



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES  
NANOPARTICULADOS PARA O ESTUDO DA REAÇÃO DE  
ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL**

**Luiz Carlos da Silva Junior**

Orientadora: Prof. Dra. Martha Janete de Giz

Co-Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande – 2012



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES  
NANOPARTICULADOS PARA O ESTUDO DA REAÇÃO DE  
ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL**

**Luiz Carlos da Silva Junior**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química).

Orientadora: Prof. Dra. Martha Janete de Giz

Co-Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande – 2012

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pela minha formação, pela compreensão e apoio em todos os momentos!

À Prof<sup>a</sup>. Janete pela orientação, ajuda e compreensão ao longo desses anos, que permitiu a realização deste trabalho.

Ao Prof. Gilberto Maia pela Co-orientação nesse trabalho.

Ao Prof. Giuseppe pela grande contribuição no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Onofre pelos ensinamentos obtidos durante a graduação.

Aos professores do Departamento de Química da UFMS pelos conhecimentos adquiridos durante a graduação.

Aos amigos: Gisele Mello e Marcio Fernandes pelos auxílios, incentivos e companhia.

Aos colegas de laboratório.

Ao IPEN pelas medidas de TEM, DRX e EDX.

À Capes pela bolsa de estudo durante o Mestrado.

## RESUMO

A eletrooxidação de etanol tem sido muito estudada devido ao grande interesse em tecnologias baseadas em fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental. Atualmente a eficiência obtida com as células que utilizam a oxidação direta de álcoois (DAFC), que utilizam a platina como catalisador ainda são baixas. Neste contexto, o grande desafio é desenvolver catalisadores utilizando outros metais, que associados à platina, facilitem a quebra da ligação C-C e favoreçam a completa oxidação do álcool a  $\text{CO}_2$ . Nesta perspectiva, este trabalho tem por objetivo a síntese de catalisadores nanoparticulados de PtRh/C e PtRhSn/C nas composições atômicas de:  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ ;  $\text{Pt}_{57}\text{Rh}_{43}/\text{C}$ ;  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$ ;  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e a investigação de sua atividade eletrocatalítica. Os pós catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão indicaram que as nanopartículas sintetizadas apresentam geometria esférica, cujo tamanho médio é da ordem 3,5 nm. A eletrooxidação de etanol foi investigada em meio ácido ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) por meio das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*. Este trabalho procurou caracterizar e comparar os processos que ocorrem nos diferentes eletrocatalisadores dispersos durante a oxidação de etanol e compreender o efeito da composição dos eletrocatalisadores frente à reação proposta. Assim, se pode destacar que: os perfis voltamétricos na presença de etanol são fortemente influenciados pela composição dos catalisadores PtRh/C e PtRhSn/C; os experimentos cronoamperométricos a 0,6 V mostraram que  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  é o catalisador que apresenta a máxima atividade catalítica para a eletrooxidação de etanol e os resultados

de FTIR *in situ* permitiram correlacionar as correntes observadas nos voltamogramas com a formação de CO<sub>2</sub> e ácido acético. Embora as produções de CO<sub>2</sub> e ácido acético sejam antecipadas na presença de Rh e Sn, as correntes oxidação de etanol diminuem continuamente com o aumento do teor de Rh, sugerindo que embora haja uma antecipação da formação de ambas as espécies, Rh diminui a atividade eletrocatalítica dos eletrodos binários, provavelmente por uma cinética lenta de adsorção de etanol. Por outro lado, o catalisador ternário Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C mostrou uma maior atividade para a produção de ácido acético, o que explica as maiores correntes observadas nos experimentos cronoamperométricos.

## ABSTRACT

The ethanol electrooxidation reaction has been widely studied due to the large interest in technologies based on renewable energetic sources of low environmental impact. Currently the efficiency of fuel cells that promote the direct oxidation of alcohols (DAFC) by using platinum as a catalyst is still low. In this context, the challenge is to develop catalysts using other metals, which associated to platinum, facilitate the cleavage of the C-C bond and promote the complete oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub>. In this perspective, this study aimed the synthesis of nanoparticle catalysts of PtRh/C and PtRhSn/C in the atomic compositions: Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C; Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C; Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C; Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub>/C e Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C and the investigation of the corresponding catalytic activities. The catalysts powders were characterized by energy dispersive X-ray (EDX), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction techniques (XRD). The results of TEM indicated that the synthesized nanoparticles possess spherical geometry with an average size of around 3.5 nm. The electrooxidation of ethanol was investigated in acid media (HClO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>) by using the techniques of cyclic voltammetry, chronoamperometry and *in situ* infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR). This study sought to characterize and compare the processes that occur on the different electrocatalysts for the oxidation of ethanol and to understand the effect of the composition of these materials on the proposed reaction. Hence, we can highlight that the voltammetric profiles in the presence of ethanol are strongly influenced by the composition of the catalysts PtRh/PtRhSn; the chronoamperometric experiments at 0.6 V showed that the Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C is the catalyst that has the maximum activity for the electrooxidation of ethanol. Moreover, the *in situ* FTIR results allowed to correlate the current observed in the voltammograms with the formation of CO<sub>2</sub> and acetic acid.

Although the production of CO<sub>2</sub> and acetic acid are anticipated in the presence of Rh and Sn, the currents for ethanol oxidation continually decrease with growing amounts of Rh, suggesting that although there is an anticipation of the formation of both species, the presence of Rh is deleterious for the electrocatalytic activity of the binaries electrodes, probably due to the slow kinetics of adsorption of ethanol on Rh. Conversely, ternary catalyst Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C showed a higher activity for the production of acetic acid which explains the higher currents observed in the chronoamperometric experiments.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Esquema da célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímica.....	16
<b>Figura 2.2</b> - Esquema da célula (a) e banco óptico (b) utilizados para medidas de FTIR <i>in situ</i> .....	17
<b>Figura 3.1</b> - Difractogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores de Pt/C, PtRh/C e PtRhSn/C em diferentes composições atômicas conforme indicado na Figura.....	21
<b>Figura 3.2</b> - (A) Imagens de TEM e (B) respectivos histogramas do tamanho médio das partículas obtidos para os catalisadores dispersos de PtRh/C em diferentes composições de PtRh .....	23
<b>Figura 3.3</b> - (A) Imagens de TEM e (B) respectivos histogramas do tamanho médio das partículas obtidas para os catalisadores dispersos de PtRhSn/C em diferentes composições.....	24
<b>Figura 3.4</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para: Carbono Vulcan em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 0,05 V s <sup>-1</sup> . T= 25 °C.....	25
<b>Figura 3.5</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 0,005 V s <sup>-1</sup> . T = 25 °C para os eletrocatalisadores dispersos: (a) Pt/C; (b) Pt <sub>91</sub> Rh <sub>9</sub> /C; (c) Pt <sub>57</sub> Rh <sub>43</sub> /C; (d) Pt <sub>28</sub> Rh <sub>72</sub> /C; (e) Pt <sub>61</sub> Rh <sub>9</sub> Sn <sub>30</sub> /C e (f) Pt <sub>60</sub> Rh <sub>13</sub> Sn <sub>27</sub> /C.....	26
<b>Figura 3.6</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores PtRh, em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,1 0,1 mol L <sup>-1</sup> de CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH a 0,005 V s <sup>-1</sup> . T= 25 °C.....	29
<b>Figura 3.7</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores PtRhSn/C, em HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,1 0,1 mol L <sup>-1</sup> de CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH a 0,005 V s <sup>-1</sup> . T= 25 °C.....	30
<b>Figura 3.8</b> - Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores dispersos de PtRh/C, PtRhSn/C em diferentes composições em solução aquosa de HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> e em presença de CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH 0,1 mol L <sup>-1</sup> , a 0,6 V.....	31

<b>Figura 3.9</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> para os eletrocatalisadores dispersos de PtRh/C obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais (indicados na figura): (A) Pt <sub>91</sub> Rh <sub>9</sub> /C ; (B) Pt <sub>57</sub> Rh <sub>43</sub> /C e (C) Pt <sub>28</sub> Rh <sub>72</sub> /C.....	34
<b>Figura 3.10</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> para os eletrocatalisadores dispersos de PtRhSn/C obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais (indicados na figura): (A) Pt <sub>61</sub> Rh <sub>9</sub> Sn <sub>30</sub> /C e (B) Pt <sub>60</sub> Rh <sub>13</sub> Sn <sub>27</sub> /C.....	35
<b>Figura 3.11</b> - Absorbâncias integradas para CO <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> COOH, normalizadas pela área eletroativa dos eletrodos, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR para os catalisadores: (-o-) Pt <sub>91</sub> Rh <sub>9</sub> /C; (-□-) Pt <sub>57</sub> Rh <sub>43</sub> /C; (-Δ-) Pt <sub>28</sub> Rh <sub>72</sub> /C; (-●-) Pt <sub>61</sub> Rh <sub>9</sub> Sn <sub>30</sub> /C e (-■-) Pt <sub>60</sub> Rh <sub>13</sub> Sn <sub>27</sub> /C.....	37
<b>Figura 3.12</b> - Derivadas das Absorbâncias, extraídas dos espectros de FTIR para a bandas em 2343 cm <sup>-1</sup> (CO <sub>2</sub> ), banda em 1280 cm <sup>-1</sup> (ácido acético), em função do potencial e (vc) varredura linear obtida durante a aquisição dos espectros de FTIR a 1 mVs <sup>-1</sup> , para os catalisadores: (a) Pt <sub>91</sub> Rh <sub>9</sub> /C; (b); Pt <sub>57</sub> Rh <sub>43</sub> /C e (c) Pt <sub>28</sub> Rh <sub>72</sub> /C.....	41
<b>Figura 3.13</b> - Derivadas das Absorbâncias, extraídas dos espectros de FTIR para a bandas em 2343 cm <sup>-1</sup> (CO <sub>2</sub> ), banda em 1280 cm <sup>-1</sup> (ácido acético), em função do potencial e (vc) varredura linear obtida durante a aquisição dos espectros de FTIR a 1 mVs <sup>-1</sup> , para os catalisadores: (a) Pt <sub>61</sub> Rh <sub>9</sub> Sn <sub>30</sub> /C e (b) Pt <sub>60</sub> Rh <sub>13</sub> Sn <sub>27</sub> /C.....	42
<b>Figura A.1</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> , obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt <sub>91</sub> Rh <sub>9</sub> /C.....	52
<b>Figura A.2</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> , obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt <sub>57</sub> Rh <sub>43</sub> /C. ....	53
<b>Figura A.3</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> , obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt <sub>28</sub> Rh <sub>72</sub> /C .....	54

<b>Figura A.4</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> , obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt <sub>61</sub> Rh <sub>9</sub> Sn <sub>30</sub> /C. ....	55
<b>Figura A.5</b> - Espectros de FTIR <i>in situ</i> , obtidos em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt <sub>60</sub> Rh <sub>13</sub> Sn <sub>27</sub> /C.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Composições atômicas Nominais e Composições atômicas médias determinadas pela técnica de energia dispersiva de raios-X para os nanocatalisadores de PtRh/C e PtRhSn/C.....	19
<b>Tabela 3.2</b> - Atribuição de Bandas para os produtos da Oxidação de Etanol.....	33

# SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b>	i
<b>Resumo</b>	ii
<b>Abstract</b>	iv
<b>Lista de Figuras</b>	vi
<b>Lista de Tabelas</b>	ix
<b>I. Introdução</b>	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. As Células a Combustível como Alternativa Energética	2
1.3. A Reação de Eletrooxidação de Etanol	4
1.4. Catalisadores Dispersos - As Vantagens do seu Uso e as Dificuldades Experimentais para a sua Caracterização	5
1.5. Eletrocatalisadores de PtRh	8
1.6. Eletrocatalisadores de PtRhSn	9
1.7. Objetivos	11
<b>II. Procedimento Experimental</b>	12
2.1. Limpeza dos Materiais	12
2.2. Reagentes e Soluções	12
2.3. Síntese das Nanopartículas de Pt, PtRh e PtRhSn dispersas em Carbono	13
2.3.1. Método Poliol	13
2.3.2. Fixação das partículas	14
2.4. Caracterização física das nanopartículas	15
2.5. Área eletroativa do eletrodo	15
2.6. Equipamentos, células e eletrodos	16
<b>III. Resultados e Discussão</b>	18
3.1. Caracterização física das nanopartículas de PtRh e PtRhSn	18
3.1.1. Energia Dispersiva de Raios-X	18
3.1.2. Difratomia de Raios-X	19
3.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	21
3.2. Caracterização Eletroquímica das Nanopartículas	22
3.2.1. Em eletrólito 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HClO <sub>4</sub>	22
3.2.2. Na presença de etanol	27

3.3. Atividade eletrocatalítica.....	30
3.4. Espectroscopia vibracional (FTIR).....	32
<b>IV. Sumário das Principais Conclusões.....</b>	<b>43</b>
<b>V. Referências.....</b>	<b>45</b>
<b>VI. Apêndice.....</b>	<b>52</b>

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações Gerais

A humanidade, durante toda a sua história, passou por diversos processos que modificaram seu modo de vida. Dentre estes processos, o mais importante talvez tenha sido a Revolução Industrial, uma vez que, a partir de então, praticamente todas as atividades tornaram-se automatizadas, e seu funcionamento baseado em eletricidade. Desde então, a eletricidade é a forma de energia mais utilizada.

Durante os anos de 1971 a 1997 a demanda energética aumentou quase três vezes, e até 2030 deve aumentar mais 20% [1]. No ano de 2008, quase 68% de toda a energia elétrica produzida foi obtida de combustíveis fósseis, como carvão e gás natural. [1].

Os combustíveis fósseis são uma fonte de energia não renovável. Segundo estimativas atuais que se baseiam no total de reservas de todos os produtores mundiais de petróleo, a produção mundial deste atingiu seu ápice em 2005 [2]. Ainda segundo esta estimativa, mesmo considerando um eventual aumento na oferta de petróleo a partir da obtenção do que se chama petróleo não-convencional (petróleo das regiões polares, líquidos do gás natural e aquele obtido em águas profundas) as melhores estimativas deslocam este “ápice” em alguns anos. Aliem-se a isto os aspectos negativos do uso crescente de combustíveis fósseis como fontes de energia, dentre os quais se podem destacar níveis de poluição acima daqueles recomendados pelas agências de gestão da

qualidade do ar e o rendimento energético baixo – por limitações termodinâmicas inescapáveis [3].

Estes argumentos deixam claro que o desenvolvimento de novas tecnologias, baseadas em fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental que possam suprir a demanda energética mundial deve ser algo prioritário nos próximos anos. Nesta perspectiva as células a combustível se apresentam como uma alternativa viável e bastante promissora [4].

## **1.2. As Células a Combustível como Alternativa Energética**

Células a combustível são dispositivos capazes de converter a energia química armazenada nas moléculas dos reagentes em energia elétrica e calor através de um par de reações eletroquímicas acopladas entre si [5-6].

Em geral, as células a combustível são constituídas de um eletrólito e dois eletrodos, onde no ânodo ocorre a oxidação eletroquímica de um combustível e no cátodo a redução do oxigênio. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo. Assim, é possível aproveitar a corrente que passa externamente para realizar trabalho elétrico [5-6]. Nos eletrodos estão presentes os catalisadores, cuja função é de acelerar as reações.

Existem diversos tipos de células a combustível, e dentre os sistemas investigados, as células a combustível de membrana polimérica sólida - PEMFC (do inglês “Proton Exchange Membrane Fuel Cells”) têm recebido um papel de destaque nos últimos anos, como se pode perceber pelo número crescente de publicações dedicadas ao tema [7-11]. Dentre as principais vantagens deste tipo de célula pode-se destacar o dano ambiental mínimo, uma vez que os produtos da reação são água e dióxido de carbono; as temperaturas relativamente baixas de funcionamento (por volta

de 90 °C); além de se tratar de sistemas silenciosos e de fácil acondicionamento, pois não contêm partes móveis, credenciando esta célula como candidato para aplicação em dispositivos portáteis e veículos [12].

Os sistemas mais estudados na atualidade são baseados na oxidação de hidrogênio, metanol ou etanol no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. Nos últimos anos, muitos estudos foram direcionados à eletroxidação de metanol, visando aplicação direta nas células (DMFC – do inglês “Direct Methanol Fuel Cells”) [13]. Porém o uso de metanol como combustível apresenta algumas desvantagens, como sua inflamabilidade, baixo ponto de ebulição e alta toxicidade [14-15].

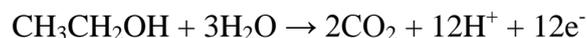
Para o Brasil essa tecnologia é de extremo interesse, pois além das vantagens ambientais e econômicas geradas com a sua utilização, já existe no país toda uma estrutura de produção, distribuição e consumo de um combustível renovável, o etanol, que pode ser utilizado como combustível em células a combustível que oxidam diretamente este álcool (DAFC- do inglês “Direct Alcohol Fuel Cells”) [16]. Uma das vantagens desse tipo de tecnologia é que o uso do combustível segue o ciclo do carbono, onde todo o dióxido de carbono produzido pela oxidação do etanol é capturado pela plantação de cana de açúcar de onde se obtém o álcool.

Atualmente, as densidades de corrente geradas nestes dispositivos ainda são relativamente baixas. Os maiores problemas encontrados são a ineficiência dos catalisadores (Pt ou ligas à base de Pt) para a oxidação total dos alcoóis e a difusão do álcool para o cátodo, principalmente o metanol, que “impedem” a viabilidade imediata desta tecnologia.

Neste sentido, um dos principais desafios da pesquisa de células a combustível é entender a reação de oxidação eletroquímica de alcoóis. A compreensão do mecanismo destas reações permitirá projetar catalisadores mais eficientes e melhorar os processos.

