

Eduardo Gonçalves Ciapina

Oxidação eletroquímica de monóxido de carbono sobre nanopartículas de platina não suportadas e influência do suporte na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores suportados

**Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências**

**Área de Concentração:
Físico-Química**

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael González

São Carlos

2010

*Dedico este trabalho
aos meus queridos pais, Oswaldo e Fátima, e também
à minha amada esposa Andreza.*

Agradecimentos

Começando pela parte profissional, gostaria de expressar meus agradecimentos a algumas pessoas e instituições que tiveram um papel importante no desenvolvimento deste trabalho e também na minha formação acadêmica.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Ernesto R. Gonzalez, por ter me aceitado como orientado, pela amizade, incentivo, pelas conversas e discussões científicas, cujos ensinamentos foram de grande importância para a minha formação.

Ao amigo e professor Dr. Sydney F. Santos, da Universidade federal do ABC, pelas valiosas discussões, sugestões, ensinamentos, conselhos e idéias, e também por ter realizado as medidas de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas nesse trabalho.

Ao amigo e prof. Dr. Fabio H. B. de Lima, pela amizade, discussões científicas, ensinamentos, conselhos e idéias para experimentos.

Aos professores Teresa Iwasita e Wolf Vielstich pela amizade, conversas, conselhos e pela confiança.

A todos os professores, técnicos e colegas do grupo de eletroquímica que, de certa forma, contribuíram com discussões ou idéias.

Aos professores da banca de qualificação Elisabete Assaf e Laudemir Varanda pelas valiosas discussões sobre o trabalho.

Ao Laboratório Nacional e Luz Síncrotron e ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Depto. Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos pelas facilidades disponibilizadas.

Obviamente, não poderia deixar de agradecer a FAPESP pela bolsa concedida, que me propiciou a base financeira necessária para desenvolver meu projeto de doutorado.

Além do lado profissional, existem pessoas de fundamental importância para mim e que, se hoje consegui chegar até aqui, certamente possuem um papel central em minha vida. Assim, sendo, sou eternamente grato a minha esposa Andreza, pelo amor, carinho, dedicação, paciência, compreensão e por me fazer a cada dia um homem mais feliz e uma pessoa melhor.

Agradeço também a toda minha família, em especial meus pais Oswaldo e Fátima, meu irmão Vitor, por todo o incentivo, amor, paciência e conselhos, dando-me as condições para

me manter no eixo e focado em meus objetivos. Sem eles, certamente não teria chegado até aqui. Fica aqui minha eterna gratidão.

Meus sinceros agradecimentos também aos meus sogros Sr. Garcia, Dona Benê e minha cunhada Aline, aos meus amigos Flavio, Daniele, Rodrigo, Luciana, Bruno, Simone, Sergio, Michele e todos os demais colegas pelo incentivo, confiança, conselhos e também pelo carinho. Muito obrigado a todos vocês!

Gostaria de deixar registrado meu profundo agradecimento a DEUS, pelo dom da vida e por tudo o que Ele me propiciou por meio de seu Amor infinito: minha esposa Andreza, minha família, meus amigos, minha saúde, meu trabalho, ..., enfim, por tudo, pois a lista seria infinita! Muito obrigado, Senhor DEUS.

RESUMO:

Este trabalho descreve um estudo da reação de oxidação eletroquímica de uma monocamada de monóxido de carbono (CO) adsorvido (*Stripping* de CO) sobre materiais eletrocatalíticos não suportados bem como a influência do suporte nas propriedades estruturais e eletroquímicas dos eletrocatalisadores suportados. Os eletrocatalisadores estudados foram platina (Pt) não suportada bem como Pt suportada em carbono Vulcan (Pt/C) e em óxidos de rutênio (Pt/RuO₂) e estanho (Pt/SnO₂). Os materiais foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). Os resultados encontrados para duas amostras de Pt não suportada mostraram que os materiais são compostos de aglomerados de nanopartículas de Pt com cerca de 10 nm e revelam múltiplos picos de oxidação de CO em meio de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹, tanto em condições potenciodinâmicas quanto potencioestáticas. Foi demonstrado que o stripping de CO potenciodinâmico pode fornecer evidências acerca do tamanho de partícula e que partículas maiores apresentam os menores sobrepotenciais para a reação em questão. A partir de experimentos de oxidação de CO sob condições potencioestáticas e com o auxílio de um modelo para a reação, foram encontrados os valores das constantes de velocidade para cada processo, cujo comportamento em função do potencial revelou diferenças entre os dois materiais estudados, o que também sugere mudanças no mecanismo da reação ou na isoterma de adsorção das espécies envolvidas. No caso dos eletrocatalisadores suportados Pt/C, Pt/RuO₂ e Pt/SnO₂, o suporte pode influenciar nas propriedades estruturais e eletrônicas, como evidenciado pelos experimentos de XAS, como também se apresentar como um co-catalisador para a reação de oxidação de CO, como encontrado para os materiais Pt/RuO₂ e Pt/SnO₂, visto que apresentaram menores sobrepotenciais para a oxidação de CO se comparados com Pt/C. Tal fato pode ser comprovado também por meio dos estudos nos quais Pt não suportada foi posteriormente ancorada nos diferentes suportes estudados, onde se destacou o material Pt + RuO₂, que apresentou o menor sobrepotencial para a reação. De maneira comparativa, foi estudada a reação de oxidação de etanol sobre os catalisadores suportados e os resultados mostraram que os óxidos de rutênio e estanho aumentam as densidades de correntes amostradas a partir de saltos potencioestáticos.

Palavras-chave: eletrocatalise, oxidação de CO, nanopartículas

ABSTRACT

This work describes a study of carbon monoxide monolayer electrochemical oxidation (CO stripping) on unsupported electrocatalysts as well as the influence of the support on the structural and electrochemical properties of the supported electrocatalysts. The materials studied comprised unsupported platinum (Pt) nanoparticles, Pt nanoparticles supported on high surface area carbon (Pt/C), and Pt nanoparticles supported on ruthenium oxide (Pt/RuO₂) and on tin oxide (Pt/SnO₂). All materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), Transmission Electron microscopy (TEM), and X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS). The results for two samples of unsupported Pt nanoparticles revealed the materials are formed by agglomerates of Pt nanoparticles of about 10 nm with slight differences between the samples, and the CO stripping electrochemical oxidation in 0.1 mol L⁻¹ HClO₄ showed multiple oxidation peaks in both potentiodynamic and potentiostatic conditions. It was demonstrated that potentiodynamic CO stripping can give evidences about the particle size, in which larger particles present smaller overpotentials for the reaction. From potentiostatic CO electro-oxidation, aided by a mathematical model of the reaction, it was found the reaction rate constant for each process and its behavior as a function of the potential revealed differences between the two samples, also suggesting differences in the mechanism of the reaction or in the adsorption isotherm for the involved species. In the case of the supported electrocatalysts Pt/C, Pt/SnO₂, and Pt/RuO₂, the support seems to influence in the structural and electronic properties, as probed by XAS experiments, as well as to participate as a co-catalyst in the CO oxidation, as in the case of Pt/SnO₂ and Pt/RuO₂, once they presented lower overpotentials for CO oxidation if compared to Pt/C. This fact was also confirmed by studies using mixtures of unsupported Pt nanoparticles and the different supports described, in which the system Pt + RuO₂ presented the lowest overpotential for the reaction. From a comparative point of view, ethanol electrochemical oxidation was also investigated on the different prepared materials and the results showed that RuO₂ and SnO₂ as the catalyst supports increase the current density at a given potential in the potential step experiments.

Keywords: electrocatalysis, CO oxidation, nanoparticles

Lista de Figuras

- Figura 1: Influência dos defeitos superficiais na eletro-oxidação de CO. a) Efeito da estrutura do eletrodo sobre o pico principal de oxidação de CO²⁴; b) ilustração da superfície escalonada Pt (553) extraída da ref.²⁵; c) Dependência da constante de velocidade de oxidação de CO em função da fração de defeitos do tipo (110) em eletrodos escalonados do tipo mostrado em b), extraída da ref.²⁵. 16
- Figura 2: Efeito do pré-tratamento “CO annealing” no perfil de oxidação de CO adsorvido em condições potenciodinâmicas. Condições experimentais: HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, 25 °C, velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Figura adaptada da ref.⁴². 18
- Figura 3: Stripping de CO potenciodinâmico obtido para amostras contendo diferentes tamanhos médios de partículas e seus respectivos histogramas (à direita). Amostras a) 1,9 ± 0,7 nm; b) 2,4 ± 0,7 nm; c) 3,1 ± 1,2 nm. Note que os histogramas estão com a escala de tamanho invertida. Figura extraída da ref.²⁸. 19
- Figura 4: Efeito de aglomeração de partículas no perfil do stripping de CO sob condições potenciodinâmicas. a) 10% em massa de Pt sobre C; b) 20% em massa de Pt sobre C; c) 30% em massa de Pt sobre C; d) 40% em massa de Pt sobre C; e) 50% em massa de Pt sobre C; f) Pt não suportada. Figura extraída da ref.⁴¹. 20
- Figura 5: Padrões de Difração de Raios X obtidos para as amostras a) Pt (MAF) e b) Pt (J-M). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas contínuas o padrão de difração refinado pelo Método de Rietveld. A linha verde representa a diferença entre os valores experimentais e o refinamento. ... 30
- Figura 6 . Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão representativas para as amostras a) Pt (MAF) e b) Pt (J-M). 32
- Figura 7: Espectro XANES obtidos para (—) Pt MAF e para (—) Pt (J-M) comercial na borda LIII da Pt. Experimentos realizados em temperatura ambiente. 34
- Figura 8:a) Oscilações EXAFS isoladas do espectro XANES para Pt (MAF), Pt (J-M) e folha de Pt (referência); b) Magnitude da transformada de Fourier das oscilações EXAFS para os resultados experimentais; c) oscilações EXAFS com peso k² ; d) Transformada de Fourier inversa para as oscilações EXAFS da 1^a esfera de coordenação Pt-Pt. Os pontos se referem aos resultados experimentais e as linhas contínuas ao ajuste da 1^a. esfera de coordenação Pt-Pt. 35
- Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (linha vermelha) e em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (linha azul) para a) Pt (MAF) e b) Pt (J-M). 37
- Figura 10 : Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para os materiais Pt (MAF) e Pt (J-M). 38
- Figura 11:(—) Stripping de CO e (---) voltamograma subsequente sobre Pt (J-M) (acima) e Pt (MAF) (abaixo) obtidas com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. 40
- Figura 12: Comparação do pico principal de oxidação de CO adsorvido conduzido para Pt (J-M) e Pt (MAF). Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹; HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 42
- Figura 13: a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de Pt preparadas pelo método de litografia coloidal. Note que além de discos de cerca de 100nm, há partículas de cerca de 5nm, como indicado nas imagens. b) Experimentos de stripping de CO em diferentes amostras de Pt/carbono vítreo preparadas pelo método de litografia. Os experimentos eletroquímicos foram acoplados à um espectrômetro diferencial de massas (DEMS) o qual permitiu o acompanhamento da m/z = 44 . Figuras extraídas da ref.¹⁰². 43
- Figura 14: Experimentos de Stripping de CO sobre a) Pt (J-M) e b) Pt (FAM) realizados em diferentes velocidades de varredura, como indicado na Figura. 44
- Figura 15: Comportamento do potencial do 2º pico presente no Stripping de CO em função da velocidade de varredura. Os valores mostrados representam a média aritmética de dois experimentos independentes. 45

Figura 16: Comportamento do potencial de pico em função da velocidade de varredura contendo as inclinações de Tafel mais próximas dos resultados experimentais.....	46
Figura 17: Experimentos de oxidação de CO por saltos potencioestáticos para a) Pt (J–M) e b) Pt (MAF).....	49
Figura 18: Simulação da curva corrente – tempo a partir do modelo de oxidação de CO adsorvido descrito pela equação (4). Condições indicadas na Figura.	50
Figura 19: Resultado dos ajustes da função nos resultados experimentais de oxidação potencioestática de CO adsorvido. (Pontos): Resultados experimentais; (linhas contínuas): ajuste da equação aos dados experimentais.....	52
Figura 20: Gráficos dos parâmetros obtidos no ajuste em função do potencial e as respectivas inclinações de Tafel que mais se aproximam dos valores encontrados.....	54
Figura 21: Difractogramas obtidos para os diferentes materiais. As barras vermelhas indicam as posições das reflexões para os padrões JCPDS.	60
Figura 22: (esquerda) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os materiais em que a Pt foi reduzida diretamente sobre o suporte e as respectivas imagens de difração de elétrons (à direita). a) e b) Pt/C; c) e d) Pt/SnO ₂ ; d) e f) RuO ₂	64
Figura 23 : Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas para os materiais em que a Pt (MAF) foi misturada com os suportes. a) e b) Pt + C; c) e d) Pt + SnO ₂ ; e) e f) Pt + RuO ₂ . As imagens d) e f) são os padrões de difração de elétrons para os materiais Pt + SnO ₂ e Pt + RuO ₂ , respectivamente.	65
Figura 24 : Histograma da distribuição do tamanho de partículas obtido para a amostra Pt/C.	66
Figura 25: Espectros de Absorção de Raios X obtidos para a borda de absorção LIII da Platina para os diferentes materiais suportados ancorados a) durante e b) posterior o processo de síntese. No detalhe, a região da linha branca, mostrando as diferenças encontradas para os materiais.	70
Figura 26: a) Oscilação EXAFS para os diferentes materiais. b) e c) Transformada de Fourier da oscilação EXAFS para os diferentes materiais em que a Pt foi ancorada (b) durante e (c) posterior a síntese. .	72
Figura 27: Espectros de Absorção de Raios X in situ (E = 0,450 V vs. ERH) obtidos para a borda de absorção LIII da Platina para os diferentes materiais indicados na Figura. No detalhe, a região da linha branca.	74
Figura 28: a) Voltamograma Cíclico da Pt/C obtido a 20 mV s ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e 25 °C. b) Voltamograma cíclico obtido para o carbono Vulcan nas mesmas condições experimentais de a). ...	75
Figura 29: (—) Stripping de CO realizado sobre Pt/C em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ a 25 °C. (---) Voltamograma subsequente ao stripping de CO.	76
Figura 30: (a) Voltamograma cíclico obtido para a) Pt/RuO ₂ e b) RuO ₂ . Experimentos realizados a 20 mV s ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	78
Figura 31: (—) Stripping de CO realizado sobre Pt/RuO ₂ em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ a 25 °C. (---) Voltamograma subsequente ao stripping de CO.....	79
Figura 32: Voltamograma cíclico obtido para a) Pt/SnO ₂ e b) SnO ₂ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹	80
Figura 33: Stripping de CO sobre Pt/SnO ₂ a 20 mV s ⁻¹ em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	81
Figura 34: Voltamograma cíclico obtido para o material Pt+C; b) (—) Stripping de CO obtido para o material Pt + C e (---) voltamograma subsequente. Nos detalhes da Figura b estão mostradas as regiões da dessorção de hidrogênio e do pico principal do stripping de CO. Experimentos realizados em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹	82
Figura 35: a) Voltamograma cíclico obtido para Pt +RuO ₂ obtido em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ b) Stripping de CO para o material Pt + RuO ₂ obtido em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ . Nos detalhes, a região de dessorção de H(upd) (acima, à direita) e o pico do stripping de CO (abaixo, à direita).	84
Figura 36: a) Voltamograma cíclico para Pt + SnO ₂ obtido em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ . b) Stripping de CO sobre Pt + SnO ₂ obtido em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹	85
Figura 37: (—) Varredura anódica do Stripping de CO obtidos para os diferentes materiais estudados e o voltamograma base subsequente (---).	87

Figura 38 :Varredura em sentido anódico da oxidação de CO adsorvido corrigida pela linha se base. (a) Materiais em que a Pt foi reduzida diretamente sobre o suporte; (b) Materiais em que a Pt MAF foi misturada com os diferentes suportes.....	88
Figura 39 . (linhas contínuas) Experimentos de oxidação de CO por saltos potencioestáticos para 0,620 V (ERH) para os diferentes materiais indicados na Figura. (linhas pontilhadas) experimentos de saltos potencioestáticos para 0,620 V realizados na ausência de CO adsorvido.	90
Figura 40: Experimentos realizados por Abruña et al. (Ref. ¹²²)	91
Figura 41: Esquema simplificado para a oxidação da molécula de etanol.	93
Figura 42: Eletro-oxidação de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os diferentes materiais indicados na Figura. Varredura de potencial realizada a 20 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4	95
Figura 43: a) Exemplo de experimento de oxidação eletroquímica de etanol sob condições potencioestáticas obtido para o material Pt + SnO_2 . b) Densidade de corrente em 0,5 V amostrada após 300 segundos de polarização eletródica para os materiais estudados. Os resultados refletem uma média aritmética e o desvio padrão obtidos entre 2 a 4 experimentos independentes.	96
Figura 44: densidade de corrente para a eletro-oxidação de metanol em meio ácido para Pt em diferentes estruturas, entre elas eletrodepósito de Pt sobre carbono vítreo (Pt/GC eletrodep.), folha de Pt (Pt foil) e nanopartículas de Pt sobre carbono vítreo (Pt/GC). Figura extraída da ref. ¹²⁷	97

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de rede e dos tamanhos médio dos cristalitos obtidos pelo refinamento da célula unitária pelo Método de Rietveld.	31
Tabela 2 – EXAFS: parâmetros do ajuste da 1ª esfera de coordenação Pt–Pt.	34
Tabela 3 – Resultados do ajuste da 1ª. esfera de coordenação Pt–Pt.	36
Tabela 4 – Valores dos coeficientes de Tafel e das respectivas expressões para a velocidade de reação para diferentes etapas determinantes da velocidade (EDV). Dados extraídos da ref. ³¹	47
Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos por meio do ajuste para o material Pt (J-M) em diferentes potenciais	53
Tabela 6 – Valores dos parâmetros obtidos por meio do ajuste para o material Pt (MAF) em diferentes potenciais	53
Tabela 7 – Resultados da espectroscopia por dispersão de energia por Raios X (EDX).....	58

SUMÁRIO:

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MONÓXIDO DE CARBONO: A IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	12
1.2 BREVE REVISÃO SOBRE ASPECTOS MECANÍSTICOS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE CO	13
1.3 EFEITO DA ESTRUTURA DO MATERIAL NA OXIDAÇÃO DE CO	15
1.3.1 Estudos com eletrodos-modelo: monocristais e superfícies escalonadas.....	15
1.3.2 Estudos com materiais suportados e nanoestruturados	17
1.4 ELETROCATALISADORES SUPORTADOS E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	21
1.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TEMAS DE ESTUDO DA PRESENTE TESE.....	23
2. OBJETIVOS:	25
3. EXPERIMENTAL.....	26
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS:	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS:.....	27
3.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS:.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....	30
4.1 PARTE 1: ESTUDOS COM Pt NÃO SUPORTADA.....	30
4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX):	30
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):	31
4.1.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	32
4.1.4 Estudos Eletroquímicos	37
4.2 PARTE 2: ESTUDOS COM MATERIAIS SUPORTADOS:	58
4.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX):	58
4.2.2 Difractometria de Raios X:	58
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):	63
4.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS):	69
4.2.5 Estudos Eletroquímicos:.....	74
4.2.6 Perspectivas de trabalhos futuros	93
5. CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A	112

1. INTRODUÇÃO

1.1 *A oxidação eletroquímica do monóxido de carbono: a importância do tema*

O monóxido de carbono (CO) é uma molécula de grande importância em diversas áreas da Ciência, da pesquisa básica à aplicada, dada à sua utilização em diversos processos industriais¹, além de ser um importante ligante na química de coordenação¹ e largamente empregado como molécula sonda para a investigação de processos superficiais em sistemas de ultra alto vácuo².

Ademais das áreas citadas, a reação de oxidação de CO em sistemas eletroquímicos (eletro-oxidação de CO) é de extrema importância no contexto das Células a Combustíveis de baixa temperatura de operação². Tais dispositivos são sistemas conversores de energia química presente nos reagentes utilizados em energia elétrica e calor de forma constante à medida que os reagentes forem supridos ao sistema eletroquímico³⁻⁴. Dentre os combustíveis mais utilizados, pode-se destacar o gás hidrogênio que, juntamente com o oxigênio do ar, sofrem reações eletroquímicas gerando energia elétrica, calor e água. Nestes sistemas, para que as reações se processem com velocidades adequadas são empregados materiais catalíticos de elevada área superficial, os eletrocatalisadores suportados⁵⁻⁶. Em geral, tais materiais são compostos por nanopartículas metálicas ancoradas em um substrato de elevada área superficial.

Além de ser um veneno catalítico para a reação de oxidação de hidrogênio sobre eletrodos a base de platina (Pt) nas Células a Combustível operando com H₂/O₂, o CO é encontrado como um intermediário adsorvido das reações de oxidação eletroquímica de alcoóis, como metanol^{2, 7-8} e o etanol⁷, ambos utilizados nas chamadas Células a Combustível a álcool direto.

O grande problema é que, em eletrodos de Pt, como os eletrodos de Pt suportados em carbono (Pt/C) empregados nas Células a Combustível, o sobrepotencial de oxidação de CO é extremamente elevado, fazendo com que correntes significativas de oxidação apareçam acima de 0,7 V (na escala do eletrodo reversível de hidrogênio, ERH), valores completamente

inapropriados para operação dos ânodos das Células a Combustível, os quais devem operar abaixo de 0,4 V.

Diversos estudos têm sido realizados no sentido de diminuir o sobrepotencial para a reação de oxidação de CO, os quais culminaram no desenvolvimento de materiais bimetálicos, contendo Pt e algum metal de transição, como o rutênio (Ru)⁹⁻¹³ e estanho (Sn)¹³⁻¹⁶ nos chamados catalisadores bifuncionais. Nestes materiais, o metal de transição adicionado à Pt possui a propriedade de gerar espécies ricas em oxigênio (que reagem com o CO) em potenciais menores que a Pt, fazendo com que a reação ocorra em menores potenciais (chamado de efeito bifuncional)¹⁷. Adicionalmente, a introdução de outro átomo pode levar a modificações na estrutura eletrônica do material como um todo, alterando, por exemplo, a energia de adsorção do CO sobre estas superfícies (chamado efeito eletrônico ou ligante)¹⁸.

Apesar dos avanços citados, diversos estudos estão voltados para se compreender o mecanismo da oxidação eletroquímica de CO nesses materiais para que, além de gerar conhecimento sobre o comportamento eletroquímico desta importante reação, possam ser planejados materiais mais ativos, como será exposto no decorrer do texto.

1.2 Breve revisão sobre aspectos mecanísticos da eletro-oxidação de CO

Desde 1964, o mecanismo de pares-reagentes proposto por Gilman¹⁹, do tipo Langmuir-Hinshelwood, é o mecanismo adotado até hoje para a oxidação eletroquímica de CO adsorvido. Segundo este tipo de reação, moléculas de CO adsorvidas reagem com espécies oxigenadas superficiais provenientes da água (descritas abreviadamente por OH_{ads}) para gerar gás carbônico (CO₂). Um mecanismo simplificado do processo pode ser dado por:



onde o símbolo * indica à sítios livres na superfície do catalisador.

A velocidade da última etapa da reação (reação 1b) depende da velocidade de difusão superficial dos reagentes que, por sua vez, determinam a distribuição espacial dos reagentes

na superfície. Nesse sentido, podemos escrever expressões analíticas para a velocidade da reação a partir de dois casos limites, conhecidos como “aproximação do campo médio”²⁰, que assume que os reagentes estão perfeitamente misturados na superfície e que a reação é proporcional aos recobrimentos médios dos parceiros reacionais e o “modelo de crescimento de nucleação”²¹⁻²², que assume que os reagentes são imóveis.

Recentemente, alguns estudos têm mostrado que os defeitos superficiais podem ter um papel importante na formação de espécies oxigenadas e que seriam os sítios ativos da reação²³⁻²⁸. Este fato, deu origem a outro modelo, chamado de “Modelo do Sítio Ativo”, em que as moléculas de CO adsorvidas se difundiriam até esses sítios ativos (defeitos) para reagirem com OH_{ads} formadas preferencialmente nestes locais.

Entretanto, a situação descrita pelas equações 1(a-b) pode ser mais complexa. A partir de resultados experimentais de oxidação de CO por saltos potencioestáticos^{23, 29-31}, alguns trabalhos sugerem a presença de uma etapa química prévia à etapa de formação de CO₂, envolvendo a combinação das espécies adsorvidas, CO_{ads} e OH_{ads} para formar um intermediário COOH_{ads}, que, posteriormente, oxida à CO₂. Desta forma, o mecanismo poderia ser dado por:



Cálculos teóricos realizados pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Function Theory*)³²⁻³⁴ também revelaram a possibilidade da existência de um caminho de reação envolvendo COOH_{ads}. Entretanto, como apontado por Andreaus et al.³⁵ a etapa de oxidação deste intermediário é ainda um tema controverso, no qual alguns autores postulam uma etapa química enquanto outros defendem a via eletroquímica representada pela equação 2c.

Outra questão que atualmente ainda não está estabelecida é acerca da natureza das espécies oxigenadas que participam da reação. Uma análise de diversas publicações revela que vários são os termos empregados para se referir para tais espécies. Expressões como H₂O “ativada” em sítios de Pt, PtO, ou ainda PtOH, são os exemplos mais abundantes. Na maioria dos trabalhos mais recentes^{26, 33, 36}, e no decorrer deste texto, tais espécies serão abreviadamente descritas simbolicamente por hidróxido adsorvido (OH_{ads}).

1.3 Efeito da estrutura do material na oxidação de CO

Apesar de estudado por longa data, o comportamento eletroquímico do CO tem se mostrado extremamente complexo e diversos aspectos ainda não são conhecidos, como por exemplo, a real natureza das espécies oxigenadas que participam da reação³³, difusão superficial de CO na interface eletroquímica³⁷⁻³⁸, efeitos relacionados ao tamanho de partícula^{28,36,39}, efeitos de aglomeração⁴⁰⁻⁴¹, defeitos⁴², dentre outros. Além disso, em especial na última década, muitas discussões ocorreram relacionadas ao comportamento da oxidação eletroquímica do CO em nanopartículas e em superfícies monocristalinas, como revisado por Iwasita e Ciapina⁴³.

A oxidação eletroquímica do monóxido de carbono pode ser modificada pela alteração de qualquer das etapas envolvidas no mecanismo da reação como a adsorção de CO, a difusão superficial das espécies reagentes (predominantemente o CO), a adsorção e dissociação da água e, por fim, a etapa de interação entre CO e as espécies oxigenadas. Tais processos podem ser modificados pelo potencial de adsorção de CO na interface eletroquímica, o grau de recobrimento, a concentração de CO no seio da solução, pela presença de ânions especificamente adsorvidos e, por fim, da estrutura da superfície^{2, 43}. Esta, por sua vez, pode ser alterada pelos diferentes planos cristalográficos, ou ainda pela presença de defeitos superficiais, que tem mostrado ser um efeito extremamente importante para a reação, como será exposto a seguir.

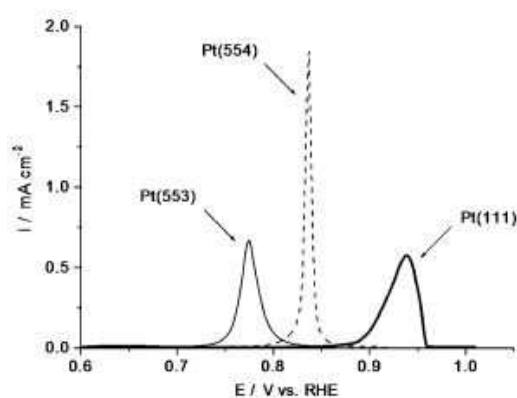
1.3.1 Estudos com eletrodos-modelo: monocristais e superfícies escalonadas

Muitas questões sobre o comportamento da eletro-oxidação de CO foram desvendadas por meio de estudos baseados em eletrodos com superfícies bem definidas: os monocristais. O interesse no estudo de eletro-oxidação de CO em monocristais iniciou-se, principalmente por volta dos anos 80, após ser desenvolvido por Clavilier et al. um protocolo experimental para se preparar tais superfícies de maneira reprodutível, o chamado “*flame annealing*”⁴⁴.

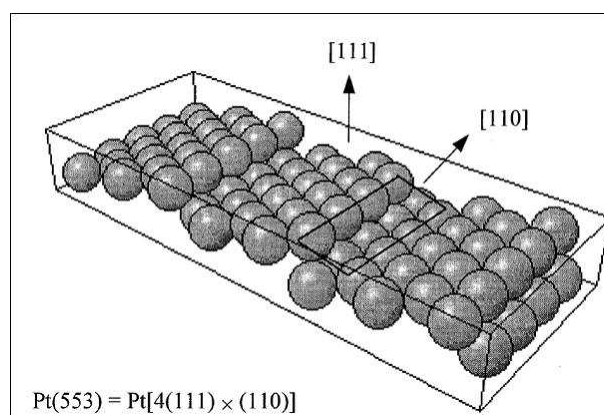
Adicionalmente, a utilização de eletrodos compostos por superfícies escalonadas, isto é, superfícies em que são intercalados terraços e degraus em proporções e orientações cristalográficas diferentes, revelaram interessantes informações sobre a questão de defeitos

superficiais na oxidação eletroquímica de $\text{CO}^{25-26, 45}$. Para exemplificar, a Figura 1, extraída da ref.²⁴, mostra um experimento de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (denominada de Stripping de CO) por meio da técnica de voltametria de varredura linear sobre três superfícies distintas: Pt (111), Pt (554) e Pt (553). Nos dois últimos casos, a superfície é composta por terraços de orientação (111) com degraus do tipo (110) e variam na extensão dos terraços: 5 átomos para Pt (554) e 10 átomos para Pt (553) (ver Figura 1b). Para estes experimentos, após a saturação do eletrólito e, conseqüentemente da superfície do eletrodo por monóxido de carbono, o CO dissolvido é retirado da solução por meio de um gás inerte, como o argônio ou nitrogênio e, em seguida, é iniciada a varredura de potencial.

a)



b)



c)

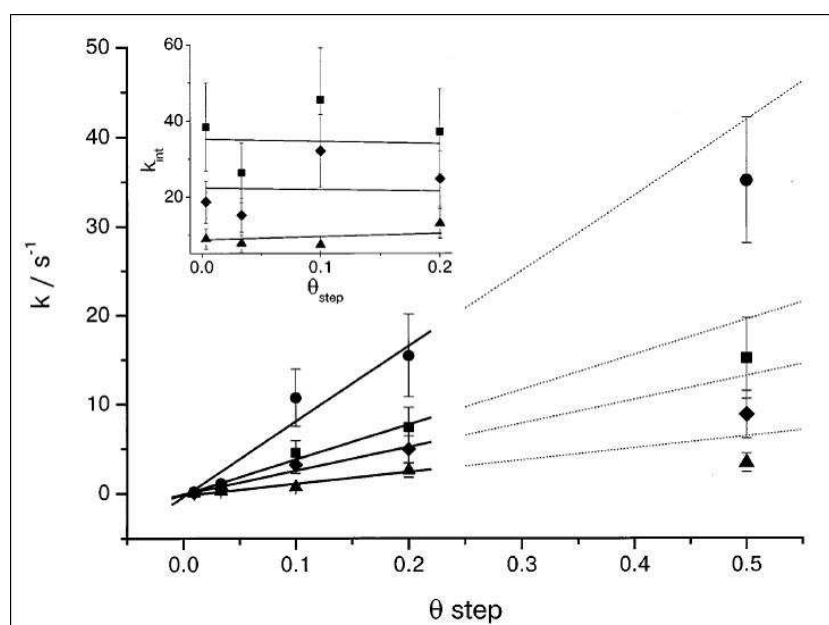


Figura 1: Influência dos defeitos superficiais na eletro-oxidação de CO. a) Efeito da estrutura do eletrodo sobre o pico principal de oxidação de CO^{24} ; b) ilustração da superfície escalonada Pt (553) extraído da ref.²⁵; c) Dependência da constante de velocidade de oxidação de CO em função da fração de defeitos do tipo (110) em eletrodos escalonados do tipo mostrado em b), extraída da ref.²⁵.

A Figura 1 ilustra como a presença de degraus do tipo (110) diminui o sobrepotencial para a reação de oxidação de CO, visto que para a Pt (111) o pico principal ocorre em cerca de 0,950 V, enquanto que para as superfícies contendo degraus do tipo (110) o potencial de pico é deslocado para menores potenciais.

Resultados muito interessantes apresentados por Lebedeva et al.²⁶ mostraram que as constantes de velocidade da reação de oxidação de CO extraídas a partir do ajuste de experimentos de oxidação potencioestática de uma monocamada de CO em eletrodos de Pt escalonados do tipo Pt [(111)x(110)] se mostraram dependentes da fração de degraus do tipo (110) presentes nos eletrodos, como ilustrado na Figura 1c. Tais resultados apontaram que os defeitos superficiais (no caso citado, degraus monoatômicos de configuração (110)), aumentavam de maneira muito significativa a constante de velocidade da reação (Figura 1c). Segundo os autores, os defeitos superficiais seriam sítios ativos para a formação de espécies oxigenadas necessárias para a reação.

1.3.2 Estudos com materiais suportados e nanoestruturados

O estudo de sistemas-modelo, como descrito acima, é de extrema importância para revelar e compreender diversos aspectos fundamentais das reações eletroquímicas. Por outro lado, em sistemas práticos, como as Células a Combustível, os eletrocatalisadores são empregados na forma de nanopartículas metálicas (em geral entre 2 e 5 nm) suportadas em substratos de elevada área superficial⁶.

Como consequência da maior complexidade dos eletrocatalisadores suportados, nem sempre é simples prever as propriedades desses materiais a partir dos resultados obtidos por sistemas-modelo, o que atualmente é chamado de “*material gap*”. Enquanto que algumas propriedades são aparentemente extrapoláveis, outras não o são. Para exemplificar, a presença de defeitos superficiais também influencia de forma significativa o perfil da oxidação de CO em eletrodos de Pt na forma de eletrodos ou ainda como nanopartículas metálicas ancoradas em substratos inertes, como o carbono vítreo ou carbono de elevada área superficial, como apontado pelos sistemas modelo (monocristais e superfícies escalonadas).

Para ilustrar o fenômeno descrito, é mostrado na Figura 2 um experimento de Stripping de CO com diferentes tipos de pré-tratamento do eletrodo, em que previamente as medidas, o material em estudo (no caso, nanopartículas de Pt ancoradas em nanotubos de

carbono) o eletrodo foi submetido a i) varreduras de potencial de 0,1 a 1,1 V em eletrólito suporte (procedimento muito usual em eletroquímica) e ii) varreduras de potencial idêntica à anterior, mas na presença de CO dissolvido em solução (“CO annealing”^{36,42,46}).

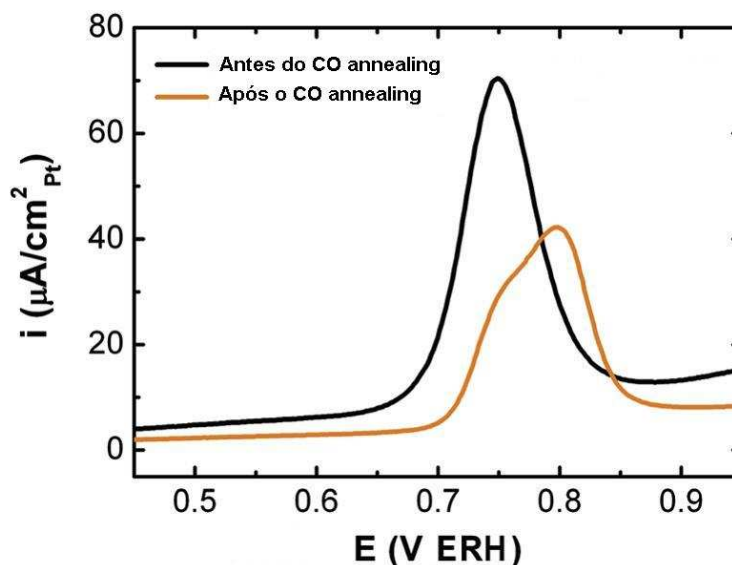


Figura 2: Efeito do pré-tratamento “CO annealing” no perfil de oxidação de CO adsorvido em condições potenciodinâmicas. Condições experimentais: HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, 25 °C, velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Figura adaptada da ref.⁴²

A Figura 2 revela que os potenciais de pico do stripping de CO aparecem em potenciais mais positivos se o eletrodo é pré-condicionado na presença de CO em solução. Trabalhos com superfícies monocristalinas já apontavam que a quantidade de defeitos presente nos monocristais (em pequenas quantidades) sofria uma diminuição após os experimentos de oxidação de CO, o que refletia num voltamograma cíclico em eletrólito inerte com perfil de um monocristal mais perfeito. O mesmo fato, isto é, a diminuição dos defeitos superficiais devido à ciclagem de potencial na presença de CO em solução, parece ocorrer em nanopartículas de Pt. Nos últimos dois anos, esse efeito tem sido descrito muito freqüentemente por diversos autores^{36,42,46} e revela a sensibilidade da reação de CO com o estado da superfície, em especial aos defeitos.

