não são observáveis, entretanto, ocorre um sutil deslocamento dos picos da Pt para maiores valores em 2θ quando comparados com a Pt/C (detalhe à direita na Figura 17). Isto sugere que, provavelmente, ocorre a formação de uma solução sólida entre os átomos de Pt e Cu ao invés da formação de uma nanoestrutura do tipo *core-shell*. O favorecimento da formação de uma solução sólida pode ser correlacionado com a elevada condutividade dos núcleos de cobre no meio reacional ($\text{pH} \sim 3$). Como as nanopartículas de Cu/C são altamente condutoras em $\text{pH} < 7$, pode ocorrer uma troca galvânica espontânea não homogênea entre os Pt^{+2} em solução com os núcleos de Cu^0 . A Figura 18 ilustra o possível mecanismo envolvido durante a síntese das nanopartículas de Pt/Cu/C, desfavorecendo assim, a formação da estrutura *core-shell*.

Figura 18 - Ilustração do processo de formação das nanopartículas de Pt/Cu/C-citrato: (a) a reação de troca galvânica espontânea não homogênea durante a síntese e (b) possível estrutura formada, constituída de uma camada de Pt e um núcleo formado pela solução sólida (ou liga) entre os átomos de Pt e Cu. Ilustração adaptada de Strasser *et al.*¹⁴⁰

Fonte: MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 7, p. 2772, 2008.

Observa-se na ilustração que os íons de Pt proporcionam a troca galvânica espontânea não homogênea com os átomos de cobre da superfície das nanopartículas de Cu/C (Figura 18 a). Assim, a formação de domínios constituídos de Pt-Cu é possivelmente favorecida ao invés da deposição de uma monocamada de Pt sobre as nanopartículas de Cu/C. Esta explanação proporcionaria a formação de uma solução sólida e/ou domínios de liga entre os átomos de Pt e Cu, ambas as estruturas levariam ao deslocamento dos picos cristalográficos da Pt para maiores valores de 2θ , como observado na Figura 17. Além disso, a formação destas estruturas (Figura 18 a), justifica a ausência dos padrões de DRX referentes ao Cu^0 na estrutura de Pt/Cu/C-citrato sintetizada.

Contrariamente, para o método poliol modificado na Figura 13, nota-se a formação do padrão de DRX para a estrutura cristalina *fcc* do Cu^0 . Entretanto, observa-se para o material Pt/Cu/C-poliol um perfil eletroquímico de dissolução de Cu metálico em torno de 0,3 V (ERH) durante ciclos de potencial em eletrólito ácido, analogamente ao mostrado na Figura 19 (linha preta), levando assim, ao desaparecimento do padrão de DRX referente ao Cu^0 na Figura 17 (linha laranja). Koh e Strasser,¹⁴¹ estudando nanopartículas constituídas de liga bi-metálica de Pt-Cu/C, têm demonstrado que o pico em torno de 0,3 V (ERH) é característico da dissolução de Cu metálico não ligado a Pt. Isto confirma que a nanoestrutura Pt/Cu/C-poliol é principalmente constituída por fases segregadas entre os átomos de Pt e Cu. Possivelmente, este material não apresenta domínios de cobre-platina remanescentes, como ilustrado na Figura 18b, pois o deslocamento dos picos de Pt para maiores valores em 2θ não é observado. No entanto, o material Pt/Cu/C-citrato sintetizado, não apresentou pico de dissolução de Cu^0 em ambiente eletroquímico, conforme observado na Figura 19 (linha azul). A Figura 19 mostra a voltametria cíclica obtida para as nanopartículas de Pt/Cu/C-citrato (linha azul) e Cu/C (linha preta) em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 25°C .

Figura 19 - Curvas de voltametria cíclica para os materiais de: Pt/Cu/C-citrato (linha azul) e Cu/C (linha preta) em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 25°C . Velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$

5.1.1.2 Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação de etanol

Assim, experimentos para a eletro-oxidação de etanol sobre as nanoestruturas de Pt/Cu/C-citrato foram realizados. A Figura 20 mostra as voltametria cíclicas (VC) obtidas para a eletro-oxidação de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C (linha preta) e Pt/Cu/C (linha azul) nas temperaturas de (a) 25°C e (b) 60°C em solução HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , após obter estáveis ciclos voltamétricos. Os perfis voltamétricos para ambos os materiais na ausência do etanol foram inseridos para comparações (linha tracejada).

Figura 20 - Curvas de voltametria cíclica para a oxidação de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C (linha preta) e Pt/Cu/C (linha azul) nas temperaturas de (a) 25 e (b) 60 °C em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Os perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/Cu/C, em ambas as temperaturas, revelam que em potenciais $< 0,4 \text{ V}$ (ERH), e de acordo com o discutido anteriormente, a reação é inibida pela formação de intermediários adsorvidos, tais como as espécies de CO e CH_x , provenientes da adsorção dissociativa do etanol. Acima deste potencial, na varredura de potencial no sentido positivo, observa-se o início da eletro-oxidação do etanol, atingindo um valor máximo de corrente em $0,8 \text{ V}$ (ERH) e, no sentido inverso, os processos da reativação da oxidação do etanol são evidenciadas, provavelmente,

devido à liberação dos sítios ativos da Pt pela a eletroredução das espécies Pt-O. Posteriormente, em potenciais menores do que 0,4 V (ERH), a reação é novamente desativada, devido à readsorção do etanol e a formação de intermediários adsorvidos. Um aspecto importante na Figura 20, é que a oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Pt/Cu/C apresenta uma maior taxa de reação global, quando comparado com o eletrodo de Pt/C, em ambas as temperaturas. Esta diferença, nas taxas reacionais globais, pode estar relacionada a combinação da Pt com os átomos de Cu. A presença de átomos de Cu no núcleo do catalisador pode proporcionar o deslocamento da energia do centro da banda 5d da Pt para menores valores, ou seja, ocorre uma menor densidade de estados ocupados perto do nível de energia de Fermi, promovendo a adsorção mais fraca dos intermediários reacionais.

Devido ao contraste nas taxas reacionais globais entre a Pt/C e o Pt/Cu/C, a quantidade de CO₂ e CH₃COH formado durante a eletro-oxidação do etanol foi monitorada por meio de experimentos de DEMS *on-line*. A Figura 21 mostra as curvas de VCEM obtidas durante a oxidação de 0,01 mol L⁻¹ de etanol no sistema de DEMS *on-line* nas temperaturas de 25 (linha contínua) e 60 °C (linha pontilhada) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: $m/z = 22$ (CO₂); $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); e $m/z = 29$ (acetaldeído).

Figura 21 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt/C (linha preta) e Pt/Cu/C (linha azul) nas temperaturas de 25 (linha contínua) e 60 °C (linha pontilhada) em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 22$ (CO_2); (b) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); e (c) $m/z = 29$ (acetaldeído). Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$

Observa-se na varredura de potencial no sentido positivo na Figura 21, que o potencial de início para a formação de CO_2 ($m/z=22$) ocorre em torno de 0,6 V (ERH) para a Pt/C, aumentando para um valor máximo em torno de 0,75-08 V (ERH), em ambas as temperaturas. Já para o material Pt/Cu/C, claramente, nota-se um deslocamento do início na formação de $m/z = 22$, de 0,7 para 0,5 V (ERH), com o aumento da temperatura de 25 °C para 60 °C, respectivamente. Entretanto, a quantidade de CO_2 formado é maior para o eletrocatalisador de Pt/C quando comparado com o eletrocatalisador de Pt/Cu/C, para ambas as temperaturas. Entretanto, na varredura de potencial no sentido negativo, a formação de CO_2 é ausente para

todo o intervalo de potencial estudado em ambos os eletrocatalisadores. Esta abstenção na formação de CO_2 sugere que o CO_2 provém principalmente da oxidação dos intermediários adsorvidos formados em potenciais $< 0,4 \text{ V}$ (ERH). Um aspecto importante observado para o material de Pt/Cu/C, que é contrário ao encontrado nas diferentes combinações de Pt e Rh, é o deslocamento para menores valores do potencial inicial de formação de CO_2 quando a temperatura é aumentada, formando um ombro pronunciado em torno de $0,65 \text{ vs. ERH / V}$ (Figura 20b). Este deslocamento é possivelmente devido à formação das espécies Pt-OH em menores potenciais. Além disso, observa-se na Figura 21, que o início para a formação de acetaldeído ($m/z = 29$) é similar para todos os eletrocatalisadores, ocorrendo a partir de $0,5 \text{ V}$ (ERH). Adicionalmente, o efeito do aumento da temperatura proporcion um crescimento abrupto pra a formação do acetaldeído, para ambos os eletrocatalisadores. Para a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, na varredura de potencial no sentido positivo, os perfis da VCEM pra a formação de acetaldeído são similares em ambos os eletrocatalisadores, enquanto que, na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, a formação de acetaldeído aumenta para o material Pt/Cu/C. Já na varredura de potencial inversa, a produção de acetaldeído é em torno de duas vezes maior sobre o eletrocatalisador de Pt/Cu/C quando comparado com o eletrocatalisador de Pt/C. Contudo, as maiores taxas reacionais globais observadas sobre o eletrocatalisador de Pt/Cu/C quando comparado com o eletrodo de Pt/C, principalmente para a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, é marjoritariamente devido a formação de acetaldeído e, possivelmente, ácido acético. Entretanto, um ponto importante, é que o potencial de início para a oxidação do etanol sobre a estrutura contendo Cu desloca-se para menores valores. Adicionalmente, este deslocamento está acompanhado pela a formação de CO_2 em menores potenciais quando comparado com o eletrodo de Pt/C.

5.1.3 Nanoestruturas core-shell de $Pt_{shell}/Ni_{core}/C$ e $Pt-Ni/hollow/C$.

5.1.1.1 Caracterização das Nanopartículas

A Figura 22 mostra os perfis voltamétricos obtidos para a nanoestrutura *core-shell* de $Pt/Ni/C$ sintetizada aplicando 100 consecutivos ciclos de potencial em solução de $HClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 25°C .

Figura 22 - Curvas de voltametria cíclica para o material *core-shell* de $Pt/Ni/C$ aplicando consecutivos ciclos de potencial no intervalo de $0,05-1,1 \text{ V}$ (ERH) em solução de $HClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$. Temperatura de 25°C

Observa-se que o potencial de circuito aberto anteriormente ao primeiro ciclo voltamétrico (linha vermelha) é de $0,89 \text{ vs. ERH / V}$, atestando que a Pt depositada recobriu totalmente os núcleos de Ni/C durante a síntese. Além disso, o perfil voltamétrico para os primeiros ciclos (até o quinto ciclo) revela a ausência dos típicos processos de adsorção/dessorção do hidrogênio atômico e formação/redução das espécies oxigenadas sobre a Pt . A ausência deste perfil pode ser devida a superfície da Pt apresentar poucos

Daniel Augusto Cantane

defeitos do tipo (110) e (100).¹⁴² Entretanto, após o décimo ciclo voltamétrico, estes processos característicos começam a ficar evidentes, devido à formação de defeitos superficiais induzidos pela formação/redução de espécies oxigenadas sobre a Pt.¹⁴³ Após o trigésimo ciclo de potencial, o perfil voltamétrico permanece praticamente inalterado, sugerindo que grandes alterações estruturais superficialmente não ocorrem mais após 30 ciclos.