### 1.3. A Reação de Eletrooxidação de Etanol

O grande interesse na utilização de etanol em células a combustível é devido ao seu alto potencial energético, que corresponde a 12 e<sup>-</sup> por molécula para a oxidação total de etanol, conforme mostrado abaixo.



Outros aspectos que “incentivam” estes estudos relacionados ao etanol são: trata-se de um combustível renovável, uma vez que pode ser facilmente obtido através da fermentação da biomassa, possui maior densidade de corrente e é menos tóxico do que o metanol [17-18].

Apesar destas vantagens, devido ao etanol conter em sua estrutura molecular, uma função álcool primária e um grupo metílico, é uma molécula bastante estável o que torna a quebra da ligação C-C bastante dificultada, conseqüentemente sua total conversão a CO<sub>2</sub> fica prejudicada [17].

Estudos envolvendo técnicas como espectrometria eletroquímica diferencial de massas (DEMS), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) *in situ* demonstram que o etanol sofre reações paralelas durante o processo de eletrooxidação em Pt, sendo os principais produtos ácido acético, acetaldeído e CO<sub>2</sub>. A existência de etapas paralelas de oxidação constitui um dos grandes empecilhos à viabilidade técnica do uso de etanol como combustível, visto que os subprodutos são tóxicos e reduzem à densidade energética do etanol a 20 % do máximo valor teórico [19-20]. Em se tratando da oxidação de etanol, este problema é agravado pela dificuldade da quebra da ligação C-C que forma parte da cadeia central deste álcool, além da formação de intermediários e subprodutos no percurso do mecanismo reacional [18,21]. Como alternativa a este problema, tem sido proposta a

utilização de metais que, associados à Pt, sejam eletrocatalisadores mais ativos para promover a quebra da ligação C-C [22-24].

Dentre os metais investigados podem-se citar Ru [23,25] e Sn [17], entre outros. O papel destes componentes é basicamente oxidar completamente o reagente a potenciais inferiores àqueles observados para Pt pura por intermédio da formação de espécies oxigenadas. Estas espécies seriam as fontes de oxigênio atômico necessárias à conversão de intermediários e subprodutos indesejados em CO<sub>2</sub>, o qual se desprende da superfície eletródica na forma gasosa, liberando os sítios ativos superficiais que são responsáveis pela oxidação do reagente. De acordo com relatos na literatura o ródio tem potencial para atingir a quebra da ligação C-C durante a oxidação de etanol, devido à correlação entre suas propriedades eletrocatalíticas e as alterações na banda 5d da platina geradas pela inclusão deste metal na rede cristalina da platina [26,27]. Porém, Leão e colaboradores [28].relataram recentemente que o ródio, no catalisador PtRh, desempenha dupla função na eletrooxidação de acetaldeído, ajudando a quebrar a ligação C-C, porém inibindo a ativação de água necessária para promover a oxidação

#### **1.4. Catalisadores Dispersos - As Vantagens do seu Uso e as Dificuldades Experimentais para a sua Caracterização.**

A necessidade do uso de metais nobres (Pt e metais do grupo platínico) para a viabilidade das células a combustível do tipo PEMFC (do inglês “Proton Exchange Membrane Fuel Cells”) fez com que se desenvolvesse eletrocatalisadores com alta razão área/massa, minimizando o custo associado à obtenção destes materiais. As iniciativas neste sentido permitiram uma grande diversidade no desenvolvimento de metodologias de ancoramento e síntese dos metais de interesse [29,30]. A forma mais difundida do uso de metais nobres como catalisadores em reações de interesse energético é o seu

ancoramento em matrizes de carbono. Estes catalisadores consistem de nanopartículas de Pt e metais platinícos ancoradas em carbono particulado. O conjunto metal-substrato é comumente denominado catalisador suportado.

Atualmente sistemas que utilizam massas de 0,2 mg de metal por  $\text{cm}^2$ , com áreas específicas da ordem de  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  já são factíveis do ponto de vista experimental [29,31]. Esta alta área específica é conseguida devido à obtenção de partículas metálicas com diâmetros da ordem de 2-10 nm, o que permite que se obtenham altos teores energéticos sem que isto implique em gastos excessivos com a obtenção do catalisador.

A principal dificuldade da caracterização de materiais nanodispersos suportados ocorre devido à interação metal-substrato e de fatores como a ampla faixa de distribuição de tamanhos de partícula, a presença de átomos com coordenação incompleta, a existência de vários planos cristalográficos no mesmo cristal, etc. Tais fatores influenciam fortemente as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais em estudo, tornando-os qualitativamente diferentes dos materiais não suportados, e dificultam qualquer extrapolação com respeito às propriedades catalíticas observadas em sistemas-modelo, como eletrodos lisos e superfícies monocristalinas [32].

As características acima citadas restringiram severamente o uso de técnicas espectroscópicas que poderiam implicar em um ganho significativo de conhecimento destes sistemas. Assim, durante anos os estudos centrados em materiais nanoparticulados dispersos limitaram-se à sua caracterização eletroquímica, sem que se entendesse qual o papel da microestrutura destes eletrocatalisadores na atividade catalítica frente a reações de interesse.

Como resposta a esta carência, várias iniciativas vêm sendo tomadas no sentido de aumentar o número de ferramentas de investigação que permitam a caracterização física dos materiais nanoparticulados e propiciem o controle dos parâmetros que afetam

o desempenho de sua atividade catalítica. Através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, entre outras, as modificações microscópicas geradas nos eletrocatalisadores pela adição de sub-componentes à platina ou pelo uso de materiais suportados têm sido objeto constante de investigação. Para obter informações sobre o ordenamento atômico, números de coordenação, estrutura eletrônica, etc., dos materiais eletródicos, técnicas baseadas na absorção de raios X de alta intensidade (energias superiores a 5 keV), vêm despontando nos últimos anos como poderosas ferramentas de elucidação da microestrutura destes materiais [33-35]. No que se refere aos mecanismos reacionais, o uso das técnicas de espectrometria eletroquímica diferencial de massas (DEMS) on-line e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in situ (FTIRS) permite que se estabeleça um vínculo direto entre os parâmetros eletroquímicos (como a corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo) e a natureza das espécies que estão sendo formadas. O uso de tais técnicas provê, assim, um profundo entendimento dos fenômenos ocorridos em superfícies eletródicas [36].

A principal dificuldade do uso da técnica de FTIR em catalisadores dispersos é que a natureza finamente particulada destes materiais impede que eles possuam boa refletância. De forma a contornar esta dificuldade, alguns trabalhos recentes tratam da deposição de nanopartículas na forma de colóides sobre substratos inertes, como ouro ou carbono [37], embora a deposição em superfícies quimicamente modificadas também venha sendo explorada [38].

De acordo com Weaver e colaboradores [39], o controle da massa de catalisador depositada sobre os substratos é fundamental para a qualidade dos dados coletados por FTIR. Deposições espessas com várias monocamadas geram materiais que apresentam propriedades óticas anômalas, como a presença de bandas bipolares ou mesmo

invertidas, ocasionando o fenômeno que alguns autores relatam como antiabsorbância [39]. Estas características indesejáveis podem ser minimizadas pela deposição de filmes finos, conforme relatado por Weaver e col. [39,40]. Estes autores desenvolveram um método de imobilização de nanopartículas em uma matriz orgânica de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-MPTS) [40]. Embora os resultados sejam promissores, o método de ancoramento é demorado e relativamente complexo.

Assim, um dos aspectos mais relevantes deste projeto trata do ancoramento de nanopartículas a substratos inertes a partir de um novo procedimento experimental, já desenvolvido, que reúne as características de fino controle de deposição e simplicidade de execução [41].

### **1.5. Eletrocatalisadores de PtRh**

Gupta e col. [42] estudaram a atividade de eletrodos de PtRh de diferentes composições atômicas, utilizando deposição galvanostática em superfície de grafite. Os autores observaram que a composição atômica influencia na atividade catalítica dos eletrodos, e que a composição Pt<sub>74</sub>Rh<sub>26</sub> apresentou a melhor resposta para a eletrooxidação de etanol.

Bergamaski e col. [43] investigaram a influência da composição de catalisadores dispersos bimetálicos PtRh/C para eletrooxidação de etanol, utilizando a técnica de DEMS. Os autores observaram que os eletrocatalisadores PtRh/C melhoram a oxidação de etanol direcionando a reação para maior formação de CO<sub>2</sub> comparado à Pt/C, porém esta melhora não é acompanhada por altas densidades de correntes. As baixas correntes faradáicas podem ser causadas por uma diminuição da proporção de Pt nos eletrocatalisadores bimetálicos ou pela segregação de Rh na superfície das nanopartículas. Segundo os autores, o melhor eletrocatalisador, em termos de eficiência

de formação de  $\text{CO}_2$  foi o eletrodo de composição  $\text{Pt}_{47}\text{Rh}_{53}/\text{C}$ . Desta forma, a presença do Rh modifica as propriedades eletrônicas da Pt enfraquecendo a interação Pt-adsorbato e diminuindo a barreira de energia de oxidação dos adsorbatos.

Shen e col. [44] investigaram as atividades catalíticas em meio alcalino, de nanopartículas de PtRh/C comparada com Pt/C sintetizadas pelo método de micro-ondas-poliol. Os autores observaram que Pt<sub>2</sub>Rh/C apresentou atividade para oxidação de etanol cerca de 2,4 vezes maior que Pt/C. Essa maior atividade foi atribuída não somente a quebra da ligação C-C promovida pelo ródio, mas também a acelerada cinética de oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  para  $\text{CO}_2$  em meio alcalino.

Jablonski e col. [45] estudaram a oxidação de etanol em Pt/C, PtRu/C e PtSn/C em célula a combustível (DEFCs) de baixas temperaturas. Os autores verificaram que a 80 °C para o catalisador PtSn/C ocorre maior formação de ácido acético, cerca de 90%, enquanto que PtRu/C forma 70%. Segundo os autores PtSn/C tem maior poder de oxidação de etanol, que pode ser atribuído ao fato de que PtSn promove ativação de moléculas de água fornecendo os grupos OH em maior grau que o eletrocatalisador de PtRu.

## **1.6. Eletrocatalisadores de PtRhSn**

Alguns autores sugerem que para as reações de eletrooxidação de etanol um terceiro metal de transição deve ser introduzido como co-catalisador na composição do eletrodo, a fim de se obter uma melhora na eficiência de conversão de etanol a  $\text{CO}_2$  associada a altas correntes faradáicas

Spinacé e col [46] investigaram a eletrooxidação de etanol em eletrodos de PtRh/C, PtSn/C e PtRhSn/C. Foi observado maiores densidade de corrente para nos eletrodos de PtSn/C e PtRhSn/C, e menor potencial de oxidação de etanol. O catalisador

PtRhSn/C apresentou maior densidade de potência em célula unitária. Os autores concluíram que o melhor desempenho do catalisador ternário se deve ao Sn que presente na forma de SnO<sub>2</sub>, adsorve fortemente moléculas de água, servindo como fontes de espécies OH para oxidar moléculas de CO dissociadas em sítios de Rh, enquanto que Pt facilita a dehidrogenação de etanol.

Li e col. [47] estudaram a oxidação de etanol em eletrocatalisadores ternários de Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> em diferentes razões atômicas, utilizando o método poliol seguido por tratamento térmico. Foram formadas partículas com tamanho médio de 1,4 nm. Segundo os autores, os eletrocatalisadores apresentaram alta atividade catalítica para a oxidação de etanol em temperatura ambiente, sendo o mais ativo a composição atômica de Pt:Rh:Sn = 03:01:04 (correntes de oxidação mais elevadas e menor potencial de início de oxidação). A atividade catalítica diminui com baixo teor de estanho e observa-se o mesmo comportamento ao aumentar o teor de estanho.

Wenxin e col. [48] investigaram o eletrocatalisador ternário de Pt:Sn:Rh, sintetizado através do método poliol, seguido por tratamento térmico obtendo partículas com diâmetro médio de 2,8 nm. Os autores identificaram que existia Sn em duas formas no catalisador, uma na forma metálica como uma liga de PtRhSn e outra em forma do óxido SnO<sub>2</sub>. Segundo os autores o catalisador Pt<sub>52</sub>Sn<sub>(36-X)</sub>Rh<sub>12</sub>-SnO<sub>2X</sub> apresentou maior densidade de corrente e melhor estabilidade comparado ao Pt/C (ETEK).

Neste contexto, para a viabilização da tecnologia de células a combustível buscam-se catalisadores capazes de facilitar a ruptura da cadeia carbônica e promover a geração de intermediários adsorvidos que contenham um átomo de carbono.

## 1.7 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo a síntese de catalisadores nanoparticulados de PtRh/C e PtRhSn/C em diferentes composições atômicas de Pt, Rh e Sn e a investigação de sua atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de etanol em meio ácido ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria e pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*. Este trabalho procurou caracterizar e comparar os produtos e intermediários de reação que ocorrem nos diferentes eletrocatalisadores durante a oxidação de etanol e compreender o efeito da composição frente à reação proposta.

## CAPÍTULO II

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 2.1. Limpeza dos materiais

Inicialmente foram preparadas as soluções de permanganato de potássio alcalina ( $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ ) e peróxido de hidrogênio ácida (30% em volume da solução original de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguida da adição de 2% em volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e água Milli-Q.

Anteriormente aos experimentos, todas as vidrarias e célula foram cuidadosamente limpas a partir da imersão destes materiais em solução alcalina de  $\text{KMnO}_4$  por aproximadamente 18 horas. Os eletrodos também foram imersos nessa solução, porém por apenas 1 hora. Em seguida, os materiais foram lavados com a solução ácida de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após este procedimento, foram lavados em abundância em água e a finalização do procedimento de limpeza consistiu na fervura dos materiais em água Milli-Q, sendo a água de fervura trocada por no mínimo três vezes.

#### 2.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de alto grau analítico. As soluções foram preparadas com água Milli-Q (18  $\Omega$ ), etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Merck, p.a) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ , Merck, suprapuro).

Para a síntese dos catalisadores dispersos (Pt/C, PtRh/C e PtRhSn/C) foram utilizados pó de carbono Vulcan XC-72 (Cabot, Inc.),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Aldrich, p.a.),  $\text{RhCl}_3$  (Aldrich, p.a.) e  $\text{SnCl}_2$  (Merck, p.a.), ácido acético (Vetec, UV/HPLC), álcool

isopropílico (Vetec, UV/HPLC), etileno glicol (Synth, p.a.), poli-vinilpirrolidona (PVP) (Aldrich, p.a, PM = 10.000) e solução de nafion (Aldrich, p.a, 5,5% v/v).

O gás utilizado nas sínteses e nos experimentos eletroquímicos foi nitrogênio adquirido da White Martins, com pureza superior a 99%.

## **2.3. Síntese das Nanopartículas de Pt, PtRh e PtRhSn dispersas em Carbono**

### **2.3.1. Método Poliol:**

O processo poliol foi primeiramente descrito por Fièvet e col. [49] e consiste na redução de íons metálicos ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente por um poliálcool como o etileno glicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas [50]. O modelo de reação geral pode ser estabelecido como uma reação em solução, e possui as seguintes etapas: **(i)** dissolução do precursor metálico no poliálcool; **(ii)** redução do metal em solução e **(iii)** etapas de nucleação e crescimento.

Diferentes materiais podem ser obtidos através do método poliol. Isto só é possível devido ao grande número de variáveis de síntese que este processo apresenta. Com um fino controle de reação pode-se ajustar o meio reacional para a obtenção de distintos materiais. As principais variáveis de síntese são a temperatura, a adição (ou não) de agente redutor, adição e tipo de agente passivante, presença de água no meio reacional, presença de íons  $\text{OH}^-$  e tipo de precursor metálico.

A rotina utilizada na preparação dos catalisadores de Pt/C, PtRh/C e PtRhSn/C, que será a seguir descrita, foi baseada na descrição de trabalhos que usam o mesmo procedimento para a preparação de nanopartículas semelhantes [51-53].

A preparação do catalisador envolveu a dispersão de carbono Vulcan XC-72 em uma solução de etilenoglicol/água na proporção 3:1 (v:v). Esta mistura foi

homogeneizada durante 20 minutos em banho de ultrassom, enquanto se adicionava os precursores metálicos (sais) nas quantidades apropriadas (20% em massa de metal). Em seguida, o polímero Poli-Vinilpirrolidona (PVP) foi adicionado nesta dispersão e colocado por mais 15 minutos em banho de ultrassom.

A mistura foi deixada sob refluxo durante 1 hora com temperatura de 140 °C e agitação magnética constante. Após o resfriamento a solução foi centrifugada. O precipitado foi lavado em abundância com água, centrifugado novamente e seco em estufa durante 24 horas.

### **2.3.2. Fixação das nanopartículas**

A fixação sobre o substrato de ouro foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: preparou-se uma dispersão na proporção de 2 mL de isopropanol para cada mg do pó catalisador. A homogeneização da dispersão foi feita em banho ultrassônico por 15 minutos e a seguir adicionou-se 50 µL de nafion a esta dispersão e levou-se novamente a mistura ao banho ultrassônico por 10 minutos. Após este processo, uma alíquota de aproximadamente 50 µL desta dispersão foi gotejada sobre a superfície do disco de ouro previamente limpo e aquecido em uma chapa de aquecimento, pré-aquecida a 50°C, para secagem da dispersão e formação de um filme nanoparticulado sobre o disco. Após a secagem do filme, adicionou-se 50 µL de uma diluição da solução de nafion (90 µL de nafion em 20 mL de metanol). Esta última etapa conferiu uma maior resistência mecânica e aderência do filme ao substrato de ouro.

## 2.4. Caracterização Física das nanopartículas

A composição atômica dos catalisadores foi determinada por energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um equipamento Zeiss-Leica/440 com um detector de SiLi. A análise foi feita em cinco diferentes regiões da mesma amostra.