Entretanto, a reação de oxidação de CO mostra comportamentos muito mais complexos nos materiais suportados e diversos outros fatores parecem influenciar na resposta eletroquímica, como a presença de orientação preferencial de faces cristalinas⁴⁷, o tamanho de partícula^{36,48-51}, efeitos relacionados à escala nanométrica das partículas metálicas, como efeitos eletrônicos relacionados à ocupação das bandas de valência^{39,51-53} e fatores geométricos relacionados à tensão superficial³⁹.

De acordo com alguns autores^{28, 49}, o perfil da oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (Stripping de CO) sobre nanopartículas de Pt suportadas em carbono, como por exemplo, Pt/C-Vulcan, seria uma espécie de impressão digital do tamanho de partículas presente na amostra, em que partículas menores apresentam maiores sobrepotenciais para a reação. Um exemplo bastante ilustrativo do deste comportamento está mostrado na Figura 3.

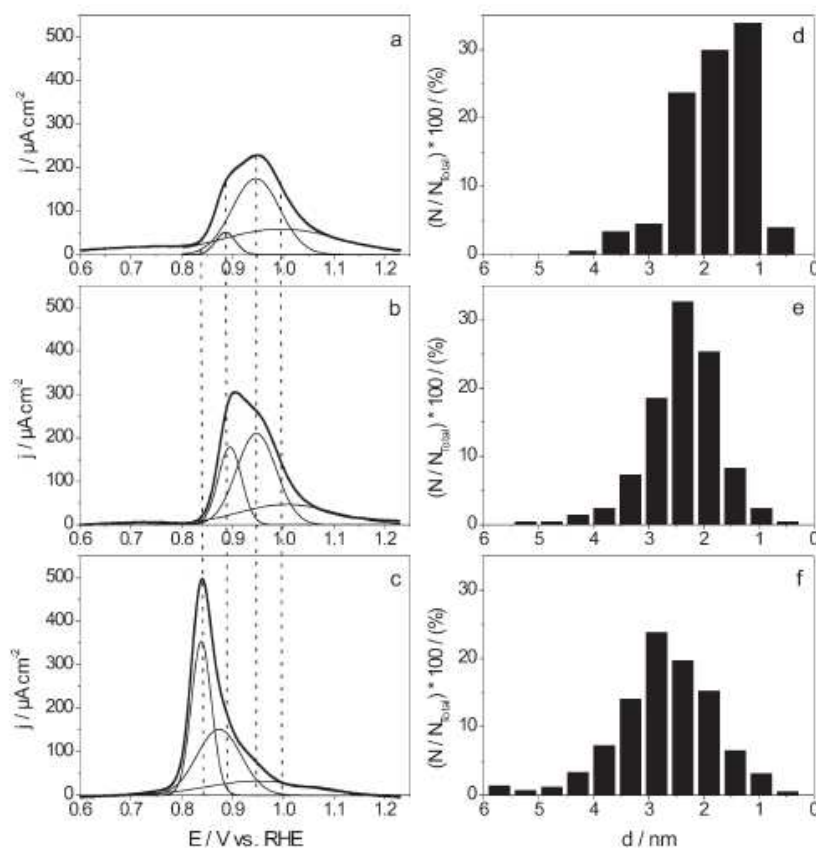


Figura 3: Stripping de CO potenciodinâmico obtido para amostras contendo diferentes tamanhos médios de partículas e seus respectivos histogramas (à direita). Amostras a) $1,9 \pm 0,7$ nm; b) $2,4 \pm 0,7$ nm; c) $3,1 \pm 1,2$ nm. Note que os histogramas estão com a escala de tamanho invertida. Figura extraída da ref.²⁸

São diversas as hipóteses para se explicar esse fenômeno, como reduzida mobilidade de CO_{ads} em partículas menores que aproximadamente 2-3 nm^{28, 35}, menor quantidade de defeitos em partículas menores³⁶ e maior interação das espécies ricas em oxigênio em partículas menores^{36, 51}. Todas as hipóteses descritas encontram suporte em estudos conduzidos fora do âmbito da eletroquímica, como experimentos utilizando-se ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)³⁶ e medidas em sistemas de ultra alto vácuo.

Outro fator muito importante e pouco conhecido que está sendo discutido atualmente é o efeito de aglomeração de nanopartículas de Pt frente à oxidação de CO ⁴⁰⁻⁴¹. De maneira muito interessante, o comportamento de aglomerados de Pt parece diferir de maneira

considerável do comportamento de nanopartículas isoladas e bem distribuídas sobre o suporte de carbono. Um trabalho recente e em fase de publicação por Feliu et al.⁴¹ ilustra de forma clara o efeito produzido pela agregação das partículas. Nesse trabalho, após sintetizar nanopartículas de Pt não suportadas por redução química utilizando borohidreto de sódio como agente redutor e citrato de sódio como estabilizante das partículas, o material preparado foi ancorado em diferentes proporções de metal / carbono Vulcan, variando de 10 % até 50 % em massa. Apesar de apresentarem o mesmo tamanho médio e praticamente a mesma distribuição de diâmetros, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram claramente a presença de aglomerados de partículas à medida que a proporção em massa de metal sobre carbono aumenta. Nesses materiais, os experimentos de stripping de CO em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ mostraram um comportamento extremamente intrigante, como mostrado na Figura 4.

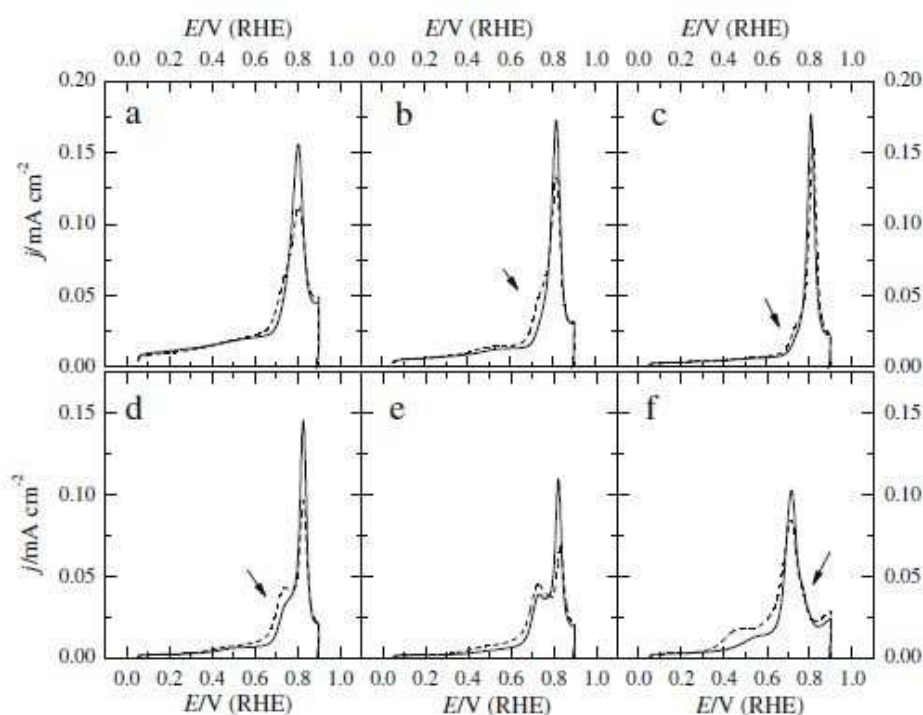


Figura 4: Efeito de aglomeração de partículas no perfil do stripping de CO sob condições potenciodinâmicas. a) 10% em massa de Pt sobre C; b) 20% em massa de Pt sobre C; c) 30% em massa de Pt sobre C; d) 40% em massa de Pt sobre C; e) 50% em massa de Pt sobre C; f) Pt não suportada. Figura extraída da ref. ⁴¹.

Com o aumento da proporção Pt:C, o stripping de CO que apresentara somente um único pico em 0,79 V para o material contendo 10% em massa de Pt, começou a revelar um novo pico de oxidação em menores potenciais (0,69 V), que foi ficando mais evidente com o

aumento da proporção Pt:C, chegando a ser o pico principal de oxidação de CO em eletrodo contendo somente o material não suportado. Neste último caso, o pico presente em 0,79 V aparece somente como um ombro do pico principal centrado em 0,69 V. Este fato revela que, a aglomeração de partículas cria novos sítios ativos para a oxidação de CO em menores potenciais. Neste trabalho os autores argumentam que a reação de oxidação de CO seria interparticular, em que moléculas de CO adsorvidas em uma dada nanopartícula poderiam reagir com espécies OH adsorvidas em outra nanopartícula cuja distância seria adequada para a interação ocorrer.

Outra explicação para o efeito de aglomeração foi dada por Maillard et al.⁴⁰, que explicam o efeito argumentando que nos aglomerados a reação de oxidação de CO inicia-se em menores sobrepotenciais devido ao elevado número de contornos de grão e de defeitos, o que encontra suporte nos estudos sobre a influência dos defeitos superficiais, descritos anteriormente.

Do exposto, fica claro que muitos aspectos da reação de oxidação de CO em aglomerados de Pt ainda não são conhecidos. Neste sentido, um material muito interessante para ser estudado são as nanopartículas de Pt não suportadas, tendo como nome usual Pt “blacks” (negro de Pt), em referência ao fato de que por serem aglomerados de partículas finamente divididas, apresentam cor negra, ao contrário dos eletrodos massivos de Pt que apresentam o brilho metálico característico de metais. Este tipo de material é interessante visto que por apresentar um grau extensivo de aglomeração das partículas, e uma quantidade elevada de contornos de grãos, pode revelar comportamentos interessantes frente à eletro-oxidação de CO e, desta forma, foram escolhidos para serem um dos materiais de estudo da presente tese.

1.4 Eletrocatalisadores Suportados e Células a Combustível

Dentro do contexto de pesquisa e desenvolvimento de células a combustível de baixa temperatura de operação, a atividade catalítica de materiais suportados como nanopartículas de platina (2-5 nm) suportadas em carbono (Pt/C) e sistemas binários de Pt-M/C, onde M geralmente é um metal de transição como Ru, Sn, Co, etc., tem sido extensivamente estudada frente às reações anódicas e catódicas, como a eletro-oxidação de hidrogênio^{10, 54-55}, monóxido de carbono^{10, 12} metanol^{9, 56-59} e etanol⁶⁰⁻⁶¹, como também para a redução de

oxigênio⁶²⁻⁶⁴. Na maioria dos casos, as nanopartículas estão ancoradas em um substrato poroso de elevada área superficial ($> 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o carbono Vulcan⁶⁵. Esse, por sua vez, cumpre os requisitos esperados para um bom suporte dentro da eletrocatalise, ou seja, ser estável quimicamente no eletrólito e possuir elevada condutividade eletrônica.

Entretanto, em alguns casos, a formação de alguns grupos funcionais na superfície do carbono pode aumentar sua resistência elétrica, limitando o desempenho em altas densidades de corrente⁶. Estudos recentes mostram que a oxidação do carbono Vulcan estaria diretamente relacionada à estabilidade das nanopartículas de Pt suportadas e, portanto, a perdas de desempenho das Células a Combustível⁶⁶.

Nesse contexto, a pesquisa está voltada para o estudo e desenvolvimento de novos sistemas catalisador/suporte, com a finalidade de modificar eletrônica e/ou estruturalmente as características da Pt ou mesmo fornecer sítios ativos com propriedades específicas, como uma maior facilidade para a formação de espécies que contém oxigênio a partir da oxidação da água. Esta última característica é de extrema relevância para reações de eletro-oxidação de monóxido de carbono (CO), metanol (CH_3OH) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) em ânodos de células a combustível, como ocorre em sistemas binários de platina/rutênio e platina/estanho citados anteriormente.

Apesar da grande quantidade de publicações envolvendo sistemas binários, geralmente descritos como sendo ligas metálicas, tais como Pt/Ru e Pt/Sn, muitos trabalhos não apresentam uma avaliação profunda da natureza do segundo átomo metálico (Ru e Sn, no caso). Embora algumas publicações apontem que parte desses átomos possa estar na forma de óxidos na superfície do catalisador¹², o real efeito sobre a atividade eletrocatalítica ainda é pouco conhecido.

Alguns estudos sobre os efeitos de óxidos sobre a atividade catalítica da Pt frente à algumas reações anódicas foram conduzidos por outros autores⁶⁷⁻⁷⁰ e mostram que alguns óxidos possuem influência sobre a atividade catalítica de algumas reações. Para exemplificar, resultados encontrados por Villullas et al.⁷¹⁻⁷² apontaram que óxidos de estanho e de rutênio aumentavam efetivamente a atividade eletrocatalítica da Pt para a oxidação de formaldeído e metanol, respectivamente.

Além dos efeitos descritos, há ainda a possibilidade de o substrato influenciar a estrutura eletrônica da fase ativa, especialmente em sistemas nanoparticulados, como descrito por Henry^{39, 73}. Adzic e colaboradores⁷⁴ realizaram cálculos teóricos variando o grau de recobrimento de Pt sobre RuO_2 (110) e verificaram que, em baixos recobrimentos, a ligação de Pt com o suporte é muito forte, acompanhada por uma significativa transferência de carga

eletrônica da platina para o suporte e um pronunciado abaixamento da energia da banda d se comparado com Pt não suportada. Por outro lado, em elevados recobrimentos, o comportamento se assemelha ao da Pt não-suportada. Nesse estudo, os autores concluem que, o sistema Pt/RuO₂ (110) com um recobrimento de 1 monocamada poderia ser uma alternativa em relação à Pt pura, uma vez que este sistema apresentaria uma alta estabilidade e uma atividade moderada.

Dentre outras propriedades, o dióxido de rutênio, RuO₂, é um excelente condutor eletrônico, possui elevada resistência química frente aos processos de corrosão e elevada estabilidade térmica^{70, 74-75}. Desta forma, o RuO₂ torna-se um excelente candidato para participar como suporte nos eletrocatalisadores empregados nas Células a Combustível, ainda mais se considerarmos o fato de que pode participar ativamente da reação como discutido, e também mostrado nos trabalhos de Rolison e colaboradores⁷⁶⁻⁷⁸.

Estudos anteriores realizados neste laboratório^{12, 79} apontaram que espécies de SnO₂ na superfície de materiais bimetálicos de PtSn/C podem ter uma forte influência no aumento da velocidade da reação de eletro-oxidação de monóxido de carbono, o que está de acordo com resultados apresentados por outros autores⁸⁰⁻⁸¹. Outras publicações também tratam da importância do SnO₂ em eletrocatalise, como nas reações de eletro-oxidação de formaldeído⁷¹ e etanol⁸².

1.5 Considerações sobre os temas de estudo da presente tese

Do exposto, cabe salientar que, assim como o comportamento de aglomerados de Pt frente à reação de oxidação de CO, estudos sobre a interação entre nanopartículas metálicas e o suporte é uma temática que, além de não ser muito bem compreendida, é ademais, pouco estudada, ainda mais se considerarmos o âmbito das Células a Combustível.

O presente projeto de doutorado visou contribuir para um maior conhecimento sobre i) a reação de oxidação de CO sobre aglomerados de partículas de Pt não suportadas e ii) o efeito do suporte (C-Vulcan, SnO₂ e RuO₂) sobre as propriedades eletroquímicas da Pt ancoradas nesses materiais. Para tanto, foram empregadas duas estratégias, sendo a primeira a redução química de Pt diretamente sobre os suportes, enquanto que, na segunda abordagem, partículas de Pt não suportadas sintetizadas previamente foram ancoradas sobre os diferentes substratos.

Tendo-se em vista as considerações acima, o presente texto está dividido em duas partes principais: i) estudo da oxidação de uma monocamada de CO adsorvido em amostras de Pt não suportada e ii) estudo da oxidação de CO em materiais suportados. Em ambas as partes, primeiramente serão descritas as etapas de síntese e caracterização estrutural dos materiais, seguidas pelos estudos eletroquímicos. Em todos os casos, foram feitas tentativas de se correlacionar os resultados eletroquímicos com as propriedades estruturais, o que se mostrou uma tarefa nem sempre possível de se realizar de maneira simples.

2. OBJETIVOS:

Os objetivos principais do projeto de doutorado são:

- Estudar a reação de oxidação eletroquímica de monóxido em carbono em meio ácido sobre partículas de Pt não suportadas;
- Investigar os efeitos do suporte na atividade catalítica da Pt frente a reação de oxidação de CO adsorvido. Os suportes utilizados serão o carbono Vulcan (C-Vulcan), óxido de estanho (SnO_2) e óxido de rutênio (RuO_2).

3. EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos materiais:

Pt não suportada: O preparo de Pt não suportada, descrita no decorrer deste texto por “Pt (MAF)”, foi realizado por meio de redução química, em meio aquoso, do ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) por ácido fórmico (2 mol L^{-1}) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Este procedimento é uma modificação do Método do Ácido Fórmico (MAF)⁸³⁻⁸⁵, um procedimento de síntese de eletrocatalisadores suportados patentado pelo grupo de Eletroquímica de São Carlos, visto que o MAF foi originalmente desenvolvido para a síntese de nanopartículas de Pt suportadas em Carbono Vulcan. Após o término da reação e decantado o precipitado, o sobrenadante incolor foi retirado e o precipitado lavado com água deionizada (Milli-Q, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$). O processo de lavagem foi repetido por três vezes.

SnO₂: A preparação do óxido de estanho foi realizada por meio da precipitação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ por meio da adição de base (NaOH) na solução de SnCl_4 . Na seqüência, o precipitado foi levado à temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ para a promoção do hidróxido à óxido de estanho. Deve-se ressaltar que, em temperatura ambiente, é muito provável que o material seja formado por óxidos de estanho hidratados, mas, neste texto será descrito por “SnO₂”.

RuO₂: De maneira análoga ao procedimento realizado para a preparação do óxido de estanho, o sal precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em água com a posterior adição de NaOH para formar RuO_xH_y que precipita em meio básico. Após completa precipitação, o material foi aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para a formação do óxido de rutênio. De maneira análoga ao SnO₂, o óxido de rutênio preparado será descrito abreviadamente por “RuO₂”, embora na realidade esteja hidratado na forma de “RuO₂ · xH₂O”, como mostrado por Rolison et al.⁷⁷.

Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂: Os materiais também foram preparados por redução química por ácido fórmico. De maneira geral, os suportes (C-Vulcan, SnO₂ ou RuO₂) foram adicionados em um béquer contendo ácido fórmico 2 mol L^{-1} . Após uma etapa de homogeneização (10 minutos em ultra-som), o sistema foi deixado em banho térmico à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, no qual foram

adicionados quantidades adequadas de H_2PtCl_6 aquoso a fim de gerar um catalisador suportado. Em todos os casos, a platina participa com 20% da massa do material.

Ancoramento da Pt não suportada “Pt (FAM)” nos diferentes substratos: O ancoramento foi conduzido por meio da simples impregnação dos suportes com as partículas de Pt por meio de agitação mecânica. Para tanto, suspensões aquosas de Pt (MAF) e dos diferentes suportes (C-Vulcan, SnO_2 e RuO_2) foram preparadas em separado e posteriormente misturadas sob agitação constante por 15 minutos. Uma vez decantado, o solvente foi retirado e o material restante colocado em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para a eliminação de água residual proveniente da síntese. Para fins de terminologia, os materiais ancorados posteriormente a síntese serão apresentados neste texto por “Pt + C”, “Pt + SnO_2 ” e “Pt + RuO_2 ”, para fazer distinção entre os materiais em que a Pt foi ancorada durante a síntese nos diferentes suportes, simbolizadas por “Pt/C”, “Pt/ SnO_2 ” e “Pt/ RuO_2 ”.

3.2 Caracterização Física dos materiais:

Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX): Os experimentos foram conduzidos com um microscópio eletrônico de varredura (DSM 960 Zeiss) com feixe de elétrons de 20 kV acoplado a um microanalisador Link Analytical QX 2000 e detector de SiLi.

Difratometria de Raios X (DRX): As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro convencional Rigaku, modelo Ru200B com a fonte de Raios X de Cu gerada com 50 kV e 100 mA. As varreduras foram realizadas a $2^\circ/\text{min}$. em um intervalo em 2θ de 20 a 100 graus. Alguns materiais foram estudados na linha de Difração de Raios X de Pó (XPD) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Neste caso, os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, no modo reflexão, com intervalo de varredura (em 2θ) de 20 a 110 graus, utilizando-se um comprimento de onda de 0,1542 nm ($K\alpha$ do Cu) calibrado com amostra padrão de silício (Si) e largura do feixe de 1 mm. Para uma melhor amostragem dos pontos experimentais foi utilizado um porta-amostra rotatório.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): As imagens de MET foram adquiridas em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM 120 com energia do feixe de 120

kV, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. As amostras foram preparadas a partir da deposição de alíquotas de suspensões aquosas dos materiais diretamente sobre o porta-amostra. Para as amostras de Pt não suportada, foram adicionadas à suspensão pequenas quantidades de tiuréia para promover uma maior separação das partículas, permitindo-se identificar melhor as características dos materiais. Resultados anteriores do grupo de Eletroquímica⁸⁵ apontaram que, devido ao átomo de enxofre presente na molécula, a tiuréia se adsorve fortemente em superfícies de Pt, podendo inclusive modular o tamanho de partícula em uma reação de síntese de Pt nanoparticulada realizada na presença de tiuréia. Após a deposição, os portas-amostras contendo os materiais foram deixados em vácuo em um dessecador por cerca de 6 a 8 horas.

Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS): As medidas de XAS foram realizadas no LNLS. Os experimentos “*ex-situ*” foram realizados depositando-se os materiais sobre uma fita especial denominada Kapton® da Dupont (que apresenta pouca absorção de Raios X) para formar uma camada fina e homogênea, de fundamental importância para a aquisição de resultados confiáveis. As medidas “*in situ*” foram realizadas por meio de uma célula espectro-eletroquímica, descrita em detalhes em algumas publicações⁸⁶⁻⁸⁷ e apresentada no Apêndice A. As análises dos resultados foram realizadas por meio do programa computacional livre IFFEFIT, composto principalmente pelos programas Athena e Artemis⁸⁸. Maiores detalhes sobre os procedimentos utilizados no tratamento dos resultados serão descritos nas seções adequadas.

3.3 Estudos Eletroquímicos:

As vidrarias, células e partes de PTFE (politetraflúoretileno, “Teflon®”- DuPont) foram limpas previamente a cada experimento de acordo com os procedimentos usuais em eletroquímica. As soluções de eletrólito suporte, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ ou HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, foram preparadas utilizando-se ácidos suprapuros (Merck) com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore, 18 MΩ cm²). Todos os gases utilizados (CO, Ar, N₂) foram adquiridos da AGA ou White Martins, com pureza superior a 99%. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (26 ± 1 °C) ou com temperatura controlada em 25 ± 1 °C em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Uma rede de platina platinizada foi empregada

como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) na mesma solução como eletrodo de referência, preparado a cada experimento. O eletrodo de trabalho foi preparado numa configuração de camada ultrafina⁸⁹⁻⁹⁰ contendo entre 28–100 μg de platina por cm^2 . Basicamente o procedimento consiste na deposição dos eletrocatalisadores sobre um substrato condutor (carbono vítreo ou ouro policristalino) a partir de suspensões aquosas dos materiais, formando uma camada catalítica de espessura entre 1 e 5 μm .

Para os experimentos de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (Stripping de CO), após adsorção do gás em 50 mV por 15 minutos, o CO dissolvido em solução foi removido borbulhando um gás inerte (Ar ou N_2) durante 40 minutos mantendo-se fixo o potencial em 50 mV, seguido do início da varredura potenciodinâmica entre os potenciais de 0,05 e 1,0 V ou salto potencioestático para um potencial final de interesse.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas com um potencioestato / galvanostato Electrochemical Interface SI1286, Solartron Schlumberger, acoplado a computadores contendo programas adequados de cada fabricante, os quais permitem a programação e o armazenamento dos resultados experimentais obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 PARTE 1: ESTUDOS COM Pt NÃO SUPORTADA

4.1.1 Difratometria de Raios X (DRX):

O difratograma obtido no LNLS é mostrado na Figura 5. Para comparação, também é mostrado o resultado obtido com uma amostra de Pt não suportada comercial (Johnson-Matthey Co., descrito como “J-M”). Qualitativamente, ambos difratogramas apresentam comportamento semelhante em relação à largura e intensidade dos picos, indicando que os materiais são muito similares em termos de estrutura e de tamanho médio dos cristalitos. Esses resultados mostram, de forma inédita, que o MAF pode ser empregado na preparação de Pt não suportada com propriedades estruturais similares as do o material comercial.

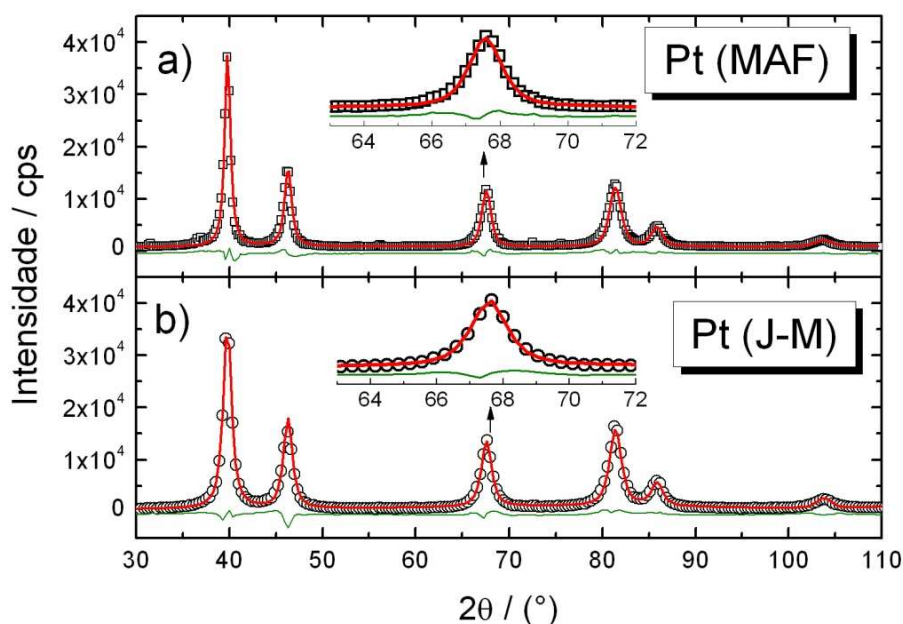


Figura 5: Padrões de Difração de Raios X obtidos para as amostras a) Pt (MAF) e b) Pt (J-M). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas contínuas o padrão de difração refinado pelo Método de Rietveld. A linha verde representa a diferença entre os valores experimentais e o refinamento.

Refinamento da célula unitária por meio do Método de Rietveld: O Método de Rietveld⁹¹ foi empregado para se obter um valor mais preciso do parâmetro de rede e do tamanho médio dos cristalitos. Os resultados dos refinamentos estão mostrados na Figura 5. Como evidenciado pela diferença entre o resultado experimental e o refinado, foi obtido um bom ajuste dos dados experimentais e os valores encontrados para o parâmetro de rede (a) e tamanho médio de cristalitos (p) estão na Tabela 1. Os valores mostram que os cristalitos são nanométricos (entre 9 e 12 nm) e que o material comercial Pt (J–M) apresenta, na média, cristalitos menores se comparado com o material preparado Pt (FAM).

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de rede e dos tamanhos médio dos cristalitos obtidos pelo refinamento da célula unitária pelo Método de Rietveld.

Parâmetro	Pt (MAF)	Pt (J–M)
Parâmetro de rede (a)	3,9203 Å	3,9185 Å
Tamanho médio dos cristalitos $p \parallel$	12,6 nm	9,20 nm
$p \perp$	11,6 nm	8,98 nm

Além disso, os valores do parâmetro de rede para ambos os materiais são menores que o valor tabelado para Pt, $a_{\text{Pt}} = 3,9231 \text{ \AA}$ (JCPDS). Na ausência de um suporte para as nanopartículas, a diminuição do parâmetro de rede está geralmente associada à contração da rede cristalina devido à tensão superficial^{39,73}, que influi de forma considerável em sistemas nanométricos.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

Além do tamanho de partícula, outro fator importante é a morfologia dos materiais e, a técnica de MET pode fornecer importantes informações acerca dos parâmetros em questão.

As imagens de MET obtidas em campo claro para as amostras de Pt não suportada Pt (FAM) e Pt (J–M) são mostradas na Figura 6. Devido ao elevado grau de aglomeração intrínseco das amostras, não foi possível predizer de forma precisa o tamanho e a morfologia das partículas, mas, algumas características foram encontradas. Para a Pt (MAF), o tamanho dos aglomerados de partículas varia de aproximadamente 10 nm para até algumas dezenas de nanômetros e são formados por grãos apresentando diâmetros em torno de 10nm. Em termos morfológicos, apresentam formas mais complexas além da morfologia esférica, como

dendritos e também partículas mais alongadas. Essas diferenças entre as amostras provavelmente estão relacionadas com diferentes rotas sintéticas utilizadas na preparação dos materiais.

De maneira comparativa, as imagens de MET parecem indicar qualitativamente que as partículas presentes na amostra comercial Pt (J–M) são menores que as encontradas na amostra preparada por redução química com ácido fórmico Pt (MAF).

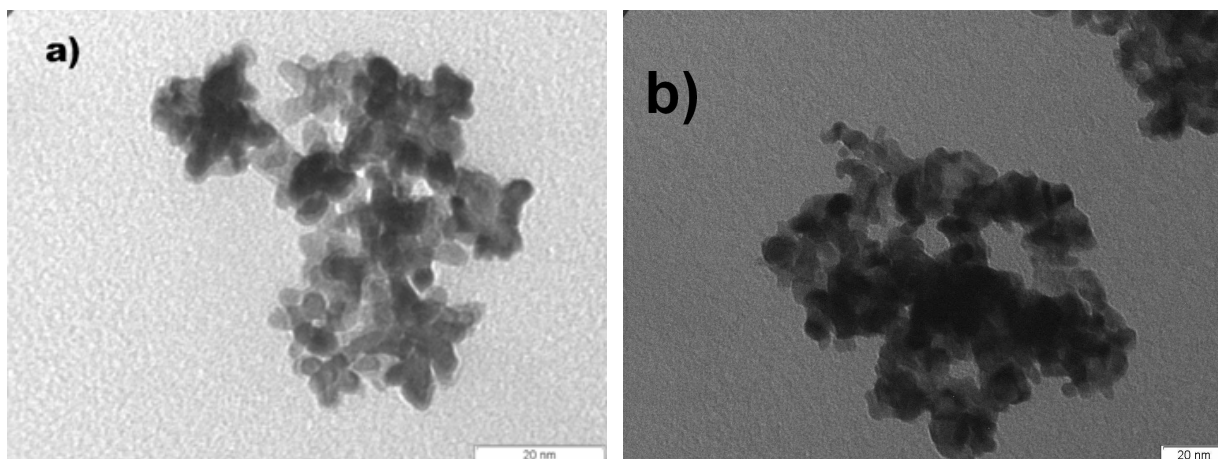


Figura 6 . Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão representativas para as amostras a) Pt (MAF) e b) Pt (J–M).

Kobayashi et al.⁹² relataram um tamanho médio de partícula de $7,0 \pm 1,8$ nm para uma amostra de Pt comercial, entretanto sem apresentar as respectivas imagens de MET nem o histograma correspondente. Kinoshita e Stonehart⁶ já nos anos 70 apresentaram micrografias de MET para amostras de Pt não suportadas, enfatizando todas as dificuldades em se obter histogramas de distribuição do tamanho de partículas. Comparando-se as imagens obtidas (Figura 6) com as publicadas por Kinoshita e Stonehart⁶ é possível observar muitas similaridades em relação à estrutura de aglomerados formados por partículas menores.

4.1.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Região “XANES”: A região do espectro que compreende um intervalo entre 50 eV antes e após a borda de absorção, é denominada região “XANES” (*X-Ray Near Edge Structure*) e fornece importantes informações sobre a ocupação eletrônica do material sob investigação,

causadas por i) variação na densidade de estados desocupados geradas por fatores intrínsecos e ii) transferência eletrônica do metal para o suporte⁹³⁻⁹⁴.

Mais especificamente, em muitos materiais, em bordas de absorção K ou L, os espectros de absorção mostram um pico pronunciado, chamado de “linha branca”, relacionado à densidade de estados finais desocupados^{52, 95-96}.

Em relação à platina, ao contrário das bordas L_I (que não produz linha branca) e L_{II} (que produz uma linha branca com intensidade pouco significativa), a borda L_{III} produz uma linha branca bem proeminente e, desta forma, foi escolhida para se investigar as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais preparados. Esta borda de absorção decorre de transições eletrônicas de elétrons do estado 2p para estados vazios da banda 5d⁹⁶, e fornece informações relacionadas ao grau de ocupação eletrônica da banda mais externa da Pt (banda 5d) que é envolvida nos processos eletrocatalíticos. A Figura 7 ilustra o espectro XANES obtido em ambiente “*ex situ*” para as duas amostras de Pt não suportadas.

Na Figura 7, a magnitude do pico de absorção (“linha branca”) de ambas as amostras é maior se comparada com a de uma folha de Pt metálica, tomada como referência. Este fato revela que os materiais estudados apresentam uma maior densidade de estados desocupados na banda 5d se comparados com a referência de Pt. Tal resultado era esperado, dado o caráter nanométrico das amostras em estudo⁸⁷, como observado por DRX e pelas imagens de MET.

Comparativamente, o material Pt (J–M) apresentou maior intensidade de absorção se comparado com Pt (MAF), sugerindo que o material comercial possui uma maior quantidade de estados desocupados. Resultados experimentais^{52, 87} e teóricos⁹⁴⁻⁹⁵ indicam que a intensidade da linha branca aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, o que permite supor que o material comercial, por possuir uma maior linha branca, apresenta um tamanho de partícula menor. Vale ressaltar que esta conclusão concorda completamente com os resultados de DRX e de MET.

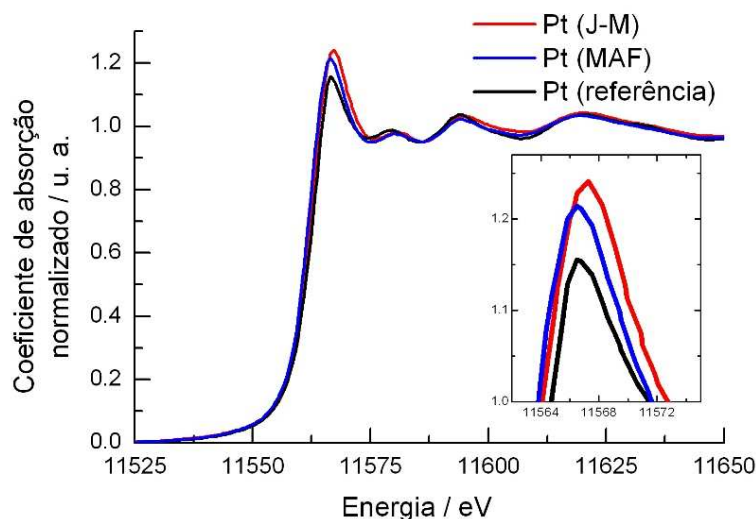


Figura 7: Espectro XANES obtidos para (—) Pt MAF e para (—) Pt (J-M) comercial na borda LIII da Pt. Experimentos realizados em temperatura ambiente.