Com o objetivo de identificar mais detalhes sobre a composição atômica e a estrutura das nanopartículas *core-shell* de Pt/Ni/C sintetizadas antes e após os ciclos de potencial, análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, EDX; microscopia eletrônica de transmissão por varredura, MET-V; e difratometria de raios X, DRX foram realizadas. A composição média dos elementos de Pt e Ni obtidos por EDX para o material sintetizado, antes e após a ciclagem de potencial em eletrólito ácido, estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição atômica média dos elementos de Pt e Ni obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para a nanoestrutura *core-shell* de Pt/Ni/C sintetizada, antes e após, ciclagem de potencial em eletrólito ácido

	EDX		
	Valor Nominal	Antes de ciclar	Depois de ciclar
Pt/Ni/C	1:2 (Pt:Ni)	1:1 (Pt:Ni)	3:1 (Pt:Ni)

Nota-se na Tabela 4, que a composição média de Pt:Ni para as nanoestruturas *core-shell* de Pt/Ni/C é de 1:1, ao invés da composição nominal de 1:2 Pt:Ni calculada para a síntese. Esta variação pode ser atribuída ao fenômeno redox de transmetalção durante o processo de síntese. No método de síntese, após obter as nanopartículas de Ni/C por redução térmica em forno tubular, as nanopartículas de Ni/C foram transferidas para uma solução contendo íons de Pt^{+2} . Neste meio, a deposição da Pt sobre o núcleo de Ni/C pode ocorrer por meio da troca galvânica espontânea entre os átomos de Ni^0 da superfície pelos íons de Pt^{+2} da solução, formando íons de Ni^{+2} e átomos de Pt^0 . Assim, neste caso, existe uma perda esperada de átomos de Ni que é comparável à quantidade de átomos de Pt depositada por

meio da troca galvânica. Com base nisso, os resultados evidenciam que a formação das nanoestruturas *core-shell* de Pt/Ni/C ocorre predominantemente por meio do processo galvânico espontâneo, já que a proporção atômica nominal de 1:2 (Pt:Ni) é transformada para 1:1 (Pt:Ni). Além disso, após as nanoestruturas *core-shell* de Pt/Ni/C serem submetidas aos ciclos de potencial em eletrólito ácido, é detectado a diminuição na composição média atômica para 3:1 (Pt:Ni).

Detalhes sobre a composição dos elementos de Pt e Ni, antes e após os experimentos eletroquímicos, ao longo das nanopartículas, foram analisados usando microscopia eletrônica de transmissão de varredura (MET-V) com detector de campo escuro anular de alto ângulo, *high-angle annular dark-field* - HAADF, e varredura linear de EDX. As imagens de campo claro (*bright-field* - BF) e de campo escuro (*dark-field* - DF) obtidas usando MET-V; e o histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas para o eletrocatalisador *core-shell* de Ni/Pt/C, antes das ciclagens de potencial, estão mostrados na Figura 23.

Figura 23 - Imagens de MET-V para o material *core-shell* de Pt/Ni/C, antes das ciclagens de potencial, no modo: (a) campo claro (*bright-field* - BF) e (b) campo escuro (*dark-field* - DF). Histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas.

As imagens de MET revelam uma distribuição uniforme das nanopartículas sobre o pó de carbono, entretanto, com uma distribuição heterogênea em tamanho (Figura 23a e b). De acordo com o histograma obtido, o eletrocatalisador de Pt/Ni/C apresenta um intervalo de tamanho médio de nanopartícula de 3-5 nm com aglomerado na região de 20 nm. Além disso, a composição atômica média ao longo da nanopartícula de Pt/Ni/C, usando MET-V com detector HAADF e varredura linear de EDX, é mostrada na Figura 24. A Figura 24 mostra em (a) a imagen MET-V-HAADF e (b) as correspondentes varreduras lineares de EDX analisando os elementos Pt e Ni ao longo da nanopartícula, anteriormente aos ciclos de potencial.

Figura 24 - (a) Imagem de MET-V-HAADF da nanopartícula Pt/Ni/C antes das ciclagens de potencial. (b) Varredura linear de EDX ao longo da nanopartícula monitorando os elementos: Pt (linha preta) e Ni (linha vermelha)

A imagem de HAADF mostra claramente uma região com maior intensidade de brilho nas camadas mais externas da estrutura e uma região mais escura no interior da nanopartícula. Este contraste é devido a uma casca rica em elementos com um fator de espalhamento de raios X mais elevado quando comparado com o elemento do centro da nanoestrutura. Neste caso, os átomos de Pt tem um fator de espalhamento de raios X maior do que ao dos átomos de Ni, por possuir um maior número atômico. Adicionalmente, na Figura 24, o perfil da varredura linear de EDX mostra que os átomos de Ni concentram-se

no núcleo da nanopartícula. No caso dos átomos de Pt, em ambas as bordas, a intensidade da EDX é aproximadamente o dobro quando comparado com o analisado no centro, onde permanece praticamente constante. Estas evidências confirmam a formação de uma nanoestrutura *core-shell* para as nanopartículas de Pt/Ni/C sintetizadas. No entanto, após o experimento eletroquímico, a análise da composição média dos átomos de Ni mostrou ser proporcionalmente menor (Tabela 4). Dessa forma, uma análise similar de MEV-T-HAADF com varredura linear de EDX monitorando os elementos de Pt e Ni ao longo da nanopartícula foi realizada. A figura 25 mostra o histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas para o eletrocatalisador após as ciclagens de potencial, nomeado de Pt-Ni_{shell}/hollow_{core}/C, juntamente com (a) a imagen MET-V-HAADF e (b) as correspondentes varreduras lineares de EDX monitorando os elementos de Pt e Ni ao longo da nanopartícula

figura 25 - (a) Imagem de MET-V-HAADF da nanopartícula Pt/Ni/C após as ciclagens de potencial. (b) Varredura linear de EDX ao longo da nanopartícula monitorando os elementos: Pt (linha preta) e Ni (linha vermelha). Histograma da distribuição média do diâmetro das nanopartículas

A imagem de MET-V-HAADF na figura 25a, após as ciclagens de potencial, revela que o contraste entre os fatores de espalhamento de raios X na borda e no centro da nanopartícula é maior do que o observado na Figura 24. Além disso, observa-se que o contraste entre o centro da nanopartícula e o suporte de carbono é similar. Isto é devido a uma diminuição substancial dos átomos de Ni no centro das nanopartículas, como comprovado na análise de varredura linear de EDX na figura 25b. Além disso, observa-se tendências similares para os perfis da composição elementar de Ni e de Pt ao longo da nanopartícula. Esta similaridade é resultado da migração dos átomos de Ni para perto da superfície, pois a sua concentração nesta região é extremamente maior do que no centro. Este resultado sugere que nanoestruturas ocas (*hollow*) podem ser obtidas a partir de nanoestruturas *core-shell* constituídas de núcleos de metais não nobre. A dissolução de metais não nobre gerando nanoestruturas *hollow*, tanto a partir de nanoestruturas *core-shell*

como a partir de nanopartículas bi-metálicas, vem sendo recentemente relatada na literatura na área de eletrocatalise.^{102,107} Os autores tem atribuído a formação das estruturas ocas devido ao processo de difusão dos átomos não nobre do núcleo para a superfície da nanopartícula induzidos pelo Efeito *Kirkendall* em nanoescala, como discutido em detalhe na seção *Introdução*.

Um aspecto interessante é que mesmo após 100 ciclos voltamétricos, os átomos de Ni permanecem nas nanoestruturas *core-shell* de Pt-Ni_{shell}/hollow_{core}/C,, diferentemente do relatado na literatura.¹⁰² Isto pode ser devido à formação de uma fase metaestável, que são fortemente favorecidas na composição atômica de 3:1 (Pt:Ni). A permanência dos átomos de Ni na nanoestrutura, pode ser atribuída a dois fatores: (i) nesta composição atômica, 3:1 (Pt:Ni), as cinéticas de interdifusões dos átomos são desfavoráveis; e (ii) a preferência por ligações atômicas heterogêneas entre Pt-Ni são observáveis em diagrama de fase binária devido aos processos de transformações de ordem-desordem. Ambos os fatores contribuem para a estabilidade de uma solução sólida de Pt-Ni. Assim, a permanência dos átomos de Ni na camadas mais internas na casca da nanopartícula pode desempenhar um papel importante nestes eletrocatalisadores de nanoestrutura do tipo *hollow*, Pt-Ni_{shell}/hollow_{core}/C, promovendo assim, a alteração na ϵ_d da banda *5d* da Pt. Entretanto, a estabilidade do níquel neste tipo de estrutura precisa ainda ser rigorosamente verificada durante longos tempos de operação. Contudo, este tipo de nanoestrutura é extremamente importante na área de célula a combustível, pois é constituído por uma menor quantidade de Pt quando comparado com a sua estrutura sólida. Além disso, esta nanoestrutura oca de Pt pode apresentar uma atividade eletrocatalítica superior a do eletrocatalisador de Pt de estrutura sólida, mesmo no caso da total difusão/dissolução do níquel presente nas camadas mais internas à superfície, devido à contração do parâmetro de rede da Pt pela presença de um núcleo oco, deslocando assim, o centro da banda *5d*.¹⁰²

Com base no apresentado acima, os efeitos eletrônicos e estruturais causados tanto pela presença dos átomos de Ni nas camadas internas da superfície como pela formação de estruturas ocas foram analisados por espectroscopia de absorção de raios X e por difratometria de raios X. A Figura 26 mostra os padrões de DRX obtidos para os materiais: (a) Pt-Ni/*hollow*/C – sintetizado a partir da estrutura *core-shell* Pt/Ni/C, após as ciclagens de potencial em eletrólito ácido, e (b) Pt/Ni/C, antes das ciclagens de potencial. Os padrões de DRX para as nanopartículas de: (c) Pt/C (d) e Ni/C, obtida antes da deposição da Pt, foram incluídos para comparações.

Figura 26 - Padrões de DRX para os materiais: (a) Pt-Ni/*hollow*/C, obtido após as ciclagens de potencial em eletrólito ácido; e (b) *core-shell* de Pt/Ni/C. Os padrões de DRX para as nanopartículas de (c) Pt/C e (d) Ni/C, obtida antes da deposição da Pt, foram incluídos para comparações. Detalhe a esquerda dos planos cristalográficos (111) e (220)

Nos padrões de DRX, os picos em 39,8°; 46,3°; 67,6°; 81,6°; e 85,9° em 2θ , são característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada da Pt, *fcc*, referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Além disso, antes dos experimentos eletroquímicos, picos de difração referente ao Ni metálico são observados na Figura 26b. Por meio da equação de *Scherrer*,¹²⁰ o tamanho médio dos cristalitos usando a largura a meia altura do pico Pt(111) foi calculado, obtendo valores de 3,4 e 3,6 nm para a

nanoestrutura de Pt/Ni/C e Pt-Ni/*hollow*/C, respectivamente. Adzic *et al.*¹⁰² atribuíram a diminuição no valor do tamanho médio do cristalito em uma nanoestrutura de Pt oca, quando comparada com uma nanopartícula sólida, ao efeito da contração na distância da ligação Pt-Pt na rede cristalográfica devido ao buraco presente no núcleo. Entretanto, os valores para os materiais Pt/Ni/C e Pt-Ni/*hollow*/C sintetizados foram obtidos pela equação de *Scherrer*,¹²⁰ considerando um formato esférico para os cristalitos. Como observado nas imagens de MET-V, o formato das nanopartículas estão longe de uma distribuição homogênea de formato nanoesférico, como consequência o seu cristalito. Além disso, contribuições para o alargamento do pico a meia altura, como efeitos ópticos e de tensão da rede cristalográfica,¹²⁰ não são levados à subtração por meio da equação de *Scherrer*. Desta forma, métodos mais refinados, tais como *Rietveld* e *Williansom-Hall*,¹²⁰ são frequentemente utilizados para a obtenção de valores mais precisos. Com base nisso, a menor tendência para o tamanho médio dos cristalitos calculados para a nanoestrutura *core-shell* Pt-Ni/*hollow*/C, quando comparado com a nanopartículas de Pt/Ni/C, não podem ser consideradas como efeito induzido pela estrutura oca, apesar de seguir as tendências descritas na literatura.¹⁰¹¹⁰²

No entanto, nota-se um deslocamento para maiores valores de 2θ no padrão de DRX da nanoestrutura Pt-Ni/*hollow*/C (linhas tracejadas) quando comparada com a Pt/C. Este deslocamento é atribuído à diminuição na distância da ligação Pt-Pt devido à presença de átomos de Ni inseridos na rede cristalográfica da Pt (solução sólida). Além das diferenças estruturais relatadas, as propriedades eletrônica da nanoestrutura Pt-Ni/*hollow*/C em função do potencial foram investigadas pela técnica de XAX *in situ*, na região de XANES, nas bordas de absorção L_3 da Pt ($E_0=11564$ eV) e K do Ni ($E_0=8333$ eV) e estão mostrados na Figura 27. O espectro de XANES *in situ* para a nanopartícula de Pt/C e os padrões de NiO, Ni(OH)₂ e Ni metálico foram incluídos para comparação.