A caracterização estrutural dos catalisadores foi realizada por difração de raios-X (XRD) utilizando um difratometro Rigaku Multiflex, usando radiação de Cu K<sub>α</sub>.

A análise morfológica e a determinação do tamanho médio de partículas dos catalisadores foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio JEOL modelo JEM-2100 operando em 200 kV.

## 2.4. Área eletroativa do eletrodo

A técnica de remoção oxidativa de CO foi utilizada para determinar a área superficial real do eletrodo. O procedimento usado consistiu na saturação da solução (contendo apenas o eletrólito suporte – HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>) com monóxido de carbono, por borbulhamento do gás durante 10 minutos em 0,05 V vs. ERH. Em seguida o excesso de CO foi eliminado da solução pelo borbulhamento de N<sub>2</sub> durante 10 minutos, seguido da obtenção dos voltamogramas cíclicos a 0,005 V s<sup>-1</sup> na faixa de potencial de 0,05 V a 1,35 V para os catalisadores binários e de 0,05 V a 1,1 V para os catalisadores ternários.

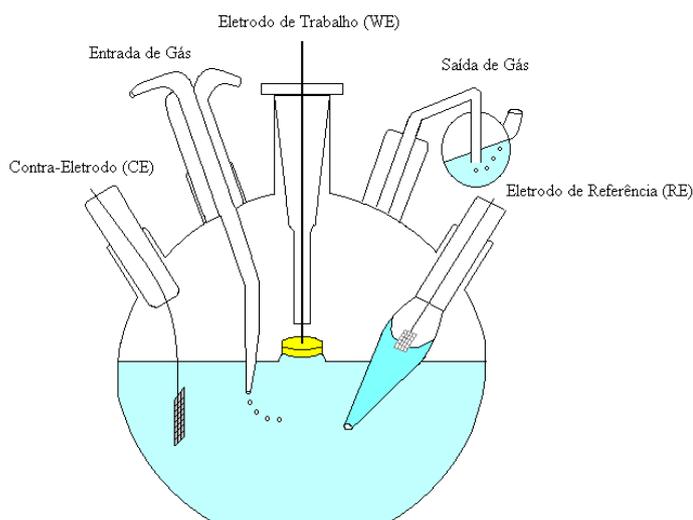
O cálculo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado pela integração da área do pico de oxidação de CO, em que foi admitido como linha base o segundo ciclo da medida eletroquímica. Os valores obtidos pela integração são expressos em A.V (ou C.V s<sup>-1</sup>). Após calculados, esses valores foram divididos pela velocidade de varredura de potencial utilizada no experimento de remoção oxidativa de CO, 0,005 V s<sup>-1</sup>, obtendo-se, dessa forma, a carga envolvida no processo de oxidação do CO a CO<sub>2</sub> (expresso em C). A área

eletroativa dos eletrodos foi calculada através da relação entre a carga envolvida para a oxidação de uma monocamada de CO linearmente adsorvido sobre a superfície de Pt, que é de  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  [23] e as cargas obtidas para cada catalisador.

## 2.5. Equipamentos, células e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 2.1), sendo o contra-eletródo (CE) uma tela de platina e como eletrodo de referência (RE) foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma solução de trabalho antes de cada experimento. Como eletrodo de trabalho (WE) utilizou-se um disco de ouro policristalino, com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura, que serviu como substrato para a fixação das nanopartículas sintetizadas. A síntese e confecção destes eletrodos serão descritas na próxima seção.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N da Autolab acoplado a um microcomputador com um software GPES para aquisição de dados.

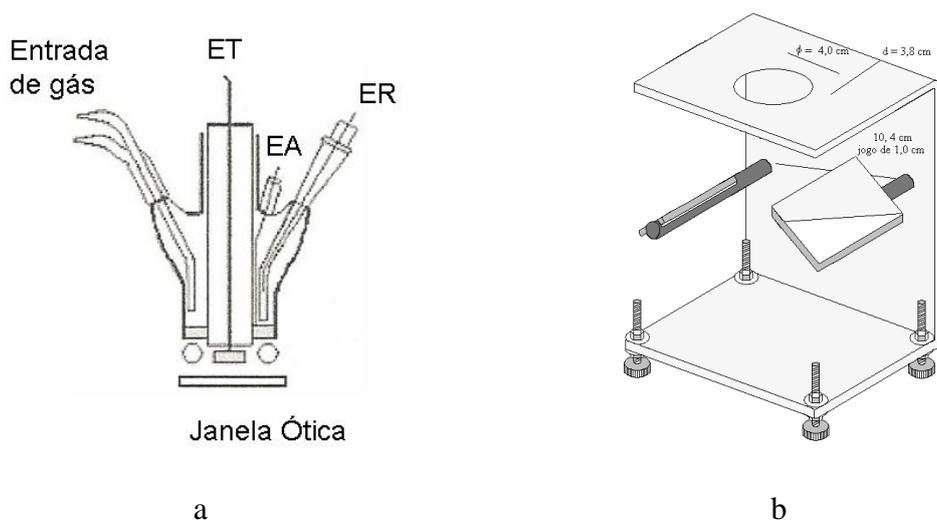


**Figura 2.1:** Esquema da célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímica.

Os experimentos espectroscópicos de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) *in situ* foram realizados em uma célula eletroquímica especial de três eletrodos (Figura 2.2), sendo o contra-eletródo (CE) um aro de platina e como eletrodo de referência (RE) foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado na mesma solução de trabalho antes de cada experimento. Como eletrodo de trabalho (WE) utilizou-se um disco de ouro policristalino, com 10 mm de diâmetro e 3 mm de altura, que serviu como substrato para a fixação das nanopartículas sintetizadas. Foi utilizada uma janela ótica de CaF<sub>2</sub>, material transparente ao feixe de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 1000 cm<sup>-1</sup>. Antes de cada experimento a janela foi polida com pasta de diamante (Buehler 3 μL) e lavada em água Milli-Q em abundância.

Os experimentos espectroscópicos de FTIR *in situ* foram realizados em um espectrômetro de FTIR Bomem (hartmann & Braun), modelo MB-100, com detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) resfriado com nitrogênio líquido.

As Figuras 2.2a e b mostram respectivamente, a célula e o banco óptico utilizados no equipamento de FTIR *in situ*.



**Figura 2.2:** Esquema da célula (a) e banco óptico (b) utilizados para medidas de FTIR *in situ*.

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos referentes à caracterização física das nanopartículas de PtRh e PtRhSn dispersas em carbono Vulcan XC-72, obtidas pelo método de poliol, descrito na seção 2.3.1., com diferentes teores de Pt, Rh e Sn, bem como a caracterização eletroquímica em meio ácido e na presença de etanol e a avaliação da atividade eletrocatalítica destes materiais para a reação de eletrooxidação de etanol. Serão ainda analisados e estimados os produtos formados durante a oxidação de etanol através da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ*.

### 3.1. Caracterização Física das nanopartículas de PtRh/C e PtRhSn/C

#### 3.1.1. Energia Dispersiva de Raios-X

A relação entre os respectivos metais e sua distribuição superficial tem forte influência na atividade catalítica de um catalisador para uma dada reação. Sendo assim, é importante saber se o catalisador nanoparticulado gerado a partir do método de síntese proposto apresenta a composição inicialmente estabelecida. Desta forma, as composições atômicas reais das nanopartículas sintetizadas pelo método do poliol foram determinadas pela técnica de energia dispersiva de raios-X e a média dos valores encontrados com os respectivos desvios padrão estão resumidas na Tabela 3.1.

Pode-se verificar a partir da Tabela 3.1. que as composições obtidas por EDX estão muito próximas às respectivas composições nominais, indicando que o método de síntese utilizado é eficiente. Com base nestes resultados, os catalisadores nanoparticulados dispersos em carbono serão, ao longo deste trabalho, nomeados em função de sua composição real da seguinte forma: Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C; Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C; Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C; Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub>/C e Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C.

**Tabela 3.1:** Composições atômicas Nominais e Composições atômicas médias determinadas pela técnica de energia dispersiva de raios-X para os nanocatalisadores de PtRh/C e PtRhSn/C.

Catalisador	% Atômica Nominal	% Atômica obtida por EDX		
	Pt:Rh:Sn	Pt	Rh	Sn
Pt:Rh	90:10	90,5 (± 0,4)	9,5 (± 0,4)	-
	55:45	56,9 (± 0,4)	43,1 (± 0,4)	-
	20:80	28,1 (± 0,6)	71,9 (± 0,6)	-
Pt:Rh:Sn	60:10:30	61,0 (± 0,3)	8,9 (± 0,2)	30,1 (± 0,2)
	60:15:25	60,3 (± 0,2)	13,1 (± 0,4)	26,6 (± 0,4)

\* valores entre parênteses = desvio padrão

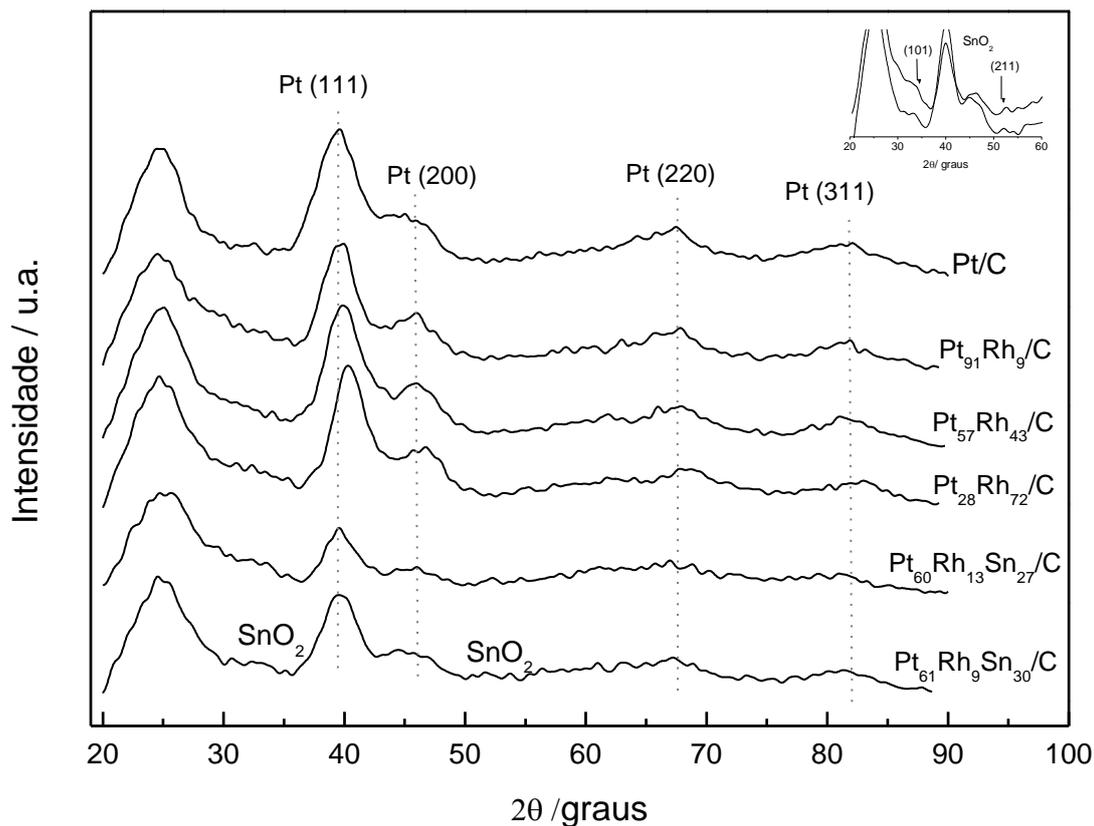
### 3.1.2. Difractometria de Raio-X

Na figura 3.1 são mostrados os padrões de difração de raios X para os pós catalisados de PtRh/C nas razões atômicas Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C; Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C; Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C e PtRhSn

nas razões atômicas  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$ , na razão mássica de 20% de metal em carbono. Como padrão de comparação é apresentado também o correspondente difratograma para o catalisador Pt/C preparado nas mesmas condições. Em todos os difratogramas, pode-se observar a presença de um pico largo em aproximadamente  $25^\circ$  o qual é associado ao material do suporte, carbono Vulcan XC72. Os picos em  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$  e  $82^\circ$ , são associados aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura fcc da platina e ligas de platina [46,53].

A partir dos difratogramas, verifica-se que com o aumento do teor de ródio no material PtRh/C há um deslocamento dos picos para maiores valores de  $2\theta$ , evidenciando a formação da liga PtRh, isto é, ródio é incorporado na rede cristalina da platina formando uma fase sólida. Não foi observada a presença de picos relativos à estrutura microcristalina de ródio. Para os catalisadores  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$  observa-se a presença de dois pequenos picos em  $2\theta = 34^\circ$  e  $52^\circ$ , que correspondem as faces (110) e (211) de  $\text{SnO}_2$ , respectivamente [46,53] (ver figura inserida no gráfico). Picos de difração do  $\text{Sn}^0$  ou PtO não foram identificados, mas não se pode descartar que estas espécies estejam presentes em quantidades tão pequenas que não possam ser identificados ou na forma amorfa.

De forma geral, os resultados mostram que as presenças de Sn e Rh são responsáveis pelas modificações estruturais dos catalisadores, o que pode ser importante para a sua atividade eletrocatalítica.



**Figura 3.1** - Difratogramas de Raios X obtidos para os eletrocatalisadores de Pt/C, PtRh/C e PtRhSn/C em diferentes composições atômicas conforme indicado na figura.

### 3.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A grande vantagem no uso de nanopartículas para a confecção de catalisadores usados em células a combustível é a obtenção de materiais com alta razão área/massa. Neste contexto, também é importante que, além de pequenas, as partículas sejam distribuídas uniformemente em termos do seu diâmetro, pois isto garante que as propriedades médias sejam representativas da amostra como um todo. Assim, é necessário verificar tanto o tamanho quanto a distribuição destas partículas de acordo com o método utilizado.

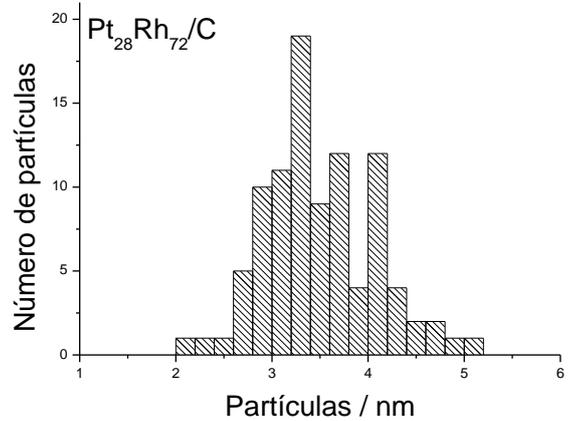
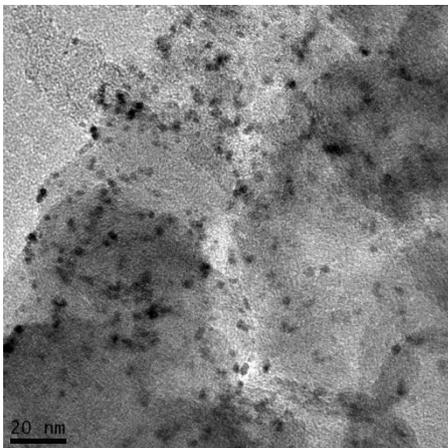
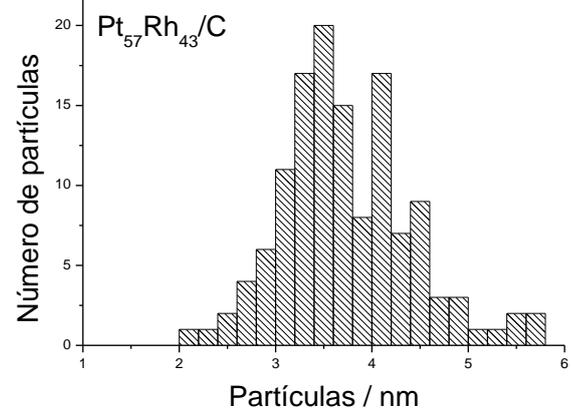
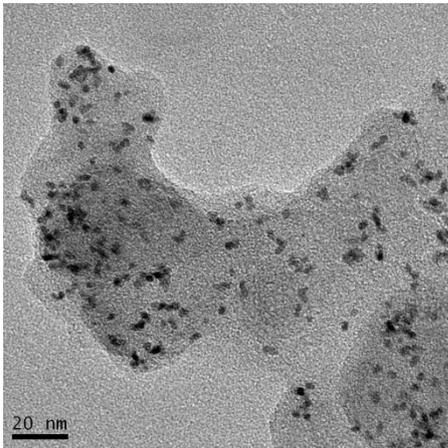
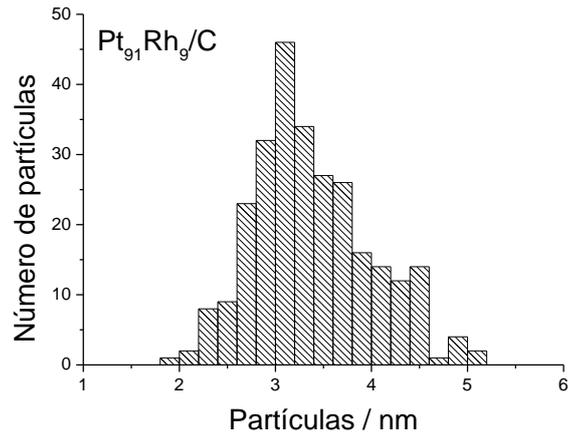
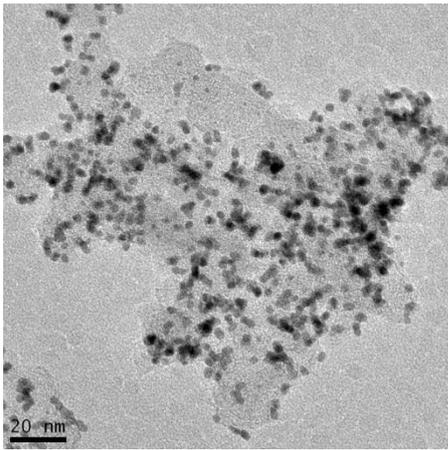
Nas Figuras 3.2 e 3.3 são apresentadas as imagens de microscopia de transmissão com os correspondentes histogramas que representam a distribuição do tamanho médio das partículas para os catalisadores PtRh/C e PtRhSn/C, respectivamente.