Região EXAFS: A região do espectro compreendida em torno de 50 eV acima da borda de absorção ($E_0 = 11\,564$ eV) contém importantes informações estruturais, tais como a distância Pt–Pt ($d_{\text{Pt-Pt}}$) e o número de coordenação (N)^{87, 93}. Desta forma, a região de oscilações EXAFS foi separada do restante do espectro de absorção, como mostrado na Figura 8a, onde os valores de energia foram transformados no vetor de onda k definido pela equação $k = 2\pi / \lambda$ e dado por⁹³:

$$k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)(h\nu + E_0 - E_{\text{borda}})} \quad (3)$$

Na seqüência, foi aplicada a transformada de Fourier nos intervalos do espaço k descritos na Tabela 2 para separar as contribuições de diferentes esferas de coordenação, linha de base, etc., gerando um gráfico da magnitude da transformada em função da distância radial (R), mostrado na Figura 8b. Nesta Figura, destaca-se a presença de um pico principal em torno de 2,6 Å, referente à 1ª esfera de coordenação Pt–Pt^{52, 87, 95}.

Tabela 2 – EXAFS: parâmetros do ajuste da 1ª esfera de coordenação Pt–Pt.

Parâmetro	Pt (referência)	Pt (MAF)	Pt (J–M)
k – intervalo	3,621–12,557	3,600 – 12,628	3,600 – 12,573
R – intervalo	1,785–3,236	1,785 – 3,175	1,844 – 3,194
Fator–R(ajuste)	0,00195	0,00546	0,00520

Com o auxílio de um modelo teórico de uma célula unitária de estrutura cúbica de face centrada (cfc) para a Pt, foi gerado um padrão teórico de oscilações EXAFS que foi ajustado aos resultados experimentais para se obter os parâmetros estruturais de interesse. Os resultados do ajuste da primeira esfera de coordenação (no intervalo das distâncias radiais descritas na Tabela 2) estão mostrados na Figura 8b e revelam boa concordância com os resultados experimentais. Em termos estatísticos, os ajustes apresentaram um fator R abaixo de 0,05, um ajuste muito bom em termos da técnica de EXAFS.

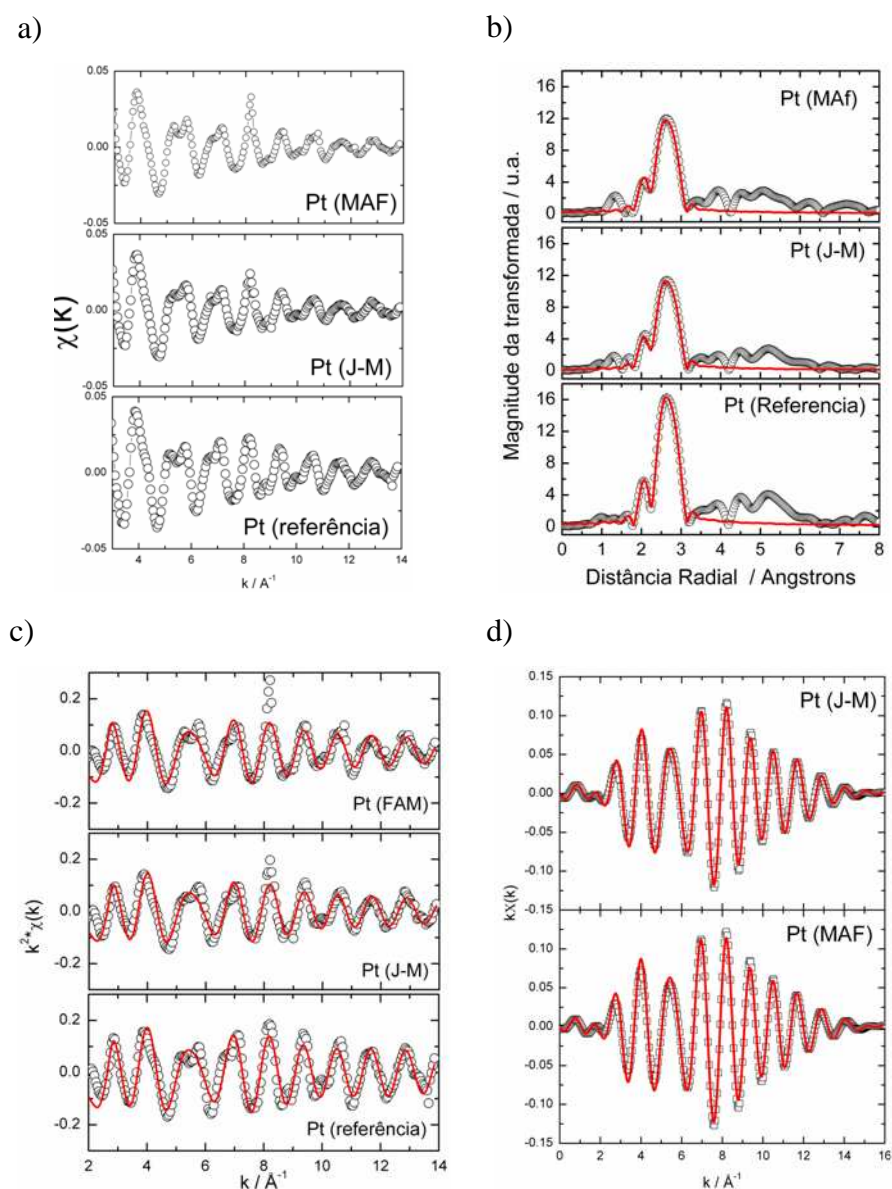


Figura 8:a) Oscilações EXAFS isoladas do espectro XANES para Pt (MAF), Pt (J-M) e folha de Pt (referência); b) Magnitude da transformada de Fourier das oscilações EXAFS para os resultados experimentais; c) oscilações EXAFS com peso k^2 ; d) Transformada de Fourier inversa para as oscilações EXAFS da 1ª esfera de coordenação Pt–Pt. Os pontos se referem aos resultados experimentais e as linhas contínuas ao ajuste da 1ª. esfera de coordenação Pt–Pt.

Na Figura 8c, é visto que o padrão de oscilações EXAFS teóricas referentes à 1ª. esfera de coordenação se ajustam muito bem para todo o espectro EXAFS (com peso de k^2), como também para as oscilações EXAFS experimentais referentes somente à primeira esfera de coordenação Pt–Pt obtidas por meio da transformada inversa mostrada na Figura 8d. Nesta Figura, o ajuste foi excelente tanto em termos de amplitude da oscilação quanto à posição das mesmas no espaço k (Angstroms⁻¹).

Os valores dos diferentes parâmetros provenientes dos resultados do ajuste para a 1ª. esfera de coordenação para diferentes parâmetros estruturais estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do ajuste da 1ª. esfera de coordenação Pt–Pt.

Parâmetro	Pt (MAF)	Pt (J–M)
Número de Coordenação (N)	11,2 ± 1,2	10,3 ± 1,3
Distância Pt–Pt / Å	2,756	2,756
Δr / Å	-0,0184 ± 0,0053	-0,0181 ± 0,0069
ΔE (zero) / eV	7,02 ± 1,08	8,04 ± 1,33

Analisando-se o número de coordenação (N), foram encontrados valores entre 10 e 11 átomos, ligeiramente menores do que 12, o valor esperado para um metal massivo contendo uma estrutura do tipo fcc como a Pt. Essa diferença pode estar relacionada ao caráter nanométrico do material, o qual possui quantidades maiores de átomos superficiais com baixo número de coordenação em comparação com materiais massivos.

Mukejee e McBreen⁵² apresentaram valores de número de coordenação de 10,56 para eletrocatalisadores de Pt/C (20 % em massa de metal sobre carbono) apresentando cristalitos da ordem de 3nm e 11,47 para Pt/C (60% em massa de metal) apresentando tamanho médio de cristalitos de 9nm, um tamanho muito próximo dos cristalitos presentes nas amostras Pt (MAF) e Pt (J-M). Desta forma, valores do número de coordenação entre 11 e 12 eram esperados.

Os valores encontrados para as distâncias Pt–Pt são menores que o valor tabelado para uma amostra massiva de Pt, $d_{Pt-Pt} = 2,77$ Å, e este fato também era esperado, uma vez que os resultados de difração de Raios X (DRX) revelaram uma contração da rede cristalina se comparado com o material padrão. Essas diferenças no número de coordenação e nas distâncias inter-atômicas em princípio seriam responsáveis pelas diferenças encontradas no espectro XANES, que estão relacionadas com a estrutura eletrônica dos materiais³⁹.

4.1.4 Estudos Eletroquímicos

4.1.4.1 Voltametria Cíclica:

O perfil de corrente–potencial da interface eletrodo/solução em eletrólito ácido é de grande importância em electrocatálise, uma vez que fornece importantes informações a respeito da superfície do metal em contato com a solução.

O perfil voltamétrico da Pt (MAF) e Pt (J-M) foi estudado em dois eletrólitos diferentes (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) visto que os processos de adsorção e dessorção de hidrogênio (processos entre 0,05 e 0,450 V) ficam mais intensos em ácido sulfúrico se comparado com o ácido perclórico⁹⁷. Os resultados são mostrados na Figura 9.

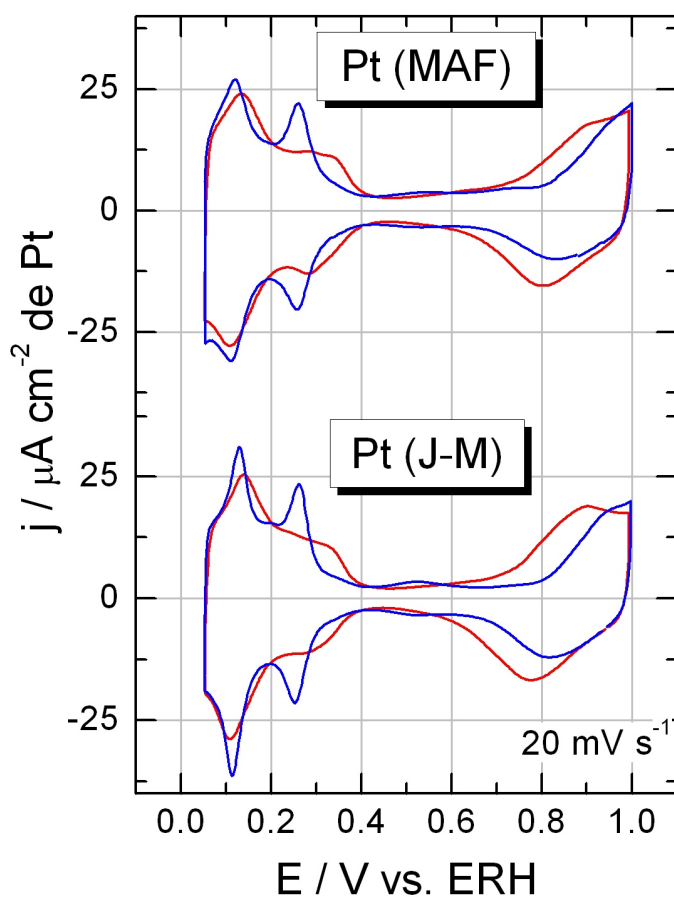


Figura 9: Voltamogramas cíclicos obtidos em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha) e em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul) para a) Pt (MAF) e b) Pt (J-M).

Ambos materiais apresentam dois picos relativamente largos centrados em 0,13 V e 0,26 V e entre 0,3–0,4V há um pequeno ombro após o pico em 0,26 V. De acordo com Feliu e colaboradores^{47, 97} picos voltamétricos centrados em 0,12 V estão relacionados com faces cristalográficas do tipo (110), como também com pequenos domínios (110) e um degrau (110) em um terraço (111). Por outro lado, o pico em 0,26 V pode ser relacionados à contribuições de degraus (100) em terraços (111) e sítios ordenados de configuração (100) próximo à um degrau ou defeito.

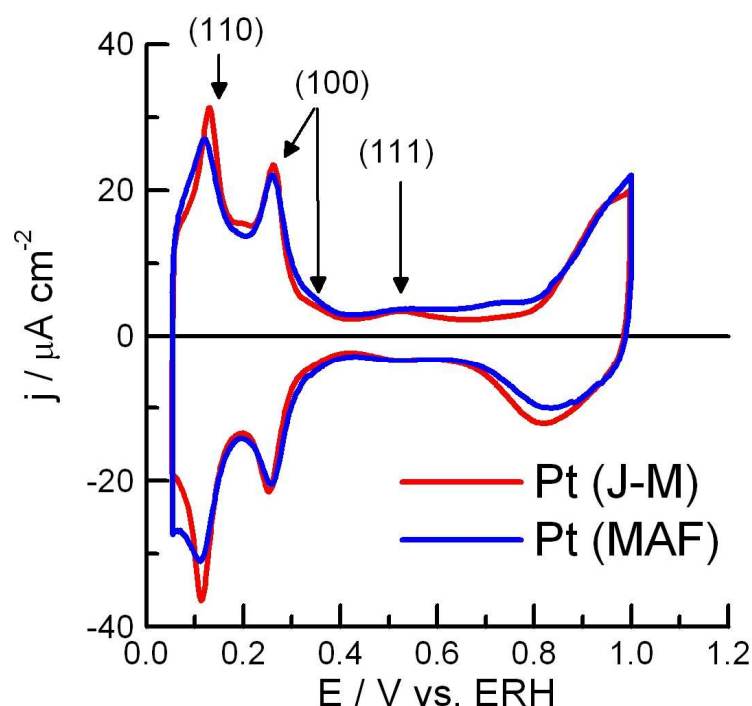


Figura 10 : Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os materiais Pt (MAF) e Pt (J-M).

Sendo assim, comparando-se o comportamento de ambos os materiais em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ mostrado na Figura 10, pode-se inferir que o material Pt (J-M) apresenta uma maior quantidade de domínios do tipo (110) se comparado com a Pt (MAF), visto que apresenta correntes maiores nessa região de potencial. Para o pico em 0,26 V relacionado ao plano (100), uma vez que as intensidades das correntes observadas para os materiais são praticamente iguais dentro dos erros experimentais, aparentemente eles apresentam a mesma quantidade de planos expostos com características (100).

Adicionalmente, baseado no trabalho de Cuesta et al.⁹⁸, pode-se sugerir, também, que os sítios superficiais consistem em pequenos domínios (111) e (100), visto que sítios pequenos (111) dão origem à uma contribuição constante à região de adsorção/dessorção de

hidrogênio entre 0,05 e 0,3 V, enquanto que pequenos sítios superficiais (100) contribuem para as correntes na região entre 0,3 e 0,4 V. O processo relacionado às correntes observadas em 0,5 V pode ser assinalado à adsorção de (bi)sulfato em domínios (111)⁹⁷.

Em termos de carga de dessorção de hidrogênio, para a Pt (J-M), apesar da diferença dos eletrólitos, o cálculo da carga envolvida no processo entre 0,05 e 0,42 V foi de 203,56 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (HClO_4) e 205,07 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (H_2SO_4), resultando em apenas 0,74% de diferença entre os dois eletrólitos, estando, portanto, dentro do erro experimental. De maneira análoga, para a Pt (MAF), a carga obtida foi de 209,76 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (HClO_4) e 202,88 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (H_2SO_4), sendo apenas 3,3 % a diferença entre os dois eletrólitos.

Comparando-se os dois materiais, Pt(MAF) e Pt(J-M), os resultados eletroquímicos de voltametria cíclica parecem indicar que o material comercial apresenta uma orientação superficial preferencial em sítios do tipo (110).

Na varredura reversa (em sentido catódico), o pico de redução de óxidos ocorre em potenciais distintos para ambos os materiais. Para o material preparado Pt (MAF) em HClO_4 o pico aparece em 0,801 V enquanto para o material comercial Pt (J-M) ocorre em 0,775V*. Com os resultados em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a mesma tendência foi encontrada, com picos em 0,835 V para Pt (MAF) e 0,820 V para Pt (J-M). De acordo com vários autores, o potencial de pico de redução de óxidos reflete um efeito de tamanho de partícula^{28, 51, 99}, em que partículas menores apresentam um maior sobrepotencial (isto é, menores potenciais na escala de potencial empregada) para a redução dos óxidos formados, indicando uma maior interação com as espécies oxigenadas formadas. Tais conclusões encontram suporte em resultados de cálculos teóricos conduzidos por Han et al.¹⁰⁰ que mostram que a energia de adsorção de O e de OH em partículas de Pt são fortemente afetadas pelo tamanho e pela estrutura das nanopartículas.

É importante ressaltar que as conclusões qualitativas acerca do tamanho de partícula relacionadas com o pico de redução de óxidos estão de acordo com os valores de tamanho de cristalito obtidos por DRX bem com também com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas que sugeriam um menor tamanho de partícula para Pt (J-M) se comparada com Pt (MAF).

* Nota: Os valores médios dos potenciais de pico de redução de óxidos em HClO_4 0,1 mol L^{-1} empregado-se ao menos 5 medidas independentes é 0,808 V para Pt (MAF) e 0,777 V para Pt (J-M).

4.1.4.2 Oxidação de uma monocamada de CO adsorvido: o “Stripping de CO”:

Os resultados do stripping de CO potenciodinâmico obtido a 10 mV s^{-1} bem como o voltamograma cíclico subsequente estão mostrados na Figura 11. Na região de potencial entre 0,05 e 0,4 V pode-se verificar a ausência dos picos de desorção de hidrogênio (upd), definindo somente correntes de carga da dupla camada elétrica. Este fato mostra que a adsorção de CO formou uma monocamada compacta, bloqueando completamente os sítios de adsorção de hidrogênio.

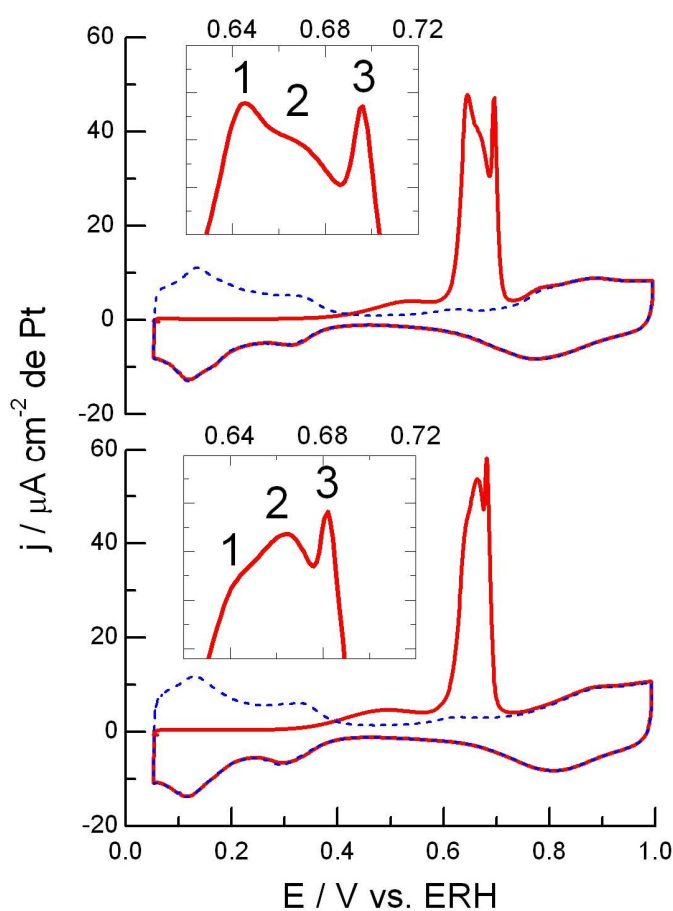


Figura 11:($\color{red}\rightarrow$) Stripping de CO e ($\color{blue}\dashrightarrow$) voltamograma subsequente sobre Pt (J-M) (acima) e Pt (MAF) (abaixo) obtidas com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Para potenciais acima de aproximadamente 0,4 V o incremento da corrente pode ser atribuído ao início da reação de oxidação de CO (geralmente chamado de “*onset potential*”). Após o início da oxidação, há a formação de um “*plateau*” de corrente (denominado de pré-pico) entre 0,450 e 0,650 V, seguido de um aumento drástico da corrente para potenciais acima de 0,650 V, definindo um pico largo composto por pelo menos 3 outros processos,

como identificado nos detalhes da Figura 11. Após a varredura completa, foi registrado um segundo ciclo voltamétrico (voltamograma base) o qual mostra o comportamento típico da Pt em meio ácido (comparar com a Figura 9). O voltamograma subsequente indica também a completa oxidação de CO durante o primeiro ciclo de potencial, visto que o segundo ciclo apresentou uma região de adsorção de hidrogênio bem definida e também não evidenciou correntes de oxidação de CO em potenciais mais positivos.

Tendo-se em vista a presença de múltiplos picos durante a oxidação de CO, algumas considerações devem ser feitas a respeito das prováveis causas desse comportamento. Uma análise detalhada da literatura revela que cinco fatores poderiam ser elencados para se explicar o aparecimento da multiplicidade de picos durante a oxidação de CO, dentre eles i) efeitos de orientação preferencial de faces cristalinas⁴⁷, ii) efeitos de difusão do CO entre as faces cristalinas³⁷, iii) efeitos de tamanho de partícula relacionados somente à quantidade de faces expostas como função do tamanho¹⁰¹, iv) efeitos de tamanho de partícula envolvendo também a estrutura eletrônica^{36, 48} e v) efeitos de aglomeração⁴⁰⁻⁴¹.

Em geral, os autores atribuem à causa da multiplicidade de picos somente à um dos fatores descritos. Entretanto, como será discutido mais adiante, vários fatores podem estar correlacionados e a atribuição à somente um determinado fator pode não ser adequado.

À primeira vista, pode-se argüir que a multiplicidade de picos encontrada seria causada por diferentes quantidades de faces expostas ao eletrólito, como evidenciado pelo voltamograma base dos materiais em ácido sulfúrico (Figura 10) que mostrou uma quantidade maior de faces do tipo (110). Entretanto a Figura 12 revela que embora o perfil do pico mais anódico (identificado pelo número 3 nos detalhes da Figura 11) seja semelhante em ambos os casos, eles ocorrem em diferentes potenciais.

Além disso, o material comercial Pt (J-M) que apresentou o maior valor de potencial para a oxidação completa da monocamada de CO adsorvido, revelou uma maior quantidade de sítios do tipo (110) pelos experimentos de voltametria cíclica. Como discutido na Introdução, Ledebeva et al.²⁵ mostraram que ao aumentar a quantidade de defeitos (degraus) do tipo (110) em terraços do tipo (111) há um deslocamento de pico para menores valores de potencial. Dessa forma, o comportamento experimental esperado seria o oposto do observado. Do exposto, os resultados indicam que o simples efeito de orientação preferencial relacionado à quantidade de faces cristalinas não parece ser um argumento forte para explicar o comportamento encontrado.

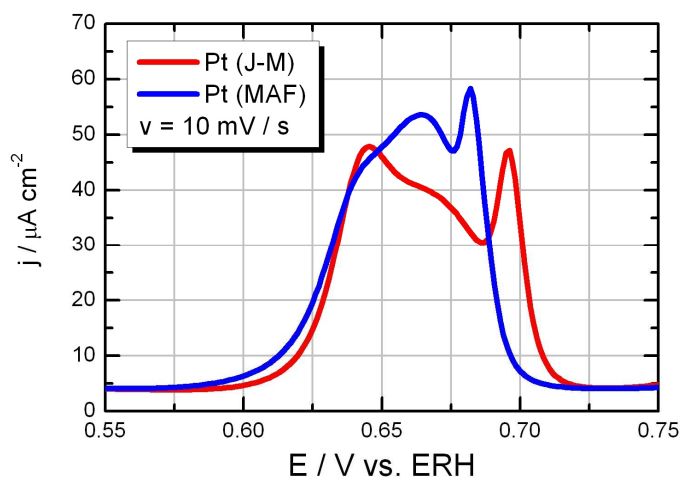


Figura 12: Comparação do pico principal de oxidação de CO adsorvido conduzido para Pt (J-M) e Pt (MAF). Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Outra provável causa da ocorrência de múltiplos picos no stripping de CO é a presença de aglomerados de partículas, como descrito na Introdução. Visto que a aglomeração das partículas leva a ocorrência da reação em menores potenciais e considerando que ambos materiais iniciam o pico principal em valores de potencial muito próximos, o efeito de aglomeração, embora possa estar ocorrendo devido a morfologia dos materiais, não explicaria completamente as diferenças encontradas no Stripping de CO, principalmente as relacionadas ao pico mais anódico (pico 3).

Savinova et al.^{28, 48-49} publicaram uma série de trabalhos em que foi proposto que o stripping de CO seria como uma espécie de impressão digital da distribuição dos tamanhos de partícula, em que a oxidação de CO sobre partículas menores ocorre em maiores sobrepotenciais, como descrito na Introdução. Behm et al.¹⁰², prepararam catalisadores modelo de Pt suportados em carbono vítreo por meio da técnica de litografia coloidal e estudaram a reação de CO adsorvido (Stripping de CO) acoplado à técnica de DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*). As partículas sintetizadas apresentam morfologia de discos com tamanhos de cerca de 100 a 140 nm (algumas imagens de microscopias dos referidos materiais estão reproduzidas na Figura 13a). Os autores também notaram que o método de preparação utilizado formava, além dos nanodiscos, pequenas partículas (da ordem de 5 nm), como mostrado no detalhe da Figura 13a. Nestes materiais, o stripping de CO revelou a presença de um pico mais anódico além do pico principal, o qual também era claramente observado no espectro de massas (Figura 13b).

Entretanto, ao modificar o processo de síntese para evitar a formação das nanopartículas de 5nm (gerando apenas os nanodiscos de 100nm), os experimentos de Stripping de CO resultaram em apenas um pico, em potenciais menos positivo dos observados

para pequenas nanopartículas de Pt (amostras HCL-10 e HCL20 da Figura 13b). Baseado nestes resultados, Behm e colaboradores¹⁰² também concluíram que os picos que aparecem em maiores potenciais seriam devidos a oxidação de CO em partículas menores e que a presença destes picos mais positivos poderia ser utilizada para a detecção de nanopartículas pequenas em estruturas maiores.

Desta forma, tendo-se em mente as considerações acima e comparando-se os potenciais do pico 3 para ambos materiais (Figura 12), pode-se supor que o pico mais anódico do stripping de CO para material comercial Pt (J-M) revelaria a presença de partículas menores do que no material preparado.

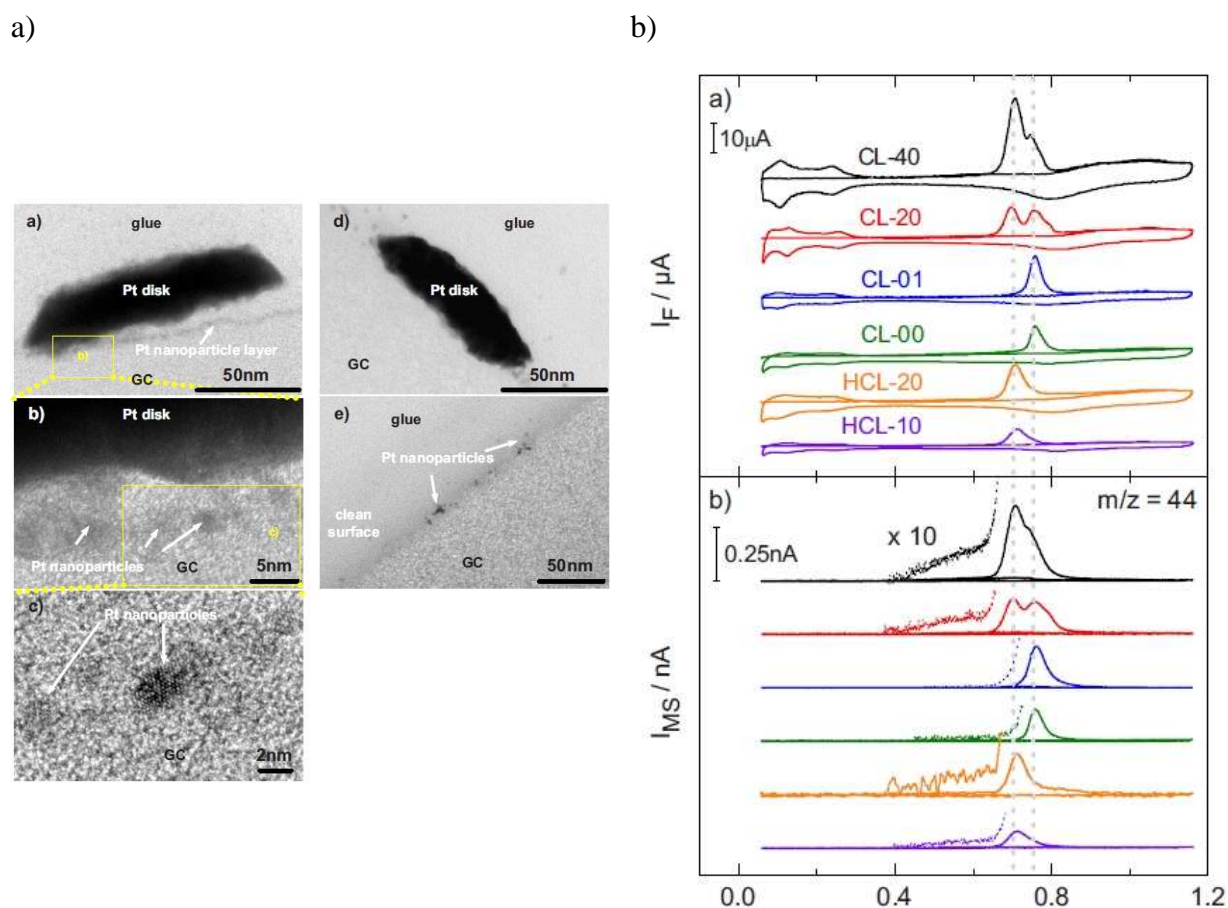
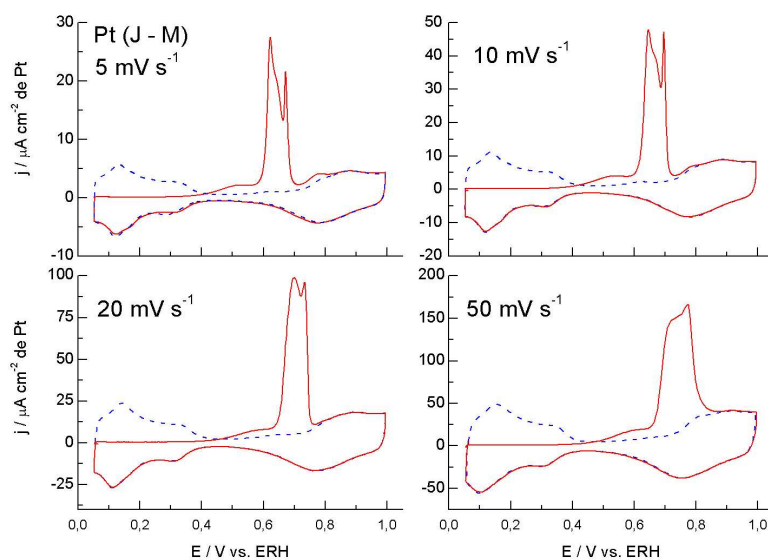


Figura 13: a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de Pt preparadas pelo método de litografia coloidal. Note que além de discos de cerca de 100nm, há partículas de cerca de 5nm, como indicado nas imagens. b) Experimentos de stripping de CO em diferentes amostras de Pt/carbono vítreo preparadas pelo método de litografia. Os experimentos eletroquímicos foram acoplados à um espectrômetro diferencial de massas (DEMS) o qual permitiu o acompanhamento da $m/z = 44$. Figuras extraídas da ref.¹⁰².

Para se obter mais informações sobre o perfil da corrente em função do potencial, em especial o comportamento do pico mais anódico (visto que poderia ser um indicativo do

tamanho de partícula), foram realizados experimentos em que a velocidade de varredura foi variada de 5 a 50 mV s^{-1} . O resultados para a Pt (J-M) e Pt (MAF) estão mostrados na Figura 14:

a)



b)

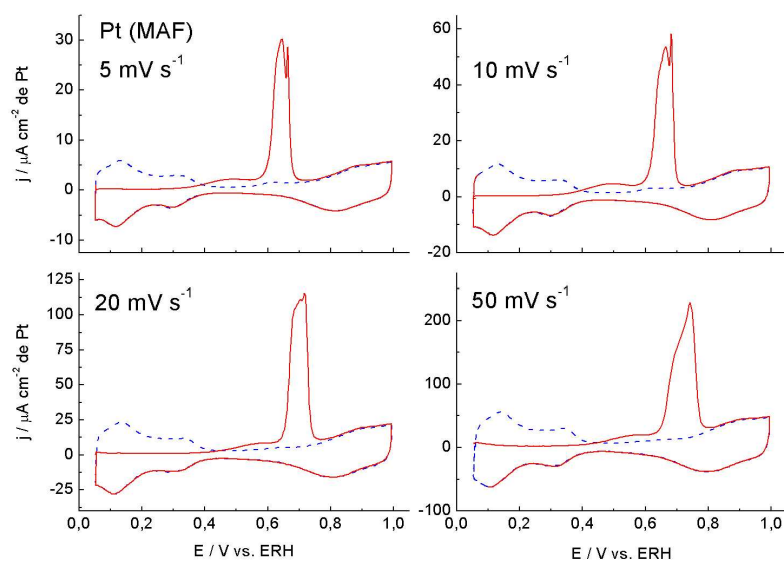


Figura 14: Experimentos de Stripping de CO sobre a) Pt (J-M) e b) Pt (MAF) realizados em diferentes velocidades de varredura, como indicado na Figura.

Como mostra a Figura 14, algumas características podem ser identificadas, tais como: i) em todas as velocidades de varredura estudadas o perfil de corrente em função do potencial apresenta multiplicidade de picos; ii) a definição dos picos diminui à medida que aumenta a

velocidade de varredura; iii) a corrente referente ao pico mais anódico (pico 3) aumenta com a velocidade de varredura, ao passo que as correntes referentes aos processos menos anódicos diminuem.

Tendo-se em vista as considerações acima, em especial a que diz respeito que o pico mais anódico poderia estar relacionado com a oxidação de CO em partículas menores, o potencial deste pico foi analisado em função da velocidade de varredura, e os resultados são mostrados na Figura 15.

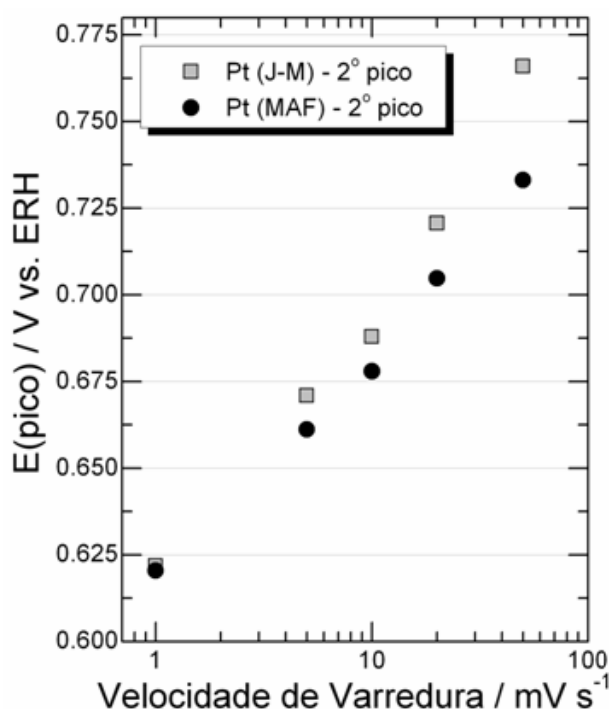


Figura 15: Comportamento do potencial do 2º pico presente no Stripping de CO em função da velocidade de varredura. Os valores mostrados representam a média aritmética de dois experimentos independentes.