Figura 27 - Espectros de XANES *in situ* para a nanoestrutura Pt-Ni/ *hollow*/C: (a) na borda Pt_{L_3} e (b) na borda Ni_K em solução de $HClO_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 nos potenciais de 0,4 e 0,9 V (ERH). Os espectros de XANES *in situ* para a Pt/C e para os padrões de NiO, Ni(OH)₂ e Ni metálico foram incluídos para comparações.

A absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) envolve a transição eletrônica $2 p_{3/2}$ para $5d$, onde a intensidade da linha branca está diretamente relacionada com a densidade de estados ocupados na banda $5d$ da Pt, como discutido anteriormente. Nos espectros de XANES *in situ*, para ambas as amostras na Figura 27a, nota-se que a magnitude da linha branca aumenta para maiores potenciais, principalmente para Pt/C. Este fenômeno é atribuído ao esvaziamento da banda $5d$ da Pt devido à formação de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a superfície da Pt,

em potenciais $> 0,8$ V (ERH). Além disso, a magnitude da linha branca para o potencial de $0,4$ V (ERH), onde não ocorre a formação de Pt-O, é extremamente maior para o material Pt-Ni/*hollow*/C do que para o material de Pt/C. Isto evidencia uma maior densidade de estados disponíveis na banda $5d$ da Pt próximo ao nível de Fermi, devido ao esvaziamento eletrônico da Pt induzida pela interação com os átomos de Ni (Efeito ligante). Além disso, um importante aspecto é que, o aumento de potencial de $0,4$ para $0,9$ V (ERH) proporciona pequenas variações na magnitude da linha branca para o material *hollow* quando comparado com a Pt/C. Além do efeito ligante, a intensidade da linha branca em potenciais $> 0,8$ V (ERH) depende da quantidade de átomos de Pt superficiais. Para partículas esféricas, quanto menor o tamanho da partícula maior a percentagem de átomos na superfície em relação ao número total de átomos (alta dispersão atômica), proporcionando uma maior quantidade de átomos superficiais Pt-O e, conseqüentemente, uma menor variação da linha branca com o potencial. Assim, além do efeito eletrônico proporcionado pela presença dos átomos de Ni próximo aos átomos da Pt superficiais, a baixa dependência da magnitude da linha branca com o potencial na Figura 27a, pode ser devido a maior distribuição média no tamanho das partículas de Pt-Ni/*hollow*/C (figura 25) quando comparado com a Pt/C. Isto proporciona uma menor força de adsorção das espécies OH/O na superfície da Pt. Já os espectros de XANES com absorção na borda K, apresentam uma borda principal, que envolve a transição de elétrons a partir do orbital $1s$ para a banda de condução $4p$ e, logo abaixo da borda principal, encontra-se a pré-borda, que envolve uma transição proibida por simetria a partir do orbital $1s$ para um estado vazio $3d$ de baixa intensidade. As regras de seleção de dipolo descreve que o elétron no orbital $1s$ é excitado para o menor nível com carácter p . No caso de quebra de simetria de um metal de transição, a pré-borda ganha intensidade adicional devido à combinação das funções de onda $3d$ e $4p$.¹⁴⁴

Observando os espectros de XANES para o material Pt-Ni/*hollow*/C na Figura 27b, nota-se que o seu perfil está situado entre os perfis de NiO e Ni metálico. Na borda principal,

a elevada intensidade de absorção no pico de XANES na estrutura *hollow* quando comparado com o Ni metálico pode resultar do fato de que existe uma transferência parcial de elétrons ou que os elétrons estão delocalizados dos átomos de Ni para os de Pt, aumentando assim a magnitude da linha branca. Similares características foram observadas em trabalhos prévios estudando ligas de Pt-Ni/C.¹²¹ Outra explanação para a elevada intensidade da linha branca para o Ni, seria a formação de estruturas com uma interface Pt-NiO provenientes da migração de espécies oxigenadas para dentro da estrutura cristalográfica da Pt por meio do mecanismo de *place-exchange* entre os átomos de Pt superficiais e as espécies oxigenadas adsorvidas (Pt-O), que são formadas durante os ciclos de potencial.¹⁰⁷

5.1.1.2 Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação de etanol

A Figura 28 compara as curvas de (a) voltametria cíclica e os perfis de (b) *stripping* de CO obtidos para as nanoestruturas do tipo *core-shell* de Pt-Ni/*hollow*/C (linha azul) sintetizada e Pt/C (linha vermelha) comercial em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 20 °C.

Figura 28 - Comparação dos perfis de: (a) voltametrias cíclicas e (b) *stripping* de CO para a nanopartícula de Pt-Ni/hollow/C (linha azul) e Pt/C (linha vermelha) em soluções de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 20°C . Velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$

Na Figura 28a observa perfis voltamétricos típicos de eletrocatalisadores de nanopartículas de Pt/C em eletrólito ácido (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), apresentado os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio molecular e de formação/redução de espécies oxigenadas na superfície da Pt, conforme discutido anteriormente. Na Figura 28b, as curvas obtidas pelos experimentos de *stripping* de CO revelam que o potencial de início da oxidação do CO adsorvido é consideravelmente deslocado para um menor valor potencial, em torno de $0,15 \text{ V}$ (ERH) menor, para o eletrocatalisador de nanoestrutura *hollow* quando comparado com a de Pt/C. As taxas de eletro-oxidação de CO adsorvido depende do balanço entre a cobertura das

espécies OH e CO adsorvidas sobre a superfície da Pt, para promover a interação CO-OH. Assim, a diminuição do centro da banda $5d$ da Pt observada na Figura 27a para a nanoestrutura Pt-Ni/*hollow*/C, proporciona uma menor força de adsorção das espécies CO e OH sobre a superfície da Pt. Desta forma, os efeitos de deslocamento do potencial de início da oxidação do CO adsorvido, observado na Figura 28b, é devido a menor força de adsorção das espécies CO e OH sobre a superfície da nanoestrutura *hollow* quando comparada com a Pt/C.

A Figura 29 mostra os voltamogramas cíclicos para a eletro-oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul) para as concentrações de etanol de 0,01-1,0 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 20 °C. Todos os primeiros ciclos voltamétricos na presença de etanol (linha tracejada) e os perfis para ambos os materiais na ausência de etanol foram incluídos para comparações (linha preta).

Figura 29 - Curvas voltamétricas para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os eletrocatalisadores de: (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. As linhas verdes tracejadas representam o 1º ciclo voltamétrico. As linhas pretas mostram a VC em eletrólito ácido na ausência de etanol. Velocidade de varredura de 0,03 V s⁻¹ e temperatura de 20 °C

Os perfis voltamétricos para os eletrocatalisadores de Pt-Ni/*hollow*/C e de Pt/C, para todas as concentrações de etanol estudadas, revelaram que, em potenciais menores do que 0,4 V (ERH), a reação é inibida pela formação de intermediários adsorvidos, aos quais são provenientes da adsorção dissociativa do etanol. Acima deste potencial, observa-se, na varredura de potencial no sentido positivo, o início da eletro-oxidação do etanol, devido ao início da formação de espécies Pt-OH provenientes da ativação da água na superfície dos eletrocatalisadores, atingindo um máximo entre 0,8-1,0 V (ERH), dependendo da concentração do etanol, e, em seguida, em potenciais >0,9 V (ERH) ocorre o decaimento global das taxas reacionais. No primeiro ciclo voltamétrico (linha tracejada), em ambos os eletrocatalisadores, nota-se um deslocamento do potencial de início com um ombro em torno de 0,7 V (ERH). Além disso, um aspecto interessante observado no eletrocatalisador *hollow*, e

mais evidente para a concentração de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, é que os perfis das curvas de oxidação do etanol, no primeiro ciclo voltamétrico para a varredura de potencial no sentido positivo e negativo, são praticamente sobrepostos no intervalo de 0,4-0,9 V (ERH). Nos ciclos subsequentes, na varredura de potencial no sentido negativo, observa-se para ambos os eletrocatalisadores um novo aumento nas taxas reacionais globais de oxidação do etanol na região de potencial entre 0,75-0,95 V (ERH), dependendo da concentração do etanol, que é devido à liberação dos sítios ativos da Pt pela eletroredução das espécies Pt-O. Posteriormente, em potenciais menores do que 0,4 V (ERH), a reação é novamente desativada, provavelmente devido à readsorção do etanol. Além disso, os resultados na Figura 29, também mostram que, no global, as taxas reacionais de oxidação para o eletrocatalisador do tipo *hollow* são maiores do que para o catalisador de Pt/C. Entretanto, o aumento de 10 e 100 vezes na concentração do etanol resulta no aumento de 4 e 10 vezes na corrente de pico dos voltamogramas (5º ciclo), respectivamente, para ambos os materiais. Devido ao contraste nas atividades catalíticas, a quantidade das espécies formadas durante a eletro-oxidação do etanol, CO_2 , CH_3COH e CH_3COOH , foi monitorada por experimentos de DEMS *on-line*.

As voltametrias cíclicas de espectrometria de massa (VCEM) durante a oxidação de etanol sobre os eletrocatalisadores de Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) em solução aquosa de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 20°C obtidos por meio de DEMS *on-line*, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído), (b) $m/z = 29$ (acetaldeído), (c) $m/z = 22$ (CO_2), (d) $m/z = 61$ (acetato de etila, ácido acético) e $m/z = 15$ (metano/etano), estão mostradas na Figura 30, Figura 31 e Figura 32 nas concentrações de etanol de 0,01, 0,1 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os voltamogramas foram obtidos simultaneamente aos resultados da Figura 29 e o primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada).

Figura 30 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20°C em solução aquosa de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO_2); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada). Velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$

Figura 31 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/hollow/C (simbo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20°C em solução aquosa de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO_2); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). Velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$. O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada)

Figura 32 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/hollow/C (simbo+linha azul) e Pt/C (linha vermelha) na temperatura de 20°C em solução aquosa de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO_2); (c) $m/z = 29$ (acetaldeído); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e $m/z = 15$ (metano/etanol). Velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$. O primeiro ciclo voltamétrico foi adicionado para comparação (linha pontilhada)

O início da formação de CO_2 ($m/z = 22$) na varredura de potencial no sentido positivo (itens *c* das figuras) ocorre em torno de 0,6 V (ERH) e aumenta para um valor máximo entre 0,80-0,90 V (ERH), independente da concentração do etanol, apresentando um sutil deslocamento do potencial de início de formação para o material *hollow*. Este pequeno deslocamento no potencial de início para o eletrocatalisador *hollow* está relacionado com a sua maior capacidade de oxidar as espécies CO adsorvidas em menores potenciais, como observado na Figura 28b. Entretanto, a quantidade de CO_2 formado é pouco afetada pela variação da concentração do etanol em ambos os eletrocatalisadores. Um aspecto interessante observado para a formação de CO_2 ($m/z = 22$) é que, no primeiro ciclo voltamétrico (linhas tracejadas), a quantidade de CO_2 formado é maior sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/*hollow*/C quando comparado com o eletrocatalisador de Pt/C, principalmente para a concentração de etanol de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 30), onde, note-se um aumento relativamente expressivo em torno de 50 %. Esta diferença na produção de CO_2 entre o 1º e o 5º ciclo voltamétrico é extremamente diminuída com o aumento na concentração do álcool. Esta evidência sugere que o número de sítios vizinhos disponíveis na superfície do eletrocatalisador diminui com a concentração do álcool, proporcionando uma menor adsorção dissociativa do etanol. Entretanto, para os ciclos subsequentes, possivelmente, a permanência de espécies adsorvidas na superfície da Pt diminuiu a produção de CO_2 , tornando-se praticamente constante para todas as concentrações do etanol, em ambos os eletrocatalisadores. Contrariamente, na varredura de potencial no sentido negativo, a formação de CO_2 não é observada para todo o intervalo de potencial estudado sobre ambos os materiais para todas as concentrações de etanol estudada ($0,01$ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Entretanto, para a concentração de etanol de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 32), um pequeno ombro é observado na produção de CO_2 para o material *hollow* durante a varredura do potencial no sentido inverso. Isto pode ser devido tanto da oxidação de novas moléculas de etanol provenientes do seio da solução, ou seja, ocorre quebra de ligações C-C em elevados potenciais, como pode ser proveniente da permanência de espécies CH_x

adsorvidas, que são oxidadas para CO adsorvidos em potenciais $>1,0$ V (ERH) e, subsequentemente, são convertidas em CO_2 neste intervalo de potencial.⁶¹ Esta última explicação pode ser suportada pela diminuição relativa na formação das espécies metano/etano ($m/z = 15$) observada nos intens b das figuras sobre o eletrocatalisador *hollow* para maiores concentrações de etanol.