Pode-se observar que as nanopartículas metálicas (pontos escuros nas imagens das Figs. 3.2 (A) e 3.3.(A)) apresentam geometria esférica e estão uniformemente dispersas sobre o suporte de carbono (região mais clara). Em geral, todos os materiais apresentam uma estreita distribuição no tamanho de partículas com a maioria delas no intervalo de 2,5 a 4,0 nm (Figs. 3.2.(B) e 3.3.(B)). Através da análise de distribuição do tamanho de partículas em várias imagens foi possível determinar os seguintes diâmetros médios das nanopartículas para cada catalisador: Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C (3,41 ± 0,7 nm); Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C (3,58 ± 0,65 nm); Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C (3,52 ± 0,63 nm); Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C (2,96 ± 0,46 nm) e Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub>/C (3,55 ± 0,62 nm). Pode-se verificar que para todos os catalisadores as nanopartículas sintetizadas não apresentam diferença significativa de tamanho médio. Este aspecto é importante, uma vez que um diâmetro similar garante que o que se está comparando são as atividades intrínsecas dos materiais, definidas fundamentalmente em termos de sua composição química.

## **3.2. Caracterização Eletroquímica das Nanopartículas**

### **3.2.1. Em eletrólito 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>**

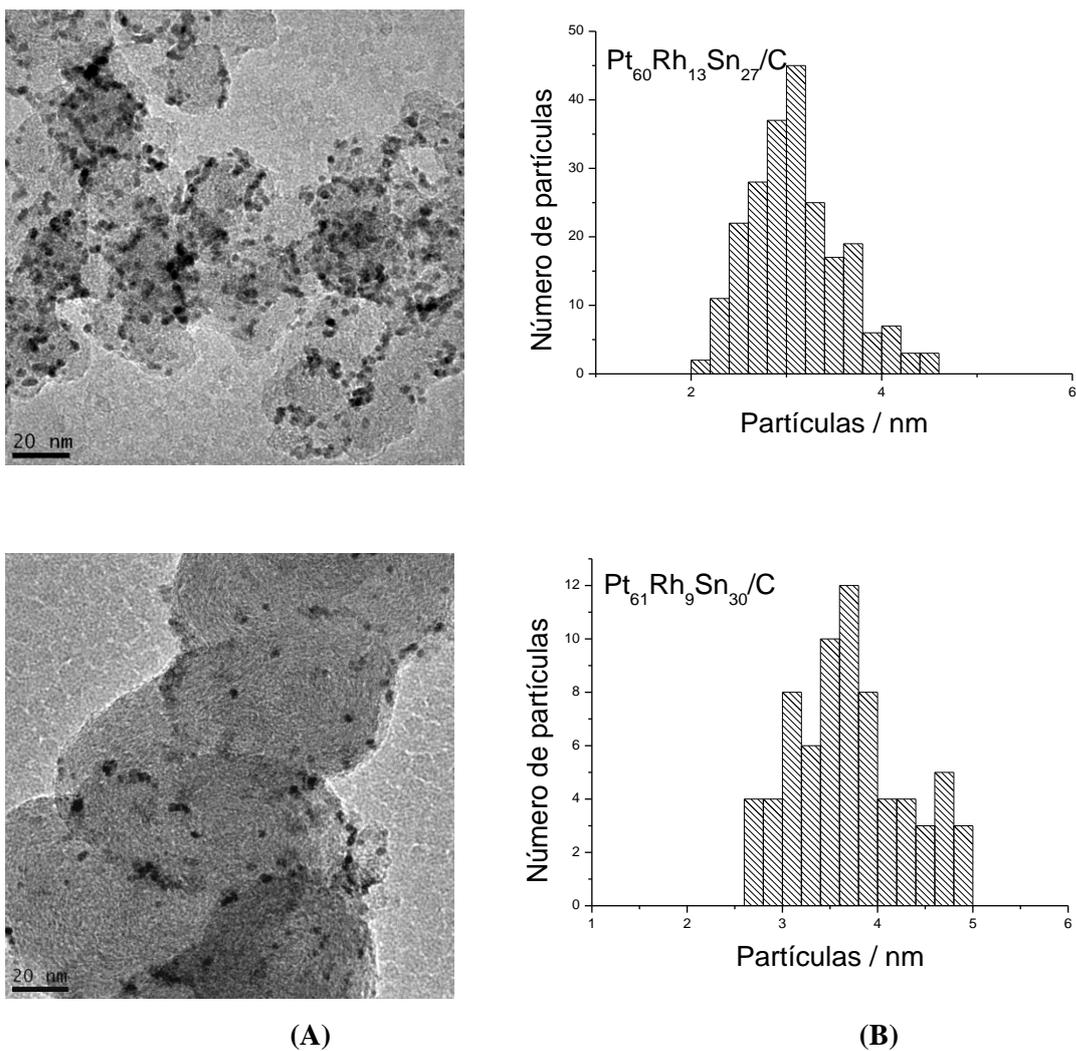
Os catalisadores dispersos foram ancorados sobre substrato de ouro e inicialmente caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores de densidade de corrente apresentados nos voltamogramas cíclicos de PtRh/C e PtRhSn/C de diferentes composições referem-se às áreas superficiais reais dos eletrocatalisadores, as quais foram calculadas a partir da remoção oxidativa de CO de acordo com o procedimento descrito na seção 2.4.



(A)

(B)

**Figura 3.2** – (A) Imagens de TEM e (B) respectivos histogramas do tamanho médio das partículas obtidos para os catalisadores dispersos de PtRh/C em diferentes composições (indicadas na figura).



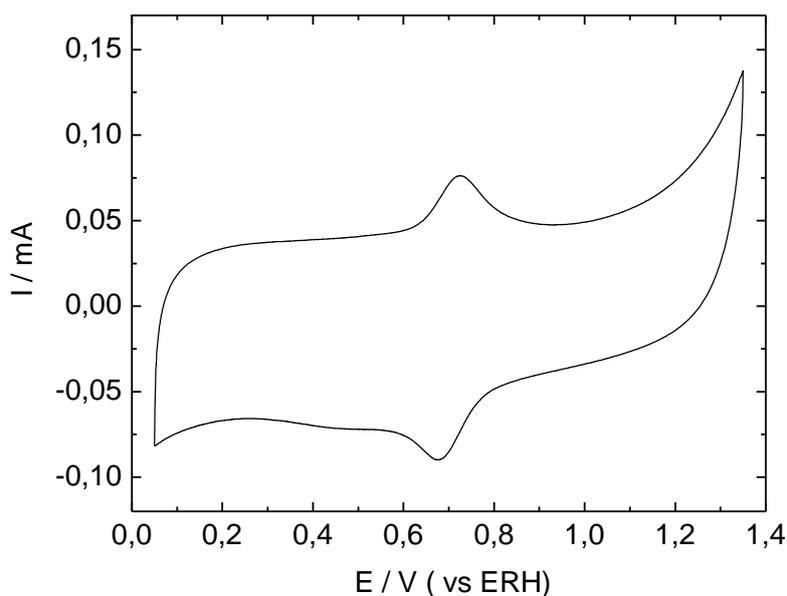
**Figura 3.3** – (A) Imagens de TEM e (B) respectivos histogramas do tamanho médio das partículas obtidas para os catalisadores dispersos de PtRhSn/C em diferentes composições (indicadas nas figuras).

Para fins de comparação também foram realizadas voltametrias cíclicas do pó de carbono Vulcan XC-72 (Figura 3.4) e das nanopartículas de Pt dispersas em carbono preparadas pela mesma rota de síntese (Pt/C), Figura 3.5.

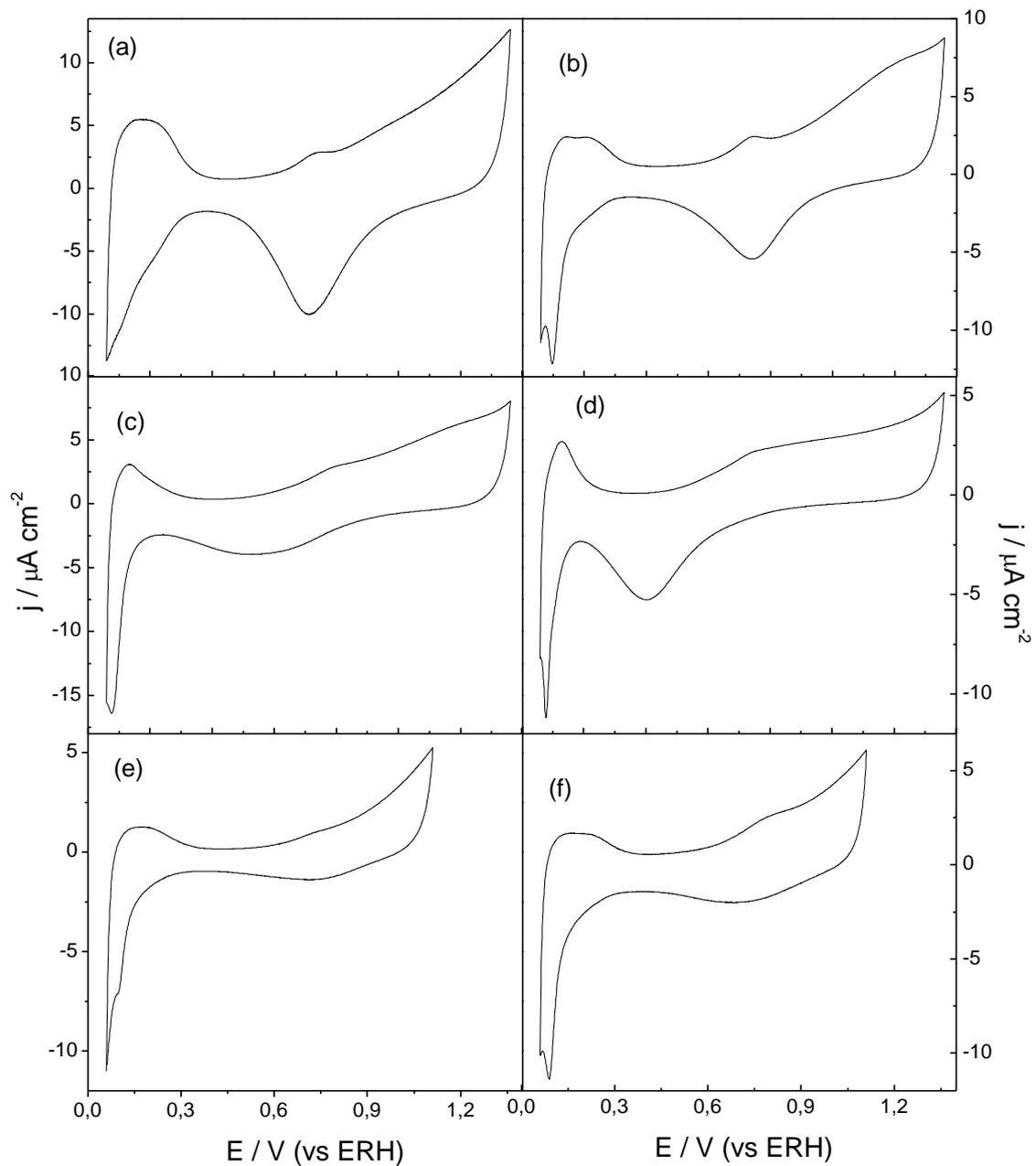
O perfil da Figura 3.4 mostra uma faixa de potenciais com grandes correntes capacitivas. Os únicos picos referem-se à reação redox do par quinona-hidroquinona, com perfil típico de carbono finamente disperso.

Na Figura 3.5 são apresentados os voltamogramas cíclicos para os catalisadores de PtRh/C e PtRhSn/C nas diferentes composições atômicas em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ . Foram usados intervalos de potencial de  $0,05 \text{ V}$  a  $1,35 \text{ V}$  para os catalisadores binários e de  $0,05 \text{ V}$  a  $1,1 \text{ V}$  para os catalisadores ternários. Usou-se um potencial mais baixo para os catalisadores contendo Sn, a fim de evitar a formação de  $\text{SnO}_2$  que ocorrem em potenciais mais positivos.

Para os eletrocatalisadores de PtRh/C (Fig.3.5 b-d) quando o material é enriquecido com ródio há um deslocamento do pico de redução do óxido de Pt para potenciais menores, similar ao comportamento observado por Maia e col. [28] para eletrodepósitos de PtRh sobre ouro em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao incorporar Sn aos eletrocatalisadores dispersos (Figura 3.5e-f) o comportamento eletroquímico foi semelhante ao observado para o eletrocatalisador  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ , porém com menor definição do pico de redução, o que pode ser explicado pela menor formação de óxidos, uma vez que os potenciais são limitados a  $1,1 \text{ V}$  na varredura positiva de potenciais.



**Figura 3.4** – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Carbono Vulcan em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.5** – Voltamogramas cíclicos obtidos em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  para os electrocatalisadores dispersos: (a) Pt/C; (b)  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ ; (c)  $\text{Pt}_{57}\text{Rh}_{43}/\text{C}$ ; (d)  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$ ; (e)  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e (f)  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$ .

### 3.2.2. Na presença de Etanol

Após a caracterização eletroquímica dos catalisadores em meio ácido, etanol foi adicionado à célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte. Este procedimento foi realizado com o eletrodo polarizado a 0,05 V a fim de evitar a oxidação não controlada do álcool, uma vez que neste potencial o eletrodo encontra-se “protegido” pelo hidrogênio adsorvido. A seguir foi verificado o comportamento da eletrooxidação de etanol a partir da voltametria cíclica.

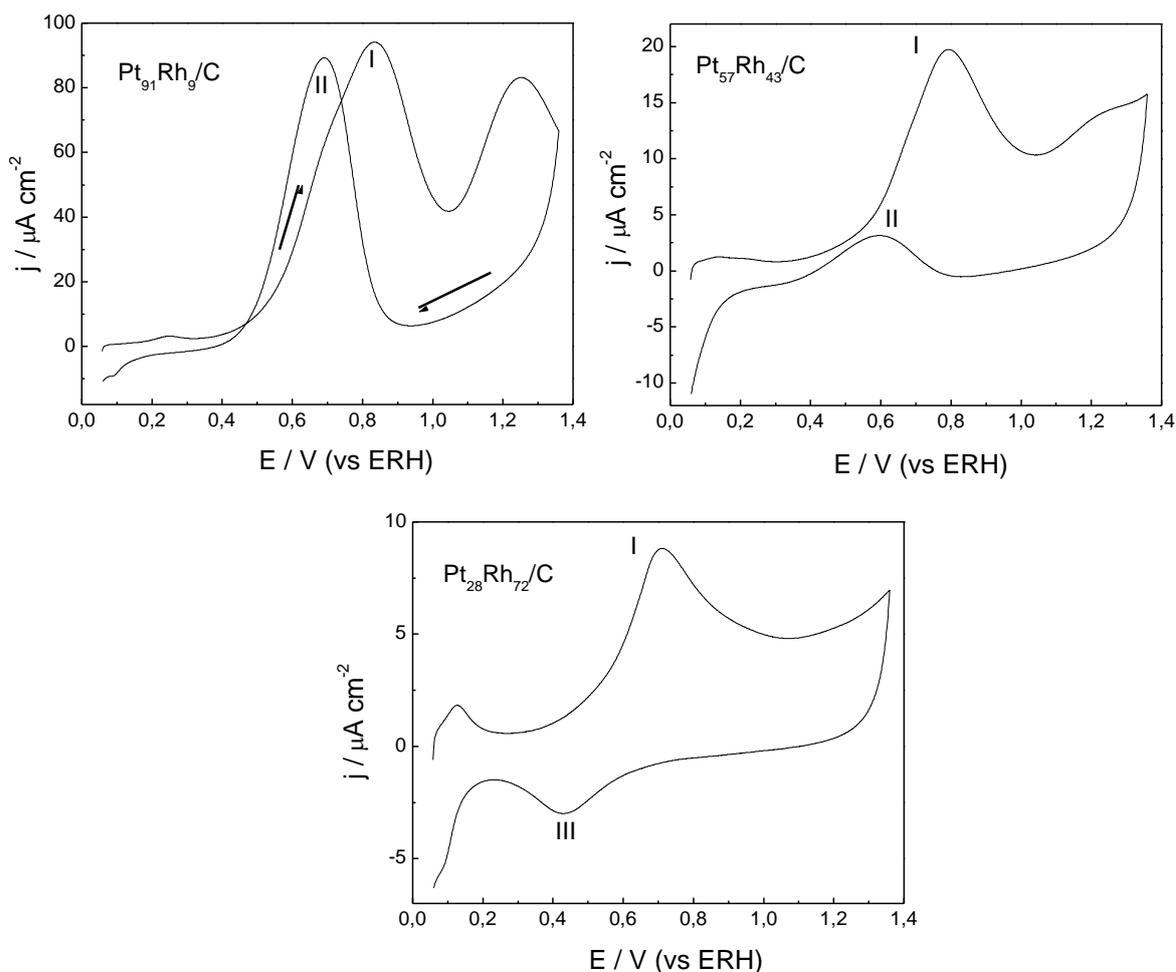
Os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de etanol são apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7 para os catalisadores de PtRh/C e PtRhSn/C, respectivamente. Em todos os casos é apresentado o primeiro ciclo voltamétrico para cada catalisador.