Como é verificado na Figura 15, na medida em que a velocidade de varredura é aumentada, o potencial de pico desloca-se para maiores potenciais, como esperado para processos irreversíveis^{3-4, 103}. Entretanto, analisando-se de forma comparativa o comportamento encontrado para Pt (J-M) e Pt (MAF), é visto que em todo o intervalo de velocidades de varredura investigado, a amostra comercial Pt (J-M) apresentou os maiores sobrepotenciais do pico mais anódico. As diferenças de potencial entre as duas amostras aumentam com a velocidade de varredura, chegando a 35 mV de separação a 50 mV s^{-1} .

Os resultados apresentados indicam, portanto, que o pico mais anódico presente na voltametria stripping de CO pode ser relacionado com a ocorrência da reação em partículas menores. Note que tal conclusão também encontra suporte nos resultados obtidos pela

voltametria cíclica em eletrólito suporte, como também nas etapas de caracterização física dos materiais, em especial DRX e XAS.

Informações sobre o mecanismo da reação: Como apontado por Koper et al.²⁰, algumas publicações tratam do comportamento do potencial do pico em função da velocidade de varredura. De acordo com esses trabalhos, os valores dos coeficientes angulares gerados nesses gráficos estariam relacionados com o mecanismo da reação, de maneira análoga aos coeficientes de Tafel, isto é, $dV/d\log j$, em que V é o potencial (ou sobrepotencial) da reação em estudo e j é a densidade de corrente observada experimentalmente (na ausência de efeitos de transporte de massa e elevados sobrepotenciais). Desta forma, foram realizadas análises sobre quais os valores de coeficientes de Tafel que mais se aproximavam dos dados experimentais relacionados ao pico mais anódico de oxidação de CO como mostrado na Figura 16.

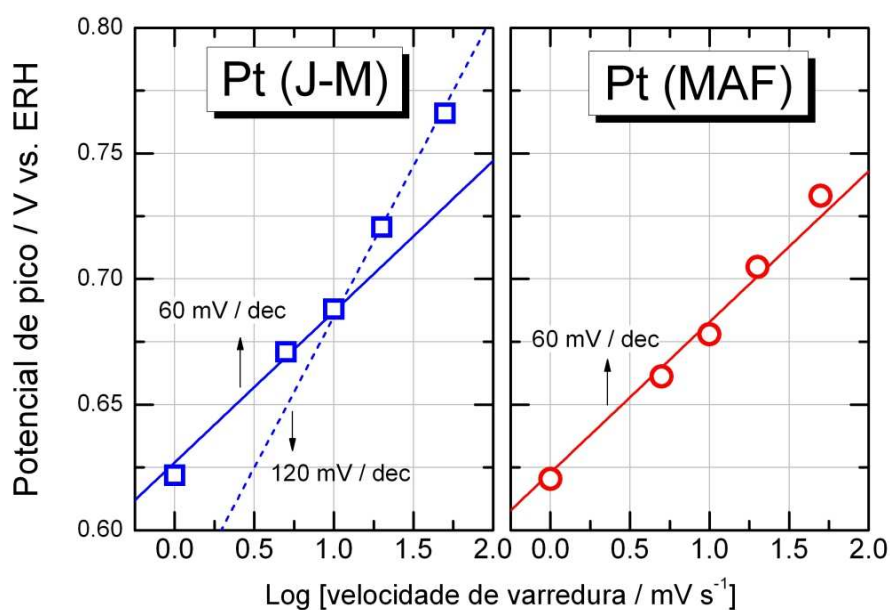


Figura 16: Comportamento do potencial de pico em função da velocidade de varredura contendo as inclinações de Tafel mais próximas dos resultados experimentais.

Como pode ser visto na Figura 16, para o material Pt (J-M), para velocidades de varredura até cerca de 10 mV s^{-1} os valores dos potenciais de pico apresentam boa concordância com o coeficiente de Tafel de 60 mV / década , ao passo que para velocidades de varredura acima de 10 mV s^{-1} os valores concordam com o coeficiente de Tafel de 120 mV / década . Visto que o coeficiente de Tafel está relacionado ao mecanismo da reação, os

resultados obtidos para a Pt (J-M) sugerem, numa primeira aproximação, uma mudança de mecanismo da reação com o aumento da velocidade de varredura.

Por outro lado, para o material preparado, Pt (MAF), apenas um valor de coeficiente de Tafel de 60 mV / década parece concordar com os valores de potenciais de pico encontrados, indicando que a reação se processa pelo mesmo mecanismo em todo o intervalo de velocidades de varredura empregados.

De acordo com vários autores^{23, 25, 29, 31}, um coeficiente de Tafel de 60 mV/década estaria relacionado à um mecanismo de oxidação de CO em que a formação de espécies OH_{ads} seria reversível e, portanto, o recobrimento superficial de OH (θ_{OH}) seria sempre dado pela expressão $(1-\theta_{\text{CO}})$ e que a etapa determinante da reação seria uma etapa puramente química em que as espécies OH_{ads} reagiriam com as moléculas de CO_{ads} gerando COOH_{ads} como intermediário da reação, como exposto da Introdução (equações 2a-c).

Por outro lado, três situações poderiam gerar coeficientes de Tafel de 120 mV/década, como descrito por Savinova et al.³¹ e reproduzidos na Tabela 4 e relacionados com as reações descritas pelas equações 1(a,b) e 2(a-c) na Introdução:

Tabela 4 – Valores dos coeficientes de Tafel e das respectivas expressões para a velocidade de reação para diferentes etapas determinantes da velocidade (EDV). Dados extraídos da ref. ³¹.

Caso	Adsorção de OH	Oxidação de COads	EDV*	Equação de Velocidade	Expressão para o Coeficiente de Tafel	Coeficiente de Tafel $\alpha i = 0,5/\text{mV} \text{ déc}^{-1}$.
A	Reversível	Química	2b	$k_{2b}(k_{1a}^0/k_{-1a}^0)\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})\exp(FE/RT)$	$(2,3RT)/F$	60
B	Reversível	Eletroquímica	1b	$k_{1b}(k_{1a}^0/k_{-1a}^0)\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})\exp[(1+\alpha_2)FE/RT]$	$(2,3RT)/[(1+\alpha_2)F]$	40
C	Irreversível	Química	2a	$k_{1a}(1-\theta_{\text{CO}})\exp[\alpha_1FE/RT]$	$(2,3RT)/\alpha_1F$	120
D	Irreversível	Eletroquímica	2a	$k_{1a}(1-\theta_{\text{CO}})\exp[\alpha_1FE/RT]$	$(2,3RT)/\alpha_1F$	120
E	Irreversível	Química	2b	$k_{2b}\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})$	0	0
F	Irreversível	Eletroquímica	1b	$k_{1b}\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})\exp[\alpha_2FE/RT]$	$(2,3RT)/\alpha_2F$	120

Em todos os casos em que o coeficiente de 120 mV/década aparece (C, D e F), a etapa de adsorção de OH é considerada irreversível e a única diferença entre as eles é a etapa determinante da velocidade (EDV), sendo que o mecanismo de oxidação de CO ocorra por etapa química (caso C) ou por etapa eletroquímica (casos D e F).

Visto que para a Pt (J-M) o pico 3 inicia com inclinação de 60 mV/década e depois passa para 120 mV/década, poderíamos tentativamente supor que essa troca de mecanismo da reação estaria relacionada à variações na reação de adsorção de OH_{ads} , de reversível (caso A) para irreversível (caso C), mas ambas com a etapa química de oxidação de CO.

De acordo com as etapas de caracterização, a Pt (J-M) apresenta menores partículas se comparada com a Pt (MAF), possuindo maior força interação com espécies OH, como ficou evidente pela voltametria cíclica em eletrólito suporte, onde maiores sobrepotenciais foram encontrados para redução das espécies oxigenadas se comparado com o material Pt (MAF). Assim, a mudança de inclinação de Tafel de 60 mV/década para 120 mV/década encontrada no material Pt (J-M) e ausente na Pt (MAF) também revela evidências de um efeito de tamanho de partícula.

Experimentos Potenciostáticos: Dado às intrigantes diferenças encontradas para os materiais, tanto de potencial de pico quanto informações mecanísticas da reação nos experimentos de Stripping potenciodinâmico (voltametria cíclica), foram realizados experimentos potenciostáticos, mais adequados para investigações acerca do mecanismo da reação.

A investigação do perfil corrente – tempo para a oxidação de CO por meio de saltos potenciostáticos têm se mostrado uma abordagem muito útil no estudo da oxidação eletroquímica de CO adsorvido, gerando informações interessantes acerca do mecanismo da reação. Diversos trabalhos, desde o início da década de 60 com o famoso trabalho de Gilman¹⁹ que propôs que o mecanismo da oxidação de CO passaria por uma etapa do tipo Langmuir-Hinshelwood (combinação entre 2 espécies adsorvidas) até trabalhos recentes publicados por vários autores empregam a técnica de saltos potenciostáticos para o estudo da oxidação de CO^{21-25, 28, 41, 45}.

O comportamento da corrente em função do tempo para o Stripping de CO por meio de um único salto potenciostático de 50 mV para diferentes potenciais finais são mostrados na Figura 17.

De forma análoga aos resultados obtidos em condições potenciodinâmicas, o stripping de CO potenciostático mostrou comportamentos distintos entre os materiais Pt (J-M) e Pt (MAF). No caso do material comercial Pt (J-M), foram observados três processos, sendo 2 picos bem separados, em que o tempo e intensidade do máximo de corrente variou com o potencial.

Entretanto, para a Pt (MAF), 3 processos bem separados foram claramente identificados, como indicado na Figura 17 pelos números I, II e III. Para maiores potenciais, a definição dos processos é perdida, gerando apenas um processo na escala de tempo, como apresentado para o potencial de 0,700 V.

É interessante notar que, enquanto o perfil corrente – tempo obtido em 0,700 V para a Pt (J-M) apresenta 2 picos bem definidos, ao passo de que para a Pt (MAF) é visto somente um decaimento muito rápido da corrente com o tempo. Este resultado pode ser comparado com os resultados do Stripping de CO potenciodinâmico da oxidação de CO em que a oxidação completa da monocamada de CO adsorvido ocorria em potenciais maiores para a amostra comercial Pt (J-M) se comparada com a amostra preparada Pt (MAF).

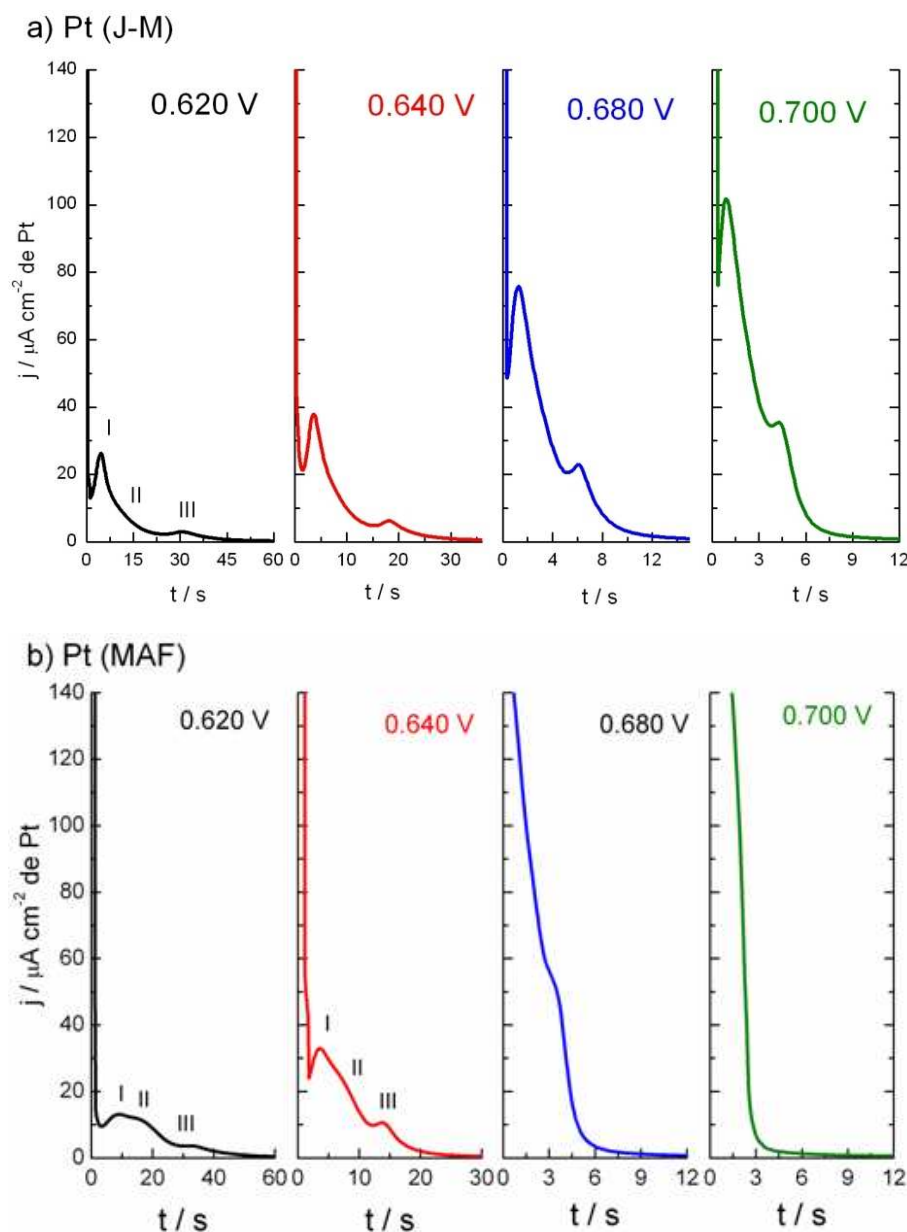


Figura 17: Experimentos de oxidação de CO por saltos potencioestáticos para a) Pt (J-M) e b) Pt (MAF).

De forma geral, os resultados mostram a presença de 3 picos na escala de tempo. É interessante notar que os modelos mecanísticos existentes para a oxidação eletroquímica de

CO adsorvido por meio de duas espécies adsorvidas (mecanismo do tipo Langmuir – Hinshelwood, L-H) prevêem a formação de um pico de corrente. Uma expressão atualmente bem conhecida para a corrente em função do tempo para um mecanismo do tipo L-H é dada por^{25, 41, 45, 104}.

$$i(t) = \frac{Qk \exp(-k(t-t_{\max}))}{[1 + \exp(-k(t-t_{\max}))]^2} \quad (4)$$

Em que Q é a carga total de oxidação, k é a constante de velocidade para um dado potencial e t_{\max} é o tempo em que a corrente desenvolve um máximo. Para ilustrar o comportamento da função, o perfil corrente-tempo dado pela equação 4 é mostrado na Figura 18.

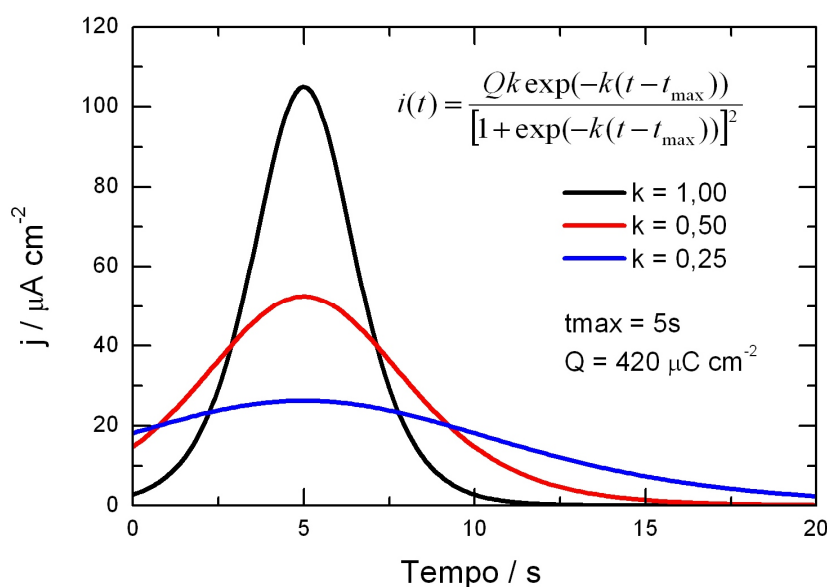


Figura 18: Simulação da curva corrente – tempo a partir do modelo de oxidação de CO adsorvido descrito pela equação (4). Condições indicadas na Figura.

Como pode ser visto na Figura 18, para um caso hipotético que $t_{\max} = 5 \text{ s}$ e $Q = 420 \mu\text{C cm}^{-2}$, a medida que é aumentado o valor da constante de velocidade o pico sofre um estreitamento. Em outro caso (não mostrado) pode-se ter para um dado valor de constante de velocidade, diferentes valores de carga envolvida, onde a área sob a curva varia, visto que a integral da corrente com o tempo, que é a carga, varia.

Analisando-se os resultados obtidos para amostras de Pt não suportadas, onde percebe-se a presença de 3 processos na escala de tempo, conclue-se que a equação acima poderia ser modificada para descrever melhor tais eventos. Assim, assumindo que para cada processo há

uma função do tipo da equação 4, poderíamos representar a corrente global do sistema como sendo a combinação linear dos processos individuais. Assim sendo, tem-se a seguinte expressão da corrente em função do tempo:

$$i(t) = \frac{Q_1 k_1 \exp(-k(t-t_{1,\max}))}{[1 + \exp(-k(t-t_{1,\max}))]^2} + \frac{Q_2 k_2 \exp(-k(t-t_{2,\max}))}{[1 + \exp(-k(t-t_{2,\max}))]^2} + \frac{Q_3 k_3 \exp(-k(t-t_{3,\max}))}{[1 + \exp(-k(t-t_{3,\max}))]^2} \quad (5)$$

Onde Q_1 , k_1 e $t_{1,\max}$ se referem aos processos em tempos mais curtos (chamados de agora em diante de “pico 1”), Q_2 , k_2 e $t_{2,\max}$ estão relacionados com o segundo processo (pico 2) e Q_3 , k_3 e $t_{3,\max}$ descrevem o processo que aparece em tempos mais longos, denominado “pico 3”. Um procedimento semelhante foi empregado por Vidal-Iglesias et al.⁴⁵ para descrever a presença de dois processos na oxidação de CO em superfícies escalonadas, por Inkaew et al.¹⁰⁵ em eletrodos de Pt Black em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ e por Santos et al.²³ em eletrodos de Pt(111), embora este último trabalho utilizou outra expressão matemática.

Desta forma, após a determinação dos tempos de máximo de corrente para os picos 1 e o 3, bem como a carga total de oxidação (área sob a curva corrente - tempo), os demais parâmetros foram obtidos por meio do ajuste da função aos dados experimentais.

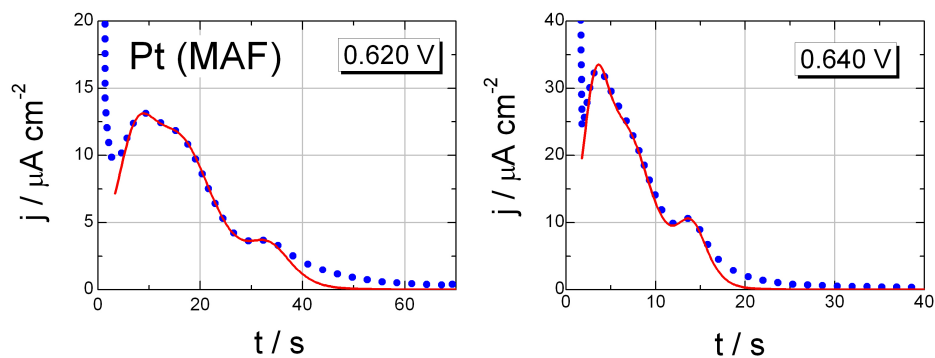
Como pode ser verificado na Figura 19, o modelo representa da forma bastante razoável o comportamento experimental. Em todos os casos, o modelo não reproduziu o lento decaimento da corrente em função do tempo para o pico 3, no qual o modelo descreve um decaimento mais acentuado da corrente, enquanto experimentalmente a corrente diminui de forma mais lenta. Este comportamento também é encontrado em sistemas monocristalinos e superfícies escalonadas^{25, 45}. Algumas hipóteses tem sido sugeridas para explicar este efeito, dentre elas a oxidação de moléculas de CO que permanecem nos degraus após a oxidação de CO em terraços²⁶ e diminuição da difusão superficial de CO⁴⁸.

A partir dos ajustes realizados, foram obtidos os valores das constantes de velocidade (k), e a carga de oxidação (Q) para cada um dos processos presentes nos transientes mostrados. Os valores obtidos estão compilados nas Tabelas 5 e 6.

Em posse dos valores das constantes de velocidade e dos demais parâmetros obtidos pelo ajuste, assim como também os valores da densidade de corrente de pico para os picos 1 e 3 (determinados experimentalmente), foram construídos gráficos do comportamento da constante de velocidade (k), tempo de máximo do pico (t_{\max}) e densidade de corrente de pico (J_{\max}) em função do potencial. Além dos resultados experimentais, foram incluídas nos

gráficos, funções lineares com coeficientes angulares de 60 e 120 mV/década para averiguar em quais desses valores os resultados mais se aproximaram, visto que poderiam fornecer informações a respeito do mecanismo da reação. Os resultados estão mostrados na Figura 20.

a)



b)

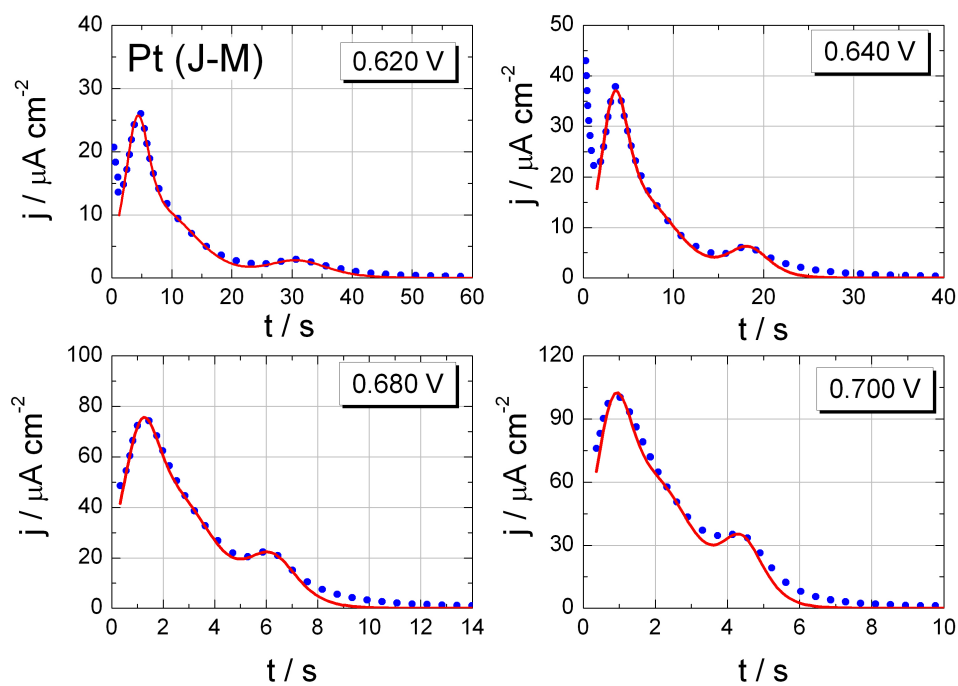


Figura 19: Resultado dos ajustes da função nos resultados experimentais de oxidação potencioestática de CO adsorvido. (Pontos): Resultados experimentais; (linhas contínuas): ajuste da equação aos dados experimentais.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos por meio do ajuste para o material Pt (J-M) em diferentes potenciais

Potencial / V (ERH)	$Q_1 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_1 / s^{-1}	t_1 / s	$Q_2 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_2 / s^{-1}	t_2 / s	$Q_3 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_3 / s^{-1}	t_3 / s	$J_{1,max} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$J_{3,max} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$
0,62	100	0,77	4,24	140	0,268	9,12	40	0,29	30,8	26,3	2,99
0,64	120	0,97	3,46	130	0,406	7,15	30	0,65	18,3	37,85	6,27
0,68	120	1,92	1,14	120	1,146	2,84	50	1,5	6,2	75,79	22,9
0,7	120	2,7	0,84	130	1,576	2,17	50	2,5	4,4	102	35,49

Tabela 6 – Valores dos parâmetros obtidos por meio do ajuste para o material Pt (MAF) em diferentes potenciais

Potencial / V (ERH)	$Q_1 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_1 / s^{-1}	t_1 / s	$Q_2 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_2 / s^{-1}	t_2 / s	$Q_3 /$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	k_3 / s^{-1}	t_3 / s	$J_{1,max} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$J_{3,max} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$
0,62	90	0,37	7,25	180	0,23	16,3	30	0,35	33,5	13,15	3,70
0,64	90	0,98	3,22	170	0,52	6,84	40	0,85	14	32,96	10,62
0,68	<i>n.d.*</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3,13	<i>n.d.</i>	55

* *n.d.* = não determinado

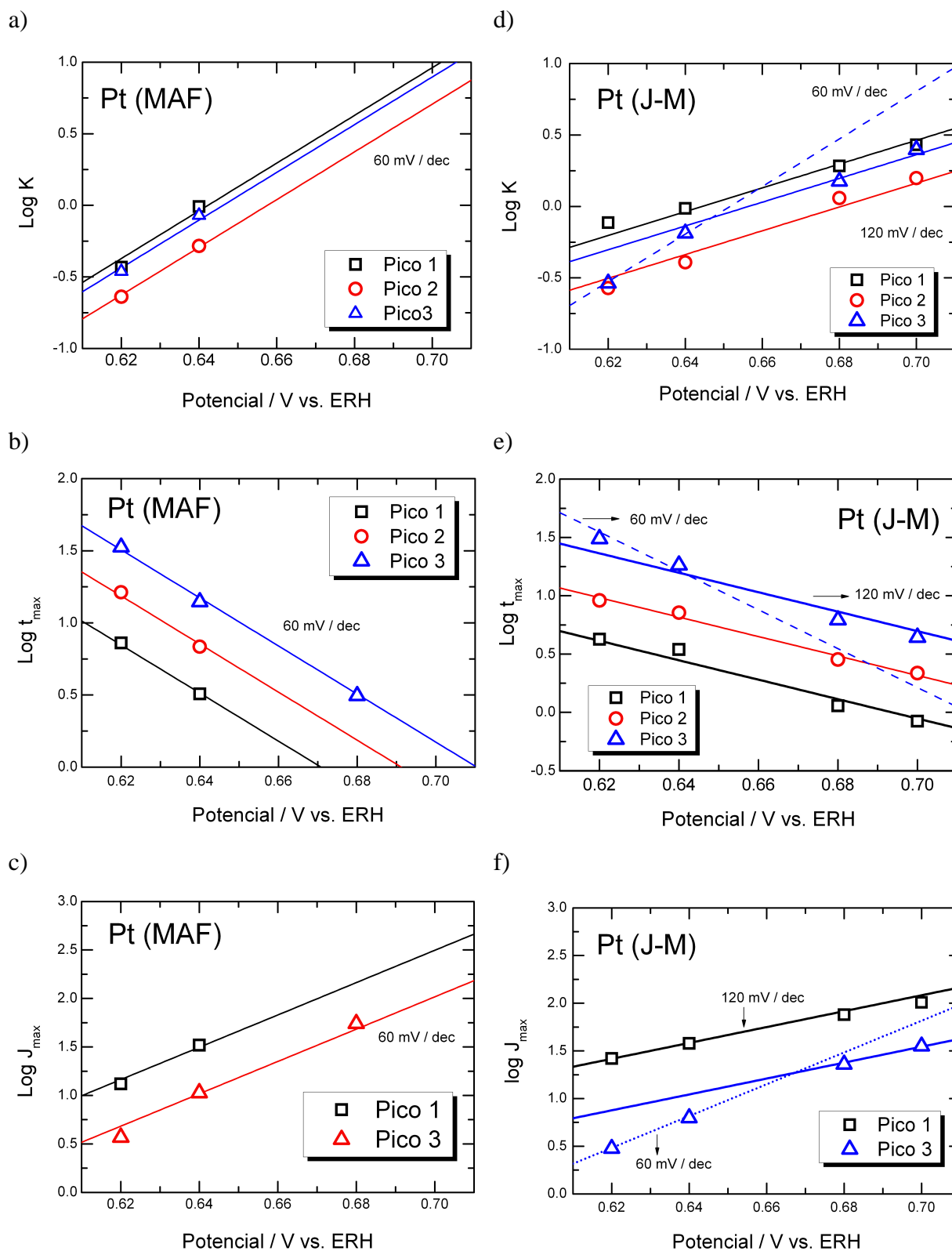


Figura 20: Gráficos dos parâmetros obtidos no ajuste em função do potencial e as respectivas inclinações de Tafel que mais se aproximam dos valores encontrados.

Para o material preparado Pt (MAF), o gráfico do logaritmo da constante de velocidade em função do potencial (Figura 20a) revela que os valores das constantes de velocidade obtidos por meio do ajuste para cada um dos processos (picos) observados experimentalmente concordam muito bem com o valor de 60 mV/década. Nos demais gráficos do logaritmo do tempo de máximo (Figura 20b) e da corrente de pico (Figura 20c) em função do potencial também apresentaram a mesma concordância com o valor de 60 mV/década, indicando, de acordo com a Tabela 4, que o mecanismo de oxidação de CO na região de potencial estudado se processa por meio de uma etapa determinante da reação (EDR) decorrente de uma etapa química de combinação de CO_{ads} com OH_{ads} para a formação de COOH_{ads} como intermediário.

Para o material comercial, Pt (J-M), os picos 1 e 2 apresentaram um coeficiente de Tafel de 120 mV / década em todo intervalo de potencial estudado. O pico 3 apresentou um comportamento diferente dos demais processos, no qual para potenciais entre 0,620 e 0,640 V o coeficiente de Tafel de 60 mV/década. Para potenciais maiores, há uma mudança da inclinação para 120 mV/década sugerindo, de acordo com a Tabela 4, uma mudança no mecanismo da reação. Essa mudança de inclinação fica evidente no gráfico do logaritmo da constante de velocidade em função do potencial e nos demais gráficos da Figura 20f e Figura 20g. É oportuno neste momento recordarmos que os experimentos de Stripping de CO por varredura de potencial (voltametria cíclica) também revelaram uma mudança de inclinação de 60 para 120 mV/década para o pico mais anódico encontrado para o material Pt (J-M).

É interessante ressaltar que os dois primeiros picos (e o terceiro pico para potenciais elevados) apresentam um coeficiente de Tafel de 120 mV/década ao passo que para o material preparado somente o valor de 60 mV/década foi encontrado. Como discutido na parte referente à oxidação de CO por voltametria cíclica, coeficientes de Tafel de 120 mV/década podem estar relacionado ao caso C da Tabela 4, onde a etapa determinante da reação é a etapa de formação (com caráter irreversível) de OH_{ads} , seguida da etapa de combinação química de CO_{ads} e OH_{ads} para formar o intermediário COOH_{ads} .

Tendo-se em mente as considerações acima, é necessário recorrer aos resultados das etapas de caracterização física dos materiais. Os resultados de DRX mostraram que o material comercial apresenta cristalitos menores que o preparado Pt (MAF), enquanto que a técnica de XAS indicou uma menor ocupação da banda 5d (o que leva a uma maior interação com oxigênio). Esses efeitos também encontraram suporte no experimento de voltametria cíclica em eletrólito suporte que mostrou que para Pt (J-M) o pico de redução de óxidos ocorria em menores potenciais, isto é, maiores sobrepotenciais para a reação em questão, indicando uma

maior interação dessas espécies oxigenadas com a Pt. Além disso, o material comercial apresentou densidades de corrente maiores na chamada região de hidrogênio em potenciais em torno de 0,13 V, o que pode ser relacionado à uma maior densidade de sítios superficiais do tipo (110), ou pequenos domínios (110) ou degraus do tipo (110) em planos (111).

Recordando o efeito de defeitos na oxidação de CO descrita na introdução, poderíamos tentativamente supor que ao apresentar uma maior quantidade de defeitos superficiais (por exemplo, do tipo (110)), o material Pt (J-M) apresenta a reação de formação de espécies oxigenadas (equação 2a) deslocada para a direita (irreversível), de forma a justificar o comportamento de 120 mV/década em todo intervalo de potencial estudado. Entretanto, aparentemente esta conclusão seria válida apenas para os picos 1 e 2, uma vez que o pico 3 apresentou inclinações de Tafel de 60 mV/década para baixos potenciais e 120 mV/década para altos potenciais.

Conclusões acerca do mecanismo da reação baseadas somente nas inclinações de Tafel precisam ser realizadas com cautela. Alterações nas condições de adsorção também podem ocasionar variações no coeficiente de Tafel e um exemplo bastante evidente deste fenômeno foi demonstrado por Damjonovic et al.¹⁰⁶ para a reação de redução de oxigênio (RRO). Nestes trabalhos, os autores mostraram que em elevados recobrimentos e baixos sobrepotenciais a inclinação de Tafel para a RRO era de 60 mV/década, enquanto que em baixos recobrimentos e elevados sobrepotenciais, a inclinação passava para 120 mV/década. Em relação à reação de oxidação de CO, Feliu e outros⁴⁵ em um trabalho referente a oxidação de CO em superfícies escalonadas também encontraram coeficientes de Tafel de 60 mV/década e, em alguns casos, de 120 mV / década, e interpretaram que a referida mudança no coeficiente de Tafel poderia estar relacionado à variações nos parâmetros que descrevem a isoterma de adsorção das espécies OHads. Assim, embora os resultados mostrem a variação do coeficiente de Tafel para o pico 3, a origem deste comportamento não pode ser esclarecida com precisão.

Considerações finais sobre o Stripping de CO em Pt não suportada:

Os resultados apresentados demonstraram que a reação de oxidação de CO é extremamente sensível à estrutura do material, principalmente em relação ao tamanho de cristalito/partícula e a fatores a este relacionados como a quantidades de planos expostos e ocupação da banda 5d da platina.

A análise do Stripping de CO potenciodinâmico por voltametria cíclica revelou a presença de múltiplos picos de oxidação, os quais foram interpretados como sendo decorrentes dos efeitos de aglomeração e de tamanho de partícula, em que o material com menor tamanho de partícula apresentou maiores sobrepotenciais para a oxidação completa da monocamada de CO.

Além disso, os resultados dos ajustes das curvas de corrente – tempo obtidas para os materiais sugerem a ocorrência da reação ou por mecanismos distintos ou por variações na isoterma de adsorção, indicado por valores diferentes da inclinação de Tafel. Estes resultados também evidenciam o caráter de extrema dependência da reação de oxidação de CO com as propriedades dos materiais.

4.2 PARTE 2: ESTUDOS COM MATERIAIS SUPORTADOS:

4.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX):

Os materiais preparados ancorados durante a síntese Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂, como também os ancorados após a síntese, Pt + C, Pt + SnO₂ e Pt + RuO₂ foram submetidos à análise de EDX para verificar se os procedimentos de preparação foram adequados e para se estimar as proporções metálicas presentes nos materiais. Desta forma, visto o caráter comparativo em que a técnica de EDX foi empregada, Pt não suportada, SnO₂ e RuO₂, não foram analisados. Os resultados das composições atômicas médias dos materiais em relação à composição metálica de Pt com Ru ou Sn estão mostrados na Tabela 7, que revela que as composições obtidas de Pt são próximas em todos os materiais, com exceção do Pt + SnO₂. Tal diferença será levada em conta no decorrer das discussões dos resultados eletroquímicos, mas, a princípio, a intenção era criar um ambiente em que as partículas de Pt estivessem largamente distribuídas pelo suporte para maximizar os possíveis efeitos de interação com o respectivo substrato.

Tabela 7 – Resultados da espectroscopia por dispersão de energia por Raios X (EDX)

Material	Proporção Atômica	Proporção em massa / %
Pt/SnO ₂	23 : 77 (Pt : Sn)	15 : 85
Pt/RuO ₂	27 : 72 (Pt : Ru)	16 : 84
Pt + SnO ₂	15 : 85 (Pt : Sn)	10 : 90
Pt + RuO ₂	30 : 70 (Pt : Ru)	18 : 82

4.2.2 Difractometria de Raios X:

Os difratogramas obtidos para os materiais estudados são mostrados na Figura 21 e serão discutidos separadamente, a seguir.