Para a formação do acetaldeído ($m/z = 29$), observa-se que o potencial de início de formação ocorre em menores valores de potencial para o eletrocatalisador *hollow* do que para o de Pt/C, aumentando para maiores valores de concentração de etanol em ambos os materiais. Além disso, os perfis das VCEM para $m/z = 29$ seguem os perfis das VCs observadas na Figura 29. Além disso, para um aumento de 10 e 100 vezes na concentração de etanol, o aumento na formação de acetaldeído é em torno de 10 e 2 vezes, respectivamente, para ambos os eletrocatalisadores. Adicionalmente, a formação do acetato de etila, que é uma evidência indireta para a formação de ácido acético, aumenta com a concentração do etanol para a nanopartícula *hollow* durante o 1º ciclo voltamétrico. Similarmente, na varredura do potencial no sentido negativo, o mesmo comportamento de aumento na formação de acetato de etila com a concentração foi observado para ambos os materiais. Por fim, estes resultados evidenciam que as maiores intensidades para o potencial de pico durante a eletro-oxidação do etanol sobre o eletrocatalisador de Pt-Ni/*hollow*/C quando comparado com o de Pt/C é resultado do aumento nas taxas reacionais para oxidação indireta do etanol.

Afim de comparar a atividade eletrocatalítica específica e a atividade mássica de Pt (atividade por g de Pt) para ambos os eletrocatalisadores durante a oxidação do etanol, curvas de cronoamperometria foram obtidas nos potenciais de 0,5 e 0,6 V (ERH), permanecendo 1200 s em cada potencial. A Figura 33 mostra as atividade catalítica em termos de (a) específica e (b) mássica de Pt para os eletrocatalisadores Pt-Ni/*hollow*/C (barra azul) e Pt/C (barra vermelha) após 1200 s nos potenciais de 0,5 (símbolo preenchido) e 0,6 V (símbolo semi-preenchido) na temperatura de 20°C.

Figura 33 - Atividade eletrocatalítica em termos de (a) específica e (b) mássica de Pt para as nanoestruturas Pt-Ni/*hollow*/C (azul) e Pt/C (vermelho) durante a eletro-oxidação de diferentes concentrações de etanol em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) em condições cronoamperométricas nos potenciais 0,5 (preenchido) e 0,6 V (rachurado) por 1200 s. Temperatura de 20 °C

Nota-se que o uso de nanoestrutura *hollow* ao invés de eletrocatalisador sólido de Pt/C, durante a eletro-oxidação do etanol, resulta em um melhoramento drástico em termo da atividade específica (Figura 33a) e, em menor extensão, da atividade mássica de Pt (Figura 33b), para todas as concentrações de etanol. Este efeito é extremamente evidente na concentração de etanol de 0,01 mol L⁻¹. Além disso, no potencial de 0,6 V, o aumento de 0,01, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ na concentração do etanol para a estrutura *hollow* proporcionou um aumento próxima da linearidade em torno de 2,5 vezes na densidade de corrente Faradáica para cada transição (Figura 33a), enquanto que para o eletrocatalisador de Pt/C esta mesma sequência no aumento da concentração do etanol proporcionou um ganho de 8 vezes na primeira transição e 1,5 vezes para a segunda. O efeito da concentração do etanol sobre a

superfície da Pt com diferentes estruturas, tais como monocristalina de Pt(111),⁶⁵ policristalina de Pt⁶⁴ e nanoparticulada de Pt,¹⁴⁵ tem sido amplamente estudado por FTIR *in situ*. Os autores encontraram, por meio de experimentos de cronoamperometria em potenciais de 0,5 V (ERH), que a densidade de corrente faradáica atinge normalmente um valor máximo entre as concentrações de etanol de 0,3-0,6 mol L⁻¹, decaindo seu valor para maiores concentração de etanol (>0,6 mol L⁻¹). No caso das nanopartícula de Pt/C da Figura 33a, observa-se que após 0,1 mol L⁻¹ de etanol aumentos significativos no valor da densidade de corrente faradáica não ocorre em ambos os potenciais estudado. Entretanto, para a nanoestrutura *hollow*, o aumento no valor da densidade de corrente Faradáica com a concentração do etanol é praticamente constante, sugerindo uma maior taxa reacional global de oxidação do etanol sobre estas estruturas. Para uma comparação quantitativa, a eficiência média para a formação de CO₂ em um ciclo voltamétrico foi calculada para os eletrocatalisadores de Pt-Ni/*hollow*/C e Pt/C, conforme apresentado anteriormente, e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Eficiência média para a formação de CO₂ em relação aos outros produtos formados durante um ciclo voltamétrico completo para as nanopartículas de Pt/C e Pt-Ni/*hollow*/C nas concentrações de etanol de 0,01, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹ em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) na temperatura de 20 °C

	Pt/C			Pt-Ni/ <i>hollow</i> /C		
	0,01 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	1,0 mol L ⁻¹
20 °C	14,5%	4,5 %	1,6%	7,6 %	1,6%	0,6%

Observa-se que a eficiência na formação de CO₂ decai abruptamente com o aumento da concentração do etanol para ambos os materiais. Apesar das elevadas taxas reacionais globais relatadas sobre a nanoestruturas *hollow*, mesmo para baixa concentração de etanol, a eficiência na formação de CO₂ é extremamente baixa quando comparada com a Pt/C sólida. Isso está relacionado com a oxidação do etanol prosseguir preferencialmente pra produtos reacionais parcialmente oxidados, o domínio do caminho C₂, como observados nas curvas de

VCEM na Figura 30. Apesar da alta capacidade em oxidar CO adsorvido em baixos potenciais, a quebra da C-C continua ser a etapa determinante de reação.

Curvas de cronoamperometria obtidas simultaneamente com curvas de cronoamperometria de espectroscopia de massa (CCEM) durante a oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores de (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul) são mostrados na Figura 34 e na Figura 35, respectivamente, para o tempo de 1200 s nos potenciais de 0.5 e 0.6 V em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 20 °C.

Figura 34 - Curvas de cronoamperometria para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os eletrocatalisadores de: (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul); permanecendo por 1200 s nos potenciais de 0,5 e 0,6 V (ERH) em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. Temperatura de 20 °C.

Figura 35 - Sinais das CCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha fina), 0,1 (linha média) e 1,0 mol L⁻¹ (linha espessa) de etanol sobre os electrocatalisadores de (a) Pt/C (linha vermelha) e (b) Pt-Ni/*hollow*/C (símbolo azul), permanecendo por 1200 s nos potenciais de 0,5 e 0,6 V (ERH) na temperatura de 20 °C em solução de HClO₄ (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (i) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (ii) $m/z = 29$ (acetaldeído); (iii) $m/z = 22$ (CO₂); e (iv) $m/z = 61$ (acetato de etila).

Embora existe uma alteração significativa na atividade catalítica durante a oxidação do etanol sobre o electrocatalisador de *hollow* (Figura 34) em relação ao electrocatalisador de Pt/C, observa-se na Figura 35, que a quantidade de CO₂ formado ($m/z = 22$, Figura 35 a- e b-iii) em ambos os electrocatalisadores é comparável, similarmente ao encontrado para os cálculos de eficiência durante as VCEM na Figura 30. Este fato mostra que o caminho de reação C₁, que envolve a quebra de ligações C-C e, subsequentemente, a oxidação dos intermediários formados para CO₂, não foi favorecido sobre as nanoestruturas Pt-Ni/*hollow*/C quando comparado com as nanopartículas de Pt/C. Entretanto, elevada taxa reacional global é

observada para a oxidação do etanol, formando acetaldeído e ácido acético como os principais produtos finais.

No global, as nanoestruturas de Pt-Ni/*hollow*/C mostraram alta atividade para promover a oxidação de CO e OH em menores potenciais, devido à diminuição da força de adsorção destes intermediários na superfície da Pt, que são causados pelo deslocamento do centro da banda 5d da Pt devido a presença de Ni nas camadas internas da casca de Pt (Efeito Ligante) e, possivelmente, da contração no parâmetro de rede da Pt induzido pelo buraco no núcleo (Efeito Geométrico). Entretanto, esta melhora não refletiu no aumento da produção de CO₂, ao menos para o primeiro ciclo voltamétrico na Figura 30 para a concentração de etanol de 0,01 mol L⁻¹ onde uma elevada quantidade de CO₂ foi formado. Estas evidências sugerem que a alteração eletrônica na superfície da Pt proporciona uma menor força de adsorção do etanol, entretanto, não favorece a sua adsorção dissociação para formar CO e CH_x adsorvido, levando assim, preferencialmente, para os caminhos reacionais C₂.

5.2 Eletro-oxidação do etanol em eletrólito alcalino

5.2.1 Eletrodos policristalinos de Pt, Rh e Pd

A Figura 36 exemplifica o procedimento descrito na seção *Experimental* para a obtenção dos eletrodos policristalinos de Pt, Rh e Pd. O perfil voltamétrico do eletrodo policristalino de Pd (linha azul) sobre o suporte Au/PTFE (linha vermelha) está mostrado na Figura 36.

Figura 36 - (a) Curvas de voltametria cíclica em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 25°C e velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$ para os eletrodos de: Pd/Au/PTFE (linha tracejada), após a deposição de Pd sobre o Au/PTFE, e Pd/Au/PTFE (linha+símbolo), que representa o teste de estabilidade e buracos. O VC do Au/PTFE foi adicionado para comparação. (b) ampliação destaca a região de formação/redução de espécies oxigenadas sobre Au

Na Figura 36, observa-se que o eletrodo de Au/PTFE (linha vermelha) apresenta um perfil típico de ouro policristalino em solução HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).¹¹⁷ O teste de estabilidade do eletrodo policristalino de Pd obtido por meio de eletrodeposição está apresentado em

destaque na Figura 36b. Primeiramente, o eletrodo de Pd obtido foi polarizado em 1,45 V (ERH) por 60 s em solução de HClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), para a formação de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo e, subsequentemente, foi realizado uma varredura de potencial a partir de 1,45 até 0,00 vs. ERH / V (curva preta), conforme sugerido por Weaver *et al.*¹¹⁸¹¹⁹. O principal aspecto observado na Figura 36b é a ausência do pico característico da redução do óxido de ouro (Au-O), atestando a formação de um eletrodo livre de buracos. Além disso, o perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de Pd eletrodepositado (linha azul) é característico de eletrodos policristalinos de Pd em eletrólito ácido¹¹⁸¹¹⁹. Nota-se, na região de potencial menor do que 0,4 vs. ERH / V, os processos típicos de adsorção/dessorção de hidrogênio molecular sobre a superfície do Pd. Para a obtenção dos demais eletrodos policristalinos, o mesmo procedimento descrito foi adotado.