Para os eletrocatalisadores binários, Figura 3.6, a oxidação de etanol inicia-se por volta de 0,4 V e atinge um máximo no potencial de 0,83 V para o catalisador Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C (pico I), enquanto que para Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C; e Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C este pico de oxidação é deslocado para potenciais mais negativos, 0,78 V e 0,67 V, respectivamente, sendo também observada uma expressiva redução da densidade de corrente quando o teor de Rh é aumentado de 9 para 72% at.. Após a reversão do potencial, verifica-se uma reativação da superfície e um novo pico de oxidação aparece em 0,67 V (pico II, Fig. 3.6a). Com o aumento no teor de Rh, é observada uma diminuição do pico de reativação (Fig. 3.6b) tornando-se este totalmente ausente no catalisador Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C (Fig. 3.6c). Ao mesmo tempo, observa-se um pico catódico (pico III) referente à redução dos óxidos de Rh. Este comportamento também foi observado em catalisadores de PtRh preparados por eletrodeposição potenciostática para a eletrooxidação de acetaldeído [28] e etanol [42], onde os autores mostram que acima de 33% no teor de Rh não ocorre a reativação da superfície. A reativação da superfície pela completa oxidação das espécies adsorvidas na varredura anódica, libera sítios para a adsorção de novas espécies que são oxidadas na

varredura catódica. Entretanto, este fenômeno só será observado se tivermos uma cinética de adsorção rápida e uma cinética de oxidação rápida. Por outro lado, se a velocidade de adsorção é lenta comparada à etapa de oxidação, as espécies adsorvidas serão oxidadas na varredura anódica e não haverá tempo para novas espécies serem oxidadas na varredura reversa, resultando na ausência de reativação superficial.

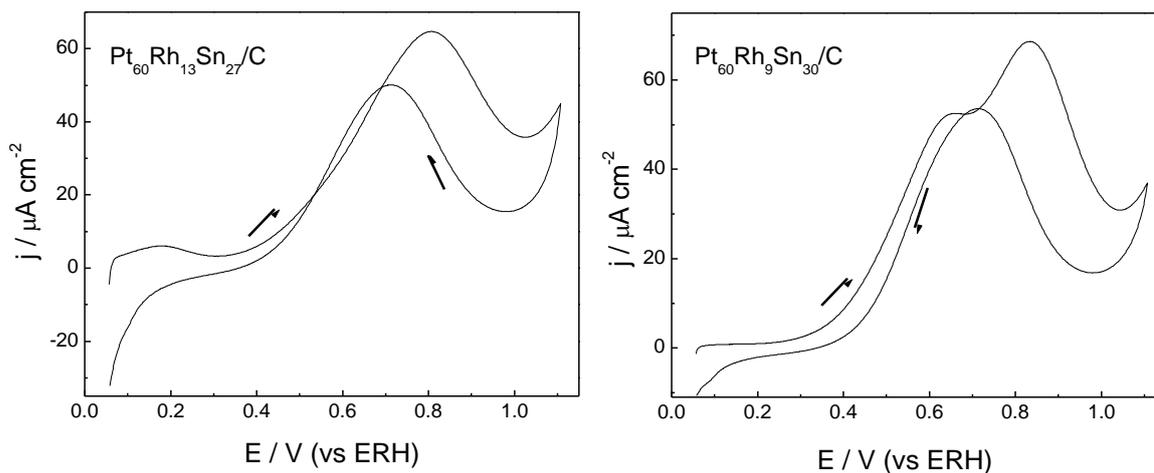
Com base neste raciocínio, os resultados da Fig. 3.6 sugerem que a etapa de adsorção em superfícies de Rh (depois de um ciclo de oxidação) é lenta, o que deixa a superfície livre de moléculas orgânicas que possam sofrer oxidação durante a varredura decrescente de potenciais. Esta superfície “livre” também explica a formação de óxidos superficiais, o que justifica o surgimento de correntes de redução durante a varredura reversa.

Os perfis voltamétricos mostrados na Figura 3.7 para os eletrocatalisadores ternários são semelhantes ao observado para  $Pt_{91}Rh_9/C$  (Fig.3.6a). Porém, a oxidação de etanol se inicia em aproximadamente 0,28 V para o catalisador  $Pt_{61}Rh_9Sn_{30}/C$  e 0,35 V para  $Pt_{60}Rh_{13}Sn_{27}/C$ . Outro aspecto importante é que a presença de Sn parece favorecer o surgimento de correntes de reativação, o que pode estar relacionado a uma maior capacidade de formação de óxidos superficiais de Sn, se comparado à Pt. Entretanto, não se pode descartar que haja influência do menor potencial final neste caso (1,1 V). Este potencial menos anódico pode impedir que a superfície seja completamente liberada dos fragmentos orgânicos acumulados em baixos potenciais, o que justificaria que uma parcela destas espécies somente seja oxidada na volta, fazendo surgir correntes anódicas durante a varredura reversa.



**Figura 3.6** – Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrocatalisadores PtRh, em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (composições indicadas nas Figuras).

Outra característica notável é o surgimento de dois picos de oxidação (parcialmente sobrepostos) durante a varredura anódica. Este comportamento sugere uma cinética complexa, com a ocorrência de etapas paralelas de oxidação na mesma região de potenciais. Tais observações serão mais bem discutidas durante a apresentação dos resultados espectroeletróquímicos.



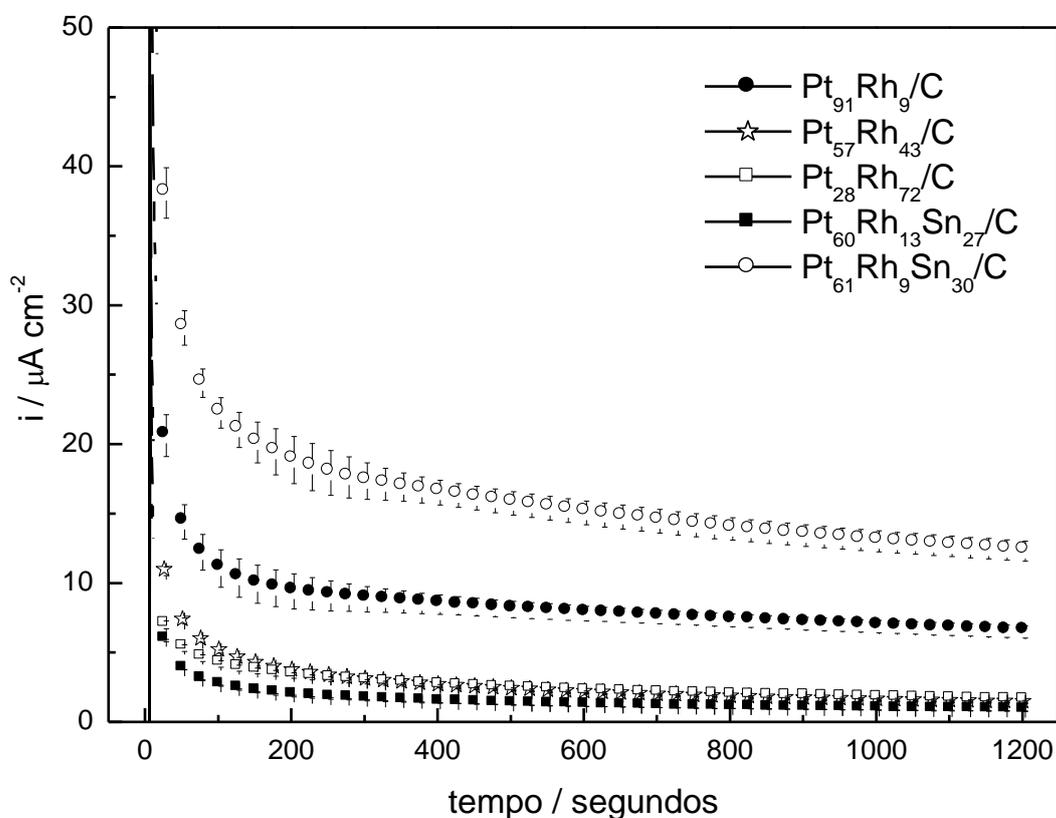
**Figura 3.7** – Voltamogramas cíclicos obtidos para os electrocatalisadores PtRhSn/C, em  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (composições indicadas nas Figuras).

### 3.3. Atividade electrocatalítica

De forma geral, a velocidade média com que os processos de transferência eletrônica de uma reação superficial ocorrem é proporcional ao número de elétrons por unidade de área e tempo. Assim, uma forma de se estimar a atividade electrocatalítica de um material é monitorar a corrente em função do tempo, num experimento denominado de cronoamperometria. No presente caso, a atividade electrocatalítica dos catalisadores dispersos foi obtida por medidas de cronoamperometria, onde se aplicou um potencial de  $0,6 \text{ V}$  e as respostas de corrente-tempo foram monitoradas durante 20 minutos. Para todos os casos o procedimento foi realizado em triplicata.

Na Figura 3.8 são apresentadas as curvas cronoamperométricas obtidas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  +  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  para as diferentes composições de PtRh/C e PtRhSn/C. Todos os catalisadores apresentaram uma contínua queda na atividade electrocatalítica. Este comportamento está de acordo com o comportamento já observado

para a oxidação de etanol em eletrodos de PtRh [42]. Em geral, as atividades electrocatalíticas baseadas na densidade de corrente foram encontradas na seguinte ordem:  $Pt_{61}Rh_9Sn_{30} > Pt_{91}Rh_9 > Pt_{57}Rh_{43} = Pt_{28}Rh_{72} = Pt_{60}Rh_{13}Sn_{27}$ . De forma a correlacionar estes resultados com a ocorrência das possíveis vias de reação foram realizados experimentos de FTIR *in situ* para todos os catalisadores investigados. Os resultados serão apresentados e discutidos na próxima seção.



**Figura 3.8** - Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores dispersos de PtRh/C e PtRhSn/C em diferentes composições em solução aquosa de  $HClO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em presença de  $CH_3CH_2OH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $0,6 \text{ V}$ .

### 3.4. Espectroscopia vibracional (FTIR)

Com o objetivo de elucidar os produtos formados durante a eletrooxidação de etanol, foram realizados experimentos de FTIR *in situ*. Estes experimentos permitem analisar a formação de produtos e intermediários de reação no decorrer da aplicação de uma série de potenciais, como será discutido a seguir.

A eletrooxidação de etanol para as diferentes composições dos catalisadores nanoparticulados foi monitorada por FTIR *in situ* durante uma varredura linear de potenciais a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Para eletrodos de Pt pura, as bandas vibracionais associadas com os produtos da eletrooxidação de etanol já são bem estabelecidas e são resumidas na Tabela 3.2 [20]. A banda em  $2343 \text{ cm}^{-1}$  é devida ao  $\text{CO}_2$  dissolvido na camada fina do eletrólito localizada entre o eletrodo e a janela ótica. A banda em  $2060 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao monóxido de carbono ligado linearmente ( $\text{CO}_L$ ), enquanto que a banda em  $1280 \text{ cm}^{-1}$  é característica da formação de ácido acético. Outros modos vibracionais compreendem o estiramento CO de grupos carbonílicos ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente de acetaldeído e ácido acético), a deformação angular do grupo  $-\text{CH}_3$  ( $1357 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente de acetaldeído) e o estiramento assimétrico de um grupo C-C-O de acetaldeído ( $933 \text{ cm}^{-1}$ ). Entretanto, a presente análise se limitará às bandas presentes em  $2343$  e  $1280 \text{ cm}^{-1}$ , relativas à produção de  $\text{CO}_2$  e ácido acético, respectivamente, pois os modos em  $1720 \text{ cm}^{-1}$  podem provir de mais de uma espécie, enquanto que a banda em  $1357 \text{ cm}^{-1}$  situa-se numa região do espectro que não permite a sua quantificação. Finalmente, a banda em  $933 \text{ cm}^{-1}$  não pôde ser visualizada na presente configuração, uma vez que a janela ótica usada ( $\text{CaF}_2$ ) está limitada na faixa de números de onda compreendidos entre  $4000$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

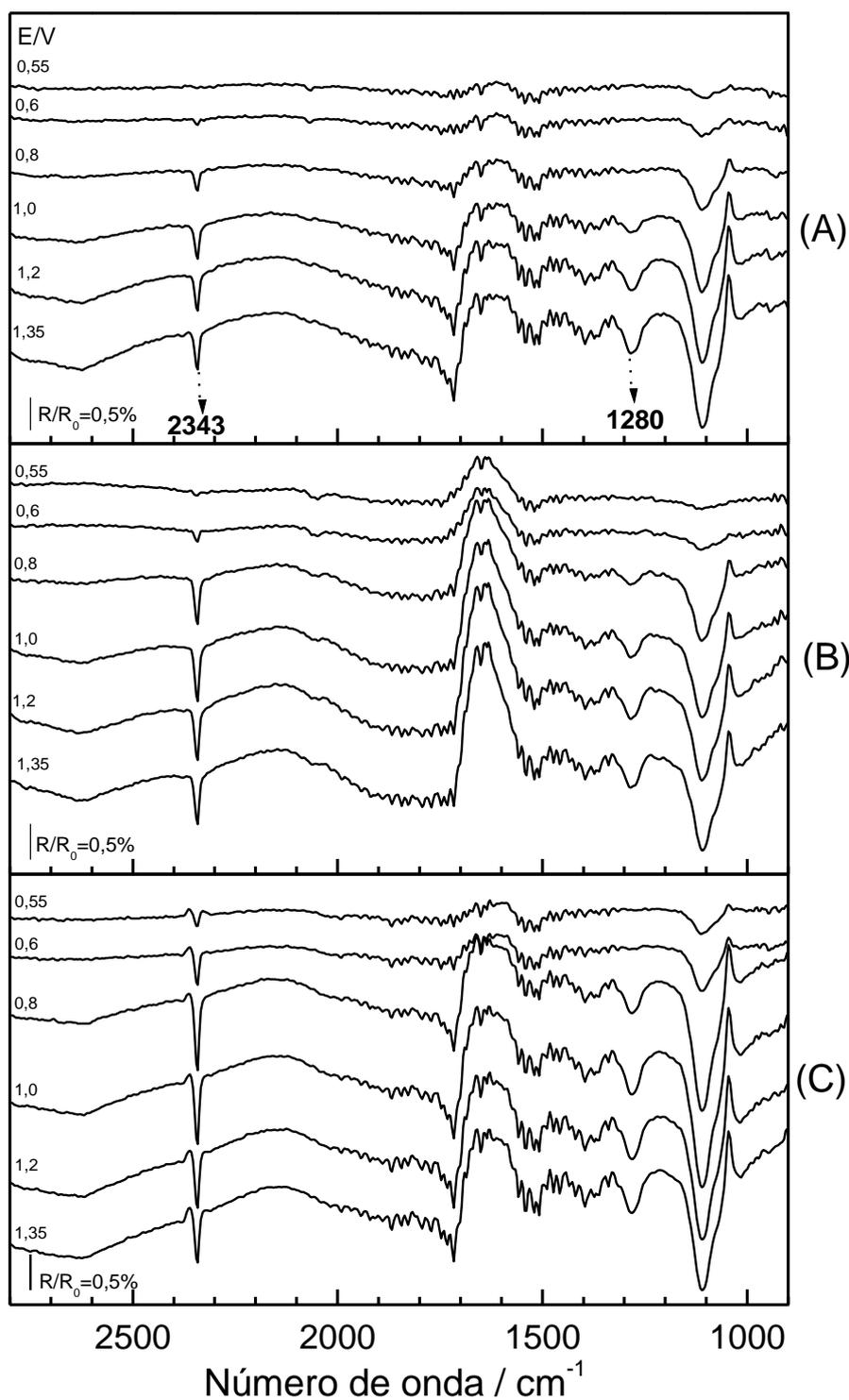
Um modo vibracional não listado na tabela, em  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um estiramento Cl-O, proveniente de íons perclorato que entram na camada fina de forma a neutralizar o excesso de prótons gerado durante a eletrooxidação de etanol.