SnO₂: De forma geral, os picos das reflexões mostram um comportamento característico de materiais nano-estruturados apresentando picos de difração bastante alargados. As posições dos picos de difração foram indexados ao SnO₂ de estrutura tetragonal rutilica de acordo com o arquivo PDF (*powder diffraction file*) n. 41-1445 do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Nota-se que as posições encontradas experimentalmente coincidem com as posições do padrão, indicando que o método de preparação utilizado foi efetivo na síntese de SnO₂ com cristalitos com domínios nano-estruturados. Os parâmetros de rede calculados com a utilização dos métodos dos mínimos quadrados¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ para o material foram $a = 4,7263 \pm 0,0133 \text{ \AA}$ e $c = 3,1720 \pm 0,0177 \text{ \AA}$ e concordam aproximadamente com os resultados tabelados ($a = 4,7382 \text{ \AA}$ e $c = 3,1871 \text{ \AA}$). A discordância pode estar relacionada ao fato do parâmetro de rede em questão ter sido obtido a partir dos picos (110), (101) e (211) que aparecem em baixos ângulos, onde os erros para determinação do parâmetro de rede são maiores¹⁰⁸, ou ao caráter nanométrico, que devido às tensões superficiais apresentam, em geral, contração da rede cristalina.

RuO₂: Analogamente ao SnO₂, o difratograma indica um comportamento de material nano-estruturado, com picos de difração alargados. Os picos concordam com os valores tabelados para o padrão de RuO₂ (PDF# 40-1290, JCPDS) e permitem concluir que o método empregado na preparação mostrou-se adequado, formando RuO₂ de dimensões nanométricas. Os parâmetros de rede calculados para o material, a partir do refinamento dos valores encontrados para as posições dos picos pelo método dos mínimos quadrados foram: $a = 4,4387 \pm 0,0145 \text{ \AA}$ e $c = 3,0862 \pm 0,0244 \text{ \AA}$. Os valores tabelados para o padrão de RuO₂ são 4,4994 e 3,1071, respectivamente. Nota-se que o parâmetro de célula a é menor que o do padrão, enquanto a constante c concorda com o valor do padrão dentro do intervalo do desvio padrão.

Pt / SnO₂: Conforme discutido na parte referente aos métodos de síntese, as partículas de Pt foram preparadas em um meio reacional que já continha o suporte, neste caso o SnO₂. O difratograma obtido (Figura 21) revela que, além dos picos referentes à Pt (estrutura cúbica de face centrada, *fcc*), há a presença de picos relativos ao óxido de estanho. Tal resultado é importante, visto que o ácido fórmico empregado para promover a redução química dos íons de Pt não possui poder suficiente para reduzir os óxidos de estanho para estanho metálico. Os picos referentes a fase da Pt mostram-se alargados, sugerindo cristalitos nanométricos. Desta forma, o método empregado mostrou-se adequado, produzindo Pt metálica ancorada em SnO₂

mantendo-se as características estruturais do suporte. O parâmetro de rede calculado para a fase da Pt foi $3,9117 \pm 0,0007 \text{ \AA}$, em concordância com o valor tabelado ($a = 3,9231 \text{ \AA}$), mas ligeiramente menor, sendo um indício de contração da rede cristalina, provavelmente ocasionado por um efeito do suporte (SnO_2) que possui um parâmetro de rede menor que a Pt ou ainda devido às tensões superficiais, conforme já discutido anteriormente.

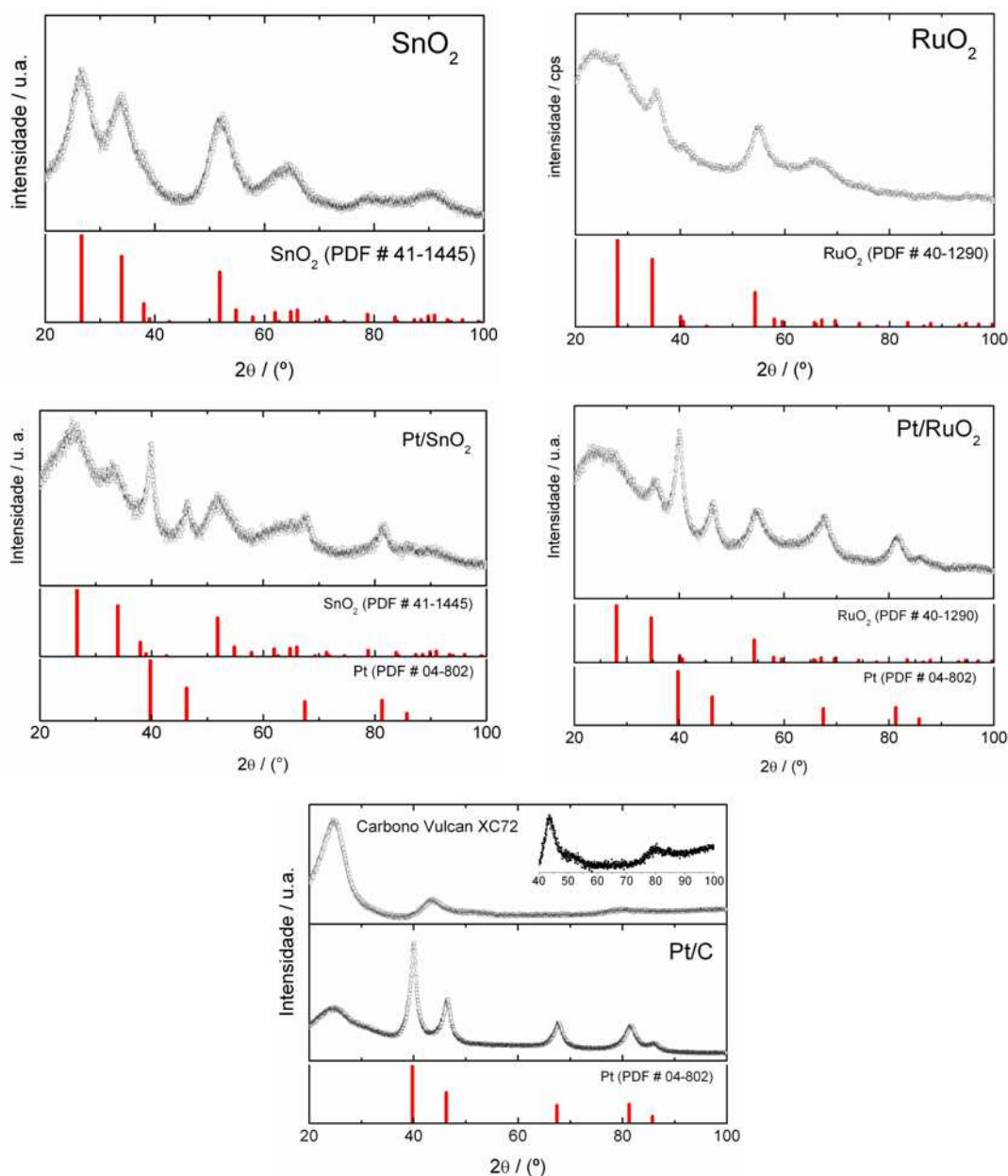


Figura 21: Difratomogramas obtidos para os diferentes materiais. As barras vermelhas indicam as posições das reflexões para os padrões JCPDS.

Pt / RuO₂: Como esperado, o material preparado por meio da redução química de íons de Pt sobre RuO₂ apresentou tanto reflexões referentes à Pt metálica quanto reflexões relativas ao RuO₂. Este resultado, de forma análoga ao discutido para o caso do Pt / SnO₂, mostra que na

redução dos precursores para Pt metálica são mantidas as características estruturais do suporte. O parâmetro de rede calculado para a fase da Pt foi $a = 3,9076 \pm 0,0006 \text{ \AA}$. Assim como no caso do Pt/SnO₂, o parâmetro de rede difere pouco do valor tabelado para Pt, sendo um indicativo de efeitos de contração da rede cristalina da Pt ocasionada pelo suporte (RuO₂) ou por tensão superficial. Os cristalitos de Pt parecem ter dimensões nanométricas, como evidenciado pelo alargamento dos picos de difração.

Pt/C: Para o Carbono Vulcan, o perfil de difração revela um comportamento característico de um material majoritariamente amorfo mas com algumas reflexões alargadas em torno de 25°, 43° e 80° (em 2θ) relativos aos planos (002), (10) e (11) da estrutura hexagonal do carbono. Para a Pt/C, podem-se notar no difratograma as contribuições de ambas as fases do material (Pt e C). Cinco reflexões estão presentes no intervalo de 2θ utilizado referentes aos planos da Pt (111), (200), (220), (311) e (222). Os picos das principais reflexões do material suportado concordam muito bem com os picos do padrão de Pt (PDF 04-802) mostrado abaixo da Figura 21. O parâmetro de rede calculado para a fase da Pt foi $3,9114 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, ligeiramente menor do que o tabelado para Pt policristalina ($3,9231 \text{ \AA}$).

Determinação do tamanho médio dos cristalitos: Via de regra, para se calcular o tamanho médio dos cristalitos a partir dos resultados de difratometria de Raios X (DRX), é muito comum a utilização da equação de Scherrer¹⁰⁸⁻¹¹⁰:

$$d = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (6)$$

onde d é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, K é uma constante que depende da geometria dos cristalitos e β é a largura a meia altura da reflexão (geralmente).

A determinação do tamanho de cristalito tem sido realizada com frequência em muitos trabalhos publicados. Entretanto, é oportuno ressaltar que, ao analisar cuidadosamente quais os fenômenos relacionados aos alargamentos dos picos de difração, percebe-se que, em muitos casos, a determinação realizada por muitos autores não é correta, pois não considera pelo menos mais dois fatores que contribuem para o alargamento, sendo eles i) o alargamento proveniente de parâmetros instrumentais do difratômetro e ii) a presença de tensão no cristal.

Desta forma, a correta determinação dos tamanhos médios dos cristalitos somente pode ser realizada após se descontar a contribuição proveniente do alargamento instrumental e dos efeitos de tensão na rede cristalina¹⁰⁸. Além disso, há muita discussão entre os especialistas sobre a validade dos métodos de determinação dos tamanhos de cristalitos a partir das reflexões dos difratogramas, como exposto em um artigo de revisão de Scardi et al.¹¹⁰

No caso dos materiais preparados no presente trabalho, algumas considerações adicionais devem ser feitas além da problemática relacionada ao alargamento do pico devido aos fatores instrumentais e de tensão da rede cristalina. Mais precisamente, para materiais suportados em carbono, geralmente é utilizada a reflexão referente ao plano (220) da platina, visto que no intervalo de 2θ que ele ocorre (entre 60 e 80°) a contribuição do padrão de difração devido ao suporte, (carbono Vulcan) é minimizada. Por outro lado, pode-se argumentar que o plano (220) não seria o mais adequado para a determinação visto que não é o mais intenso. Para os materiais Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂ o cálculo do tamanho médio dos cristalitos se torna ainda mais complexo, visto que, mesmo que sejam eliminadas as contribuições referentes ao alargamento instrumental e à tensão da rede cristalina, a correta determinação dos tamanhos dos cristalitos por meio da equação de Scherrer de forma direta é impossibilitado pelo fato do suporte (SnO₂ e RuO₂) apresentar picos de difração no mesmo intervalo em que há picos referentes aos planos cristalinos da Pt.

Pelo exposto, a estimativa do tamanho médio dos cristalitos de nanopartículas de Pt suportadas em óxidos de estanho ou rutênio a partir dos picos de DRX e da simples aplicação da equação de Scherrer mostra-se inaplicável, a menos que sejam utilizados procedimentos e métodos avançados.

Tendo-se em vista as considerações acima, utilizando-se a equação de Scherrer somente para se conhecer a ordem de grandeza do tamanho médio dos cristalitos e aplicando-a com o valor da largura à meia altura do plano (220) para a Pt/C (que possui a menor interferência do substrato de Carbono Vulcan), encontra-se o valor de 5 nm. Obviamente, este valor calculado fornece informações muito aproximadas, mas serve como uma estimativa, se considerarmos que o alargamento instrumental seria desprezível frente ao alargamento devido ao tamanho do cristal.

Comparando-se de forma qualitativa os picos referentes ao plano (111) da Pt nos materiais Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂, nota-se que apresentam larguras relativamente semelhantes. Calculando-se a área integrada (área do pico dividida pela respectiva intensidade máxima) da reflexão referente ao plano (111), encontra-se uma diferença relativa de cerca de -

2% para a Pt/SnO₂ e + 8% para Pt/RuO₂. Tais valores, embora grosseiros, fornecem dados mais quantitativos do que uma simples análise qualitativa visual. Desta forma, pode-se supor que, numa primeira aproximação, as nanopartículas de Pt em todos os suportes estudados apresentam tamanhos médios de cristalitos da ordem de 5 nm.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):

Para se obter informações sobre o tamanho e a morfologia das nanopartículas preparadas, tentativamente foram adquiridas imagens de TEM para os materiais estudados mostradas na Figura 22 e na Figura 23, discutidas a seguir.

Pt / C: A Figura 22a mostra uma imagem representativa do material Pt/C preparado com o MAF descrito na Seção Experimental. Pela figura, nota-se que as partículas são pequenas (aproximadamente entre 2 e 5 nm) e bem distribuídas no suporte C-Vulcan. A presença de aglomerados de Pt foi verificada em algumas imagens, mas, em todos os casos, esse efeito não foi predominante. A difração de elétrons obtida em outra porção da amostra revelou raias concêntricas bem nítidas relativas à estrutura cristalina da Pt (ver indexação na Figura). Nenhuma evidência de cristalinidade foi encontrada para o carbono Vulcan, indicando caráter predominantemente amorfo, de acordo com os resultados de DRX.

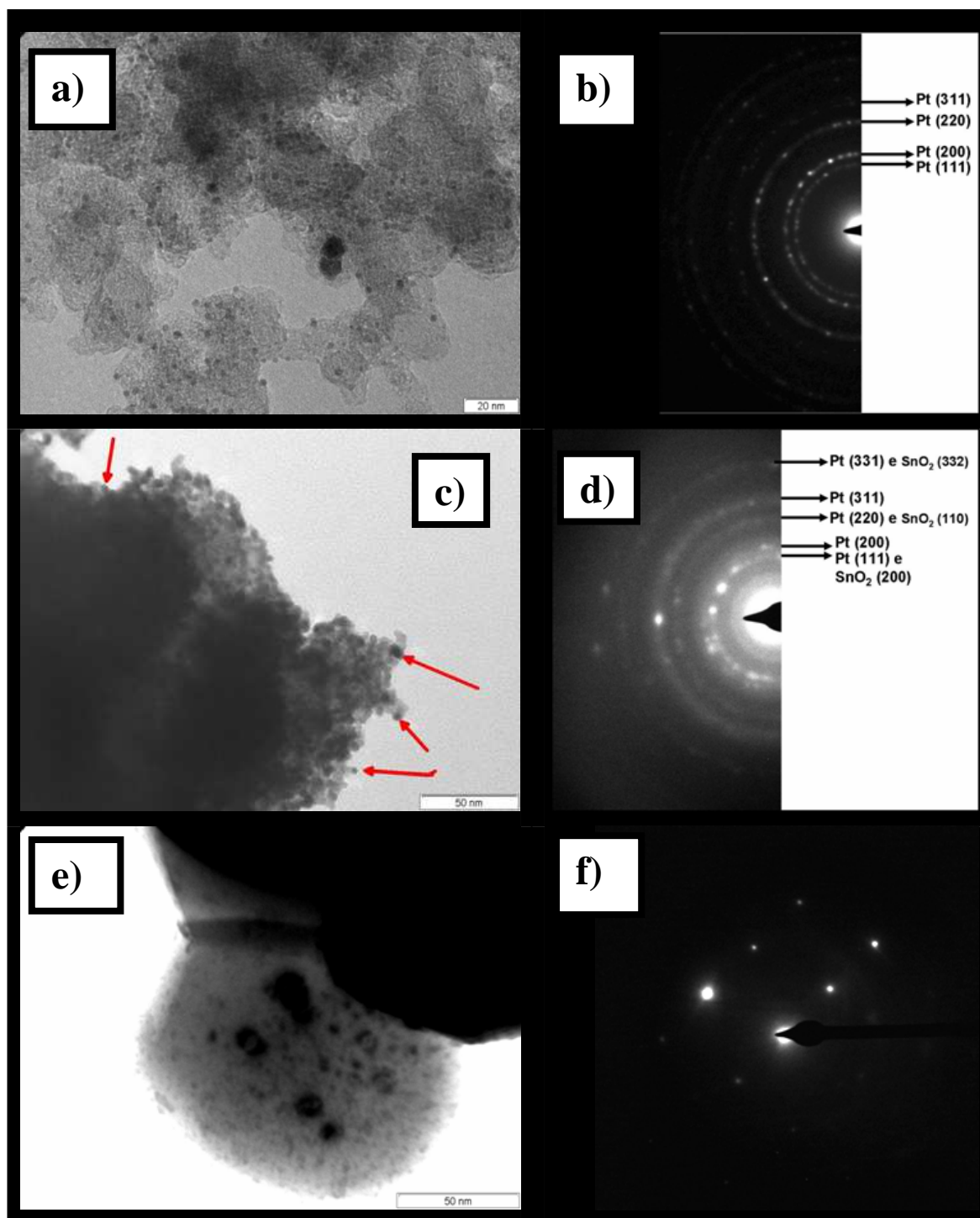


Figura 22: (esquerda) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os materiais em que a Pt foi reduzida diretamente sobre o suporte e as respectivas imagens de difração de eletros (à direita). a) e b) Pt/C; c) e d) Pt/SnO₂; d) e f) RuO₂.

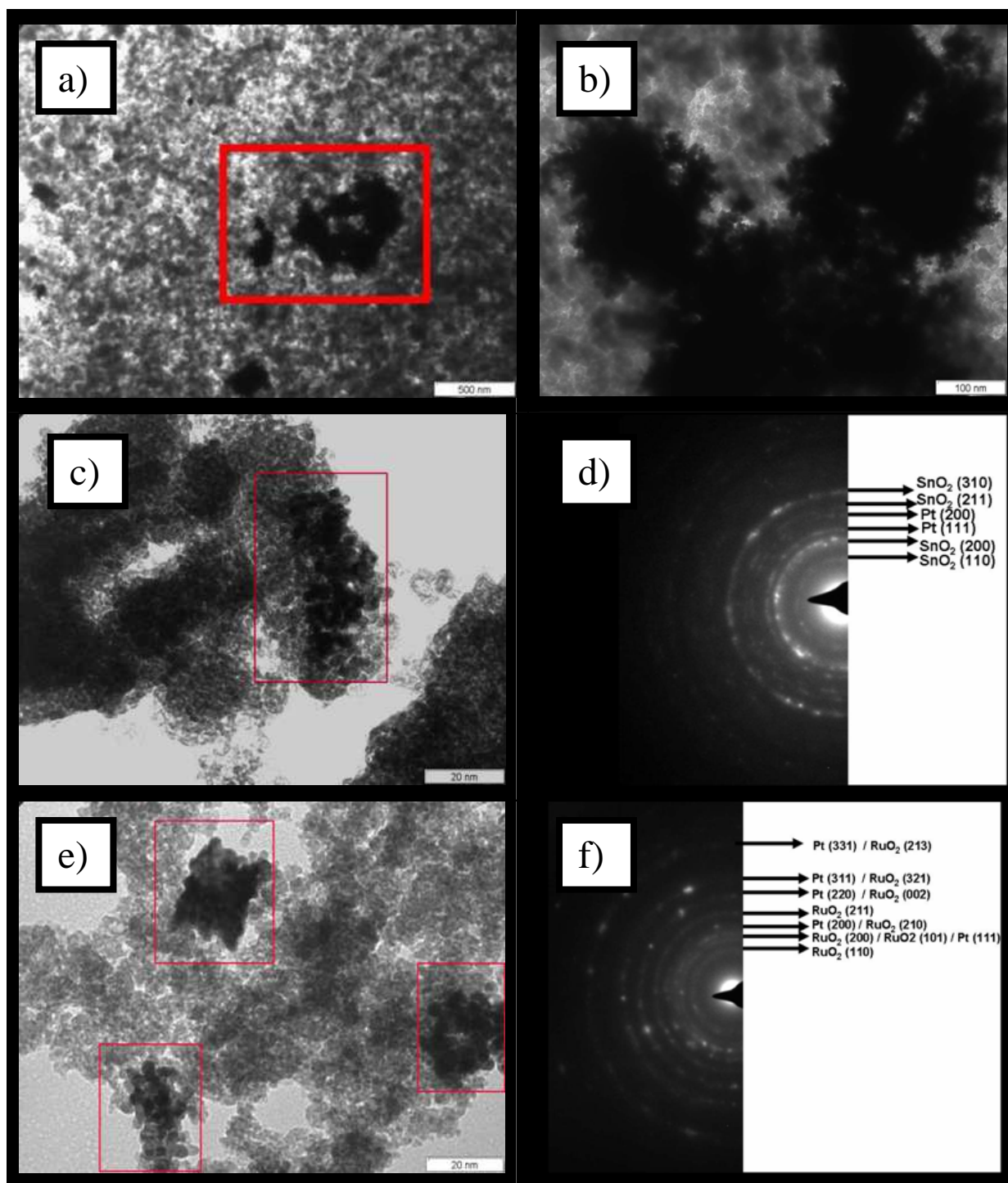


Figura 23 : Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas para os materiais em que a Pt (MAF) foi misturada com os suportes. a) e b) Pt + C; c) e d) Pt + SnO₂; e) e f) Pt + RuO₂. As imagens d) e f) são os padrões de difração de elétrons para os materiais Pt + SnO₂ e Pt + RuO₂, respectivamente.

Como uma estimativa do tamanho médio de partícula para o material Pt/C, foi construído um histograma do tamanho de partícula (Figura 24). Para tanto, foram contabilizadas um total de 81 partículas. Esta quantidade, embora não adequada para se obter um histograma preciso da distribuição do tamanho de partícula, permite um levantamento razoável do tamanho médio de partícula no material analisado, se for considerado que a amostra é representativa do material.

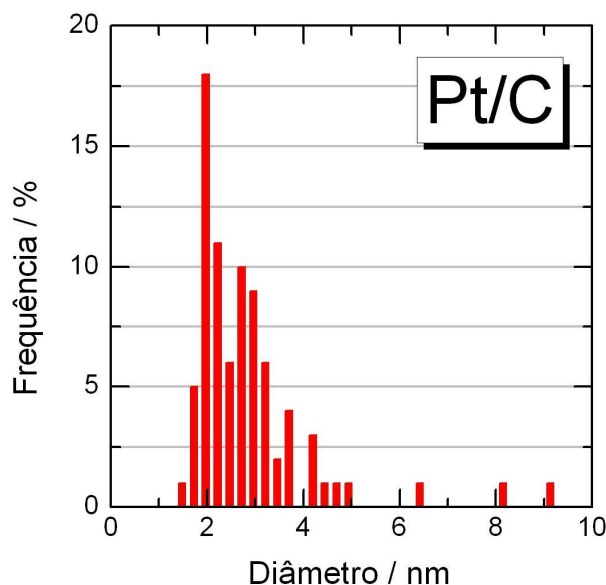


Figura 24 : Histograma da distribuição do tamanho de partículas obtido para a amostra Pt/C.

Como pode ser visto na Figura 24, o perfil assemelha-se a uma função do tipo lognormal, característico para materiais suportados. De acordo com alguns autores¹¹¹, este fato está associado ao processo de nucleação e crescimento das partículas sobre o suporte sendo majoritariamente por coalescência.

O diâmetro médio das partículas pode ser calculado da forma usual, por meio da expressão⁶ (7):

$$dn = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i} \quad (7)$$

Em que m_i é o número de partículas possuindo um valor de diâmetro d_i . Efetuando-se os cálculos a partir dos resultados obtidos, o diâmetro médio de partícula (dn) encontrado é de 2,8 nm.

De acordo com alguns autores^{6, 112}, não é adequado se comparar o valor de diâmetro médio de partícula obtido por TEM com o tamanho médio de cristalitos determinados por DRX, visto que a interação do feixe de elétrons (MET) e do Raios X (DRX) com a amostra fornecem informações diferentes. Visto que os experimentos de difratometria de raios X fornecem valores de diâmetro médio volumétrico*, é necessário empregar outro parâmetro obtido pelos histogramas, não o diâmetro médio (dn), para que a comparação seja válida. Assim sendo, o diâmetro médio volumétrico (dv) pode ser calculado de acordo com a seguinte expressão^{6, 112}:

$$dv = \frac{\sum m_i d_i^4}{\sum m_i d_i^3} \quad (8)$$

Empregando-se a expressão (8), o valor de dv para Pt/C é de 5,6 nm.

É interessante notar que este resultado é muito próximo do obtido por DRX (~5 nm), diferindo por aproximadamente 10%, um valor bastante aceitável dentro das limitações discutidas para ambas metodologias.

Em princípio, os valores não precisam ser necessariamente iguais, visto que as técnicas fornecem informações diferentes. Entretanto, dado o caráter nanométrico do material, é pouco provável a existência de partículas de 3-6 nm contendo contorno de grãos definindo diferentes regiões cristalinas e o mais comum, como apontado por Kinoshita e Stonehart⁶, é que partículas pequenas (1-5 nm) sejam praticamente monocristalinas. Em geral, nestes casos, os resultados encontrados de tamanho de cristalitos por DRX e do diâmetro médio volumétrico de partícula por MET são praticamente iguais, como no caso em questão.

Pt / SnO₂: Diferentemente para os materiais Pt não suportada e Pt/C, as imagens de MET obtidas em campo claro para o material Pt/SnO₂ (Figura 22c) não permitem identificar facilmente as nanopartículas de Pt no suporte (SnO₂) visto que, nesse caso, não foi possível obter boas imagens com contraste adequado entre a Pt metálica e o SnO₂. Entretanto, ao analisarmos as bordas das partículas (como nas regiões indicadas na Figura 22c) pode-se especular que, devido às diferentes densidades dos materiais, a região mais escura da imagem estaria relacionada à nanopartículas de Pt, enquanto que as regiões mais claras, ao SnO₂. A imagem de difração de elétrons retirada de outra parte da amostra evidencia que tanto a Pt

* Nota: o termo em inglês é “*volume average diameter*”.

quanto o SnO_2 apresentam cristalinidade, gerando inúmeras raias concêntricas. Por meio da indexação das raias, foi possível encontrar os planos cristalinos respectivos à Pt como também ao suporte (SnO_2), como indicado na Figura 22d.

Pt/RuO₂: Para este material, foi encontrada a mesma dificuldade para se obter um contraste adequado entre Pt e o suporte (RuO_2). Entretanto, em algumas imagens em que a amostra se apresentava mais fina, como a mostrada na Figura 22e, foi possível identificar pequenas manchas interpretadas aqui como sendo nanopartículas de Pt. Pode-se notar que em alguns casos, há aglomerados de partículas, enquanto em outras regiões as partículas estão aparentemente mais isoladas.

A imagem obtida por difração de elétrons (Figura 22f) resultou em pontos ao contrário de todos os outros materiais estudados. A indexação nesse caso se mostrou mais complexa e não foi possível identificar raias relacionadas à Pt, embora existam evidências de sua presença na imagem, como discutido acima.

Pt + C: As imagens de MET obtidas para este material (Figura 23a), em que as partículas de Pt não suportadas (Pt “MAF”) sintetizadas previamente foram misturadas ao carbono Vulcan, revelam que os aglomerados de Pt (descritos na Parte 1 deste texto) permanecem durante o processo de ancoramento no carbono Vulcan. Tal efeito é claramente visto nas imagens a) e na ampliação da imagem a), mostrada em b). Neste caso, devido à diferença considerável de densidades entre o suporte (C – Vulcan) e a platina, foi possível obter um contraste adequado para distinguir os dois materiais. É interessante notar que a grande semelhança morfológica da Pt mostrada (manchas mais escuras) com a Figura 6 (Parte 1).

Pt + SnO₂: Na Figura 23c, é mostrado uma imagem representativa do material Pt + SnO_2 . A região evidenciada dentro do retângulo vermelho revela a presença de uma estrutura morfológica muito próxima da encontrada para a Pt não suportada. Tal semelhança nos permite inferir que neste material, preparado pela simples mistura de Pt não suportada com SnO_2 , os aglomerados de Pt, assim como no caso anterior (Pt + C), não são destruídos durante o processo de ancoramento. A imagem de Difração de Elétrons (Figura 23d) revelou a presença de diversas raias concêntricas, indicando a presença de materiais cristalinos orientados de forma aleatória em relação ao feixe. A indexação revela a presença de planos referentes ao suporte (SnO_2) como também da fase de Pt.

Pt + RuO₂: De maneira análoga aos casos anteriores (Pt + C e Pt + SnO₂), as imagens de MET (Figura 23e) revelaram que este material apresenta claramente a presença de aglomerados de Pt (indicados na figura por retângulos vermelhos). Nesta imagem, é possível ainda verificar que o RuO₂ apresenta certo grau de cristalinidade de acordo com os resultados de DRX.

O padrão de difração de elétrons (Figura 23f) também indica a presença de cristalinidade, como pode ser visto pelas diferentes raias presentes na imagem. A indexação mostra a presença de raias referentes tanto à Pt quanto ao suporte de RuO₂. É interessante notar que na imagem de difração de elétrons há a presença de padrões de pontos, como encontrado para o material Pt/RuO₂.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS):

Como descrito na Parte 1, a técnica de XAS possibilita a investigação das características eletrônicas e estruturais dos eletrocatalisadores, tanto em ambiente “*ex-situ*” quanto em ambiente “*in-situ*” (sob condições eletroquímicas)⁸⁷. Devido às diferentes condições experimentais, os experimentos “*ex situ*” e “*in situ*” serão discutidos separadamente.

XANES “*ex situ*”: Os resultados de XANES para os materiais que foram suportados durante a etapa de síntese, Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂, são apresentados na Figura 25. De forma geral, todos eles apresentam uma elevada absorção próxima à borda de absorção (linha branca) se comparada com o material de referência (folha de Pt). Este fato está relacionado a uma maior densidade de estados finais desocupados dos átomos de Pt nos materiais preparados em relação ao do referência de Pt^{52, 96}. Ao analisarmos o comportamento entre os materiais, é visto que a ordem de ocupação eletrônica Pt/C < Pt/RuO₂, Pt/SnO₂ < Pt “*bulk*”.

Ao menos três fatores poderiam levar ao comportamento observado. O primeiro deles, diz respeito às mudanças eletrônicas ocasionadas por uma diminuição do número de coordenação da Pt devido à efeitos relativos ao tamanho da partícula⁵². O segundo fato, nem sempre discutido nas publicações, está relacionado à transferência de densidade eletrônica dos átomos de Pt para o suporte utilizado ou vice-versa^{6, 95}, enquanto que o terceiro estaria

relacionado com a interação com moléculas adsorvidas na superfície. Este último efeito, poderia ser ocasionado pela interação de oxigênio do ar com os átomos de Pt, que produz variações na densidade eletrônica do metal podendo alterar a ocupação da banda $5d^{87}$. Há ainda o fato de que a magnitude da interação entre espécies adsorvidas com o substrato também está relacionada com um efeito de tamanho de partícula, visto que partículas com tamanhos diferentes possuem diferentes estruturas de bandas. Desta forma, as diferenças observadas entre os materiais poderiam se originar por um destes fatores ou ainda por uma combinação dos mesmos.

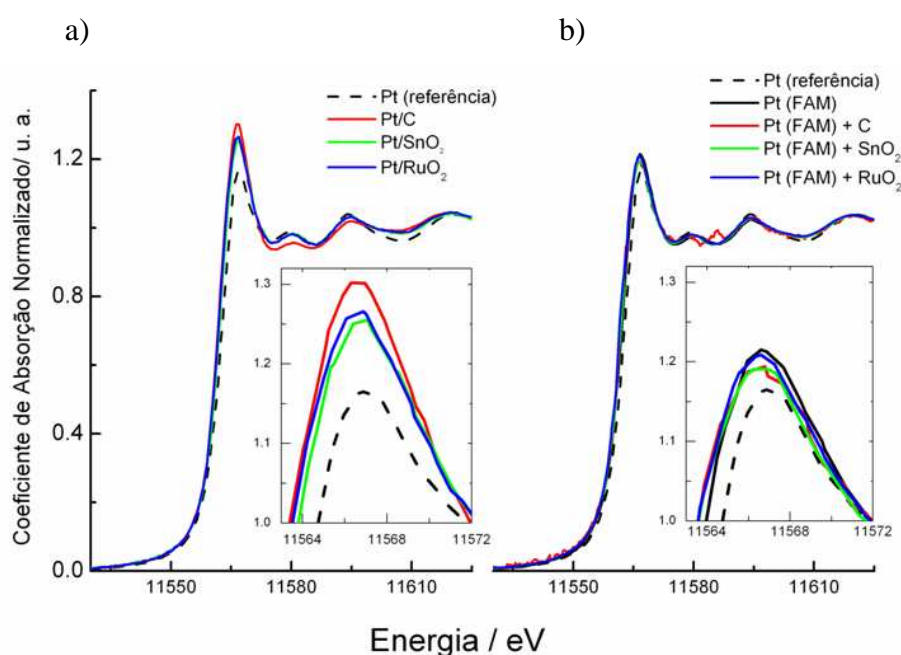


Figura 25: Espectros de Absorção de Raios X obtidos para a borda de absorção LIII da Platina para os diferentes materiais suportados ancorados a) durante e b) posterior o processo de síntese. No detalhe, a região da linha branca, mostrando as diferenças encontradas para os materiais.

Para responder qual efeito é predominante em cada caso há a necessidade de se obter informações a respeito do tamanho médio de partícula e também saber se há evidência de transferência eletrônica do metal para o suporte utilizado ou ainda sobre a presença de espécies adsorvidas na superfície. A primeira informação poderia, *a priori*, ser extraída das imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET), mas, como discutido nos resultados de MET, não foi possível se obter um contraste adequado que permitisse que as nanopartículas de Pt fossem observadas nitidamente nos casos de Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂ ao ponto de permitir o cálculo da distribuição de tamanho dos grãos (partículas). Visto que foi empregado o mesmo método de síntese para todos os casos, poderia ser especulado que o tamanho de partícula de Pt seria próximo em todos os materiais, mas neste caso, estaríamos

negligenciando o efeito do suporte nos processos de nucleação e crescimento nos grãos de Pt. Se for considerada válida a comparação dos valores das intensidades integradas do pico (111) obtido por DRX para Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂, aparentemente os materiais estão em torno de 5 nm*. Assim sendo, as diferentes ocupações da banda 5d poderiam ser provenientes tanto da interação metal – suporte, quanto da interferência com espécies adsorvidas na superfície.

Do exposto, fica claro que para que a interpretação do espectro XANES seja feita de maneira completa, precisamos separar as contribuições dos diferentes efeitos citados. Esta separação, no entanto, é extremamente complexa e impossível de ser realizada a partir dos resultados obtidos. Assim sendo, embora as origens das diferenças encontradas não possam ser determinadas com precisão, o resultado experimental revela diferentes ocupações eletrônicas.