5.2.1.1 Eletro-oxidação de Etanol em Eletrocatalisadores de Pt, Pd e Rh em eletrólito alcalino.

A Figura 37 mostra as curvas de (a) voltametria cíclica e (b) os perfis de *stripping* de CO para os eletrodepósitos policristalinos de Pt, Pd e Rh em solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 e na temperatura de 25 °C obtidos por meio de DEMS *on-line*, seguindo os fragmentos iônicos de massas: (c) $m/z = 44$ (CO_2^+) e (d) $m/z = 22$ (CO_2^{+2}) correspondentes à formação de CO_2

Figura 37: Curvas de (a) voltametria cíclica e (b) *stripping* de CO para os eletrodos policristalinos de Pt, Pd e Rh. Fragmentos iônicos de massas: (c) $m/z = 44$ (CO_2^+) e (d) $m/z = 22$ (CO_2^{+2}), ambos correspondentes à formação de CO_2 em solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) livre de O_2 na temperatura de 25°C . Velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$

Os voltamogramas cíclicos na Figura 37a mostra os perfis típicos dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio em potenciais $<0,4 \text{ V}$ (ERH) e a formação/redução de espécies oxigenadas em potenciais $>0,70 \text{ V}$ (ERH).^{50, 126, 146} As correntes geradas durante o *stripping* de CO (Figura 37b) e as correspondentes correntes iônicas (Figura 37c e d) mostram que os potenciais iniciais de eletro-oxidação do CO adsorvido seguem a ordem: $\text{Rh} < \text{Pt} < \text{Pd}$. Na figura, observa-se um pré-pico entre $0,4\text{-}0,6 \text{ V}$ (ERH) para os três eletrocatalisadores, que é associado a espécies de CO adsorvida fracamente sobre os sítios metálicos.¹⁴⁷ Em eletrólito ácido, a atividade eletrocatalítica para a oxidação de CO adsorvido depende do grau de cobertura entre as espécies OH, provenientes da dissociação da água,¹⁴⁸ e as espécies CO adsorvidas, para promover a interação CO-OH e, conseqüentemente, a produção de CO_2 . No entanto, em eletrólito alcalino, a formação de OH adsorvido é devido à adsorção específica de ânions hidroxila provenientes do eletrólito.¹⁴⁹

Com base no apresentado, a atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais dependem da força de adsorção e do grau de cobertura das espécies OH e CO adsorvidas, que, consequentemente, depende do valor do centro da banda d do metal. Adicionalmente, a atividade catalítica pode depender também da extensão da interação adsorbato-adsorbato (interação CO-OH) sobre cada superfície. Como apresentado na literatura,¹⁵⁰ a Pt apresenta o menor valor de centro de banda d (-2,25 eV), seguido do Pd (-1,83 eV) e do Rh (-1,73 eV). A adsorção fraca, ou seja, centro de banda d baixo, pode resultar em valores de potencial elevado para a formação das espécies OH, mas favorecer o acoplamento CO-OH; enquanto que, a adsorção forte (alto centro de banda d) pode proporcionar a formação de OH em menores potenciais, mas desfavorecer o acoplamento CO-OH para a formação de CO₂.^{129, 134} Na Figura 37(a), observa-se um aumento na corrente em potenciais em torno de 0,5; 0,7 e 0,8 V (ERH) na varredura de potencial no sentido positivo para os eletrodos de Rh, Pd e Pt, respectivamente. Isto sugere a formação de espécies oxigenadas na superfície dos metais em menores potenciais sobre o eletrodo de Rh, seguido pelo Pd e a Pt. Assim, a formação de espécies OH em menores potenciais sobre o Rh pode ser associada ao seu elevado valor de centro de banda d quando comparado com a Pt e o Pd. Nota-se na Figura 37(b), que a maior atividade do Rh para oxidação as espécies CO adsorvidas pode ser devido à formação de OH em baixos potenciais, embora o acoplamento CO-OH seja desfavorecida sobre sua superfície. Entretanto, para o Pd e Pt esta tendência é invertida. Embora a formação das espécies oxigenadas, Pt-OH, ocorram em maiores potenciais sobre a Pt, o menor potencial de início para a oxidação de CO quando comparado com o Pd pode ser devido a sua maior capacidade em favorecer o acoplamento CO-OH, pois apresenta o menor valor de centro de banda d .

5.2.1.2 Experimentos de DEMS on-line para a eletro-oxidação do etanol sobre eletrodos policristalinos de Pt, Rh e Pd.

A Figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos para a eletro-oxidação de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de etanol sobre os electrocatalisadores de (a) Rh; (b) Pd; e (c) Pt em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂ na temperatura de 25 °C.

Figura 38 - Curvas de voltametria cíclica para a eletro-oxidação de 0,01 (linha+símbolo) e 0,1 mol L⁻¹ (linha) de etanol sobre os electrocatalisadores policristalinos de: (a) Rh (verde), (b) Pd (preto) e (c) Pt (vermelho) em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂. As linhas tracejadas são os perfis voltamétricos dos eletrodos em eletrólito alcalino na ausência de etanol. Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹ e temperatura de 25 °C

Observa-se que os três eletrodos mostram perfis típicos da oxidação do etanol em solução de NaOH de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,^{51, 126, 151} onde na varredura de potencial no sentido positivo, observa-se em potenciais $< 0,4 \text{ V}$ (ERH) a inibição da região de adsorção/dessorção de hidrogênio atômico, devido a adsorção dissociativa do etanol sobre a superfície dos eletrocatalisadores, formando espécies CO e CH_x adsorvidas, como discutido anteriormente para o eletrólito ácido e demonstrado por Iwasita *et al.*,¹⁵² Koper *et al.*,^{51, 55} Pastor *et al.*¹²⁶ e Sun *et al.*¹⁵¹ para o eletrólito alcalino. Em potenciais $> 0,4 \text{ V}$ (ERH), inicia-se a oxidação destes intermediários e a liberação dos sítios ativos para a oxidação contínua do etanol, atingindo um platô máximo. Em maiores potenciais, a formação de óxidos superficiais atingem maiores extensões, boqueando os sítios ativos dos eletrocatalisadores para a adsorção do etanol e, proporcionando, a diminuição nas taxas reacionais globais. Na varredura de potencial no sentido inverso, após a redução dos óxidos superficiais, ocorre a reativação das taxas reacionais globais para a oxidação do etanol até o potencial em torno de $0,4 \text{ V}$ (ERH), onde as superfícies são novamente bloqueadas. Especificamente, para o eletrodo de Rh, a reativação de corrente eletroquímica na varredura no sentido inverso não é observada, similarmente ao observado para o eletrólito ácido para este material.²⁶

Embora as formas dos perfis voltamétricos são similares aos observados em eletrólitos ácidos para os três eletrodos, algumas diferenças significativas em eletrólito alcalino podem ser relatadas: (i) minimização dos efeitos de bloqueio de sítios ativos por adsorção específica de ânions, embora trabalhos recentemente vêm demonstrando efeitos significativos na atividade eletrocatalítica devido a presença de diferentes cátions (Na^+ , K^+ , Li^+ e outros) no eletrólito;^{15, 31, 54} e (ii) deslocamento para menores valores no potencial de início da eletro-oxidação do etanol, analogamente ao observado por Koper *et al.*^{50, 51, 55} Estas variações são atribuídas a maior facilidade para a formação de espécies OH adsorvidas sobre os degraus superficiais (“defeitos”) quando comparado com o eletrólito ácido.

O efeito do aumento da concentração do etanol sobre as taxas de oxidação globais são mais pronunciados sobre os eletrodos de Pd e Pt e, praticamente, inexistente sobre o eletrodo do Rh. No geral, nota-se na Figura 38, que o aumento em 10 vezes na concentração do etanol proporciona um aumento de 6 e 4 vezes na corrente de pico para os eletrocatalisadores de Pd e Pt, respectivamente, enquanto que para o Rh este aumento é de apenas 2 vezes. Além disso, a taxa de reação global para o eletrodo de Pt é na ordem de 3 e 8 vezes maior quando comparado com o Pd e o Rh, respectivamente. Estas evidências indicam que, ao menos para as concentrações de etanol e o pH do eletrólito estudado, uma maior taxa de reação prossegue para a oxidação do etanol sobre a Pt quando comparada com o Pd e o Rh. Estas tendências nas taxas reacionais são extremamente dependentes do pH do meio, como vêm sendo demonstra-do por Bayer e Koper *et al.*^{50, 155}

Curiosamente, o aumento da concentração do etanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na Figura 38(c) proporciona um alargamento atípico no perfil voltamérico para o eletrodo de Pt em potenciais $> 0,80 \text{ V}$ (ERH). Como a oxidação do etanol consome espécies OH provenientes do eletrólito, o aumento da concentração do etanol para um valor próximo ao da concentração das espécies OH em solução pode produzir variações de pH local e a reação pode passar a ocorrer em meio ácido. Assim, este comportamento atípico é possivelmente devido a um variação de pH local na interface do eletrodo.

Afim de investigar as propriedades difusionais em eletrólito alcalino, experimentos em eletrodo de disco rotatório em célula eletroquímica convencional foram realizadas para a oxidação do etanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre eletrodos de Pt/C em eletrólito de NaOH+NaClO₄ (com controle da força iônica) nos pH = 09, 11 e 13 em diferentes velocidades de rotação (0 e 1000 rpm). Os perfis voltamétricos obtidos para ambas as condições de pH em diferentes velocidades de rotação por minuto, rpm = 0 e 1000, estão mostrados na Figura 39.

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos para a oxidação de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol sobre Pt em solução de NaOH em pH: 9,0 (linha tracejada), 11,0 (linha azul) e 13,0 (linha contínua) livre de O_2 em condições estacionárias (0 rpm) e velocidade de rotação de 1000 rpm. A velocidade de varredura foi de $0,03 \text{ V s}^{-1}$

O aspecto mais interessante na Figura 39, para a eletro-oxidação do etanol sobre Pt em solução de NaOH em $\text{pH}=09$ (linha pontilhada), é que o perfil voltamétrico apresenta um perfil análogo ao do eletrólito ácido em condições estacionárias. Além disso, mesmo com controle de transporte de massa (1000 rpm), para o $\text{pH} = 9$, o perfil do voltamograma é diferente do observado para $\text{pH} = 13$ e 11, apresentando um alargamento no perfil da curva para a oxidação do etanol durante a varredura de potencial no sentido positivo. Estas evidências sugerem que o perfil observado para o eletrodo de Pt na Figura 38(c) em potenciais $<0,9 \text{ V (ERH)}$ assemelha-se ao perfil de oxidação do etanol em $\text{pH}=13$ e, para potenciais $>0,9 \text{ V (ERH)}$, aproxima-se ao perfil observado em $\text{pH} = 9$, confirmando a possível variação de pH local. Além disso, para o $\text{pH} = 13$, nota-se que introduzindo o controle de convecção forçado ao sistema, somente um pequeno incremento de corrente é observado com a ausência de alargamento atípico em potenciais $> 0,80 \text{ V (ERH)}$, quando comparado com a condição estacionária, sugerindo que a oxidação do etanol em eletrólito alcalino não é regido por transporte de massa, similarmente ao encontrado para eletrólito ácido.⁶⁰

Devido ao contraste nas atividades catalíticas observadas na Figura 38, a quantidade das espécies formadas durante a eletro-oxidação do etanol, ou seja, CO_2 , $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$, CH_3COH e CH_3COOH , foram monitoradas por medidas de DEMS *on-line*. Simultaneamente aos resultados da Figura 38, voltamogramas cíclicos de espectrometria de massa (VCEM) durante a oxidação do etanol sobre os três eletrodos foram obtidos por meio de DEMS *on-line* seguindo os fragmentos iônicos de massas: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído), (b) $m/z = 15$ (acetaldeído+metano/etanol), (c) $m/z = 22$ (CO_2), (d) $m/z = 61$ (acetato de etila) e estão mostrados na Figura 40 (Rh), na Figura 41 (Pd) e na Figura 42 (Pt) para as concentrações de etanol de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O_2 na temperatura de 25 °C.

Figura 40: Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Rh na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O_2 , seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO_2 +acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO_2); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹

Figura 41: Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Pd na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹.

Figura 42 - Curvas de VCEM obtidas no experimento de DEMS *on-line* para a eletro-oxidação de 0,01 (linha) e 0,1 mol L⁻¹ (linha+símbolo) de etanol sobre o eletrodo policristalino de Rh na temperatura de 25 °C em solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) livre de O₂, seguindo os fragmentos iônicos de massa: (a) $m/z = 44$ (CO₂+acetaldeído); (b) $m/z = 22$ (CO₂); (c) $m/z = 15$ (acetaldeído e metano/etanol); e (d) $m/z = 61$ (acetato de etila). Velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹

Para a concentração de etanol de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o potencial de início para a formação de CO_2 ($m/z=22$) é menor para o Rh (Figura 40 b), ocorrendo em $0,4 \text{ V}$ (ERH), seguido pela a Pt (Figura 42 b), em $0,6 \text{ V}$ (ERH), e pelo o Pd (Figura 41 b), em $0,7 \text{ V}$ (ERH), analogamente ao observado nos experimentos de *stripping* de CO na Figura 37. O aumento na concentração do etanol não proporcionou o aumento na quantidade de CO_2 formado para os eletrodos de Pt (Figura 42 b) e Rh (Figura 40 b), similarmente ao observado no eletrólito ácido sobre ambos os electrocatalisadores. Além disso, o incremento da concentração aumenta o potencial de início para a formação de CO_2 no electrocatalisador de Rh (Figura 40 b), seguindo o perfil voltamétrico observado na Figura 38 (a), enquanto que, no electrocatalisador de Pt, os potenciais de início permanecem idênticos em ambas as concentrações.