**Tabela 3.2:** Atribuição de Bandas para os produtos da Oxidação de Etanol.

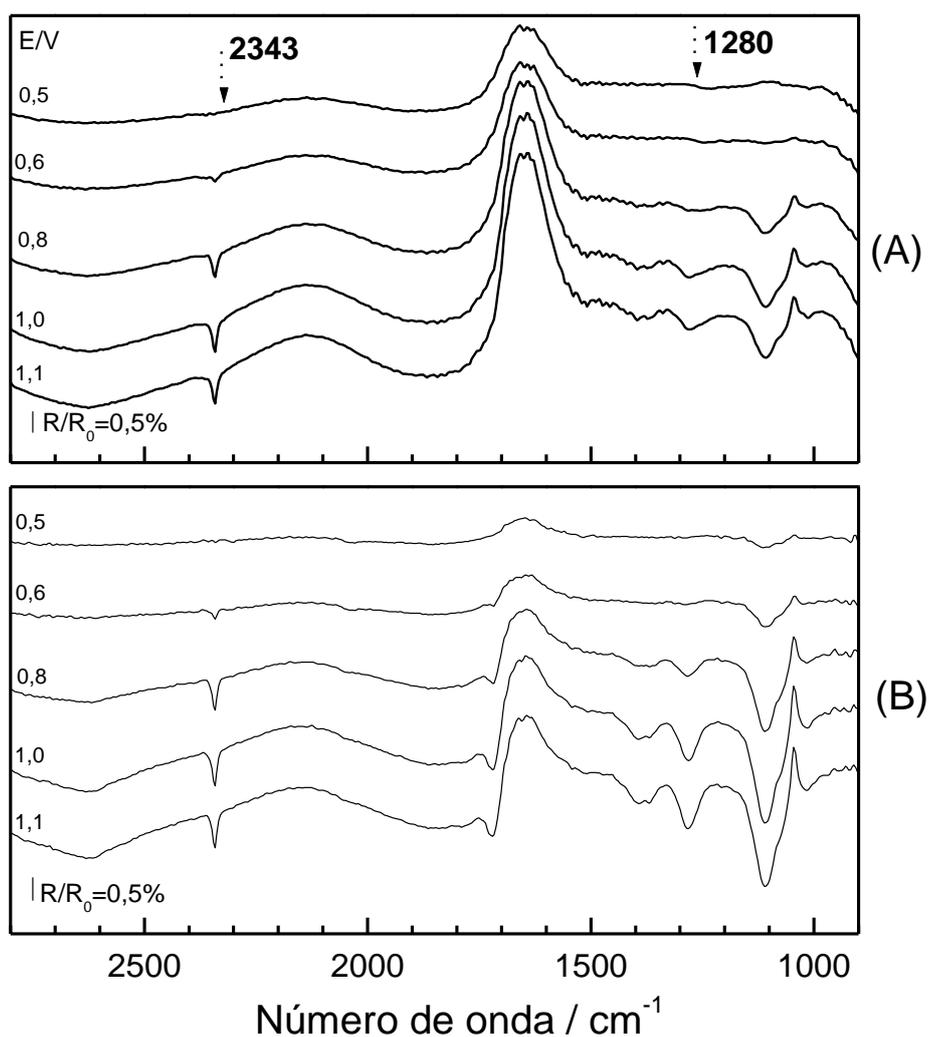
Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espécies
2343	$\text{CO}_2$ (estiramento assimétrico)
2050	$\text{CO}_L$ (estiramento linear C-O)
1720	Estiramento $-\text{CO}$ (grupo carbonil)
1280	Ácido Acético (grupo $-\text{COOH}$ )
1357	Acetaldeído (deformação angular simétrica $\text{CH}_3$ )
933	Acetaldeído (estiramento assimétrico C-C-O)

Retirada da Ref. [20]

As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam os espectros de FTIR obtidos durante a eletrooxidação de etanol para os diferentes catalisadores. Para facilitar a visualização são apresentados somente os espectros para alguns potenciais que são representativos do todo. A série completa de espectros está mostrada no Apêndice I. Esses espectros compreendem a região das bandas de  $\text{CO}_2$ , CO e ácido acético. A presença dessas bandas foi observada em todos os catalisadores. Nos catalisadores de  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{57}\text{Rh}_{43}/\text{C}$  (Figuras 3.9a e b, respectivamente) o primeiro sinal de  $\text{CO}_2$  aparece por volta de 0,50 - 0,60 V e a banda continua crescendo até aproximadamente 1,0 V, tornando-se constante após este potencial. Já para o catalisador  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}$  (Fig.3.9c) a produção de  $\text{CO}_2$  inicia-se em 0,55 V, atinge seu máximo em 0,8 V e diminui para



**Figura 3.9** - Espectros de FTIR *in situ* para os eletrocatalisadores dispersos de PtRh/C obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol em diferentes potenciais (indicados na figura): (A) Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C ; (B) Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C e (C) Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C.



**Figura 3.10** - Espectros de FTIR *in situ* para os eletrocatalisadores dispersos de PtRhSn/C obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol em diferentes potenciais (indicados na figura): (A)  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e (B)  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$ .

potenciais posteriores. O primeiro indício da formação de ácido acético ocorre em  $0,6 \text{ V}$  e essa banda cresce até  $1,1$  e  $1,35 \text{ V}$  para  $\text{PtRhSn}/\text{C}$  e  $\text{PtRh}/\text{C}$ , respectivamente. Também é possível observar que as intensidades relativas das bandas de  $\text{CO}_2$  e ácido acético são diferentes nos diferentes catalisadores. Entretanto, sabe-se que os efeitos das áreas eletroativas e de outros fatores que influenciam a absorvância das espécies

químicas presentes no meio reacional, como a rugosidade, devem ser consideradas quando se comparam diferentes superfícies [54]. Portanto, a simples visualização dos espectros não permite que eventuais diferenças nas magnitudes das bandas de absorção possam ser correlacionadas com as atividades dos catalisadores. O procedimento que permitirá esta correlação será descrito mais adiante.

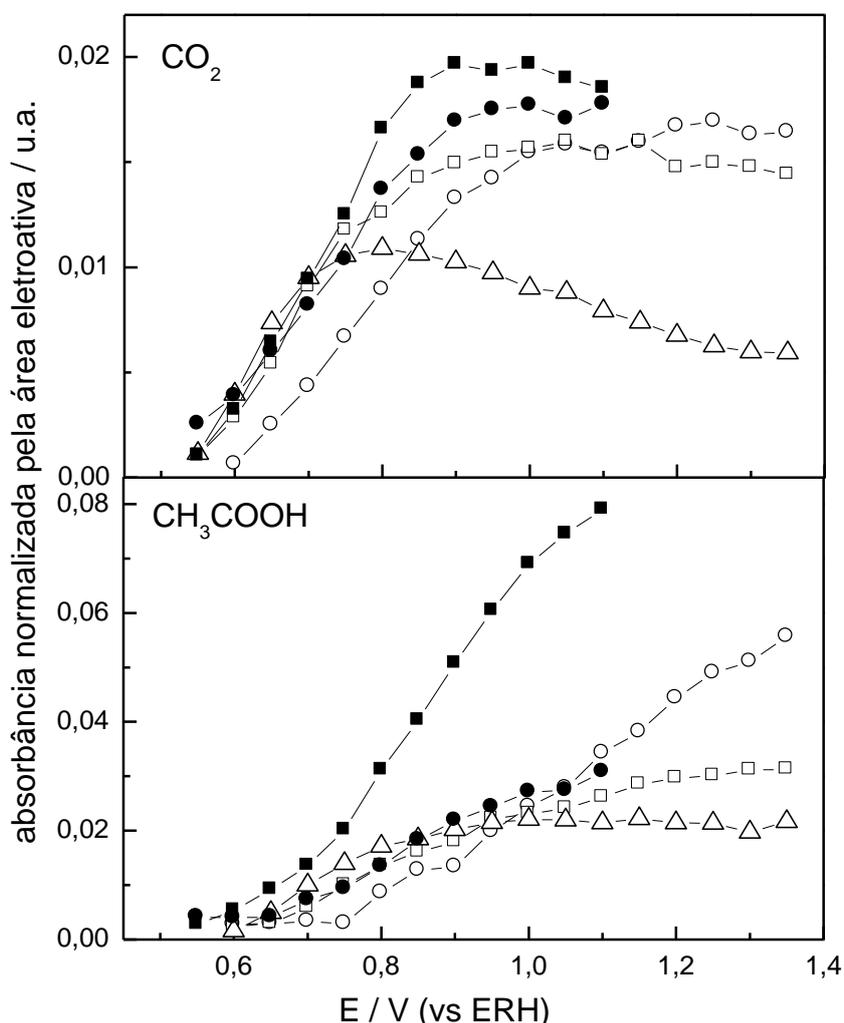
Apesar de presentes nos espectros apresentados, as bandas referentes à formação de CO não foram usadas para estimativa das quantidades de CO adsorvido, pois a sensibilidade do espectrômetro usado para os estudos de FTIR não permite a quantificação das bandas relativas aos adsorbatos.

Para a análise dos espectros de infravermelho, as intensidades das bandas de absorção de CO<sub>2</sub> e de CH<sub>3</sub>COOH foram integradas utilizando o programa “OMNIC E.S.P. 5.2” e graficadas em função dos potenciais dos respectivos eletrodos. As absorbâncias integradas referentes à formação de CO<sub>2</sub> e ácido acético foram normalizadas pela área eletroativa de cada eletrodo, obtida por remoção oxidativa de CO antes de cada medida espectroscópica. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 3.11

As absorbâncias mostram que a formação de CO<sub>2</sub> ocorre por volta de 0,5-0,6 V e que o posterior desenvolvimento desta banda depende da composição do catalisador. Para os catalisadores contendo PtRhSn e PtRh com alto teor de Rh, a formação de CO<sub>2</sub> é antecipada quando comparado ao catalisador Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C. O máximo da produção de CO<sub>2</sub> ocorre, exceto para o catalisador Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C, por volta de 0,9 V e atinge um patamar em potenciais mais positivos. No catalisador contendo 72 % de ródio CO<sub>2</sub> é produzido até potenciais próximos de 0,8 V e acima deste potencial os valores de absorbância começam a cair. Esta diminuição dos valores de absorbância indica que a produção de CO<sub>2</sub> cessa. O sinal permanece devido à presença da molécula na camada

fina de eletrólito e sua diminuição está associada à lenta difusão do gás para fora desta camada.

A análise das curvas para ácido acético mostra que as absorbâncias integradas para os catalisadores  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$  e  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$  aumentam indefinidamente a partir de 0,55 V, enquanto os demais catalisadores atingem um patamar a partir de ~1,0 V e, em geral, apresentam a mesma conversão de etanol a ácido acético, sendo esta conversão aproximadamente 32% menor do que a obtida para  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$ .



**Figura 3.11** – Absorbâncias integradas para  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , normalizadas pela área eletroativa dos eletrodos, em função do potencial, extraídas dos espectros de FTIR para os catalisadores: (-○-)  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ ; (-□-)  $\text{Pt}_{57}\text{Rh}_{43}/\text{C}$ ; (-△-)  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$ ; (-■-)  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$  e (-●-)  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$ .

Um aspecto importante a ser observado é a formação de ácido acético na mesma faixa de potencial onde se inicia a formação de CO<sub>2</sub>, indicando um complexo mecanismo de formação destas espécies. A fim de tentar correlacionar a produção de CO<sub>2</sub> e ácido acético com as correntes observadas nos voltamogramas mostrados nas Figuras 3.6 e 3.7, usou-se o procedimento de diferenciação dos sinais de absorbância para ambas as espécies, conforme anteriormente proposto por Camara e col.[55-56]. Os detalhes do procedimento são descritos a seguir.

De acordo com Camara e col. [55-56], a correlação entre os sinais eletroquímicos e aqueles que surgem das medidas de FTIR *in situ* pode ser obtida por uma abordagem simples que consiste em derivar o sinal de absorbância com respeito ao potencial. Este procedimento é justificado pela equação (1) [55-56]:

$$\frac{dA_i}{dE} = \frac{\varepsilon}{2a} \frac{dn}{dE} \quad (1)$$

Onde:

A<sub>i</sub> é absorbância integrada da banda,

E é o potencial do eletrodo

ε é o coeficiente de absorção das espécies,

“a” é a área da camada fina e,

dn/dE é a variação no número de mols das espécies com o potencial.

A equação (1) mostra que variações nas quantidades molares de uma substância dentro da camada fina são proporcionais às variações nas correspondentes absorbâncias. O fator 2 na equação (1) leva em conta que o feixe IR atravessa duas vezes a espessura da camada fina durante sua trajetória para o detector [55-56].

O uso da equação (1) se justifica pela lenta difusão dos produtos dentro da camada fina estabelecida entre o eletrólito e a janela ótica, cuja espessura é de poucos micrometros. Assim, durante o experimento, as substâncias que são produzidas

permanecem “presas” na camada fina, mesmo em potenciais onde já não são formadas. Assim, os sinais de FTIR *in situ* mostram, de fato, o acúmulo de substâncias que já foram formadas nos potenciais anteriores. Por outro lado, pela própria definição, a corrente que flui durante qualquer reação eletroquímica é um parâmetro diferencial. Este fenômeno limita seriamente a correlação entre os sinais eletroquímicos (parâmetros diferenciais) e os dados de FTIR (parâmetros integrais).

Com base neste pressuposto, o uso da equação (1) converte o sinal de FTIR em um parâmetro diferencial. Ou seja, o procedimento permite que se separe os sinais que surgem a partir de um determinado potencial daqueles produzidos em potenciais anteriores que, dada a dificuldade de difusão, permanecem no interior da camada fina.

Seguindo este procedimento, realizamos a diferenciação das bandas de absorção em  $2343\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) e  $1280\text{ cm}^{-1}$  (ácido acético) com o potencial, para cada electrocatalisador. Os resultados são apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13 para PtRh/C e PtRhSn/C, respectivamente. Para fins de comparação são apresentadas também as correspondentes varreduras lineares (corrente-potencial) obtidas durante a coleta dos espectros mostrados.

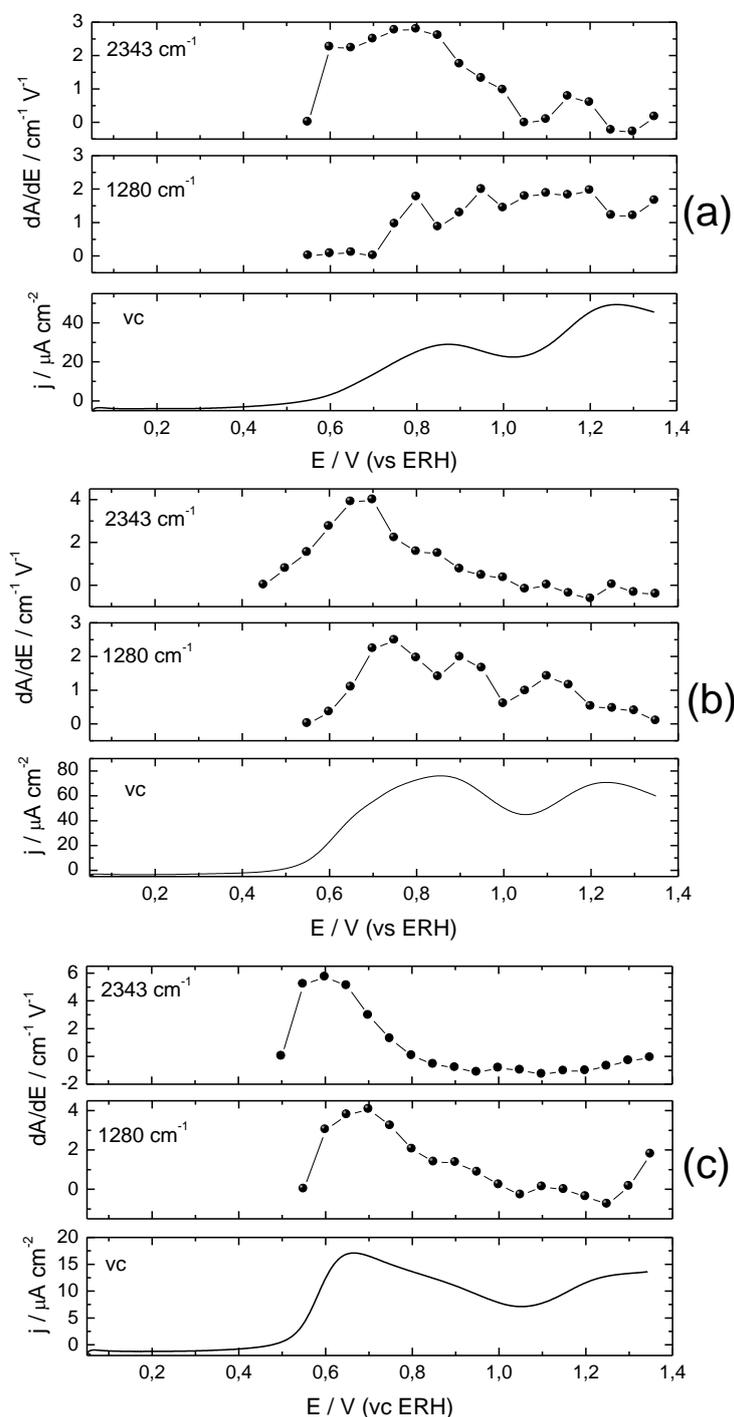
De forma geral, os dados da Figura 3.12 mostram que o primeiro pico dos voltamogramas se deve à produção de  $\text{CO}_2$ , enquanto que o segundo pico de oxidação surge por conta da produção de ácido acético. Quando os dados da Figura 3.12 são comparados entre si, percebe-se que nos catalisadores que contêm mais ródio as etapas de produção de  $\text{CO}_2$  e ácido acético são antecipadas com respeito a  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ . Esta antecipação é particularmente evidente para ácido acético e faz com que a sua produção praticamente coincida com a formação de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$ . Como consequência, o segundo pico de oxidação se torna proporcionalmente menor. Além disso, globalmente se percebe uma diminuição das correntes de oxidação para os catalisadores que contêm

mais ródio (Os resultados devem ser comparados com os voltamogramas das Figuras 3.6, pois durante a aquisição dos espectros a configuração de camada fina pode influenciar os valores de corrente). Estes resultados são coerentes com os dados mostrados nas Figuras 3.6 e 3.8 e indicam que embora haja uma antecipação da formação de ambas as espécies, a presença de ródio diminui a atividade eletrocatalítica dos eletrodos binários, provavelmente por conta de uma cinética lenta de adsorção em ródio, conforme discutido na análise dos voltamogramas mostrados na Figura 3.6.