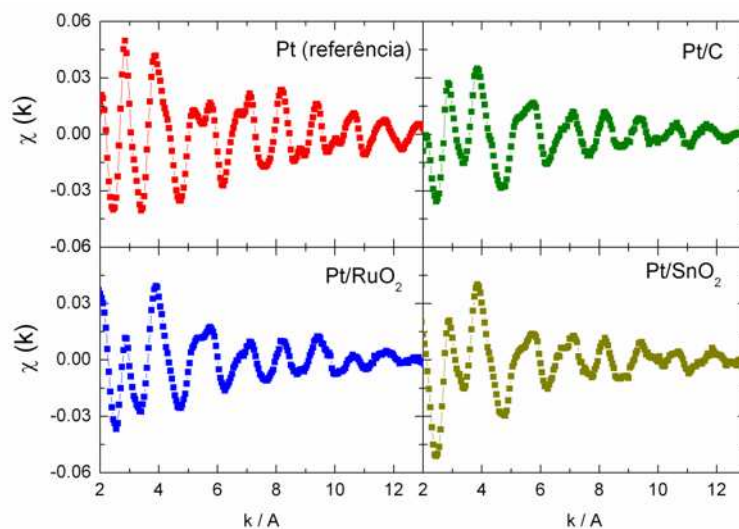
No caso dos os experimentos de XANES com os materiais em que a Pt não suportada Pt (MAF) foi ancorada nos diferentes suportes, Pt + C, Pt + SnO₂ e Pt + RuO₂ poderíamos, a princípio, estudar somente os efeitos eletrônicos devido à interação entre Pt e o substrato. A Figura 25b mostra o espectro XANES obtido “*ex-situ*” para amostras citadas.

Como pode ser visto na Figura 25, a intensidade da linha branca é semelhante para todos os materiais e apresenta a mesma tendência observada no experimento anterior relacionada à maior absorção dos materiais preparados em relação ao padrão de Pt. Essa maior absorção deve-se à variação da ocupação eletrônica causada por diferenças no número de coordenação das nanopartículas de Pt não suportada Pt (MAF) em relação à Pt policristalina, como descrito anteriormente. Neste caso, o suporte parece não influenciar o grau de ocupação da banda 5d da Pt (MAF), ao contrário do caso em que as partículas de Pt foram reduzidas diretamente sobre o suporte (Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂). Tal efeito pode estar relacionado ao fato de que a Pt (FAM) apresenta partículas maiores do que das demais (cristalitos entre 9 a 11 nm) formando aglomerados (Figura 23), podendo, portanto, interagir menos fortemente com o substrato.

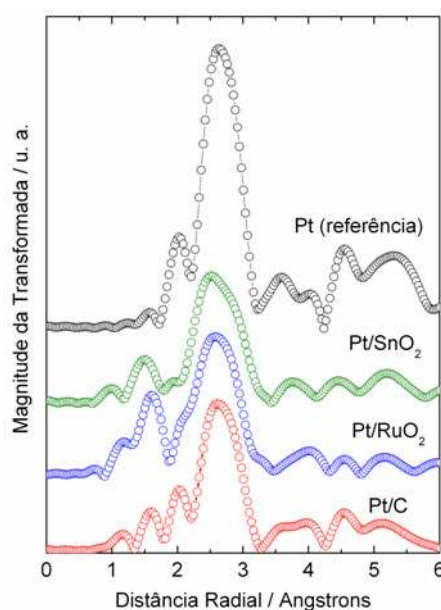
EXAFS “*ex situ*”: Foram utilizados os procedimentos convencionais, descritos anteriormente para a extração das oscilações EXAFS do espectro de absorção, mostradas na Figura 26a, assim como a Transformada de Fourier da oscilação EXAFS para os diferentes materiais em que a Pt foi ancorada i) durante a síntese (Figura 26b) e ii) posteriormente à síntese (Figura 26c).

* Nota: Valor estimado para a Pt/C por meio de DRX o qual concorda com o valor do diâmetro médio volumétrico estimado por MET. Para maiores detalhes, ver a seção sobre DRX e MET.

a)



b)



c)

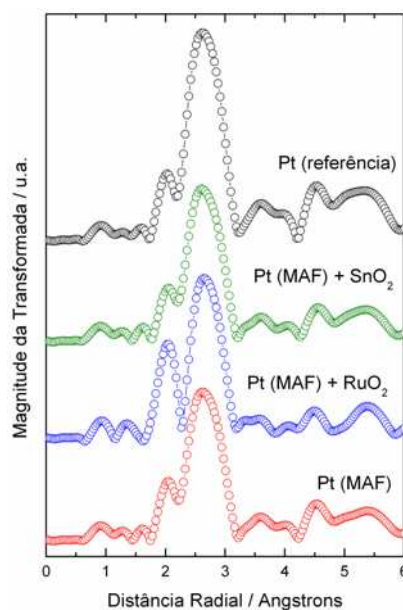


Figura 26: a) Oscilação EXAFS para os diferentes materiais. b) e c) Transformada de Fourier da oscilação EXAFS para os diferentes materiais em que a Pt foi ancorada (b) durante e (c) posterior a síntese.

Os resultados da magnitude da transformada de Fourier obtidos para Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂ mostrados em b) mostram que além do pico centrado em aproximadamente 2,7 Å, há a presença de um pico de intensidade significativa em cerca de 1,6 Å. De acordo com algumas publicações^{52, 87, 113}, esse pico estaria relacionado à interação platina-oxigênio (Pt–O). Note-se que essa característica é mais evidente para Pt/RuO₂, seguida do Pt/SnO₂ e, por fim, da Pt/C. Nos dois primeiros casos, a interpretação pode ser fundamentada na interação de sítios

de Pt com átomos de oxigênio provavelmente oriundos dos óxidos utilizados como suporte. No caso da Pt/C, há presença de grupos funcionais contendo átomos de oxigênio (como quinonas e hidroquinonas, por exemplo) no carbono Vulcan que poderiam ser responsáveis pelo pico em questão.

Dado que a magnitude da transformada de Fourier mostra a presença de interação dos átomos de Pt com átomos de oxigênio, a interpretação do comportamento observado na região XANES para os materiais (descrita anteriormente) se torna mais complexa, visto que, numa abordagem inicial, átomos de oxigênio, por serem mais eletronegativos, poderiam levar à uma transferência parcial de densidade eletrônica da Pt para o substrato, levando à um aumento da linha branca (aumento dos estados desocupados na banda 5d), comportamento oposto ao observado experimentalmente. Entretanto, como exposto anteriormente, são vários os fatores que podem influenciar na magnitude da linha branca e a correta interpretação não é trivial.

De modo muito interessante, para os casos em que a Pt não suportada Pt (FAM) foi ancorada nos diferentes suportes (Pt + C, Pt + SnO₂ e Pt + RuO₂), o aspecto da magnitude da transformada de Fourier foi praticamente o mesmo da Pt (FAM), exceto para o caso da Pt + RuO₂, em que o pico principal apresentou um pequeno desdobramento, característico de sistemas Pt/Ru em que o Ru está bem misturado com Pt, como descrito por Russell e Rose⁸⁷. De fato, por meio das imagens de MET para o sistema Pt + RuO₂ pode-se ver claramente que os aglomerados de Pt estão distribuídos de forma homogênea sobre o substrato de RuO₂, dando suporte aos resultados de EXAFS descritos.

XAS “*in situ*” (sob condições eletroquímicas): Conforme descrito no tópico Experimental, foram obtidos espectros XANES sob condições eletroquímicas utilizando-se uma célula espectro-eletroquímica especialmente desenvolvida para as medidas de XAS descrita no Anexo 1. O potencial do eletrodo foi ajustado em 0,450 V (vs. Eletrodo Reversível de Hidrogênio, RHE), valor situado dentro da região de potenciais em que não há processos faradâicos sobre a Pt, escolhido para se verificar somente se efeitos eletrônicos referentes à interação Pt – suporte (C-Vulcan, SnO₂ ou RuO₂) estariam operando no material. Tal escolha de potencial é importante visto que caso se utilizasse potenciais maiores que cerca de 0,7 V processos faradâicos relacionados à formação de espécies OH na superfície da Pt ocorreriam, mascarando o efeito eletrônico intrínseco no material.

Os resultados de XANES “*in situ*” mostrados na Figura 27 revelam a mesma tendência observada nos experimentos “*ex-situ*”, isto é, as intensidades de absorção na região de XANES (linha branca) encontradas foram maiores para a P/C, seguida de Pt/RuO₂, ao

passo que os demais materiais apresentaram praticamente o mesmo comportamento. É importante ressaltar que para o material em que a Pt foi ancorada posteriormente à síntese (indicado por Pt + C) a linha branca encontrada é muito menor se comparada ao material Pt/C, o que pode estar relacionado tanto à uma menor interação metal-suporte quanto à uma maior ocupação dos orbitais 5d da Pt devido à um efeito de tamanho de partícula.

Tais resultados são importantes uma vez que mostram que em uma região de potencial em que a superfície da Pt encontra-se isenta de óxidos superficiais, a mesma tendência de absorção de Raios X próxima à borda de absorção (linha branca) observado para as medidas “*ex situ*” é encontrada.

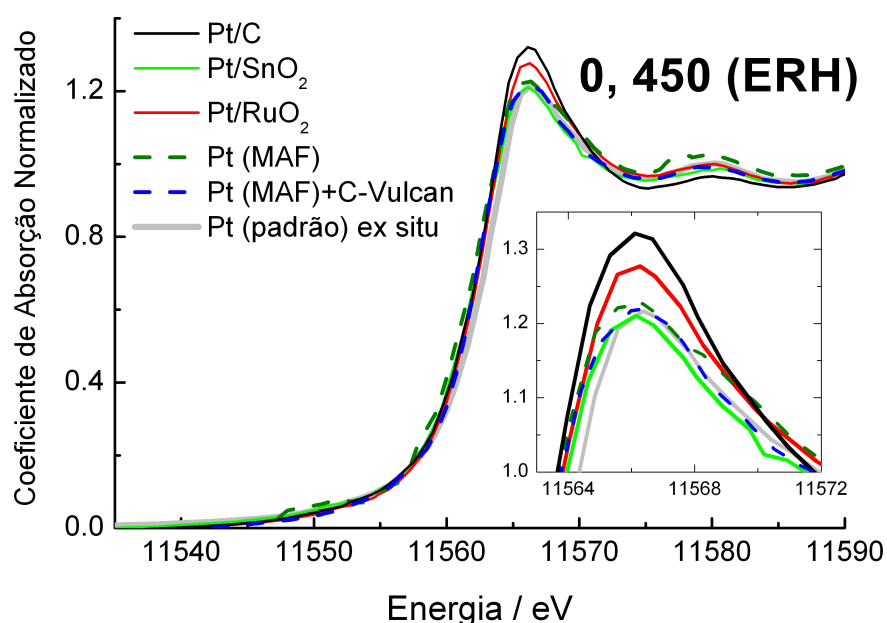


Figura 27: Espectros de Absorção de Raios X in situ ($E = 0,450$ V vs. ERH) obtidos para a borda de absorção L_{III} da Platina para os diferentes materiais indicados na Figura. No detalhe, a região da linha branca.

4.2.5 Estudos Eletroquímicos:

4.2.5.1 Pt/C

Voltametria Cíclica em eletrólito suporte: O voltamograma cíclico obtido para o material Pt/C é mostrado na Figura 28, onde se identificam as correntes provenientes dos processos de

adsorção / desorção de H (upd) de 0,05 a 0,4 V, com um processo bem definido em 0,13 V e outros de menor intensidade em potenciais maiores. Acima deste potencial, contribuições do carbono Vulcan podem ser identificadas (comparar com o voltamograma do C-Vulcan, mostrado na Figura 28b).

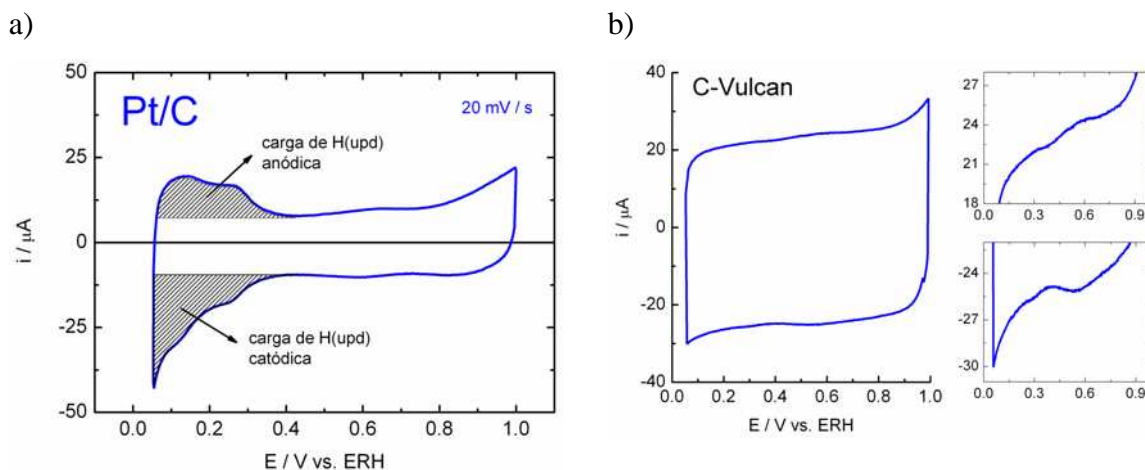


Figura 28: a) Voltamograma Cíclico da Pt/C obtido a 20 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 25°C . b) Voltamograma cíclico obtido para o carbono Vulcan nas mesmas condições experimentais de a).

Acima de 0,8 V as correntes observadas podem ser atribuídas majoritariamente à formação de espécies oxigenadas na superfície da Pt. Qualitativamente pode-se observar que a área de H(upd) na varredura anódica é menor que na varredura catódica (cerca de 48% no experimento mostrado). Observando o comportamento do carbono Vulcan nas mesmas condições (Figura 28b), percebe-se que o mesmo apresenta correntes catódicas crescentes (em módulo) nessa região de potencial, o que contribui para as correntes de redução no mesmo intervalo onde ocorre a adsorção de H(udp).

Outro resultado importante é que o voltamograma do carbono Vulcan apresenta correntes crescentes a partir de 50 mV, o que traz grandes consequências práticas, visto que a região de dessorção de H(upd) (varredura anódica) é vastamente utilizada para o cálculo da área eletroquimicamente ativa do catalisador¹¹⁴⁻¹¹⁵ e, como será descrito na seção do stripping de CO, a suposição de um comportamento linear das correntes de carga da dupla camada elétrica pode não ser adequado.

Stripping de CO: O Stripping de CO foi conduzido segundo os mesmos procedimentos descritos anteriormente. O resultado é mostrado na Figura 29, onde o stripping de CO define um pico relativamente estreito centrado em 0,79 V. Este valor é mais elevado do que o obtido

para as duas amostras de Pt não suportada (ver seção anterior), o que pode estar relacionado ao menor tamanho de partícula e ausência de aglomerados para a amostra Pt/C, como discutido na Parte 1 deste texto.

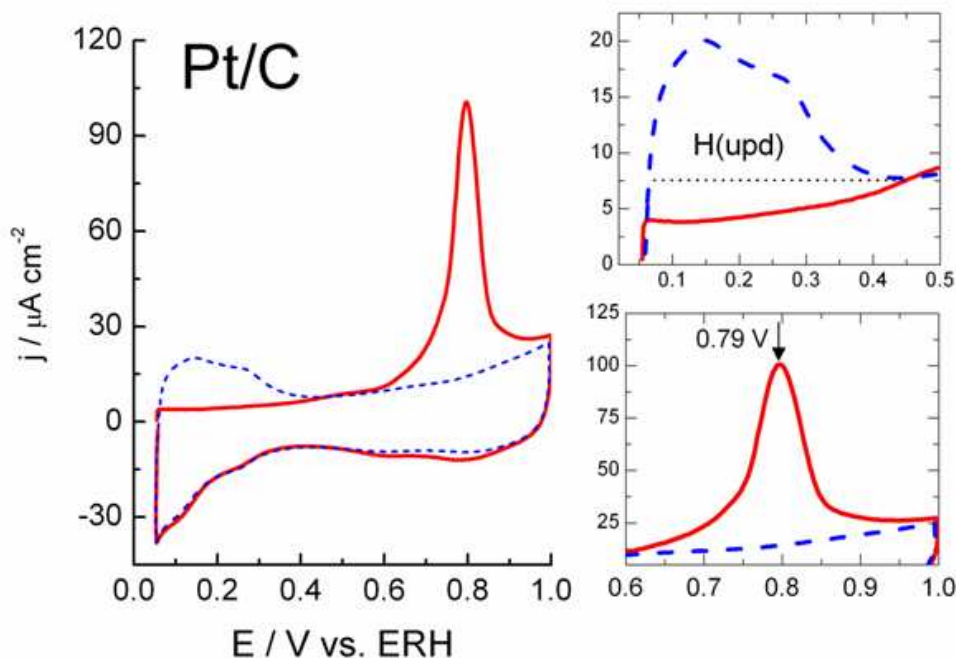


Figura 29: (—) Stripping de CO realizado sobre Pt/C em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (---) Voltamograma subsequente ao stripping de CO.

A problemática de determinação das áreas eletroquimicamente ativas: A determinação da área eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores suportados é de extrema importância tanto do ponto de vista dos estudos fundamentais, quanto dos aplicados¹¹⁵. No primeiro caso, a determinação da área ativa permite a comparação dos resultados obtidos para um dado material com os experimentos realizados em dias distintos ou ainda a comparação entre os resultados obtidos com outros materiais ou por diferentes autores. Em termos aplicados, a determinação de área permite se conhecer, por exemplo, os materiais que possuem a maior área ativa por unidade de massa.

Na maioria dos casos envolvendo eletrocatalisadores suportados utilizados em Células a Combustível de baixa temperatura de operação, em geral Pt e ligas de Pt suportadas em carbono Vulcan, a determinação é feita com base nas cargas de dessorção de hidrogênio (upd) ou pela carga necessária para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (Stripping de CO)¹¹⁴⁻¹¹⁵. Entretanto, como ficará claro nas discussões seguintes, a determinação da área eletroquimicamente ativa é uma tarefa extremamente complexa, na qual diferentes fatores nem sempre levados em conta podem interferir na correta determinação desse parâmetro.

Os resultados encontrados para a Pt/C mostram que caso o processo de normalização seja realizado utilizando a carga de H(upd) indicada na Figura 28 (correspondendo à área ativa de $1,21 \text{ cm}^2$ para o eletrodo em questão) ou com a área obtida pelo stripping de CO ($1,96 \text{ cm}^2$) adotando-se como linha de base as correntes obtidas no voltamograma subsequente, a área difere de cerca de 62%*. Além disso, uma análise do perfil da corrente em função do potencial para o experimento de stripping de CO em uma região de potencial em que não há reação de oxidação de CO (ex. 0,05 a aproximadamente 0,4 V) pode-se perceber que há uma inclinação na linha se base, muito provavelmente ocasionada pelo efeito do suporte, no caso carbono Vulcan (ver detalhe da Figura 29). Tal efeito do suporte também foi discutido por Markovic et al.¹¹⁶, onde para determinar a área eletroativa dos materiais, os autores realizaram uma correção da inclinação da linha de base por meio de experimentos de stripping de CO. Entretanto, tal procedimento considera que na região de potenciais entre 0,05 e 0,4 V as correntes de oxidação de CO seriam inexistentes, o que é discutível. Behm et al.¹¹⁷ mostraram por meio da técnica de DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) que para a oxidação de CO sobre eletrocatalisadores de Pt/C, as correntes iônicas referentes ao sinal de CO₂ podem ser identificadas a partir de 150 mV (RHE).

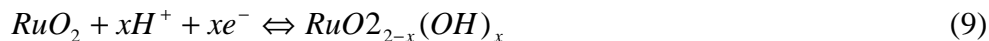
Como será mostrado, os outros suportes estudados também apresentam aumento de corrente em função do potencial na região de H(upd) para a Pt e, desta forma, para os casos em que a Pt foi ancorada nos diferentes suportes, a determinação das áreas eletroquimicamente ativas foi feita a partir dos experimentos de Stripping de CO.

4.2.5.2 Pt/RuO₂:

Voltametria Cíclica: Comparando-se o voltamograma obtido para Pt/RuO₂ (Figura 30:a) e para somente o RuO₂ (Figura 30:b), podem-se atribuir as correntes positivas entre 0,1 e 0,4 V aos processos de dessorção de H_{upd} nos sítios de Pt, apresentando picos em 0,24 V e um ombro em ~ 0,32 V. No entanto, os demais processos anódicos e catódicos são dominados pelo comportamento do óxido de rutênio, sendo difícil a determinação da região de formação e redução de espécies oxigenadas sobre sítios de Pt.

* Nota: Valor calculado pela fórmula: $[\text{Área (CO)} - \text{Área (H)}] / \text{Área (H)}$. O valor médio de diferença entre as áreas de adsorção de H(upd) e de Stripping de CO calculado a partir de quatro determinações utilizando-se experimentos independentes fica em torno de 70%.

O comportamento eletroquímico em meio ácido do RuO_2 é razoavelmente conhecido, e os seguintes processos tem sido propostos^{75,77} em solução:



Tais processos são os responsáveis pela elevada capacidade dos óxidos de rutênio em meio ácido.

Na varredura catódica, novamente na região de potenciais abaixo de 0,4 V podem-se identificar algumas correntes com características diferentes das obtidas somente com RuO_2 , o que poderíamos correlacionar com a formação de Hupd nos sítios de Pt.

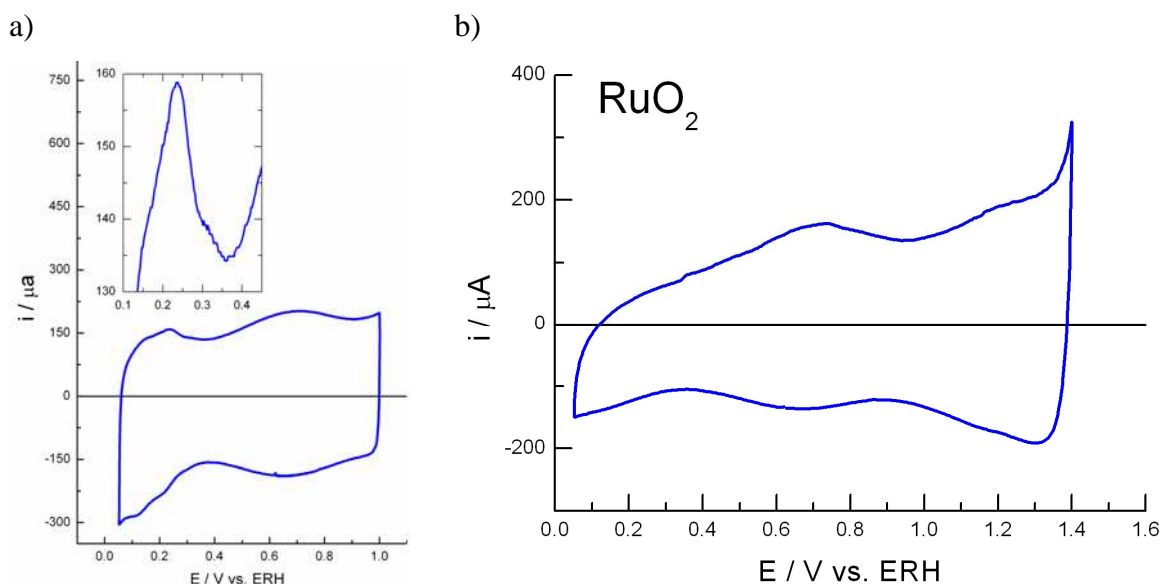


Figura 30: (a) Voltamograma cíclico obtido para a) Pt/RuO_2 e b) RuO_2 . Experimentos realizados a 20 mV s^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Stripping de CO: a oxidação de CO adsorvido sob condições potenciodinâmicas é mostrada na Figura 31, onde é visto que o stripping de CO define um largo pico centrado em 0,630 V que, se comparado com Pt/C, há uma considerável diferença de 156 mV para menores potenciais. Este resultado é de extrema importância, pois revela que o substrato de RuO_2 atua como co-catalisador da reação de oxidação de CO. Devido ao mecanismo da reação necessitar de espécies oxigenadas, é provável que espécies oxigenadas presentes na superfície do RuO_2 (ver equação 9) seriam as responsáveis pelo fenômeno co-catalítico apresentado. É interessante ressaltar que o potencial de pico encontrado, 0,630 mV é comparável com alguns resultados encontrados para ligas de PtRu/C⁹⁻¹⁰ onde o mecanismo bifuncional, isto é, a

formação de espécies oxigenadas no Ru reagindo com moléculas de CO adsorvidas em sítios de Pt é utilizado para se explicar o deslocamento do potencial de pico para valores menos positivos.

O voltamograma subsequente ao 1º. ciclo revela que todo o CO foi oxidado e o comportamento voltamétrico é praticamente idêntico ao voltamograma mostrado na Figura 30a.

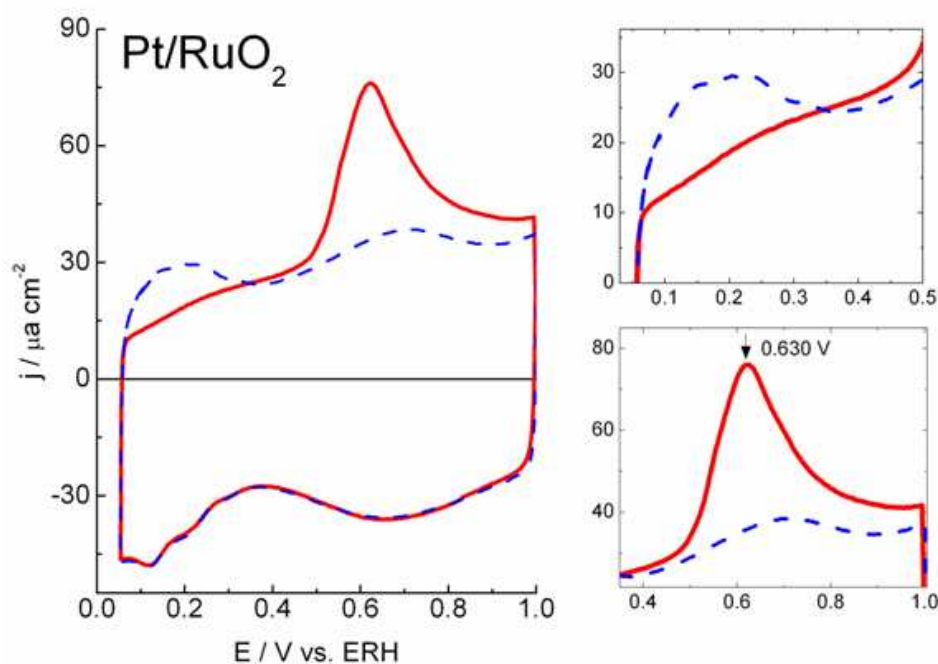


Figura 31: (—) Stripping de CO realizado sobre Pt/RuO₂ em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ a 25 °C. (---) Voltamograma subsequente ao stripping de CO.

4.2.5.3 Pt/SnO₂:

Voltametria cíclica em eletrólito suporte: os voltamogramas obtidos para Pt/SnO₂ e para o suporte são mostrados na Figura 32. Na varredura em sentido positivo, o perfil corrente-potencial em eletrólito suporte mostra processos muito semelhantes à região de dessorção de hidrogênio (upd), isto é, oxidação de hidrogênio depositado em regime de sub-potencial. As demais correntes em torno de 0,6 a 1V podem ser atribuídas tanto ao SnO₂^{70, 118} (Figura 32b) como também à formação de espécies oxigenadas na superfície da Pt. Na varredura em sentido negativo (varredura reversa), é difícil definir o potencial de pico para a redução dos óxidos, enquanto que correntes abaixo de 0,4 V podem estar relacionadas aos processos de adsorção de H(upd) ou à processos relativos ao suporte, visto que o SnO₂ apresenta correntes significativas nesta região de potencial (Figura 32b). Nesta mesma Figura, note que o

comportamento do SnO_2 se distingue do substrato condutor (Au policristalino) majoritariamente para os potenciais entre 0,05 e 0,4 V.

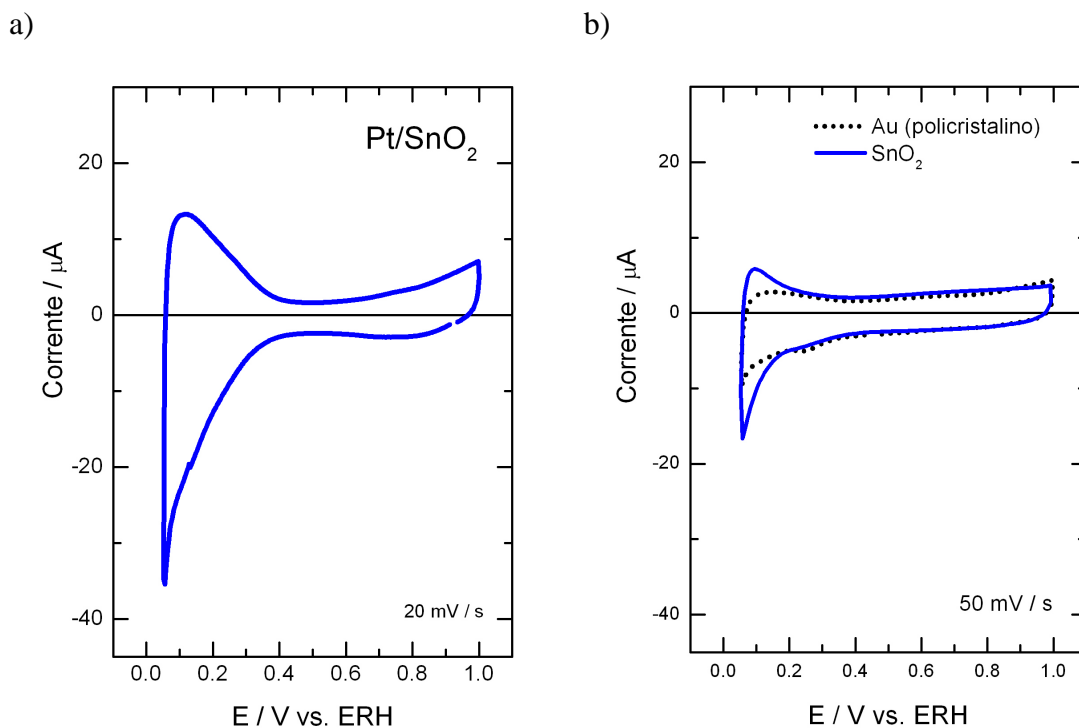


Figura 32: Voltamograma cíclico obtido para a) Pt/SnO₂ e b) SnO₂ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹.

Stripping de CO: O voltamograma de stripping de CO obtido para Pt/SnO₂ é mostrado na Figura 33, onde é visto que além de um ombro em 0,48 V há a formação de um pico principal e um secundário em 0,68 e 0,70 V. Cabe ressaltar aqui que, se comparado com o material Pt/C, os processos relacionados ao stripping de CO aparecem em menores sobrepotenciais, indicando que, assim como no caso da Pt/RuO₂, o suporte apresenta um efeito co-catalítico. Este efeito também poderia ser explicado pela formação de espécies oxigenadas em potenciais menos positivos do que Pt/C em sítios de SnO₂, como apontado por Adzic e colaboradores¹¹⁸. É interessante lembrar que as medidas de XAS na região de EXAFS mostraram a presença de interação Pt-O (Figura 26), dando suporte para a hipótese empregada.

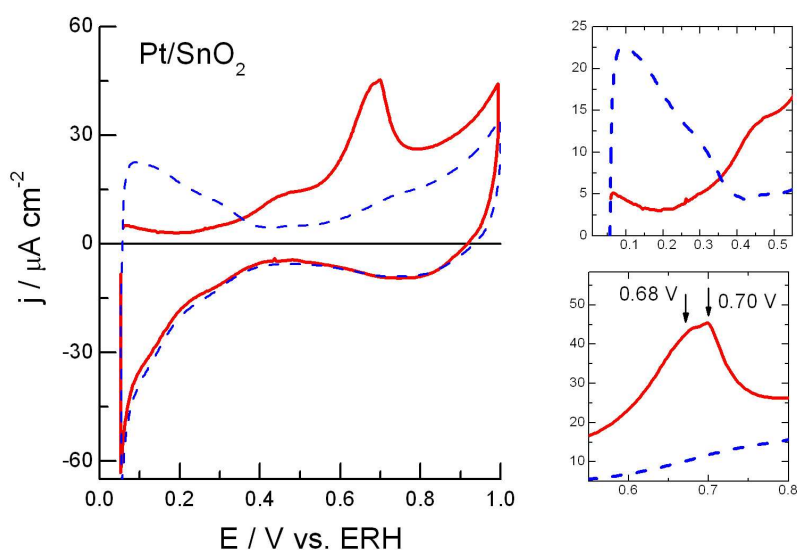


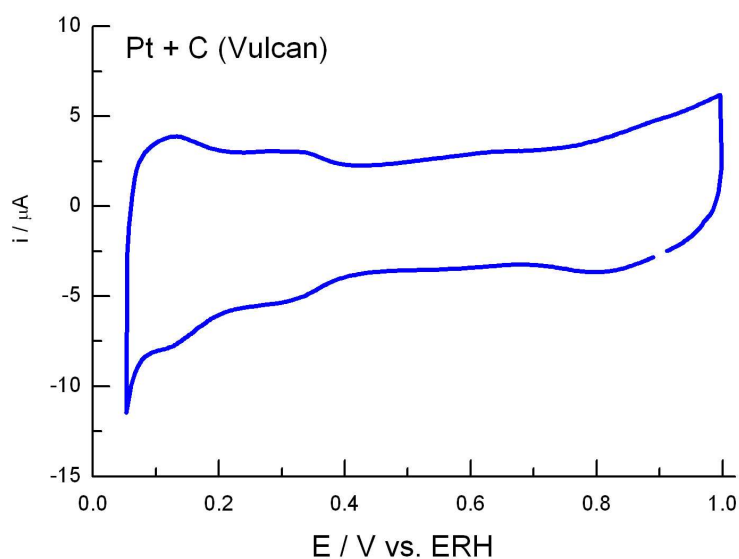
Figura 33: Stripping de CO sobre Pt/SnO₂ a 20 mV s⁻¹ em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

4.2.5.4 Pt (MAF) + C

Voltametria Cíclica: O voltamograma cíclico obtido para o material “Pt + C” (platina não suportada (MAF) ancorada em C-Vulcan) é mostrado na Figura 34a. De forma geral, o comportamento eletroquímico encontrado resulta da contribuição da Pt (MAF) e do carbono Vulcan, como esperado. É interessante notar que apesar da proporção metal/carbono ser a mesma para as amostras de Pt/C e Pt+C, as correntes relativas relacionadas ao carbono e à Pt são diferentes, uma vez que o material ancorado durante a síntese, Pt/C, apresenta uma maior dispersão das partículas no suporte como também maior área efetiva, por apresentar partículas menores. O pico de redução de óxidos está em cerca de 0,8 V, muito próximo do valor encontrado para a Pt (MAF) descrito na Parte 1, como esperado.

Stripping de CO: Empregando-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente, o resultado para o stripping de CO sobre Pt+C está mostrado na Figura 34:b. Como pode ser visto nos detalhes da figura, a região de desorção de H(upd) apresenta considerável inclinação, como no caso da Pt/C, e as correntes obtidas durante a voltametria de stripping de CO parecem indicar que para potenciais menores que 0,4 V os processos de oxidação de CO estariam ocorrendo, mas devido às correntes de carga do suporte não é possível obter uma conclusão segura.

a)



b)

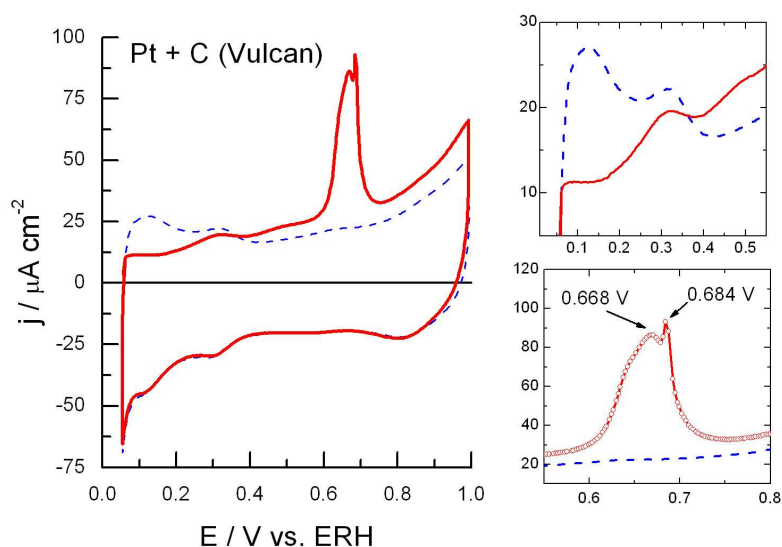


Figura 34: Voltamograma cíclico obtido para o material Pt+C; b) (—) Stripping de CO obtido para o material Pt + C e (---) voltamograma subsequente. Nos detalhes da Figura b estão mostradas as regiões da desorção de hidrogênio e do pico principal do stripping de CO. Experimentos realizados em HClO_4 0,1 mol L^{-1} a 20 mV s^{-1}

Entre aproximadamente 0,4 e 0,6 V há a chamada região de pré-pico, também encontrada nos materiais não suportados e na Pt/C. Acima de 0,6V, inicia-se a formação de um pico principal contendo um ombro em $\sim 0,67 \text{ V}$ seguido do pico de corrente máxima em 0,684 V.