Interessantemente, o aumento da concentração do etanol proporciona efeitos inversos aos observados nos eletrodos de Pt e Rh para a formação de CO_2 quando comparado com o eletrodo de Pd (Figura 41 b). Observa-se, na Figura 41 (b), tanto o deslocamento do início de potencial como o aumento na quantidade de CO_2 formado com o incremento da concentração do álcool. Isto sugere que o aumento da concentração do etanol proporciona um aumento na adsorção do etanol sobre o Pd e, conseqüentemente, na quantidade das espécies CO e CH_x adsorvidas. A maior extensão das espécies CO adsorvidas proporciona o aumento do acoplamento CO-OH e, conseqüentemente, desloca para menores valores o potencial de início na produção de CO_2 , justificando o comportamento da $m/z = 22$ na Figura 41 (b). O aspecto mais interessante para o eletrodo de Pd na Figura 41 (b) é a formação de CO_2 na varredura de potencial no sentido negativo, diferentemente do observado para Pt e Rh, em ambos os eletrólitos.

A formação de CO_2 para o electrocatalisador de Pd na varredura de potencial no sentido negativo pode ser devido a dois motivos: (i) em potenciais entre $0,4\text{-}0,9 \text{ V}$ (ERH), ocorre à oxidação do etanol proveniente do seio da solução, sugerindo uma alta atividade para a quebra de ligações C-C sobre o Pd neste intervalo de potencial; e (ii) mesmo em potenciais

>0,9 V (ERH), ocorre a permanência de resíduos adsorvidos provenientes da adsorção dissociativa do etanol em potenciais <0,4 V (ERH) que não foram totalmente oxidados. Quando a varredura de potencial é invertida, as espécies Pd-O começam a ser reduzidas formando espécies Pd-OH que são ativas para a eletro-oxidação dos resíduos remanescentes. Assim, estes resíduos adsorvidos podem ser oxidados a CO₂. Entretanto, na Figura 41 (c), a formação de resíduos metano/etano durante a adsorção dissociativa do etanol em potenciais < 0,4 V (ERH) não é detectado (a $m/z = 15$ é referente à formação de metano/etano no intervalo de potencial 0,05-0,4 V). Desta forma, a abstenção na formação de metano/etano não suporta ambas as explicações sugeridas para a formação de CO₂. Contudo, estas evidências sugerem que a formação de CO₂ sobre Pd ocorra por uma via reacional paralela quando comparada com as vias reacionais sobre Pt e Rh.

Como apresentado no esquema da Figura 1 (linha tracejada), em eletrólito alcalino (pH>11), a reação de oxidação do etanol pode prosseguir por rotas alternativas as apresentadas no meio ácido,^{27, 50} onde ocorre a formação da espécie etóxi ([CH₃CH₂O]⁻) em equilíbrio com o etanol no meio reacional. Assim, a oxidação da espécie etóxi para a formação de acetadeído, prossegue por apenas uma etapa de desidrogenação em eletrólito alcalino. Nestas condições de pH, o acetaldeído formado pode transforma-se no ânion [CH₂CHO]⁻,⁵⁰ que apresenta uma ligação C-C mais susceptível à quebra, pois pode adsorver-se formando uma espécie oxametalacíclico ([_{ad}CH₂-CHO_{ad}]),^{96, 97} facilitando dessa forma, a oxidação preferencial para CO₂. Paralelamente, a ligação C-C pode permanecer intacta e o acetaldeído formado pode difundir-se da superfície do eletrodo como um produto reacional ou oxidar-se para ácido acético, tornando-se, neste caso, o produto final da oxidação do etanol. Assim, a formação de CO₂ (Figura 41 d) durante a varredura de potencial no sentido inverso e o aumento abrupto na formação de acetaldeído (Figura 41 c) e acetato de etila (Figura 41 d) com o aumento na concentração do etanol para o eletrocatalisador de Pd, pode ser devido ao domínio deste caminho reacional paralelo, Caminho C₂.

Contrariamente, durante a varredura de potencial no sentido negativo não foi detectado a formação de CO_2 para a Pt e o Rh, indicando que a formação de CO_2 ocorre preferencialmente pelo caminho reacional C_1 , onde a adsorção dissociativa do etanol, ou da espécie etóxi, forma as espécies CO e CH_x adsorvidas em potenciais $< 0,4 \text{ V (ERH)}$, analogamente ao eletrólito ácido. Além disso, a formação de metano/etano é observada no intervalo de potencial de $0,1\text{-}0,4 \text{ V (ERH)}$ para os eletrocatalisadores de Pt e Rh, confirmando o domínio de um caminho reacional C_1 sobre ambos os eletrocatalisadores; Pt (Figura 42 c) e Rh (Figura 40 c).

Especificamente para o eletrodo de Rh em potenciais $> 0,4 \text{ V (ERH)}$ na Figura 40, um aspecto interessante, é a baixa formação de acetaldeído (c) e ácido acético (d) durante a eletro-oxidação do etanol, mesmo com o aumento da concentração do etanol em 10 vezes. Este comportamento está de acordo com o baixo incremento das taxas reacionais globais sobre o eletrodo de Rh observado na Figura 38 (a). Barteu *et al.*^{96, 97} mostraram que a adsorção do etanol sobre Rh, em condições de ultra alto vácuo, não prossegue pela via de formação de acetaldeído com o na Pt, mas prossegue pela formação da espécie etóxi ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{ad}}$), que por uma etapa de desidrogenação por abstração de hidrogênio metílico, forma a espécie oxametalacíclico ($[\text{adCH}_2\text{-CH}_2\text{-O}_{\text{ad}}]$) adsorvida, como mostrado na Figura 43. Este adsorbato é rapidamente convertido nas espécies CO e CH_x adsorvidas. Isto está de acordo com a maior formação relativa de produtos do tipo C_1 (CO_2 , metano e etano), em ambas as concentrações, sobre o eletrodo de Rh quando comparado com o eletrodo de Pt. Por outro lado, o aumento da concentração do etanol proporcionou o incremento nas taxas reacionais globais da oxidação do etanol sobre o eletrodo de Pt, produzindo uma elevada formação de acetaldeído (Figura 42 c), possivelmente pela via de formação da espécie $\eta^2\text{-acetaldeído}$.

Figura 43 - Ilustração das diferentes formas de adsorção do etanol e os possíveis intermediários formados sobre o Rh e a Pt. Com base nas discussões de Barteu *et al.*^{96,97}

Com base nos resultados e os diferentes caminhos reacionais mostrados na Figura 1 para a eletro-oxidação do etanol em eletrólito alcalino, as diferenças nas atividades catalíticas sobre os eletrodos de Rh, Pt e Pd policristalinos são: (i) a oxidação do etanol sobre Pt e Rh ocorre preferencialmente pelo caminho reacional C_1 , entretanto, as taxas reacionais globais e a distribuição dos produtos finais de reação são diferentes. Para o eletrodo de Pt observa-se maiores taxas reacionais globais com o aumento da concentração do etanol. Esta é acompanhada pela maior formação de acetaldeído. Para o Rh, o efeito de aumento da concentração do etanol não incrementa significativamente as taxas reacionais globais. Entretanto, os principais produtos são do tipo C_1 (CO_2 , metano e etano). Possivelmente, esta diferença na distribuição dos produtos é devido as diferentes etapas de dissociação do etanol adsorvido sobre os eletrodos de Pt e Rh; e (ii) A oxidação do etanol sobre Pd ocorre preferencialmente pelo caminho reacional C_2 . O aumento da concentração do etanol reflete no incremento das taxas reacionais globais. Este aumento é acompanhado pela maior formação de CO_2 , acetaldeído e ácido acético. Além disso, o caminho paralelo permite a quebra de ligações C-C em maiores potenciais, proporcionando a formação de CO_2 durante varreduras de potencial no sentido positivo e negativo.

6 Conclusões

A eletro-oxidação de etanol em eletrólito ácido foi estudada sobre as nanopartículas de Pt, Rh e diferentes monocamadas de Pt depositadas sobre um núcleo de Rh/C suportadas sobre pó de carbono ($\text{Pt}_{\text{MC}}/\text{Rh}/\text{C}$, MC = 0,5; 1,0; e 2,0). As imagens de TEM revelaram uma distribuição uniforme das nanopartículas sintetizadas sobre o pó de carbono, entretanto, com uma distribuição heterogênea em tamanho. Os materiais de Rh/C e $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$ apresentaram um tamanho médio de partícula de 7 e 8 nm, respectivamente, com aglomerados no intervalo de 17-21 nm. Já as nanopartículas de Pt/C apresentaram um tamanho médio de 3,5 nm e aglomerados entre 8-9 nm. Os resultados de DRX corroboram com os de TEM mostrando uma distribuição média no tamanho dos cristalitos de 6; 19; e 19,5 nm para os eletrocatalisadores de Pt/C, Rh/C e $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$, respectivamente. Os espectros de XANES *in situ* na borda de absorção $\text{Pt}_{\text{L}3}$ mostraram que a intensidade da linha branca aumentou com o potencial aplicado, sendo mais pronunciado para os potenciais $>1,0\text{V}$ (ERH), para ambos os eletrocatalisadores de Pt/C e $\text{Pt}_{1,0}/\text{Rh}/\text{C}$, sugerindo que a reatividade dos átomos de Pt presentes na superfície de ambos os materiais é semelhante para a etapa de formação de Pt-OH e Pt-O. As curvas de voltametria cíclica revelaram que o eletrocatalisador de Pt/C apresentou maiores taxas reacionais globais, nas diferentes condições estudadas, para a oxidação do etanol do que o eletrocatalisador de Rh/C, entretanto, por meio de DEMS *on-line*, o Rh/C exibiu uma maior eficiência na oxidação do etanol para CO_2 do que a Pt/C. Além disso, o aumento da temperatura e da concentração alterou muito pouco a quantidade de CO_2 formado em ambos os eletrocatalisadores. Adicionalmente, para ambos os eletrocatalisadores, a produção de CO_2 ocorreu especificamente via a adsorção dissociativa do etanol em potenciais $< 0,4\text{ V}$ (ERH), sendo a sua formação ausente nas varreduras de potencial no

sentido negativo. Entretanto, a formação de acetaldeído foi favorecida com o aumento dos parâmetros de temperatura e concentração para ambos os eletrocatalisadores, atestando que a formação de produtos parcialmente oxidados foi dominante durante a eletro-oxidação do etanol. Contudo, os resultados para os eletrocatalisadores Pt_{MC}/Rh/C indicaram que a taxa reacional global de oxidação do etanol e a eficiência na conversão do etanol em CO₂ podem ser aumentadas ajustando a quantidade de Pt depositada sobre o Rh/C. Os resultados de DEMS *on-line* revelaram que o catalisador Pt_{1,0}/Rh/C, recobrimento de Pt em torno de 70 %, sobre Rh/C, apresentou uma maior eficiência de conversão eletroquímica de etanol para CO₂ quando comparado com o catalisador de Pt/C. Neste caso, os átomos de Rh expostos atuaram como sítios ativos para a adsorção dissociativa do etanol e, subsequentemente, a sua oxidação para CO₂.

Por outro lado, os eletrocatalisadores *core-shell* constituídos de um núcleo de metal não nobre, como por exemplo o Pt/Cu/C, mostraram maiores taxas reacionais globais de oxidação do etanol quando comparados com os eletrocatalisadores de Pt/C e Pt_{MC}/Rh/C. Especificamente, o eletrocatalisador formado por uma nanoestrutura de núcleo oco, Pt-Ni/*hollow*/C, mostrou ser um caminho promissor para aumentar a atividade catalítica específica como para diminuir a quantidade de massa de Pt útil. Este aumento da atividade catalítica, maior taxa reacional global de oxidação do etanol em condições potencioestáticas e potenciodinâmicas, foi atribuído à menor força de adsorção do etanol e dos intermediários reacionais sobre a superfície da Pt. Isso é devido ao menor valor de energia (ϵ_d) do centro da banda 5d da Pt, que é causado pela contração da rede cristalina da Pt, devido à formação de uma nanoestrutura oca no núcleo (Efeito geométrico), e pela interação eletrônica dos átomos de Pt superficiais com átomos de Ni remanescentes nas camadas mais internas da nanopartícula (Efeito ligante), como demonstrado pelos experimentos de XANES, DRX e MET. Entretanto, os experimentos de DEMS *on-line*, revelaram que este aumento nas taxas reacionais globais durante a oxidação do etanol, em condição potencioestática e

potenciodinâmica, não refletiu diretamente no aumento da quantidade de CO₂ formando, levando a formação de acetaldeído e ácido acético como produtos finais de oxidação.