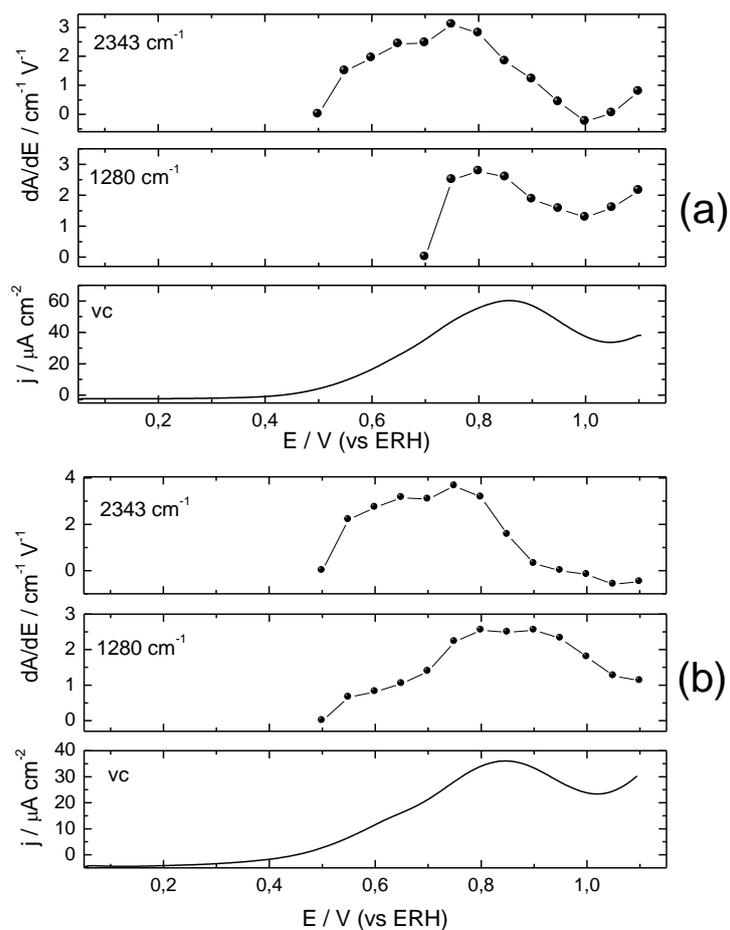
Para os catalisadores ternários percebe-se um ganho na atividade catalítica quando estes são comparados a  $Pt_{57}Rh_{43}/C$  e  $Pt_{28}Rh_{72}/C$  (uma vez mais, os voltamogramas das Figuras 3.12 e 3.13 somente devem ser comparados em termos dos potenciais, uma vez que as correntes dependem da espessura da camada fina, um parâmetro sobre o qual não se tem controle), provavelmente por conta da recuperação da capacidade da superfície de adsorver moléculas orgânicas, promovida pelo estanho.

Também se observa que  $Pt_{61}Rh_9Sn_{30}/C$  antecipa a formação de ácido acético comparado a  $Pt_{60}Rh_{13}Sn_{27}/C$ , mas o aspecto mais importante é aquele ilustrado na Figura 3.11, que mostra que de todos os catalisadores investigados  $Pt_{61}Rh_9Sn_{30}/C$  é sensivelmente mais ativo para a produção de ácido acético. Uma vez que esta espécie é o principal produto de oxidação de etanol, a maior produção explica as correntes superiores observadas nas Figuras 3.7 e 3.8. Do ponto de vista tecnológico, o desenvolvimento de um catalisador que promova a formação de ácido acético certamente é indesejável, mas sob a ótica da pesquisa fundamental, os resultados aqui apresentados ajudam a definir qual o papel de cada metal nas diferentes etapas de adsorção e oxidação e certamente contribuem para uma maior compreensão acerca do mecanismo de eletrooxidação de etanol, cuja complexidade impede o pleno

conhecimento das etapas envolvidas, mesmo depois de três décadas de pesquisas devotadas ao tema.



**Figura 3.12** – Derivadas das Absorbâncias, extraídas dos espectros de FTIR para a bandas em 2343 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>), banda em 1280 cm<sup>-1</sup> (ácido acético), em função do potencial e (vc) varredura linear obtida durante a aquisição dos espectros de FTIR a 1 mVs<sup>-1</sup>, para os catalisadores: (a) Pt<sub>91</sub>Rh<sub>9</sub>/C; (b); Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C e (c) Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C.



**Figura 3.13** – Derivadas das Absorbâncias, extraídas dos espectros de FTIR para a banda em  $2343\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ), banda em  $1280\text{ cm}^{-1}$  (ácido acético), em função do potencial e (vc) varredura linear obtida durante a aquisição dos espectros de FTIR a  $1\text{ mVs}^{-1}$ , para os catalisadores: (a)  $\text{Pt}_{60}\text{Rh}_{13}\text{Sn}_{27}/\text{C}$  e (b)  $\text{Pt}_{61}\text{Rh}_9\text{Sn}_{30}/\text{C}$ .

## CAPÍTULO IV

### SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS CONCLUSÕES

- As composições atômicas dos catalisadores dispersos de PtRh/C e PtRhSn/C são bastante próximas das composições nominais, indicando eficiência do método de síntese.
- Os resultados de difração de raios-X evidenciam a formação de liga PtRh e mostram que Sn e Rh são responsáveis por importantes modificações estruturais dos catalisadores.
- As nanopartículas dispersas apresentam geometria esférica e estão uniformemente dispersas sobre o suporte de carbono, com diâmetro médio de 3,5 nm para todos os catalisadores estudados.
- Os perfis voltamétricos na presença de etanol são fortemente influenciados pela composição superficial dos catalisadores dispersos.
- As produções de ácido acético e CO<sub>2</sub> são antecipadas na presença de Rh e Sn, mas as correntes de oxidação de etanol diminuem com o aumento do teor de Rh, o que não ocorre quando Sn está presente no catalisador.
- Os experimentos cronoamperométricos a 0,6 V mostram que Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub> é o catalisador que apresenta a máxima atividade catalítica para a eletrooxidação de etanol.

- Os resultados de FTIR *in situ* mostram que as correntes observadas nos picos I e II dos voltamogramas estão relacionados com a formação de dióxido de carbono e ácido acético, respectivamente; Estes resultados indicam que embora haja uma antecipação da formação de ambas as espécies, a presença de Rh diminui a atividade eletrocatalítica dos eletrodos binários, provavelmente por conta de uma cinética lenta de adsorção do álcool em ródio.

- Por outro lado, percebe-se um ganho na atividade catalítica para os catalisadores ternários quando estes são comparados a Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C e Pt<sub>28</sub>Rh<sub>72</sub>/C, provavelmente por conta da recuperação da capacidade da superfície de adsorver moléculas orgânicas promovida pelo Sn.

- Dentre todos os catalisadores investigados, Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub>/C é o mais ativo para a produção de ácido acético, o que explica as correntes superiores observadas nos voltamogramas e nas curvas cronoamperométricas.

# CAPÍTULO V

## REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.world-nuclear.org/education/ueg.htm> - acessado em 07 de junho de 2012.
- [2] Rosa, S. E. S., Gomes, G. L., O pico de Hubbert e o futuro da produção mundial de petróleo, **Revista do BNDES** 11, 21-49, 2004.
- [3] Nikelar, A. U., Mavrikakis, M., Improved oxygen reduction reactivity of platinum monolayers on transition metal surfaces, **Surface Science**, 602, 89-94, 2008.
- [4] Alberti, G.; Casciola, M. Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells, **Annual Review of Materials Research**, 33, 129-154, 2003.
- [5] Wendt, H., Götz, M., Linardi, M., Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, 23, 5384-546, 2000.
- [6] Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para geração de eletricidade, **Química Nova**, 12, 268-272, 1989.
- [7] Lee, S., Mukerjee, J., Ticianelli, E. A., McBreen, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, **Electrochimica Acta**, 44, 3283-3293, 1999.
- [8] Oetjen, H. F., Schmidt, M., Stimming, U., Trila, F., Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H<sub>2</sub>/CO as fuel gas, **Journal of Electrochemical Society**, 143, 3838-3842, 1996.

- [9] Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, **Journal of Applied Electrochemistry**, 26, 297-304, 1996.
- [10] Ciureanu, M., Roberge, R., Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes, **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 3531-3539, 2001.
- [11] Ticianelli, E. A., Camara, G. A., Santos, L. G. R. A., Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, **Química Nova**, 28, 664-669, 2005.
- [12] Costamagna, P., Srinivasan, S., Quantum Jumps in the PEMFC science and technology from The 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental Scientific Aspects, **Journal of Power Sources**, 102, 242- 252, 2001.
- [13] Liu, Z., Guo, B., Hong, L., Lim, T. H., Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, 8, 83-90, 2006.
- [14] Lamy, C., Belgsir, E. M., Léger, J-M., Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), **Journal of Applied Electrochemistry**, 31, 799-809, 2001.
- [15] Lamy, C., Lima, A., LeRhun, Delime, F., Coutanceau, C., Léger, J-M., Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), **Journal of Power Sources**, 105, 283-296, 2002.
- [16] <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=5632>, Gonzalez, E. R: *Produção de Energia não Poluente Através de Células a Combustível* – Palestra proferida no Centro de Divulgação Científica e Cultural-USP, out 2000.

- [17] Fujiwara, N., Siroma, Z., Yamazaki, S., Ioroi, T., Senoh, H., Yasuda, K., Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane, **Journal of Power Sources**, 185, 621-626, 2008.
- [18] Lai, S. C. S., Kleyn, S. E. F., Rosca, V., Koper, M. T. M., Mechanism of the dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS, **Journal of Physical Chemistry C**, 112, 19080-19087, 2008.
- [19] Souza, J. P. I., Rabelo, F. J. B., de Moraes, I. R., Nart, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 420, 17-20, 1997.
- [20] Camara, G. A., Iwasita, T. Parallel Pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578, 315-321, 2005.
- [21] Farias, M. J. S., Camara, G. A., Tanaka, A., Electrooxidation of isotope-labeled ethanol: a FTIRS study, **Journal Solid State Electrochemistry**, 11, 1465-1469, 2007.
- [22] dos Anjos, D. M., Hahn, F., Léger, J. -M., Kokoh, K. B., Tremiliosi-Filho, G., In situ FTIRS studies of the electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt alloy electrodes, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 11, 1567-1573, 2007.
- [23] Camara, G. A., De Lima, R. B., Iwasita, T., Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: The influence of catalyst composition, **Electrochemistry Communications**. 6, 812-815, 2004.
- [24] Vigier, F., Countanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E. M., Lamy, C., On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 563, 81-89, 2004.

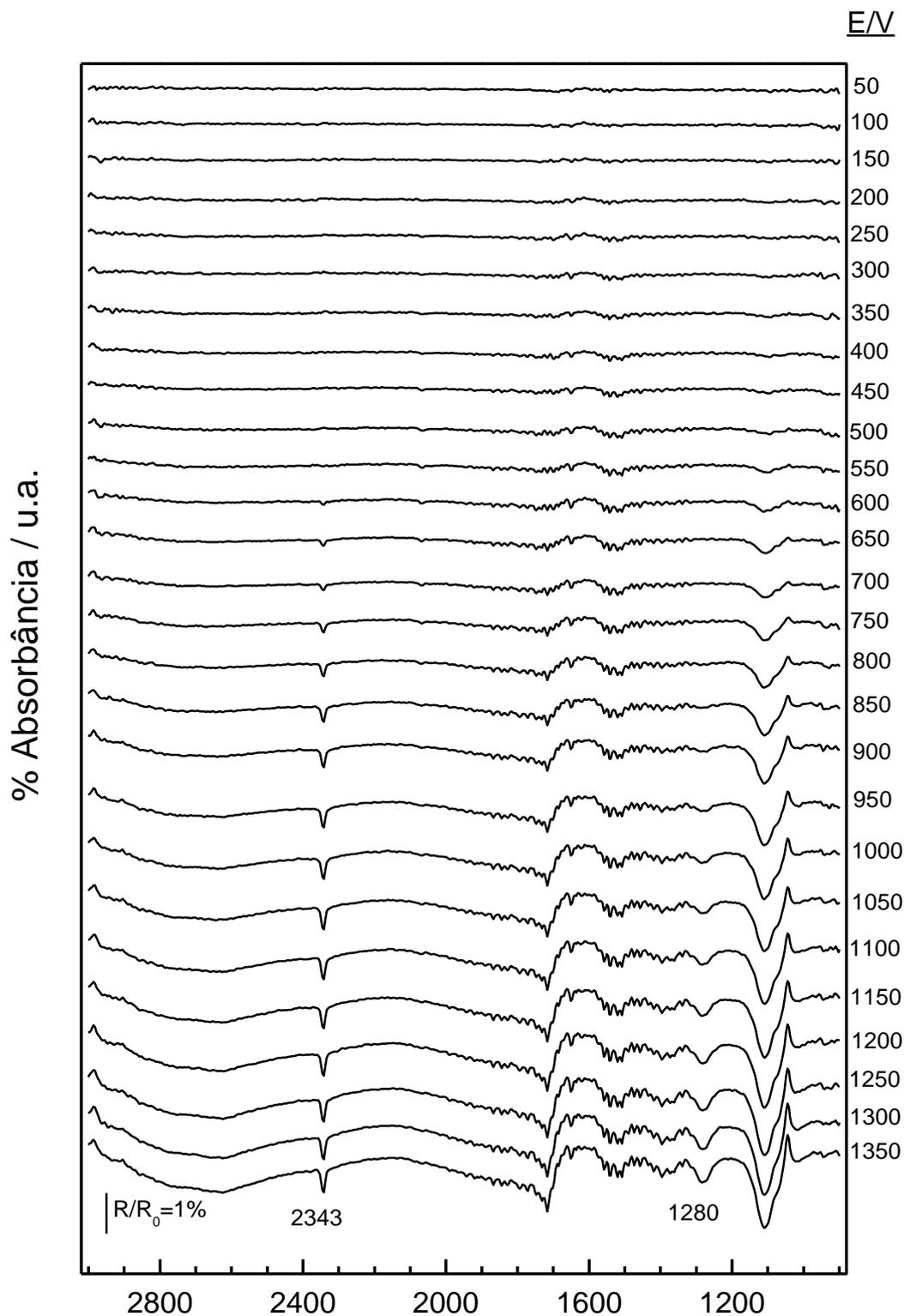
- [25] Camara, G. A., De Lima, R. B., Iwasita, T., The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 585, 128-131, 2005.
- [26] de Souza, J. P. I., Queiroz, L., Bergamaski, K., Gonzalez, E. R., Nart, C., Spinacé, E. V., Linardi, M., Neto, A. O., Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques, **Journal of Physical Chemistry B**, 106, 9825-9830, 2002.
- [27] Kowal, A., Gojkovic, S. L., Lee, K. S., Olszewski, P., Sung, Y. E. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt. Pt-Rh, Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> nanoclusters, Ternary Pt/Rh/SnO<sub>2</sub> electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO<sub>2</sub>, **Electrochemical Communications**, 11, 724, 2009.
- [28] Leão, E. P., Giz, M. J., Camara, G. A.; Maia, G., Rhodium in presence of platinum as a facilitator of carbon-carbon bond break: a composition study, **Electrochimica Acta**, 56, 1337, 2011.
- [29] Gonzalez, E. R., Ticianelli, E. A., Pinheiro, A. L. N., Perez, J., Processo de Obtenção de Catalisadores de Platina Dispersa Através da Redução por Ácido./**Patente Brasileira INPI – SP**, n.9.702.816-9. 1997.
- [30] Castroluna, A. M., Camara, G. A., Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R., Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells, **Electrochemical Communications**, 2, 222, 2000.
- [31] Steele, B. C. H., Heinzl, A., Materials for fuel-cell technologies **Nature**, 414, 345-352, 2001.
- [32] Arenz, M., Mayrhofer, K. J. J., Stanmenkovic, 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**, 127, 6819, 2005.

- [33] Santiago, E. I., Giz, M. J., Ticianelli, E. A., Studies Of Carbon Monoxide Oxidation Onto Carbon-Supported Platinum-Osmium Electrocatalysts, **Journal of Solid State Electrochemistry**, 7, 607, 2003.
- [34] Lima, F. H. B., Giz, M. J., Ticianelli, E. A., Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16, 328, 2005.
- [35] Camara, G. A., Giz, M. J., Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 537, 21, 2002.
- [36] Iwasita T., Nart F.C.; In-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In: Advances in Electrochemical, **Science and Engineering**, V.4, VCH, 1995. Edited by Gerischer H. and Tobias C.W.
- [37] Friedrich, K. A., Henglein, F., Stimming, U., Unkauf, W., Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy particle structure and catalytic activity, **Colloids and Surfaces A**, 134, 193, 1998.
- [38] Horswell, S. L., O'Neil, I. A., Schriffrin, D. J., Potential modulated infrared reflectance spectroscopy of Pt-diisocyanide nanostructured electrodes, **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 941, 2001.
- [39] Park, S., Tong, Y., Wieckowski, A., Weaver, M. J., Infrared reflection-absorption properties of platinum nanoparticle films on metal electrode substrates: control of anomalous optical effects, **Electrochemical Communications**, 3, 509, 2001.
- [40] Park, S., Wieckowski, A., Weaver, M. J., Electrochemical Infrared Characterization of CO Domains on Ruthenium-Decorated Platinum Nanoparticles, **Journal of The American Chemical Society**, 125, 2282, 2003.