4.2.5.5 Pt (MAF) + RuO₂:

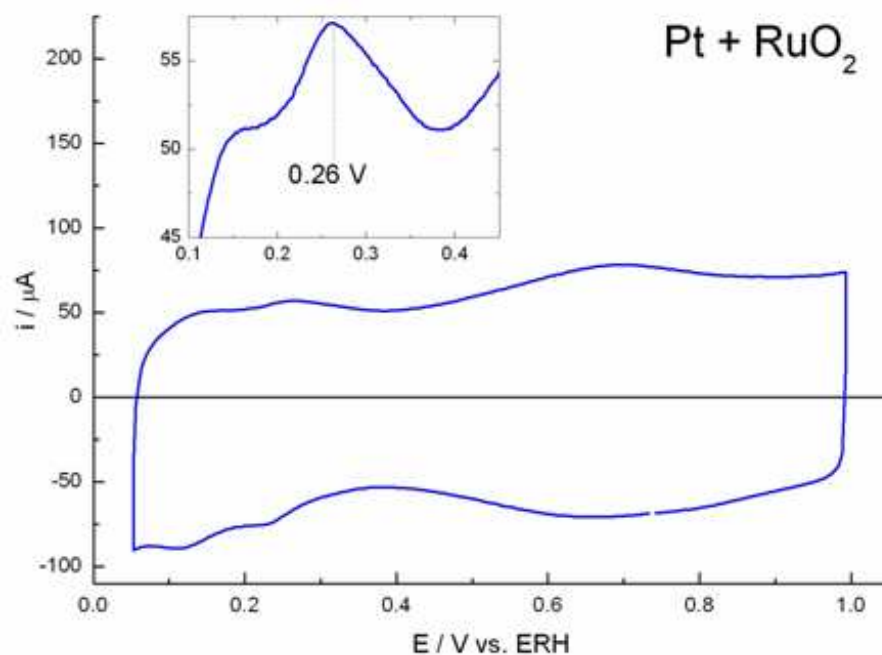
Voltametria cíclica: analogamente ao material “Pt + C”, o material “Pt + RuO₂” apresentou correntes oriundas das contribuições tanto da Pt quanto do suporte, RuO₂, como mostrado na Figura 35. Pode-se observar apenas um pico assimétrico bem definido na região de hidrogênio em cerca de 0,26 V.

Neste ponto, é novamente oportuno compararmos com os resultados obtidos para Pt (MAF) (Figura 9) e Pt (MAF) + C-Vulcan (Figura 34). Para o material “Pt + C”, o que era apenas um ombro em cerca de 0,27 V para o material “Pt + RuO₂” aparece como o maior pico da região de hidrogênio. Esse é um resultado importante, pois mostra que dependendo do suporte, as partículas podem ser ancoradas de forma diferente, expondo faces diferentes, resultando em distintos comportamentos eletroquímicos.

Stripping de CO: O stripping de CO sobre Pt + RuO₂ mostrado na Figura 35b revelou a presença de múltiplos picos, iniciando por um processo em torno de 0,55V, seguido por um aumento considerável da corrente em 0,65 V e 0,69V, como indicado na Figura 35b.

De forma surpreendente, este material apesar de ser uma mistura física de platina não suportada Pt (MAF) com RuO₂, apresentou um potencial de pico comparável ao material Pt/RuO₂ (ver Figura 31) e apresentou menores potenciais de pico se comparado com os resultados obtidos somente para a Pt (MAF). Esses resultados podem ser confrontados com os obtidos por Dubau et al.¹¹⁹ que estudaram o comportamento eletroquímico de diversos materiais bimetálicos contendo Pt e Ru frente à reação de oxidação de CO e de metanol e encontraram que para o stripping de CO, o eletrocatalisador formado por uma mistura de colóides de Pt com colóides de Ru suportados em Carbono Vulcan (Pt + Ru /C) apresentou o menor potencial de pico entre os materiais em que a Pt estava na forma de liga (Pt-Ru/C). De forma semelhante, Santiago et al.¹²⁰ encontraram que camadas catalíticas de eletrodos de difusão de gás preparadas contendo camadas de RuO_xHy/C como filtros aumentavam a tolerância do ânodo ao CO.

a)



b)

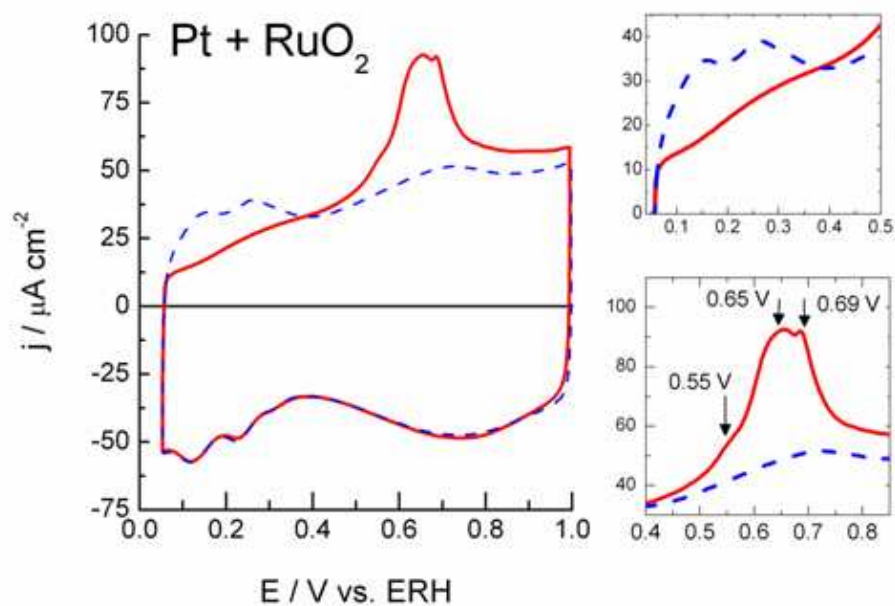


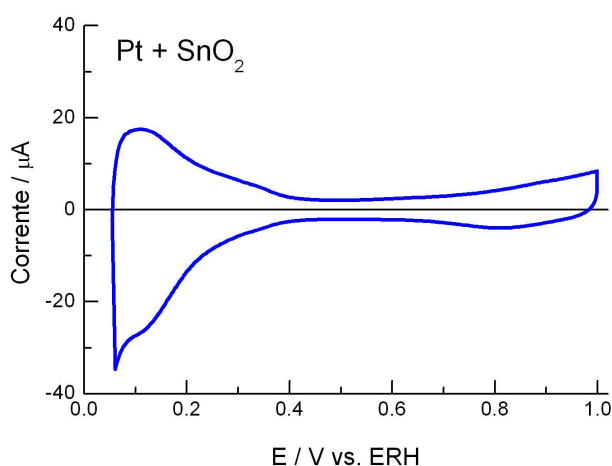
Figura 35: a) Voltamograma cíclico obtido para Pt + RuO₂ obtido em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹ b) Stripping de CO para o material Pt + RuO₂ obtido em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹. Nos detalhes, a região de dessorção de H(upd) (acima, à direita) e o pico do stripping de CO (abaixo, à direita).

O efeito de sinergia pode ser interpretado se considerarmos a presença de sítios contendo CO e espécies oxigenadas (OH) próximos de forma que as espécies reagentes possam interagir de forma suficiente para a reação ocorrer, como será discutido com mais detalhes adiante.

4.2.5.6 Pt (MAF) + SnO₂:

Voltametria Cíclica: O voltamograma cíclico obtido para Pt + SnO₂ é mostrado na Figura 36a. Semelhantemente ao voltamograma obtido para Pt/SnO₂, o perfil de corrente-potencial para Pt + SnO₂ mostra contribuições de ambos os constituintes mas destacam-se as correntes entre 0,05 e 0,4 V, oriundas majoritariamente dos processos de adsorção e dessorção de Hupd. Na varredura reversa, o potencial de pico de redução de óxido é centrado em 0,807 V, um valor próximo da média encontrada para a Pt (MAF), de 0,808 V.

a)



b)

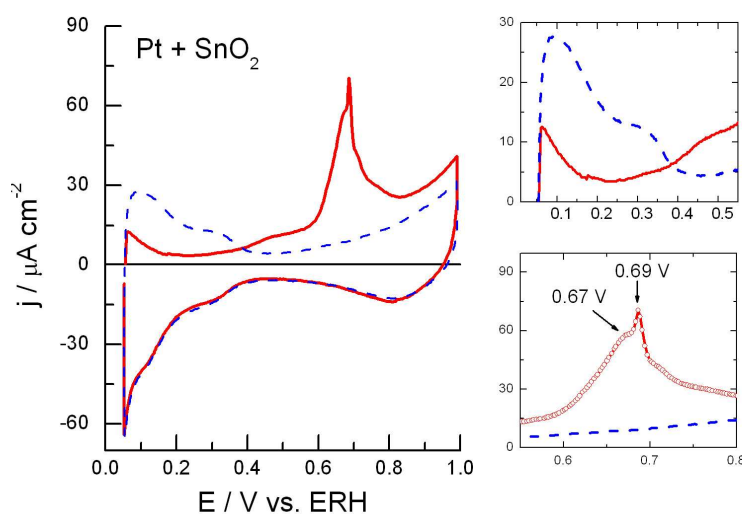


Figura 36: a) Voltamograma cíclico para Pt + SnO₂ obtido em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹. b) Stripping de CO sobre Pt + SnO₂ obtido em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹.

Stripping de CO: O perfil potenciodinâmico para a oxidação de CO para o material “Pt + SnO₂”, Figura 36b, mostrou um ombro em cerca de ~ 0,52 V, um pico principal em cerca de 0,69 V e um segundo ombro após o pico principal centrado em aproximadamente 0,76 V. Comparando-se com a Pt (MAF) que mostrava um pico principal composto por processos centrados em 0,685, 0,703 e 0,716 V, a diluição de Pt no suporte de SnO₂ modificou o comportamento eletroquímico da Pt (MAF).

4.2.5.7 Stripping de CO: Resultados Comparativos.

Os resultados dos experimentos de stripping de CO obtidos para os diferentes materiais estudados estão mostrados na Figura 37, a qual permite visualizar de forma mais fácil as diferenças entre os materiais estudados.

Dentre os resultados mostrados na Figura 37 pode-se destacar o fato de que todos os materiais em que a Pt está suportada em RuO₂ e SnO₂ apresentaram um efeito sinérgico fazendo com que a reação se processe em menores sobrepotenciais. Este fato é mais notável para os materiais suportados em RuO₂ que apresentaram os menores potenciais de pico de relação aos demais materiais. Para o eletrocatalisador em que a Pt foi sintetizada na presença do suporte (RuO₂) a elevada atividade catalítica poderia ser interpretada por meio do efeito bifuncional, onde espécies oxigenadas presentes na superfície do óxido atuariam como fonte de oxigênio para a oxidação de moléculas de CO adsorvidas na superfície da Pt. Esta interpretação encontra suporte nos resultados provenientes da caracterização física por EXAFS, mostrados na Figura 26, para os materiais em que a Pt foi ancorada durante o processo de síntese como também para os casos em que as partículas de Pt previamente preparadas por redução química com ácido fórmico foram ancoradas nos substratos, que revelam claramente a presença de picos na região de 1,6 Å, relacionados à coordenação Pt–O. Entretanto, para os materiais em que a Pt foi ancorada posteriormente a síntese, a transformada de Fourier não mostra picos de intensidade significativa na região onde se esperaria encontrar contribuições da coordenação Pt–O. Por outro lado, os experimentos de stripping de CO mostraram que, de todos os materiais estudados, o material Pt (MAF) + RuO₂ apresentou os menores sobrepotenciais para oxidação eletroquímica de CO adsorvido.

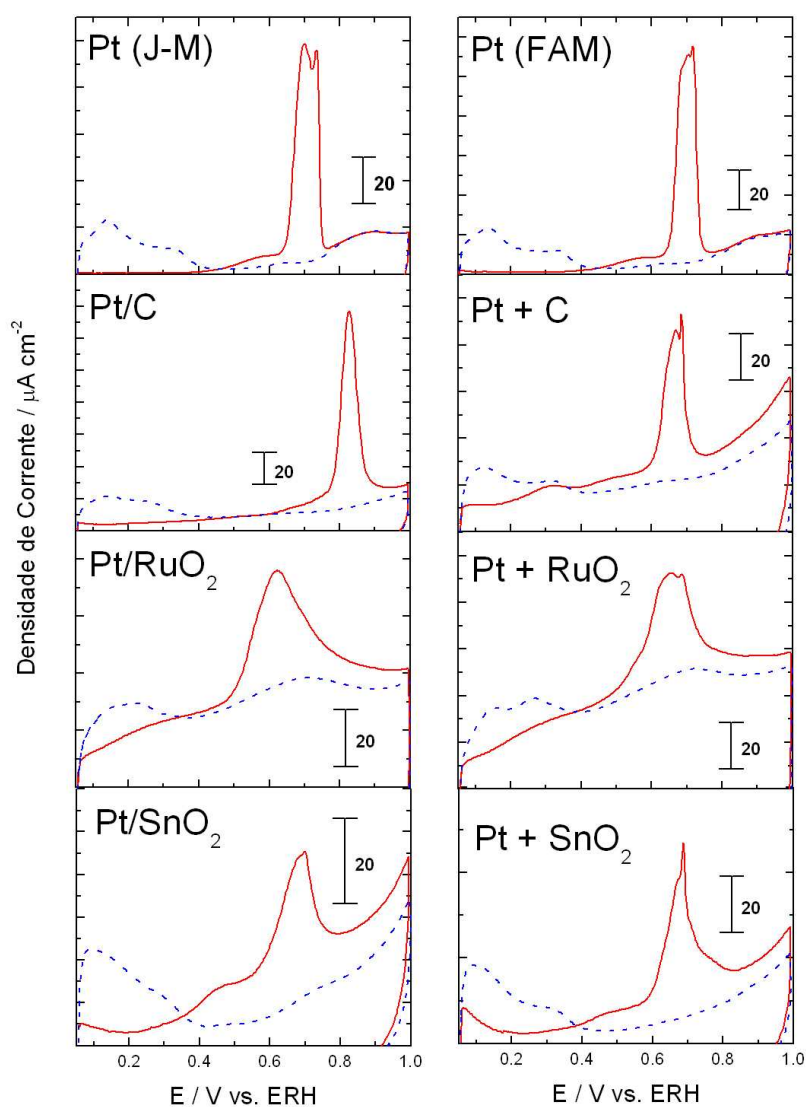


Figura 37: (→) Varredura anódica do Stripping de CO obtidos para os diferentes materiais estudados e o voltamograma base subsequente (←).

Além dos fatores estruturais relacionados à geometria e disposição dos átomos no material, a estrutura eletrônica da Pt nos diferentes materiais é diferente, como mostrado nos espectros XANES, mostrados na Figura 25 e Figura 27, mas a interpretação da região de XANES não é trivial, como exposto anteriormente.

Visto que as correntes dos voltamogramas-base para os materiais apresentam diferentes densidades de corrente devido às diferentes capacidades dos materiais e dos respectivos suportes, tentativamente foi realizada uma correção de linha de base do stripping, assumindo-se como início da oxidação o potencial em que as correntes do stripping de CO são as mesmas do voltamograma base e adotando-se as correntes do voltamograma-base como linha de base. Este procedimento, embora permita uma comparação mais direta das densidades de corrente provenientes majoritariamente do stripping de CO, deve ser usado com

extrema cautela, visto que implica em uma série de consequências, dentre elas a arbitrariedade da definição de início de oxidação e a suposição de que a capacitância da dupla camada ser a mesma na presença e na ausência de COads. No primeiro caso, a limitação é imposta pela própria técnica, visto que as correntes de carga da dupla camada elétrica da interface eletrodo/solução ocorrem em todo intervalo de potenciais e o conhecimento do potencial em que correntes puramente faradáicas de oxidação de CO não é trivial. No segundo caso, já é bem conhecido o fato de que o monóxido de carbono diminui a capacitância da dupla camada ao se adsorver em Pt, como demonstrado por Iwasita et al.³⁸, Bilmes e Arvia¹²¹, assim como por Ciapina e González^{12, 79} empregando-se a técnica de Espectroscopia de impedância Eletroquímica.

Tendo-se em mente todas as limitações da correção de linha de base empregada, o gráfico resultante será empregado somente para se discutir algumas semelhanças entre os diferentes materiais. O resultado está mostrado na Figura 38.

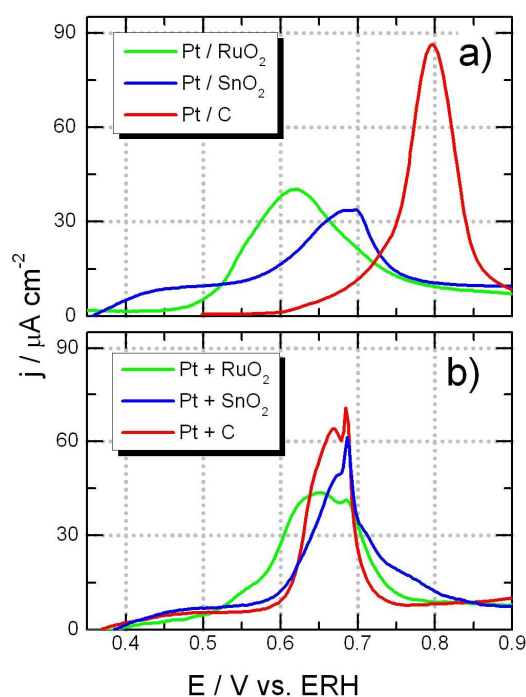


Figura 38 :Varredura em sentido anódico da oxidação de CO adsorvido corrigida pela linha se base. (a) Materiais em que a Pt foi reduzida diretamente sobre o suporte; (b) Materiais em que a Pt MAF foi misturada com os diferentes suportes.

Assim como na Figura 37, na Figura 38 a, pode ser visto que o material Pt / RuO₂ apresenta o menor potencial de pico para a oxidação de CO, seguido de Pt / SnO₂ e Pt / C. Este fato revela que os óxidos utilizados como suporte não são inertes frente à oxidação eletroquímica de CO_{ads}, muito provavelmente atuando pelo mecanismo bifuncional (fonte de

espécies OH) levando a reação ocorrer em menores sobrepotenciais. Tal conclusão encontra suporte nos resultados da Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), em especial os resultados da região de EXAFS mostrados na Figura 26 (relacionados à estrutura do material) que mostraram claramente a presença de picos relacionados à interação platina – oxigênio.

A Figura 38 b mostra que os resultados obtidos com os materiais em que a Pt (MAF) foi misturada com os diferentes suportes empregados o pico mais anódico ocorre praticamente no mesmo potencial e é independente do suporte empregado, o que pode ser relacionado a reação entre CO e OH provenientes de sítios de Pt. Por outro lado, em especial o material Pt + RuO₂, apresentou correntes maiores em potenciais mais baixos, o que poderia ser correlacionado à uma interação efetiva entre as espécies OH provenientes do suporte com moléculas de CO adsorvidas em sítios de Pt. É interessante recordar que o resultado da transformada de Fourier do espectro de EXAFS (Figura 26c) revelou um pequeno desdobramento do pico principal centrado em cerca de 2,7 Å que, de acordo com Rose e Russel⁸⁷, ocorre em sistemas nos quais Pt e Ru estão bem misturados.

Oxidação de CO sob condições potencioestáticas

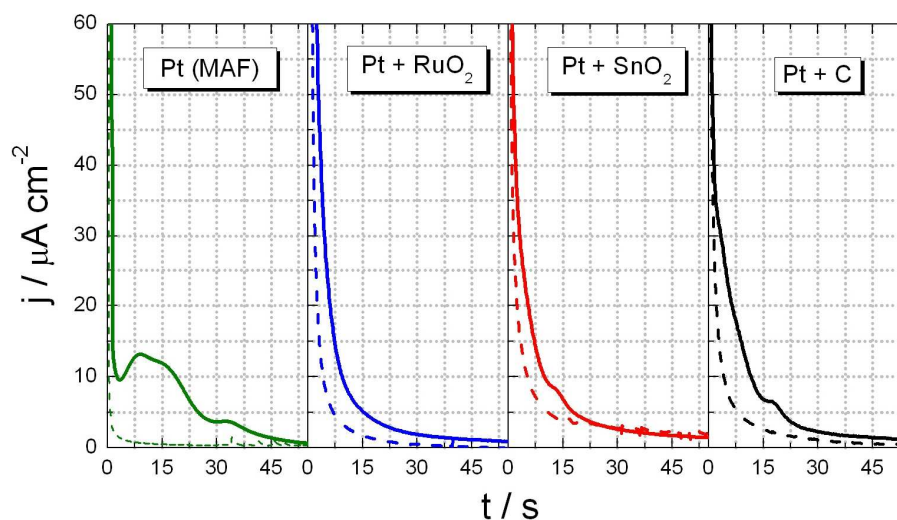
Para se investigar um pouco mais a oxidação de CO nestes materiais foram conduzidos experimentos potencioestáticos de oxidação de CO_{ads} no potencial final 0,620 V (RHE). Neste tipo de experimento, a camada de CO_{ads} se oxida no salto potencioestático, permitindo-se, a princípio, se obter informações diferentes das obtidas em condições potenciodinâmicas, uma vez que ao varrer o potencial, parte do CO começa se oxidar já em potenciais em torno de 0,4 V, como discutido anteriormente.

Na Figura 39a) estão mostrados os experimentos de oxidação de CO com salto potencioestático de 50 mV para 0,620 V com os respectivos experimentos na ausência de CO. Exceto para o material Pt + RuO₂, todos os demais materiais apresentaram picos de oxidação. No caso da Pt (MAF) já discutida na parte 1 da presente tese, há a presença de 3 picos, enquanto que para Pt + SnO₂ e Pt + C somente 1 pico de oxidação em torno de 15s pode ser visto.

A Figura 39b mostra os mesmos resultados mas com a diferença de que o eixo do tempo está na escala logarítmica. Esta forma de apresentar os resultados, embora não usual, permite uma análise melhor em tempo curtos. Nesta figura, ainda podem-se ver claramente os picos de oxidação de CO para os materiais Pt (MAF), Pt + SnO₂ e Pt + C, todos eles acima de 10 segundos. Além disso, o material Pt + RuO₂ apresenta as maiores densidades de corrente

em tempo curtos (menores que 10 s) o que indica processos oxidativos mais rápidos do que nos outros materiais. Note-se que esta característica não é devido à correntes de carga / descarga da dupla camada elétrica, visto que as correntes obtidas em um experimento na ausência de CO são menores que as obtidas durante a oxidação de CO.

a)



b)

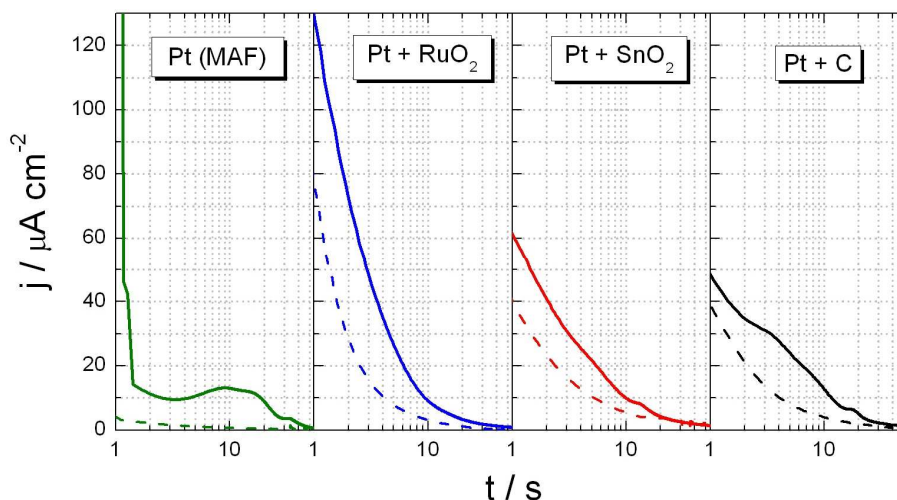


Figura 39 . (linhas contínuas) Experimentos de oxidação de CO por saltos potencioestáticos para 0,620 V (ERH) para os diferentes materiais indicados na Figura. (linhas pontilhadas) experimentos de saltos potencioestáticos para 0,620 V realizados na ausência de CO adsorvido.

O comportamento diferenciado apresentado para o Pt + RuO₂ poderia ser interpretado, em princípio, por duas explicações distintas. A primeira delas estaria relacionada ainda ao mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) ou com uma constante de velocidade muito elevada ou ainda com a ausência de competição entre as espécies adsorvidas por sítios ativos. Uma segunda hipótese estaria relacionada à uma mudança de mecanismo da reação, do já

citado L-H, para Eley-Rideal (E-R) em que somente uma das espécies, no caso CO, estaria adsorvida na superfície, enquanto as espécies oxigenadas seriam provenientes da fase volume.

É interessante recorrer neste momento aos experimentos conduzidos por Abruña et al.¹²² em que estudaram a interação de moléculas de CO adsorvidos com espécies oxigenadas por meio da técnica de STM (sigla do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) in situ. Neste experimento, os autores modificaram uma ponta de STM de ouro com eletrodepósitos de rutênio (mostrado na Figura 40a) e perceberam que, ao aproximá-la de um eletrodo de Pt (111) recoberta com COads, havia incrementos significativos de corrente no sistema (Figura 40b). Este resultado foi interpretado como decorrente da interação de espécies oxigenadas (presentes na superfície do Ru) com moléculas de CO adsorvidas na Pt, revelando que a interação entre ambas espécies pode ocorrer a partir de uma distância crítica. Um esquema da interação das moléculas reagentes é mostrado na Figura 40c. Do exposto, fica claro que este tipo de interação é semelhante ao mecanismo E-R, em que o CO adsorvido reage com o OH proveniente da fase volume.

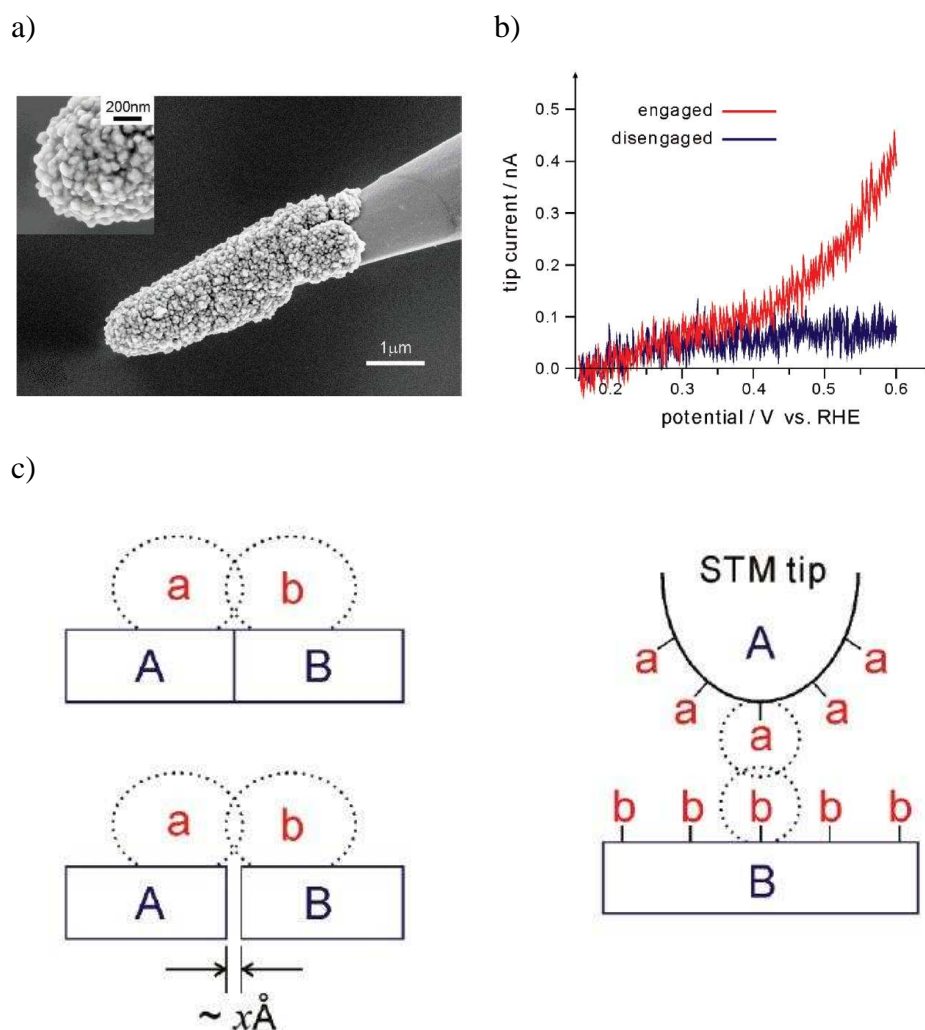


Figura 40: Experimentos realizados por Abruña et al. (Ref.¹²²).

Tendo-se em mente as considerações acima, o comportamento da corrente em função do tempo obtido para a oxidação de CO sobre Pt + RuO₂ também poderia ser interpretado de forma semelhante, em que moléculas de CO adsorvidas nas partículas de Pt difundem-se pela superfície das partículas até encontrarem sítios em que espécies oxigenadas presentes na superfície do RuO₂ estejam em distâncias adequadas para a reação ocorrer. Tal efeito também poderia ocorrer no material Pt + SnO₂. Entretanto, aparentemente, o grau de interação das partículas de Pt com o substrato parece ser menor, visto que a corrente em função do tempo ainda apresentou picos de oxidação, característico do mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

Considerações finais sobre a oxidação de CO sobre materiais suportados

Nesta segunda parte da presente tese, estudos iniciais da temática da influência do suporte sobre a reação de oxidação eletroquímica de CO adsorvido foram realizados. Nos casos em que as nanopartículas de Pt foram formadas por redução química diretamente sobre os suportes estudados (C-Vulcan, SnO₂ e RuO₂) a reação de oxidação de CO mostrou que os substratos SnO₂ e RuO₂ não são substratos inertes frente à oxidação de CO, fazendo com que o pico de oxidação de CO ocorra em menores sobrepotenciais se comparado com Pt/C. Obviamente esta conclusão está baseada na hipótese que outros efeitos que a princípio poderiam influenciar o potencial de pico sejam de menor magnitude e, portanto, desprezíveis. Além disso, foram evidenciadas neste trabalho as inúmeras dificuldades encontradas tanto nos estudos de caracterização física dos materiais, como, por exemplo, a determinação do tamanho dos cristalitos e a obtenção de imagens de microscopias com contraste adequado para se distinguir as partículas de Pt nos suportes óxidos, quanto nos estudos eletroquímicos, em especial da determinação da área ativa pela região de hidrogênio e da correlação entre comportamento eletroquímico e estrutura dos materiais.

Em relação aos estudos da oxidação de CO sobre os materiais suportados, apesar do caráter especulativo, as discussões podem fornecer idéias iniciais para a compreensão do complexo comportamento eletroquímico e do mecanismo de oxidação de CO nos materiais suportados em substratos não inertes, como RuO₂ e SnO₂. Obviamente, muitos aspectos da reação não foram respondidos nos estudos descritos na presente tese. Entretanto, os resultados mostram apenas o início da temática de estudos dos vários efeitos do suporte na atividade eletrocatalítica de materiais suportados frente à oxidação de CO.

4.2.6 Perspectivas de trabalhos futuros

Oxidação Eletroquímica de etanol

O grande interesse atual no estudo da oxidação eletroquímica (eletro-oxidação) de etanol (C_2H_5OH) está relacionado ao seu uso como combustível nas Células a Combustível de baixa temperatura. Diversos fatores fazem do etanol uma interessante fonte de energia, como a sua elevada densidade de energia de 8000 Wh kg^{-1} considerando-se 12 elétrons por molécula ^{7, 123} e facilidades no armazenamento e transporte. Entretanto, a reação de oxidação de etanol é extremamente complexa e pelo menos três mecanismos paralelos têm sido propostos:

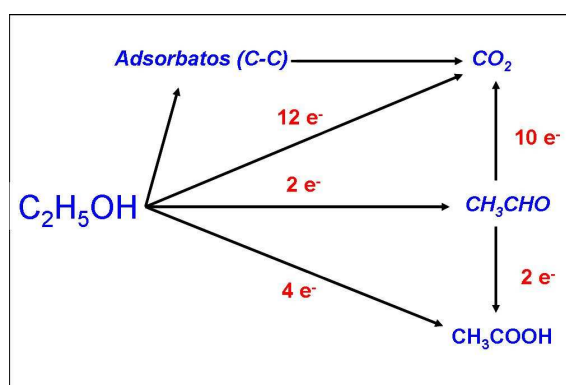


Figura 41: Esquema simplificado para a oxidação da molécula de etanol.

Brevemente, numa primeira etapa, a molécula de etanol apresenta adsorção dissociativa sobre os sítios de Pt, gerando adsorbatos que contém ligações carbono-carbono. Estas espécies, por sua vez, poderiam ser convertidas em CO_2 , gerando 12 elétrons. Outras rotas também são observadas, gerando acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH). A princípio, tais moléculas podem ser oxidadas posteriormente para CO_2 , mas mesmo nos melhores catalisadores encontrados atualmente, como é o caso dos materiais bimetálicos de PtSn/C ¹²⁴⁻¹²⁶, os produtos majoritários da reação são essencialmente acetaldeído e ácido acético, o que implica a geração de 2 a 4 elétrons por molécula de etanol. Outros estudos comprovam que mesmo em células a combustível de eletrólito circulante, valores de 2-3 elétrons/molécula de etanol são encontrados ⁷, evidenciando a complexidade do mecanismo da reação, em especial, da quebra da ligação carbono-carbono.

No presente projeto, o objetivo não foi um estudo detalhado da eletro-oxidação de etanol em termos da determinação dos produtos principais e intermediários, nem a proposição de mecanismos, mas sim conhecer as atividades dos materiais estudados frente à reação, deixando como legado a possibilidade de estudos posteriores mais avançados nos âmbitos cinético e mecanístico. Assim sendo, as discussões que se seguem serão apenas comparando os resultados puramente eletroquímicos com algumas discussões existentes na literatura.

Os perfis da corrente em função do potencial para a eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os materiais estudados (Pt/C, Pt/RuO₂, Pt/SnO₂, Pt+C, Pt + RuO₂ e Pt+ SnO₂) em uma solução de HClO₄ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ são mostrados na Figura 42.

Apesar de algumas diferenças encontradas para os potenciais de pico e de início da oxidação, algumas características em comum podem ser observadas em todos os voltamogramas mostrados na Figura 42.

Os potenciais de pico durante a varredura em sentido positivo ficaram acima de $0,8 \text{ V}$ para todos os materiais, um valor consideravelmente elevado. Outra característica em comum é a diferença nas correntes e nos potenciais de pico observados na primeira varredura com relação às obtidas nas varreduras subsequentes, provavelmente relacionado ao fato de que previamente à varredura o eletrodo foi polarizado em 50 mV por 3 minutos. Este período de pré-tratamento pode favorecer as etapas de desidrogenação da molécula de etanol.

A modificação do potencial de pico observado na varredura em sentido positivo no primeiro ciclo voltamétrico em relação às demais varreduras também foi observada para a maioria dos materiais e, na varredura inversa, todos os materiais apresentaram um pico de reativação para a oxidação de etanol ou de seus produtos intermediários.