Os resultados em eletrólito alcalino mostrou que o eletrocatalisador de Pt apresenta a maior taxa reacional global de oxidação do etanol quando comparado com os eletrodos policristalinos de Pd e Rh. Os experimentos de DEMS *on-line*, por outro lado, mostraram que o Rh apresenta uma maior eficiência de conversão eletroquímica do etanol para CO₂ e o Pd catalisa a reação, preferencialmente, pela via de formação de ácido acético. Além disso, o eletrodo policristalino de Pd revelou que a produção de CO₂ ocorre predominantemente por uma via divergente à observada para os eletrodos de Pt e Rh. Esta via paralela de formação de CO₂, o caminho reacional C₂, permitiu a quebra da ligação C-C em maiores potenciais, proporcionando a formação de CO₂ durante varreduras de potencial no sentido positivo e negativo. Já a oxidação do etanol sobre Pt e Rh ocorre preferencialmente pelo caminho reacional C₁, entretanto, as taxas reacionais globais e a distribuição dos produtos finais de reação foram diferentes. Para o eletrodo de Pt, observa-se maiores taxas reacionais globais com o aumento da concentração do etanol, que foram acompanhadas pela maior formação de acetaldeído. Para o eletrodo de Rh, o efeito de aumento da concentração de etanol não alterou, significativamente, as taxas reacionais globais, entretanto, o principal produto formado foi o CO₂. Estas diferenças na distribuição dos produtos foram atribuídas as divergentes formas de adsorção/dissociação do etanol sobre na superfície metálica.

7 Referências

- ¹STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 345-352, 2001.
- ²WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981-1007, 2011.
- ³LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- ⁴ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- ⁵HAMNETT, A. Fuel cells and their development. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 354, n. 1712, p. 1653-1669, 1996.
- ⁶CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.
- ⁷GU, W.; BAKER, D. R.; LIU, Y.; GASTEIGER, H. A. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model. In: WOLF VIELSTICH, A. L., HUBERT A. GASTEIGER, HARUMI YOKOKAWA (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications**. New York, John Wiley, 2010. v.4, p.1-27.
- ⁸GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1, p. 9-35, 2005.
- ⁹TEDSREE, K.; LI, T.; JONES, S.; CHAN, C. W. A.; YU, K. M. K.; BAGOT, P. A. J.; MARQUIS, E. A.; SMITH, G. D. W.; TSANG, S. C. E. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 5, p. 302-307, 2011.
- ¹⁰ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652-657, 2008.
- ¹¹SPRINGER, T. E.; ROCKWARD, T.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed: effects of CO, H₂ dilution, and high fuel utilization. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 1, p. A11-A23, 2001.
- ¹²CHIN, D. T.; HOWARD, P. D. Hydrogen sulfide poisoning of platinum anode in phosphoric acid fuel cell electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 12, p. 2447-2450, 1986.

- ¹³GOULD, B. D.; BATURINA, O. A.; SWIDER-LYONS, K. E. Deactivation of Pt/VC proton exchange membrane fuel cell cathodes by SO₂, H₂S and COS. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 89-95, 2009.
- ¹⁴BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y. S.; MUKUNDAN, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews-Columbus**, v. 107, n. 10, p. 3904-3951, 2007.
- ¹⁵GARZON, F. H.; URIBE, F. A. Effects of contaminants on catalyst activity. In: WOLF VIELSTICH, H. Y., HUBERT A. GASTEIGER (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications**. New York, John Wiley, 2009. v.4, p.1-15.
- ¹⁶TURNER, J.; SVERDRUP, G.; MANN, M. K.; MANESS, P. C.; KROPOSKI, B.; GHIRARDI, M.; EVANS, R. J.; BLAKE, D. Renewable hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 32, n. 5, p. 379-407, 2008.
- ¹⁷HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.
- ¹⁸VAN DEN BERG, A. W. C.; AREÁN, C. O. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. **Chemical Communications**, v. 0, n. 6, p. 668-681, 2008.
- ¹⁹FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. **Science**, v. 301, n. 5635, p. 935-938, 2003.
- ²⁰GOERKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 1, p. 11-18, 2004.
- ²¹FISHER, I. A.; BELL, A. T. A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 162, n. 1, p. 54-65, 1996.
- ²²ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; SHEN, S. Y. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. **Frontiers of Energy and Power Engineering in China**, v. 4, n. 4, p. 443-458, 2010.
- ²³WANG, Q.; SUN, G. Q.; JIANG, L. H.; XIN, Q.; SUN, S. G.; JIANG, Y. X.; CHEN, S. P.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: in situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2686-2696, 2007.
- ²⁴JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.
- ²⁵WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: a quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, n. 2, p. 351-359, 2006.

- ²⁶CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56-65, 2012.
- ²⁷CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B. Electrocatalytic activity of Pd, Pt, and Rh for the electro-oxidation of ethanol in alkaline electrolyte: an online DEMS study. **Electrocatalysis**, v. 3, p. 324-333, 2012.
- ²⁸LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 4, p. 341-346, 2008.
- ²⁹LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- ³⁰LI, M.; CULLEN, D. A.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N. S.; MORE, K.; ADZIC, R. R. Ternary electrocatalysts for oxidizing ethanol to carbon dioxide: making Ir capable of splitting C-C bond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 1, p. 132-141, 2012.
- ³¹KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.
- ³²SOMORJAI, G. A.; LI, Y. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. 2nd Ed. Hoboken: John Wiley, 2010. p. 87-102
- ³³SASAKI, K.; WANG, J. X.; BALASUBRAMANIAN, M.; MCBREEN, J.; URIBE, F.; ADZIC, R. R. Ultra-low platinum content fuel cell anode electrocatalyst with a long-term performance stability. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3873-3877, 2004.
- ³⁴OLAH, G. A.; PRAKASH, G. K. S.; GOEPPERT, A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 33, p. 12881-12898, 2011.
- ³⁵YU, K. M. K.; CURCIC, I.; GABRIEL, J.; TSANG, S. C. E. Recent advances in CO₂ capture and utilization. **ChemSusChem**, v. 1, n. 11, p. 893-899, 2008.
- ³⁶LIAO, F.; HUANG, Y.; GE, J.; ZHENG, W.; TEDSREE, K.; COLLIER, P.; HONG, X.; TSANG, S. C. E. Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 9, p. 2162-2165, 2011.
- ³⁷BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- ³⁸NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 23, p. 8294-8298, 2012.

- ³⁹LIMA, F. H. B.; CANTANE, D. A. Recent Advances on Nanostructured Electrocatalysts for Oxygen Electro-Reduction and Ethanol Electro-Oxidation. **Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production**. Berlin: Springer-Verlag, 2013. p. 125.
- ⁴⁰DE LIMA, R. B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 1, p. 85-91, 2003.
- ⁴¹LAMY, C.; BELGSIR, E. M. Other direct-alcohol fuel cells. In: WOLF VIELSTICH, A. L., HUBERT A. GASTEIGER, HARUMI YOKOKAWA (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications**. New York: John Wiley, 2010. v.1, p.1-12.
- ⁴²NIRMALA GRACE, A.; PANDIAN, K. Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes-A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1340-1348, 2006.
- ⁴³SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010.
- ⁴⁴JEFFERY, D. Z.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 8, p. 1129-1132, 2010.
- ⁴⁵VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 4, p. 439-446, 2004.
- ⁴⁶LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809, 2001.
- ⁴⁷SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2-13, 2009.
- ⁴⁸PAINTER, R. M.; PEARSON, D. M.; WAYMOUTH, R. M. Selective catalytic oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9456-9459, 2010.
- ⁴⁹PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434-4440, 2007.
- ⁵⁰LAI, S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1-2, p. 92-104, 2010.
- ⁵¹LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10446-10456, 2009.

- ⁵²LAI, S. C. S.; KLEYN, S. E. F.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 19080-19087, 2008.
- ⁵³KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; BEHRENS, R. L.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 181–188, 2011.
- ⁵⁴PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 6, p. 527-529, 2011.
- ⁵⁵LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399-416, 2008.
- ⁵⁶COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C–C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 40, p. 9114-9123, 2009.
- ⁵⁷SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: In situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415-2422, 2005.
- ⁵⁸HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow: an in situ ATR-FTIRS flow cell study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9850-9864, 2010.
- ⁵⁹RODES, A.; PASTOR, E.; IWASITA, T. An FTIR study on the adsorption of acetate at the basal planes of platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 376, n. 1-2, p. 109-118, 1994.
- ⁶⁰COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNA, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 379-397, 2008.
- ⁶¹IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, 1994.
- ⁶²DEL COLLE, V.; SOUZA-GARCIA, J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 26, p. 12163-12172, 2011.
- ⁶³ABD-EL-LATIF, A. A.; MOSTAFA, E.; HUXTER, S.; ATTARD, G.; BALTRUSCHAT, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: a study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7951-7960, 2010.
- ⁶⁴CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315-321, 2005.

- ⁶⁵GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 117-122, 2009.
- ⁶⁶CANTANE, D. A.; GONZALEZ, E. R. Chemical selectivity during the electro-oxidation of ethanol on unsupported Pt nanoparticles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. B355, 2012.
- ⁶⁷LIMA, 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, n. 2, p. 121-129, 2008.
- ⁶⁸TIAN, N.; ZHOU, Z. Y.; SUN, S. G.; DING, Y.; WANG, Z. L. Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. **Science**, v. 316, n. 5825, p. 732-735, 2007.
- ⁶⁹WANG, H. H.; ZHOU, Z. Y.; YUAN, Q.; TIAN, N.; SUN, S. G. Pt nanoparticle netlike-assembly as highly durable and highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Chemistry Communication**, v. 47, p. 3407-3409, 2011.
- ⁷⁰ZHOU, Z. Y.; HUANG, Z. Z.; CHEN, D. J.; WANG, Q.; TIAN, N.; SUN, S. G. High-index faceted platinum nanocrystals supported on carbon black as highly efficient catalysts for ethanol electrooxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 2, p. 411-414, 2009.
- ⁷¹ZHOU, W. P.; LI, M.; KOENIGSMANN, C.; MA, C.; WONG, S. S.; ADZIC, R. R. Morphology-dependent activity of Pt nanocatalysts for ethanol oxidation in acidic media: nanowires versus nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 9824-9830, 2011.
- ⁷²KONOPKA, D. A.; LI, M.; ARTYUSHKOVA, K.; MARINKOVIC, N.; SASAKI, K.; ADZIC, R.; WARD, T. L.; ATANASSOV, P. Platinum supported on NbRuO₂ as electrocatalyst for ethanol oxidation in acid and alkaline fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 7, p. 3043-3056, 2011.
- ⁷³KOWAL, A.; GOJKOVIC, S. L.; LEE, K. S.; OLSZEWSKI, P.; SUNG, Y. E. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt, Pt-Rh, Pt-SnO₂ and Pt-Rh-SnO₂ nanoclusters. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 724-727, 2009.
- ⁷⁴CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004.
- ⁷⁵IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W. F.; VIELSTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 522-529, 2000.
- ⁷⁶IWASITA, T.; NART, F. C.; VIELSTICH, W. An FTIR study of the catalytic activity of a 85-15 Pt-Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94, n. 9, p. 1030-1034, 1990.

- ⁷⁷KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1, p. 307-314, 1994.
- ⁷⁸CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 1967-1970, 1998.
- ⁷⁹HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 3, p. 337-346, 2001.
- ⁸⁰KIM, H.; RABELO DE MORAES, I.; TREMILIOSI-FILHO, G.; HAASCH, R.; WIECKOWSKI, A. Chemical state of ruthenium submonolayers on a Pt (111) electrode. **Surface Science**, v. 474, n. 1, p. L203-L212, 2001.
- ⁸¹TREMILIOSI-FILHO, G.; KIM, H.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A.; GRZYBOWSKA, B.; KULESZA, P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1, p. 143-156, 1999.
- ⁸²HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Current-time behavior of smooth and porous PtRu surfaces for methanol oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. A496-A501, 2001.
- ⁸³FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 472, n. 2, p. 120-125, 1999.
- ⁸⁴CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: a study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005.
- ⁸⁵WANG, 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, n. 50, p. 19413-19424, 2004.
- ⁸⁶ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28-38, 2011.
- ⁸⁷TRIPKOVIĆ, A. V.; POPOVIĆ, K. D.; LOVIĆ, J. D.; JOVANOVIĆ, V. M.; STEVANOVIĆ, S. I.; TRIPKOVIĆ, D. V.; KOWAL, A. Promotional effect of Sn_{ad} on the ethanol oxidation at Pt₃Sn/C catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 5, p. 1030-1033, 2009.
- ⁸⁸ALCALA, R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; SANCHEZ-CASTILLO, M. A.; DUMESIC, J. A. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2074-2085, 2005.