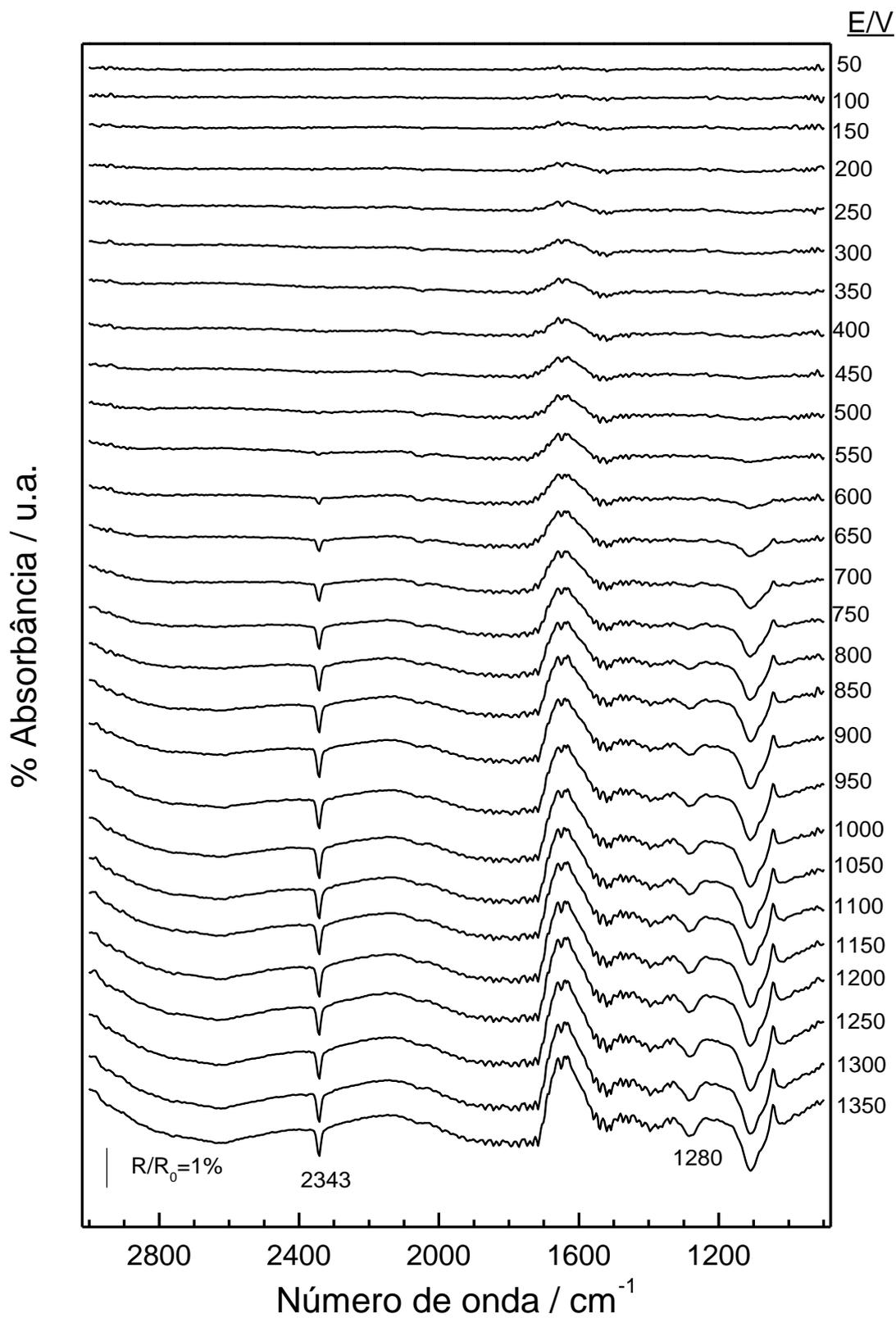
- [41] Camara, G. A., Gomes, J. F., Bergamaski, K., Teixeira-Neto, E., Nart, C., CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 617, 171, 2008.
- [42] Gupta, S. S., Datta, J., A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 594 (2006) 65-72.
- [43] Bergamaski, K., Gonzalez, E. R., Nart, F. C., Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysis, **Electrochimica Acta** 53, 4396-4406, 2008.
- [44] Shen, S. Y., Zhao, T. S., Xu, J. B., Carbon Supported PtRh Catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell, **International Journal of Hydrogen Energy** 35, 12911-12917, 2010.
- [45] Jablonski, A., Lewera, A., Electrocatalytic Oxidation of ethanol on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell-Role of oxygen permeation. **Applied Catalysis B: Environmental** 115-116, 25-30, 2012.
- [46] Spinacé, E. V., Dias, R. R., Brandalise, M., Linardi, M.; Neto, A. O., Electro-oxidation of ethanol using PtSnRh/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, **Ionics**, 16, 91 – 95, 2010.
- [47] Li, M., Kowal, A., Sasaki, K., Marinkovic, N., Su, D., Korach, E., Liu, P., Adzic, R. R., Ethanol oxidation on the ternary Pt-Rh-SnO<sub>2</sub>/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios, **Electrochimica Acta** 55, 4331-4338, 2010.
- [48] Wenxin, D., Wang, Q., LaScala, C. A., Zhang, L., Su, D.; Frenkel, A. I., Mathur, V. K., Teng. X., Ternary PtSnRh-SnO<sub>2</sub> nanoclusters: Synthesis and electroactivity for ethanol oxidation fuel cell reaction. **Journal of Materials Chemistry** 21, 8887-8892, 2011.

- [49] Fievet, F., Lagier, J. P., Figlarz, M., Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, **Materials Research Bulletin**, 14, 29-34, 1989.
- [50] Viau, G., Fievet-Vincent, F., Fievet, F., Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols, **Solid State Ionics**, 84, 259-270, 1996.
- [51] Chen, M., Xing Y., Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black, **Langmuir**, 21, 9334-9338, 2005
- [52] Wang, Y., Zhang, J., Wang, X.; Ren, J., Zuo, B., Tang Y., Metal nanoclusters stabilized with simple ions and solvents-promising building block for future catalysts, **Topics in Catalysis** 35, 35, 2005.
- [53] Purgato F.L.S., Olivi P., Léger J.-M., Andrade A.R., Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E.R., Kokoh K.B., Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 628, 81-89, 2009.
- [54] Giz M.J., Camara G.A., Maia G., The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study, **Electrochemistry Communications**, 11, 1586-1589, 2009.
- [55] Reis R.G.C.S., Martins C.A., Camara G.A., The electrooxidation of 2-propanol: An example of an alternative way to look at in situ FTIR data, **Electrocatalysis**, 1, 116-121, 2010.
- [56] Martins C.A., Giz M.J., Camara G.A., Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, 56, 4549-4553, 2011.

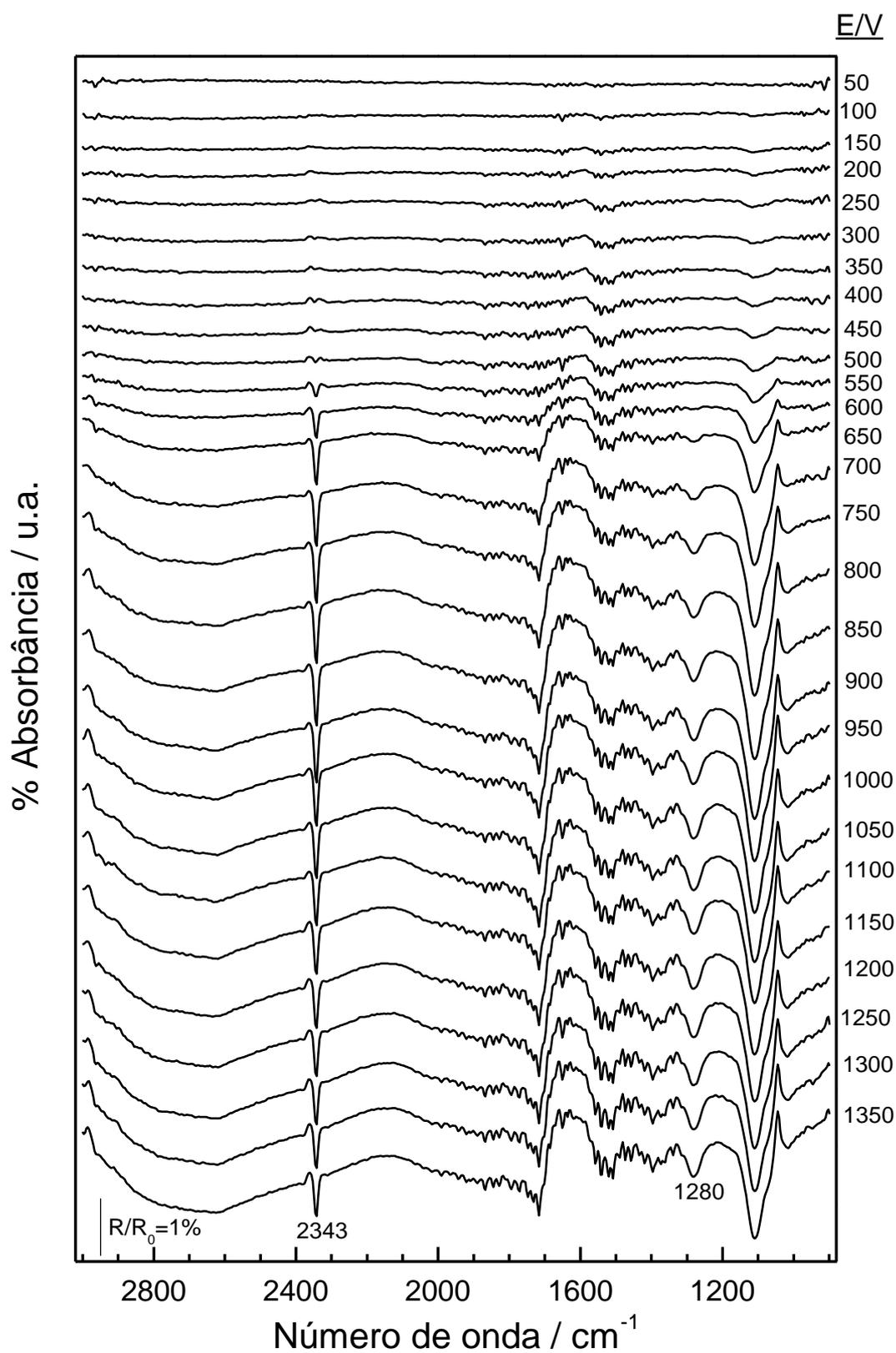
## CAPÍTULO VI - APÊNDICE



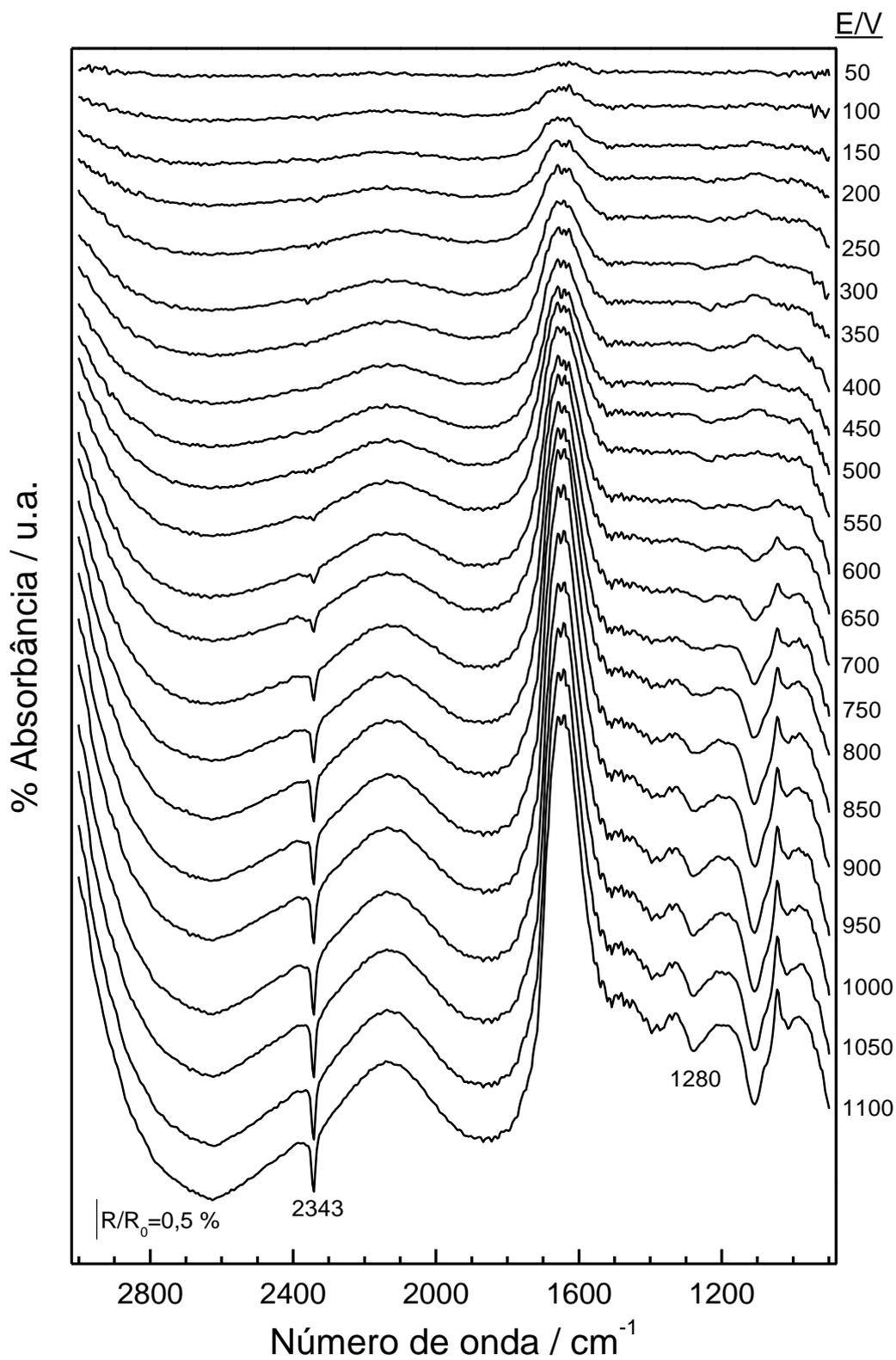
**Figura A.1** - Espectros de FTIR in situ, obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores  $\text{Pt}_{91}\text{Rh}_9/\text{C}$ .



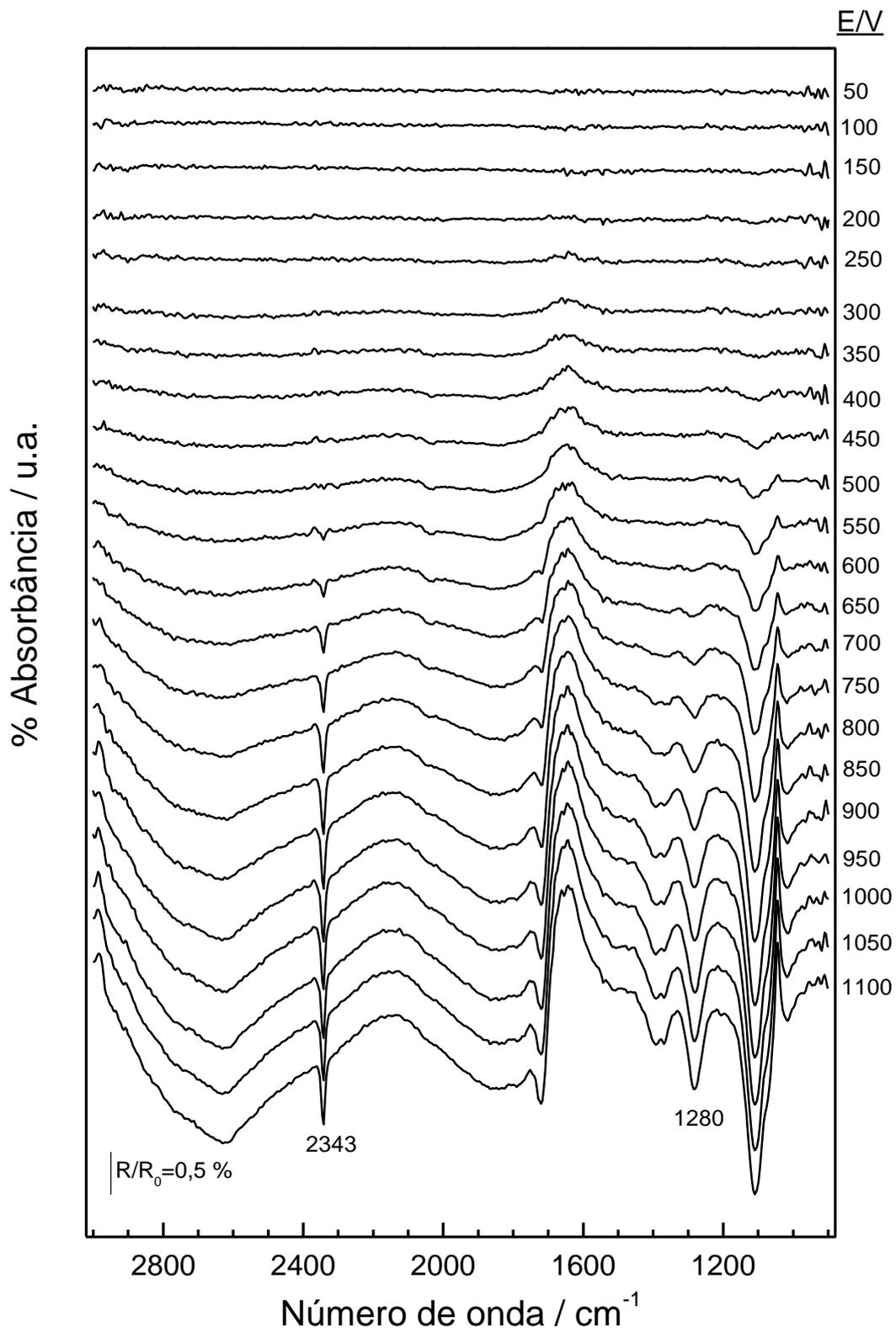
**Figura A.2** - Espectros de FTIR in situ, obtidos em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt<sub>57</sub>Rh<sub>43</sub>/C.



**Figura A.3** - Espectros de FTIR in situ, obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$  na presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores  $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{72}/\text{C}$ .



**Figura A.4** - Espectros de FTIR in situ, obtidos em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt<sub>61</sub>Rh<sub>9</sub>Sn<sub>30</sub>/C.



**Figura A.5** - Espectros de FTIR in situ, obtidos em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol em diferentes potenciais, para os eletrocatalisadores Pt<sub>60</sub>Rh<sub>13</sub>Sn<sub>27</sub>/C.