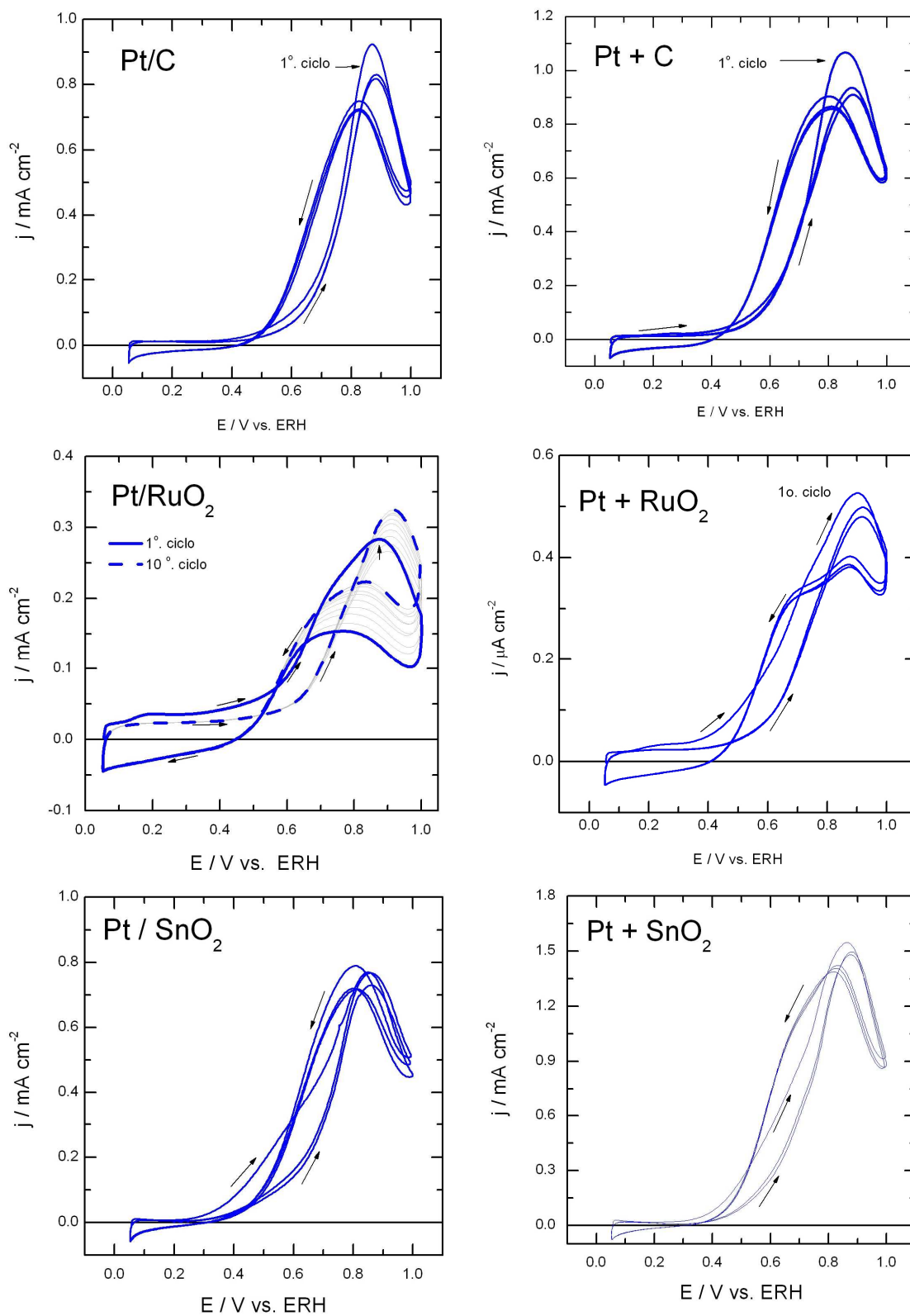
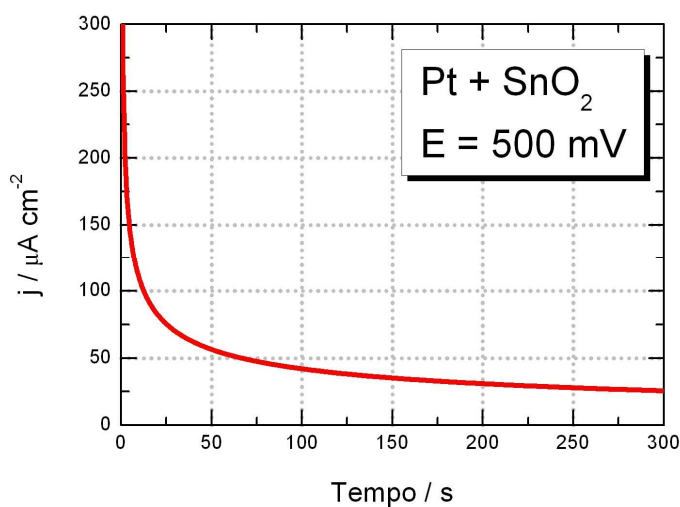


Figura 42: Eletro-oxidação de etanol (0,5 mol L⁻¹) sobre os diferentes materiais indicados na Figura. Varredura de potencial realizada a 20 mV s⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄.

Cronoamperometrias (Saltos potencioestáticos):

Para se obter informações acerca da atividade dos materiais e um dado potencial, foram realizados experimentos de saltos potencioestáticos para o potencial final de 500 mV a partir do potencial inicial de 0,1 V (por 3 minutos). Um exemplo deste experimento é mostrado na Figura 43a, para o material Pt + SnO₂.

a)



b)

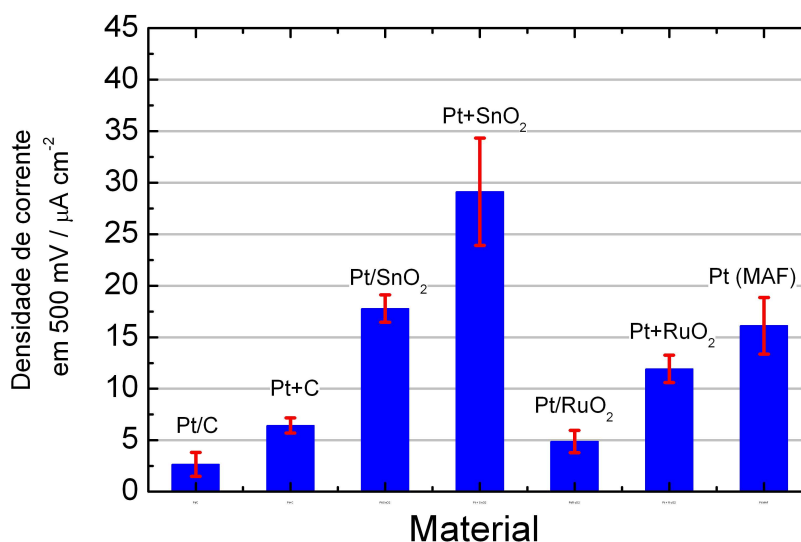


Figura 43: a) Exemplo de experimento de oxidação eletroquímica de etanol sob condições potencioestáticas obtido para o material Pt + SnO₂. b) Densidade de corrente em 0,5 V amostrada após 300 segundos de polarização eletródica para os materiais estudados. Os resultados refletem uma média aritmética e o desvio padrão obtidos entre 2 a 4 experimentos independentes.

Com os respectivos experimentos para cada material, as densidades de corrente foram amostradas em 300 segundos de polarização e os resultados estão comparados na Figura 43b, em que os valores refletem uma média entre 2 e 4 experimentos.

Analisando-se o comportamento mostrado na Figura, alguns aspectos interessantes podem ser elencados:

- Comparando-se somente os casos em que a platina está na forma de nanopartículas não suportadas, Pt MAF, ou misturada com Carbono Vulcan (Pt + C-Vulcan) e também no caso em que a Pt foi reduzida sobre o suporte, Pt/C, pode-se perceber que os 2 primeiros casos (Pt MAF e Pt + C) apresentam maior densidade de corrente do que o último caso (Pt/C). Este resultado parece indicar que a morfologia e efeitos de aglomeração do material influenciam a resposta eletroquímica. Resultados similares foram encontrados por outros autores para a oxidação de metanol sobre Pt¹²⁷. Nestes trabalhos, eles encontraram que eletrodepósitos de Pt apresentavam densidades de corrente muito maiores que Pt suportada em carbono vítreo (Pt/GC) ou uma folha de Pt, como mostrado na Figura 44:

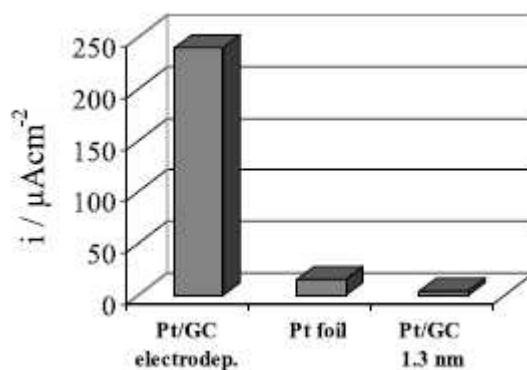


Figura 44: densidade de corrente para a eletro-oxidação de metanol em meio ácido para Pt em diferentes estruturas, entre elas eletrodepósito de Pt sobre carbono vítreo (Pt/GC electrodeposited), folha de Pt (Pt foil) e nanopartículas de Pt sobre carbono vítreo (Pt/GC). Figura extraída da ref.¹²⁷.

- Para os sistemas em que as partículas de Pt foram reduzidas diretamente sobre o suporte (Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂), a atividade foi maior para o material Pt / SnO₂.
- Para os materiais preparados por simples mistura da Pt não suportada (MAF) com os diferentes suportes, a maior atividade também foi apresentada para o material em

que a Pt (MAF) foi ancorada sobre SnO₂. Além disso esse material apresentou densidades de corrente cerca de 2x do encontrado para a Pt (MAF).

Recentemente, estudos fundamentais realizados por Behm e colaboradores⁸² acerca do sistema Pt/ SnO_x /C para a oxidação de etanol mostraram que a energia de ativação aparente para a reação de oxidação de etanol seria menor do que em Pt/C, o que atribuíram à presença de nanopartículas de Pt com suficientes sítios para promover a desidrogenação e quebra da ligação C-C e à presença de óxidos de estanho, local onde seriam fornecidas as espécies oxigenadas necessárias à reação.

Em sistemas práticos, isto é Células a Combustível unitárias, Bocarsly e colaboradores¹²⁸ apresentaram resultados bastante interessantes para Pt/SnO₂ em Células a Combustível a Etanol Direto, geralmente descritas como DEFC (do inglês "*Direct Ethanol Fuel Cell*"). Neste trabalho os autores realizaram também estudos dos produtos da reação por meio da técnica de espectrometria eletroquímica diferencial de massas "*on line*" (DEMS, do inglês *Differential electrochemical Mass Spectrometry*) e encontraram que materiais como PtSnO e PtSnIrO trabalhando a 130 °C oxidam efetivamente a molécula de etanol, fornecendo os 12 e⁻ por molécula.

É interessante notar que as maiores atividades para os sistemas que contém SnO₂ também encontram suporte em estudos de oxidação eletroquímica de CO dissolvido em solução descritos por Ciapina e Gonzalez^{12, 79} Nesses trabalhos, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, os autores mostram que a resistência de transferência de carga da reação de oxidação de CO é consideravelmente mais baixa em sistemas bimetalicos de PtSn/C do que em sistemas de PtRu/C. Tais resultados eletroquímicos encontraram suporte nos experimentos de Difractometria de Raios X que evidenciou claramente picos de SnO₂ no material bimetalico.

Estes resultados revelaram diferenças significativas de atividade entre os materiais estudados, em especial acerca da estrutura e morfologia dos materiais, assim como o importante papel do suporte. Desta forma, são abertas inúmeras possibilidades de estudos de tais materiais, principalmente acerca dos produtos formados durante a oxidação de etanol assim como a estabilidade dos materiais, uma propriedade de importância primordial visando-se aplicações práticas.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões da presente tese de doutorado podem ser resumidas nos seguintes tópicos:

- O Método do Ácido Fórmico mostrou-se eficiente na preparação de Pt não suportada, como verificado através da caracterização física do material realizada por meio da Difração de Raios-X, Microscopia de Transmissão Eletrônica e Absorção de Raios-X. Este resultado, inédito no grupo de eletroquímica de São Carlos, revela que, apesar de simples, o MAF apresenta a possibilidade de ser empregado na síntese de Pt não suportadas com características semelhantes ao material comercial.
- As etapas de caracterização física mostraram que o material preparado pelo Método do Ácido fórmico apresenta cristaltos e partículas maiores que o material comercial. Essas diferenças também ficaram evidentes pelo valor do potencial de redução de pico das espécies oxigenadas nos experimentos de voltametria cíclica em eletrólito suporte (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹).
- Os estudos eletroquímicos de oxidação de CO sobre Pt não suportada (parte 1) em meio de HClO_4 0,1 mol L⁻¹ mostraram um comportamento complexo, apresentando múltiplos picos de oxidação em condições potenciodinâmicas e potenciostáticas. Tais comportamentos podem ser atribuídos à presença de aglomerados e efeitos relacionados ao tamanho de partícula. Este último se mostrou evidente considerando-se os potenciais de pico para o processo mais anódico em função da velocidade de varredura para os materiais Pt (MAF) e Pt (J-M), onde o material com menor tamanho de cristalito, Pt (J-M), apresentou maior sobrepotencial para a oxidação de CO adsorvido.
- As curvas de corrente – tempo obtidas pelos experimentos de stripping de CO potenciostático foram analisadas por meio de um modelo de oxidação de CO o qual permitiu a obtenção dos valores das constantes de velocidade e das cargas envolvidas em cada processo. O comportamento da constante de velocidade em função do potencial eletródico indicou diferenças no coeficiente de Tafel entre os materiais, o que pode ser atribuído ou à mudança de mecanismo da reação ou variações nos parâmetros que descrevem a isoterma de adsorção das espécies envolvidas na reação.

- Os estudos com diferentes materiais suportados descritos na Parte 2 (Pt/C, Pt/SnO₂ e Pt/RuO₂) revelaram que os óxidos de rutênio e de estanho possuem um efeito de co-catalisador na reação, fazendo com que a reação de oxidação eletroquímica de CO se inicie em sobrepotenciais consideravelmente mais baixos do que nos casos em que a Pt está suportada em substrato inerte como o Carbono Vulcan. Além disso, os estudos realizados com os materiais formados por Pt não suportada misturada com os óxidos também evidenciaram uma sinergia entre Pt e os suportes óxidos (RuO₂ e SnO₂) frente a eletro-oxidação de CO, diminuindo o sobrepotencial da reação. Em todos os casos, os óxidos estão provavelmente atuando por meio do mecanismo bifuncional, fornecendo espécies oxigenadas para a reação com moléculas de CO adsorvido nos sítios de platina.
- As densidades de corrente obtidas para a reação de oxidação eletroquímica de etanol também mostraram fortemente dependentes do suporte, da estrutura e morfologia das nanopartículas de Pt. Estes resultados mostraram que, aparentemente, materiais com estruturas do tipo de aglomerados possuem atividade eletrocatalítica maior do que nanopartículas isoladas distribuídas sobre um substrato. Além disso, assim como na oxidação de CO, os óxidos de rutênio e de estanho influenciam de forma significativa a velocidade da reação, como evidenciado pelas maiores densidades de corrente nos materiais suportados nestes substratos, em especial o sistema em que a platina foi misturada com óxido de estanho (Pt + SnO₂), que apresentou as maiores densidades de corrente em experimentos de saltos potencioestáticos em 0,500 V (ERH).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 211-212.
2. IWASITA, T. Methanol and CO electrooxidation. In: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A., (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 603-624.
3. TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. p. 167-176.
4. HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2.ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2007. p. 468-490.
5. GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis and environmental pollution. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
6. KINOSHITA, K.; STONEHART, P. Preparation and characterization of highly dispersed electrocatalytic materials. In: BOCKRIS, J. O.; CONWAY, B. E. (Eds.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum, 1977. v. 12, p. 183-266.
7. VIELSTICH, W.; PAGANIN, V.; ALVES, O. B.; CIAPINA, E. G. On the pathways of methanol and ethanol oxidation. In: VIELSTICH, W.; YOKOKAWA, H.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2009. v. 5. p. 174-182.
8. VIELSTICH, W. Electrochemical energy conversion - methanol fuel cell as example. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 503-509, 2003.
9. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 617-625, 1994.
10. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru .1. Rotating-disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 20, p. 8290-8301, 1995.
11. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru .2. Rotating disk electrode studies of CO/H₂ mixtures at 62 degrees C. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16757-16767, 1995.
12. CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. Investigation of the electro-oxidation of CO on Pt-based carbon supported catalysts (Pt₇₅Sn₂₅/c, Pt₆₅Ru₃₅/c and Pt/C) by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, n. 1-2, p. 130-142, 2009.
13. KOPER, M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surface Science**, v. 548, n. 1-3, p. 1-3, 2004.

14. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Structural effects in electrocatalysis: Electrooxidation of carbon monoxide on Pt₃Sn single-crystal alloy surfaces. **Catalysis Letters**, v. 36, n. 1-2, p. 1-8, 1996.
15. ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; MAYRHOFER, K. J. J.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part II: The structure-activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 402-410, 2005.
16. CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.
17. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. 3. Enhancement of oxidation of carbon-monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 275-283, 1975.
18. SHUBINA, T. E.; KOPER, M. T. M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3621-3628, 2002.
19. GILMAN, S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. II. The "Reactant-pair" Mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 70-80, 1964.
20. KOPER, M. T. M.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A.; LUKKIEN, J. J.; HILBERS, P. A. J. Monte carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 14, p. 6051-6062, 1998.
21. MCCALLUM, C.; PLETCHER, D. An investigation of the mechanism of the oxidation of carbon monoxide adsorbed onto a smooth Pt electrode in aqueous acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 70, p. 277-290, 1976.
22. LOVE, B.; LIPKOWSKI, J. Effect of surface crystallography on electrocatalytic oxidation of carbon-monoxide on platinum-electrodes. **ACS Symposium Series**, v. 378, p. 484-496, 1988.
23. SANTOS, E.; LEIVA, E. P. M.; VIELSTICH, W. CO adsorbate on Pt(111) single-crystal surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 3-4, p. 555-561, 1991.
24. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. CO oxidation on stepped Pt[n(111) x (111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, n. 1, p. 37-44, 2000.
25. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 50, p. 12938-12947, 2002.

26. LEBEDEVA, N. P.; RODES, A.; FELIU, J. M.; KOPER, M. T. M.; VAN SANTEN, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9863-9872, 2002.
27. KOPER, M. T. M.; LEBEDEVA, N. P.; HERMSE, C. G. M. Dynamics of CO at the solid/liquid interface studied by modeling and simulation of CO electro-oxidation on Pt and PtRu electrodes. **Faraday Discussions**, v. 121, p. 301-311, 2002.
28. MAILLARD, F.; EIKERLING, M.; CHERSTIOUK, O. V.; SCHREIER, S.; SAVINOVA, E.; STIMMING, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. **Faraday Discussions**, v. 125, p. 357-377, 2004.
29. HERRERO, E.; FELIU, J. M.; BLAIS, S.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of CO chemisorption and its oxidative desorption on the Pt(111) electrode. **Langmuir**, v. 16, n.11, p. 4779-4783, 2000.
30. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524, p. 242-251, 2002.
31. CHERSTIOUK, O. V.; SIMONOV, P. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; SAVINOVA, E. R. CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 241-251, 2003.
32. ANDERSON, A. B.; NESHEV, N. M. Mechanism for the electro-oxidation of carbon monoxide on platinum, including electrode potential dependence - theoretical determination. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 10, p. E383-E388, 2002.
33. NARAYANASAMY, J.; ANDERSON, A. B. Mechanism for the electro oxidation of carbon monoxide on platinum by H₂O. Density functional theory calculation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 35-40, 2003.
34. SARAVANAN, C.; DUNIETZ, B. D.; MARKOVIC, N. M.; SOMORJAI, G. A.; ROSS, P. N.; HEAD-GORDON, M. Electro-oxidation of CO on Pt-based electrodes simulated by electronic structure calculations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 459-465, 2003.
35. ANDREAUS, B.; MAILLARD, F.; KOCYLO, J.; SAVINOVA, E. R.; EIKERLING, M. Kinetic modeling of CO_{ad} monolayer oxidation on carbon-supported platinum nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 21028-21040, 2006.
36. ARENZ, M.; MAYRHOFER, K. J. J.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; TOMOYUKI, T.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 18, p. 6819-6829, 2005.

37. ZHDANOV, V. P.; KASEMO, B. Simulation of CO electrooxidation on nm-sized supported Pt particles: Stripping voltammetry. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 1-2, p. 220-225, 2003.
38. GUTIERREZ, A. C.; PINHEIRO, A. L. N.; LEIVA, E.; GONZALEZ, E. R.; IWASITA, T. Abnormally fast mobility of CO at electrochemical interfaces. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 7, p. 539-543, 2003.
39. HENRY, C. R. Catalysis by nanoparticles. In: HEIZ, U.; LANDMAN, U. (Eds.). **Nanocatalysis**. New York: Springer, 2006. p. 245-268.
40. MAILLARD, F.; SCHREIER, S.; HANZLIK, M.; SAVINOVA, E. R.; WEINKAUF, S.; STIMMING, U. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 2, p. 385-393, 2005.
41. LÓPEZ-CUDERO, A.; SOLLA-GULLON, J.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. CO electrooxidation on carbon supported platinum nanoparticles: Effect of aggregation **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2010. In press.
doi:10.1016/j.jelechem.2009.06.016
42. LEE, S. W.; CHEN, S. O.; SHENG, W. C.; YABUUCHI, N.; KIM, Y. T.; MITANI, T.; VESCOVO, E.; SHAO-HORN, Y. Roles of surface steps on Pt nanoparticles in electro-oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15669-15677, 2009.
43. IWASITA, T.; CIAPINA, E. G. Mechanistic aspects of carbon monoxide oxidation. In: VIELSTIC, W.; YOKOKAWA, H.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons 2003, v. 5, p. 224-239.
44. CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 205-209, 1980.
45. VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLON, J.; CAMPINA, J. M.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. CO monolayer oxidation on stepped Pt(s)[(n-1)(100) x (110)] surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 19, p. 4459-4466, 2009.
46. MAYRHOFER, K. J. J.; HANZLIK, M.; ARENZ, M. The influence of electrochemical annealing in CO saturated solution on the catalytic activity of Pt nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5018-5022, 2009.
47. SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 189-194, 2006.

48. MAILLARD, F.; SAVINOVA, E. R.; STIMMING, U. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, n. 2, p. 221-232, 2007.
49. MAILLARD, F.; SAVINOVA, E. R.; SIMONOV, P. A.; ZAIKOVSKII, V. I.; STIMMING, U. Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: Interparticle versus intraparticle heterogeneity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17893-17904, 2004.
50. MAYRHOFER, K. J. J.; ARENZ, M.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25-26, p. 5144-5154, 2005.
51. MAYRHOFER, K. J. J.; BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V. R.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 30, p. 14433-14440, 2005.
52. MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: An in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
53. JIANG, T.; MOWBRAY, D. J.; DOBRIN, S.; FALSIG, H.; HVOLBAEK, B.; BLIGAARD, T.; NORSKOV, J. K. Trends in CO oxidation rates for metal nanoparticles and close-packed, stepped, and kinked surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 24, p. 10548-10553, 2009.
54. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Quimica Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
55. MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, n. 4-6, p. 121-229, 2002.
56. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 12020-12029, 1993.
57. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Electrooxidation of small organic-molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1825-1832, 1994.
58. HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 3, p. 337-346, 2001.
59. HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Current-time behavior of smooth and porous PtRu surfaces for methanol oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 5, p. A496-A501, 2001.
60. 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**, v. 585, n. 1, p. 128-131, 2005.

61. CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electro oxidation by PtRu: The influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 8, p. 812-815, 2004.
62. LIMA, F. H. B.; DE CASTRO, J. F. R.; SANTOS, L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt-Co nanoparticles with low Pt content. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 293-300, 2009.
63. 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**, v. 16, n. 3A, p. 328-336, 2005.
64. LIMA, F. H. B.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 385-393, 2006.
65. DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128-141, 2006.
66. GUILMINOT, E.; CORCELLA, A.; CHARLOT, F.; MAILLARD, F.; CHATENET, M. Detection of Pt^{z+} ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B96-B105, 2007.
67. MICOUD, F.; MAILLARD, F.; GOURGAUD, A.; CHATENET, M. Unique CO-tolerance of Pt-WO_x materials. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 3, p. 651-654, 2009.
68. CALEGARO, M. L.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 300-305, 2006.
69. SUGIMOTO, W.; SAIDA, T.; TAKASU, Y. Co-catalytic effect of nanostructured ruthenium oxide towards electro-oxidation of methanol and carbon monoxide. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 3, p. 411-415, 2006.
70. ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 9-10, p. 746-763, 2009.
71. VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHOES, L. O. S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3909-3916, 2004.
72. VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHOES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.
73. HENRY, C. R. Surface studies of supported model catalysts. **Surface Science Reports**, v. 31, n. 7-8, p. 235-325, 1998.

74. LIU, P.; MUCKERMAN, J. T.; ADZIC, R. R. Adsorption of platinum on the stoichiometric RuO₂(110) surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 14, p.1411011-1411015, 2006.
75. TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide - new interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. A1-5, 1971.
76. MCKEOWN, D. A.; HAGANS, P. L.; CARETTE, L. P. L.; RUSSELL, A. E.; SWIDER, K. E.; ROLISON, D. R. Structure of hydrous ruthenium oxides: Implications for charge storage. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 23, p. 4825-4832, 1999.
77. ROLISON, D. R.; HAGANS, P. L.; SWIDER, K. E.; LONG, J. W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: The importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, n. 3, p. 774-779, 1999.
78. LONG, J. W.; SWIDER, K. E.; MERZBACHER, C. I.; ROLISON, D. R. Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: The nature of capacitance in nanostructured materials. **Langmuir**, v. 15, n. 3, p. 780-785, 1999.
79. CIAPINA, E. G. **Estudo da eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
80. MASAO, A.; NODA, S.; TAKASAKI, F.; ITO, K.; SASAKI, K. Carbon-free Pt electrocatalysts supported on SnO₂ for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 12, n. 9, p. B119-B122, 2009.
81. TAKEGUCHI, T.; ANZAI, Y.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K.; UEDA, W. Preparation and characterization of CO-tolerant Pt and Pd anodes modified with SnO₂ nanoparticles for PEFC. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 11, p. B1132-B1137, 2007.
82. JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G. Q.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt : Sn ratio. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 377-389, 2007.
83. PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2003.
84. LIZCANO-VALBUENA, W. H.; DE AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1289-1295, 2004.
85. CIAPINA, E. G.; CARBONIO, E. A.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. The effect of adsorption of thiourea on the particle size of supported platinum nanocatalysts synthesized by chemical reduction. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 18-25, 2008.
86. MCBREEN, J.; OGRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, n. 3, p. 428-433, 1987.

87. RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4613-4635, 2004.
88. RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, artemis, hephaestus: Data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.
89. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STAB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
90. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A. Rotating thin film method for supported catalysts. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A., (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 316-333.
91. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p. 65-71, 1969.
92. KOBAYASHI, T.; BABU, P. K.; GANCS, L.; CHUNG, J. H.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. An NMR determination of CO diffusion on platinum electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 41, p. 14164-14165, 2005.
93. KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3-4, p. 143-155, 2000.
94. BAZIN, D.; SAYERS, D.; REHR, J. J.; MOTTET, C. Numerical simulation of the platinum L_{III} edge white line relative to nanometer scale clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 27, p. 5332-5336, 1997.
95. BAZIN, D. C.; SAYERS, D. A.; REHR, J. J. Comparison between x-ray absorption spectroscopy, anomalous wide angle x-ray scattering, anomalous small angle x-ray scattering, and diffraction anomalous fine structure techniques applied to nanometer-scale metallic clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 51, p. 11040-11050, 1997.
96. MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L_{2,3} x-ray absorption-edge spectra. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 11, p. 2330-2334, 1984.
97. SOLLA-GULLON, J.; RODRIGUEZ, P.; HERRERO, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Surface characterization of platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 10, p. 1359-1373, 2008.
98. CUESTA, A.; COUTO, A.; RINCON, A.; PEREZ, M. C.; LOPEZ-CUDERO, A.; GUTIERREZ, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 3: Pt(poly). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 586, n. 2, p. 184-195, 2006.

99. TAKASU, Y.; FUJII, Y.; YASUDA, K.; IWANAGA, Y.; MATSUDA, Y. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in aqueous solution of sulfuric acid. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 3, p. 453-458, 1989.
100. HAN, B. C.; MIRANDA, C. R.; CEDER, G. Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: A first-principles study. **Physical Review B**, v. 77, n. 7, p.075410-1-075410-9, 2008.
101. GUERIN, S.; HAYDEN, B. E.; LEE, C. E.; MORMICHE, C.; OWEN, J. R.; RUSSELL, A. E.; THEOBALD, B.; THOMPSETT, D. Combinatorial electrochemical screening of fuel cell electrocatalysts. **Journal of Combinatorial Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 149-158, 2004.
102. SEIDEL, Y. E.; MULLER, M.; JUSYS, Z.; WICKMAN, B.; HANARP, P.; KASEMO, B.; HORMANN, U.; KAISER, U.; BEHM, R. J. Nanostructured, glassy-carbon-supported Pt/GC electrodes: The presence of secondary Pt nanostructures and how to avoid them. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, n. 10, p. K171-K179, 2008.
103. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 236.
104. BERGELIN, M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M.; WASBERG, M. Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: An impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1-2, p. 74-84, 1999.
105. INKAEW, P.; ZHOU, B.; KORZENIEWSKI, C. CO monolayer oxidation at Pt(100) probed by potential step measurements in comparison to Pt(111) and Pt nanoparticle catalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.614, p. 93-100, 2008.
106. SEPA, D. B.; VOJNOVIC, M. V.; DAMJANOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 26, n. 6, p. 781-793, 1981.
107. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. London: John Wiley & Sons, 1974. p. 597-604.
108. SURYANARAYANA, C.; GRANT NORTON, M. **X-ray diffraction: a practical approach**. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.
109. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2 ed. Reading, Massachusetts: Adison-Wiley Publishing Company 1978. p. 261-263.
110. SCARDI, P.; LEONI, M.; DELHEZ, R. Line profile analysis using integral breadth methods: A critical review. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, p. 381-390, 2004.
111. ASCARELLI, P.; CONTINI, V.; GIORGI, R. Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis: Application to platinum catalysts. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 7, p. 4556-4561, 2002.
112. FERREIRA, P. J.; LA O, G. J.; SHAO-HORN, Y.; MORGAN, D.; MAKHARIA, R.; KOCHA, S.; GASTEIGER, H. A. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange

membrane fuel cells - a mechanistic investigation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 11, p. A2256-A2271, 2005.

113. BAZIN, D. C. BAZIN, D. Solid state concepts to understand catalysis using nanoscale metallic particles. **Topics in Catalysis**, v. 18, n. 1-2, p. 79-84, 2002.

114. NART, F. C.; VIELSTICH, W. Normalizaion of porous active surfaces. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A., (Eds.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 2, p. 302-315.

115. TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface-area measurements in electrochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.

116. MAYRHOFER, K. J. J.; STRMCNIK, D.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; MARKOVIC, N. M. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3181-3188, 2008.

117. JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Electrooxidation of H₂/CO and mixtures on a carbon-supported Pt catalyst - a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4650-4660, 2001.

118. KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 325-330, 2009.

119. DUBAU, L.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 407-415, 2003.

120. SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, n. 1, p. 53-60, 2005.

121. BILMES, S. A.; ARVIA, A. J. Kinetics and mechanism of the early stages of the voltammetric electrooxidation of carbon monoxide preadsorbed on polycrystalline platinum in acid electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 198, p. 137-148, 1986.

122. ZHUANG, L.; JIN, J.; ABRUNA, H. D. Direct observation of electrocatalytic synergy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 11033-11035, 2007.

123. LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.

124. LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: Development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.

125. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on phase composition and ethanol oxidation activity of a carbon supported Pt₅₀Sn₅₀ alloy catalyst. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 591-599, 2008.
126. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 73, n. 1-2, p. 106-115, 2007.
127. CHERSTIOUK, O. V.; SIMONOV, P. A.; SAVINOVA, E. R. Model approach to evaluate particle size effects in electrocatalysis: Preparation and properties of Pt nanoparticles supported on GC and HOPG. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25-26, p. 3851-3860, 2003.
128. MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalyst for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, p. 10432-10436, 2006.

Apêndice A

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-Ray Absorption Spectroscopy) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas. Os experimentos “*in situ*” foram realizados com uma célula espectroeletrouímica especialmente desenvolvida para este fim, ilustrada na Figura A1.

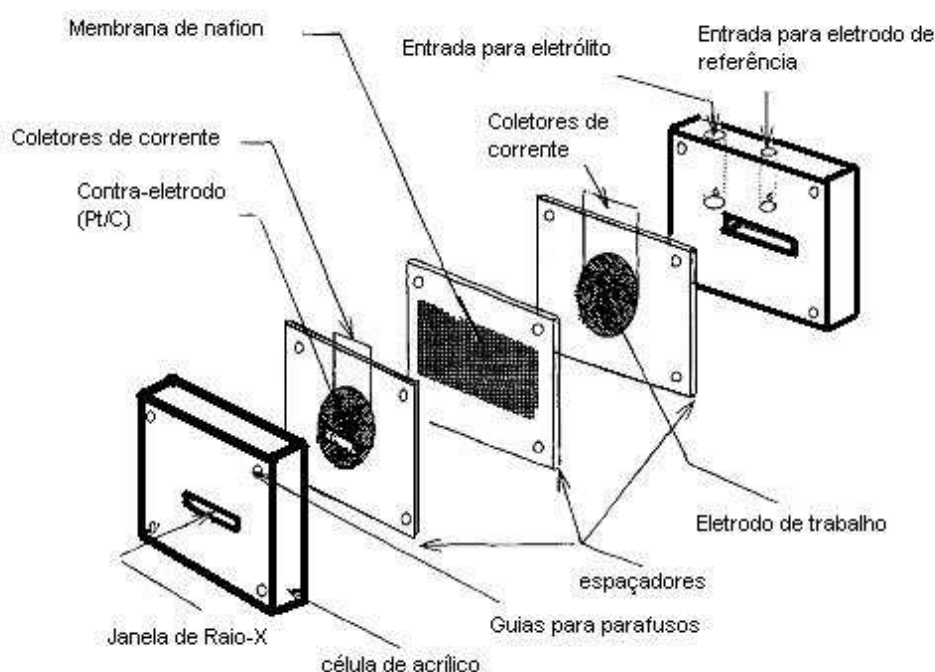


Figura A1: Célula espectroeletrouímica utilizada para os experimentos de Absorção de Raios-X *in situ*.

De maneira geral, a célula espectroeletrouímica é composta por dois compartimentos externos com orifícios para permitir a passagem dos Raios-X e possuem canais para inserção de eletrólito (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e eletrodo de referência (no lado do eletrodo de trabalho). Os eletrodos de trabalho e contra-eletródo estão separados por membrana de Nafion[®] (DuPont), responsável pelo contato iônico da célula eletroquímica e separação mecânica dos eletrodos de trabalho e contra.

Os eletrodos foram preparados prensando-se os materiais a serem investigados em tecido de carbono impregnado com PTFE (DuPont) com cerca de 6 mg Pt cm^{-2} misturados previamente com Nafion[®] (30% em massa) para garantir o contato iônico das partículas de Pt

com o eletrólito. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio preparado em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em todas as medidas, um fluxo de argônio foi ajustado na célula espectroeletroquímica a fim de remover oxigênio presente na solução. O potencial em que as medidas de XAS *in situ* foram utilizadas foi fixado em $0,450 \text{ V}$ (ERH).