- ⁸⁹COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃/Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 98-103, 2006.
- ⁹⁰SIMÕES, 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. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 1-10, 2007.
- ⁹¹BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4396-4406, 2008.
- ⁹²DE 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. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, 2002.
- ⁹³RESTA, A.; BLOMQUIST, J.; GUSTAFSON, J.; KARHU, H.; MIKKELSEN, A.; LUNDGREN, E.; UVDAL, P.; ANDERSEN, J. N. Acetate formation during the ethanol oxidation on Rh (111). **Surface Science**, v. 600, n. 24, p. 5136-5141, 2006.
- ⁹⁴RESTA, A.; GUSTAFSON, J.; WESTERSTRÖM, R.; MIKKELSEN, A.; LUNDGREN, E.; ANDERSEN, J. N.; YANG, M. M.; MA, X. F.; BAO, X. H.; LI, W. X. Step enhanced dehydrogenation of ethanol on Rh. **Surface Science**, v. 602, n. 18, p. 3057-3063, 2008.
- ⁹⁵IDRISS, H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, n. 3, p. 105-115, 2004.
- ⁹⁶HOUTMAN, C. J.; BARTEAU, M. A. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh (111) surface. **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 2, p. 528-546, 1991.
- ⁹⁷JONES, G. S.; MAVRIKAKIS, M.; BARTEAU, M. A.; VOHS, J. M. First synthesis, experimental and theoretical vibrational spectra of an oxametallacycle on a metal surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 13, p. 3196-3204, 1998.
- ⁹⁸CHOI, Y. M.; LIU, P. Understanding of ethanol decomposition on Rh (111) from density functional theory and kinetic Monte Carlo simulations. **Catalysis Today**, v. 165, n. 1, p. 64-70, 2011.
- ⁹⁹SHAO, M.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N. S.; ZHANG, L.; ADZIC, R. R. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 2848-2853, 2007.
- ¹⁰⁰CAI, Y.; MA, C.; ZHU, Y.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Low-coordination sites in oxygen-reduction electrocatalysis: their roles and methods for removal. **Langmuir**, v. 27, n. 13, p. 8540-8547, 2011.

- ¹⁰¹ZHANG, Y.; MA, C.; ZHU, Y.; SI, R.; CAI, Y.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Hollow core supported Pt monolayer catalysts for oxygen reduction. **Catalysis Today**, v. 2020, p. 50-54, 2013.
- ¹⁰²WANG, J. X.; MA, C.; CHOI, Y. M.; SU, D.; ZHU, Y.; LIU, P.; SI, R.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, Y.; ADZIC, R. R. Kirkendall effect and lattice contraction in nanocatalysts: a new strategy to enhance sustainable activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 34, n. 133, p. 13551–13557, 2011.
- ¹⁰³SASAKI, K.; NAOHARA, H.; CAI, Y.; CHOI, Y. M.; LIU, P.; VUKMIROVIC, M. B.; WANG, J. X.; ADZIC, R. R. Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 46, p. 8602-8607, 2010.
- ¹⁰⁴ZHANG, J.; SASAKI, K.; SUTTER, E.; ADZIC, R. R. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. **Science**, v. 315, n. 5809, p. 220-222, 2007.
- ¹⁰⁵KOENIGSMANN, C.; SANTULLI, A. C.; GONG, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHOU, W.; SUTTER, E.; WONG, S. S.; ADZIC, R. R. Enhanced electrocatalytic performance of processed, ultrathin, supported Pd–Pt core–shell nanowire catalysts for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 25, p. 9783-9795, 2011.
- ¹⁰⁶XU, C.; HU, Y.; RONG, J.; JIANG, S. P.; LIU, Y. Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 8, p. 2009-2012, 2007.
- ¹⁰⁷DUBAU, L.; DURST, J.; MAILLARD, F.; GUÉTAZ, L.; CHATENET, M.; ANDRÉ, J.; ROSSINOT, E. Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 28, p. 10658-10667, 2011.
- ¹⁰⁸YIN, Y.; RIOUX, R. M.; ERDONMEZ, C. K.; HUGHES, S.; SOMORJAI, G. A.; ALIVISATOS, A. P. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. **Science**, v. 304, n. 5671, p. 711-714, 2004.
- ¹⁰⁹RAILSBACK, J. G.; JOHNSTON-PECK, A. C.; WANG, J.; TRACY, J. B. Size-dependent nanoscale kirkendall effect during the oxidation of nickel nanoparticles. **Acs Nano**, v. 4, n. 4, p. 1913-1920, 2010.
- ¹¹⁰MEHRER, H. **Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes**. Berlin: Springer, 2007. p. 34-98.
- ¹¹¹ZHANG, J.; LIMA, F. H. B.; SHAO, M. H.; SASAKI, K.; WANG, J. X.; HANSON, J.; ADZIC, R. R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22701-22704, 2005.
- ¹¹²KIROS, Y. Electrocatalytic properties of Co, Pt, and Pt-Co on carbon for the reduction of oxygen in alkaline fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 7, p. 2152-2157, 1996.

- ¹¹³BRANKOVIC, S. R.; WANG, J. X.; ADŽIĆ, R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. **Surface Science**, v. 474, n. 1, p. L173-L179, 2001.
- ¹¹⁴SUN, S.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- ¹¹⁵VARANDA, L. C.; JAFELICCI JR, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L10 ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- ¹¹⁶SAO-JOAO, S.; GIORGIO, S.; PENISSON, J. M.; CHAPON, C.; BOURGEOIS, S.; HENRY, C. Structure and deformations of Pd-Ni core-shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 342-347, 2005.
- ¹¹⁷DE LIMA, R.; VARELA, H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 15-22, 2008.
- ¹¹⁸ZOU, S.; WEAVER, M. J.; LI, X. Q.; REN, B.; TIAN, Z. Q. New strategies for surface-enhanced Raman scattering at transition-metal interfaces: thickness-dependent characteristics of electrodeposited Pt-group films on gold and carbon. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4218-4222, 1999.
- ¹¹⁹ZOU, S.; WEAVER, M. J. Surface-enhanced Raman scattering on uniform transition-metal films: toward a versatile adsorbate vibrational strategy for solid-nonvacuum interfaces? **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 2387-2395, 1998.
- ¹²⁰SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. X-ray diffraction: a practical approach. **Microscopy and Microanalysis**, v. 4, p. 513-515, 1998.
- ¹²¹GUAY, D.; TOURILLON, G.; DARTYGE, E.; FONTAINE, A.; MCBREEN, J.; PANDYA, K.; O'GRADY, W. In-situ time-resolved EXAFS study of the structural modifications occurring in nickel oxide electrodes between their fully oxidized and reduced states. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 305, n. 1, p. 83-95, 1991.
- ¹²²RESSLER, T. WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. **Le Journal de Physique IV**, v. 7, n. C2, p. 2-2, 1997.
- ¹²³WOLTER, O.; HEITBAUM, J. Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS)—a new method for the study of electrode processes. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 88, n. 1, p. 2-6, 1984.
- ¹²⁴ABD-EL-LATIF, A. A.; BALTRUSCHAT, H. Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: the mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, n. 1, p. 204-212, 2011.
- ¹²⁵ABD-EL-LATIF, A.; MOSTAFA, E.; HUXTER, S.; ATTARD, G.; BALTRUSCHAT, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochimica acta**, 2010.

- ¹²⁶MÉNDEZ, E.; RODRIGUEZ, J. L.; ARÉVALO, M. C.; PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. **Langmuir**, v. 18, n. 3, p. 763-772, 2002.
- ¹²⁷ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2132-2135, 2005.
- ¹²⁸RODRIGUEZ, J. A. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. **Surface Science Reports**, v. 24, n. 7, p. 223-287, 1996.
- ¹²⁹HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71-129, 2000.
- ¹³⁰GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 319-348, 2002.
- ¹³¹XU, Y.; RUBAN, A. V.; MAVRIKAKIS, M. Adsorption and dissociation of O₂ on Pt-Co and Pt-Fe alloys. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 14, p. 4717-4725, 2004.
- ¹³²GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. Alloy catalysts designed from first principles. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 810-815, 2004.
- ¹³³RODRIGUEZ, J.; GOODMAN, D. W. The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces. **Science**, v. 257, n. 5072, p. 897-903, 1992.
- ¹³⁴CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NØRSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 123-131, 2001.
- ¹³⁵KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 143-155, 2000.
- ¹³⁶MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M. P.; MCBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction an in situ XANES and EXAFS investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409-1422, 1995.
- ¹³⁷KITCHIN, J. R.; NØRSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt (111) by subsurface 3d transition metals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 10240-10246, 2004.
- ¹³⁸WANG, 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.
- ¹³⁹RAO, V.; CREMERS, C.; STIMMING, U. Investigation of the ethanol electro-oxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry. **Fuel Cells**, v. 7, n. 5, p. 417-423, 2007.

- ¹⁴⁰MANI, P.; SRIVASTAVA, R.; STRASSER, P. Dealloyed Pt-Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 7, p. 2770-2778, 2008.
- ¹⁴¹KOH, S.; STRASSER, P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 42, p. 12624-12625, 2007.
- ¹⁴²SOLLA-GULLÓN, J.; RODRÍGUEZ, P.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Surface characterization of platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 10, p. 1359-1373, 2007.
- ¹⁴³MAYRHOFFER, K. J. J.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. The influence of electrochemical annealing in CO saturated solution on the catalytic activity of Pt nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5018-5022, 2009.
- ¹⁴⁴DE GROOT, F.; VANKÓ, G.; GLATZEL, P. The 1s x-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 10, p. 104207, 2009.
- ¹⁴⁵CANTANE, D. A.; GONZALEZ, E. R. Chemical selectivity during the electro-oxidation of ethanol on unsupported Pt nanoparticles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 3, p. B355-B359, 2012.
- ¹⁴⁶SILVA-CHONG, J.; GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; RODRÍGUEZ, J.; PASTOR, E. DEMS study on the nature of acetaldehyde adsorbates at Pt and Pd by isotopic labelling. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 517-522, 2008.
- ¹⁴⁷ARENZ, M.; MAYRHOFFER, K. J. J.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; TOMOYUKI, T.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 18, p. 6819-6829, 2005.
- ¹⁴⁸MURTHI, V. S.; URIAN, R. C.; MUKERJEE, S. Oxygen reduction kinetics in low and medium temperature acid environment: correlation of water activation and surface properties in supported Pt and Pt alloy electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11011-11023, 2004.
- ¹⁴⁹MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring diskPt (hkl) studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 16, p. 6715-6721, 1996.
- ¹⁵⁰GRABOW, L. C.; HVOLBÆK, B.; NØRSKOV, J. K. Understanding trends in catalytic activity: the effect of adsorbate-adsorbate interactions for CO oxidation over transition metals. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 5, p. 298-310, 2010.
- ¹⁵¹ZHOU, Z. Y.; WANG, Q.; LIN, J. L.; TIAN, N.; SUN, S. G. In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7995-7999, 2010.

¹⁵²IWASITA, 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, n. 38, p. 7542-7547, 1997.

¹⁵³STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; VAN DER VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIĆ, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 466-472, 2009.

¹⁵⁴SITTA, E.; BATISTA, B. C.; VARELA, H. The impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt. **Chemical Communications**, v. 47, n. 13, p. 3775-3777, 2011.

¹⁵⁵BAYER, D.; BERENGER, S.; JOOS, M.; CREMERS, C.; TÜBKE, J. Electrochemical oxidation of C2 alcohols at platinum electrodes in acidic and alkaline environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12660-12667, 2010.