

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ELETROCATALISADORES DE PtSn/C EM DIFERENTES
COMPOSIÇÕES PARA ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE
ETILENOGLICOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO**

SARAH ADRIANA DOS SANTOS CORREA LIMA

MANAUS

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SARAH ADRIANA DOS SANTOS CORREA LIMA

**ELETROCATALISADORES DE PtSn/C EM DIFERENTES
COMPOSIÇÕES PARA ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE
ETILENOGLICOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE ÁLCOOL DIRETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS

2015

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732e Lima, Sarah Adriana dos Santos Correa
Eletrocatalisadores de PtSn/C em diferentes composições para estudo da eletrooxidação de etilenoglicol para aplicação em células a combustível de álcool direto. / Sarah Adriana dos Santos Correa Lima. 2015
65 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos
Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Células a combustível. 2. PtSn. 3. etilenoglicol. 4. eletrooxidação. I. Passos, Raimundo Ribeiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Este trabalho é
dedicado aos meus
pais Adriano e Sara,
com todo o meu
amor e gratidão, por
tudo o que fizeram
por mim.

Agradecimentos

Ao Prof. Raimundo Ribeiro Passos pela orientação, paciência e compreensão durante esta etapa da minha vida acadêmica.

Ao Prof. Giuseppe da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul pela orientação durante 4 meses para a realização das medidas de FTIR *in situ*.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação de Química, pelo conhecimento transmitido.

Aos amigos do Grupo de Eletroquímica e Energia pelos ensinamentos, troca de informações, pelas palavras amiga e momentos de descontração. Em especial: Raquel, Vanessa e Elson.

À Gisele e Cauê alunos da UFMS que foram responsáveis por me ajudar durante as medidas eletroquímicas e de FTIR *in situ*.

Aos meus amigos Lorena, Henrique, Deborah e Isadora que me acompanham desde a graduação pela amizade e apoio nos momentos difíceis.

Ao CNPq e Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Dentre as principais fontes alternativas de energia, as células a combustível (CaC) se destacam pela redução na geração de resíduos e alto rendimento energético. A limitação do gás hidrogênio como combustível nas CaC tem direcionado para o uso de álcoois de cadeia curta como o etilenoglicol. Neste trabalho a eletrooxidação do etilenoglicol foi estudada em nanopartículas de PtSn suportadas em carbono em diferentes composições, utilizando técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, visando seu uso nas Células a Combustível de Álcool Direto. Os eletrocatalisadores PtSn nanoparticulados foram preparados utilizando o método do ácido fórmico que atuou como agente redutor dos sais de Pt e Sn. A caracterização físico-química desses eletrocatalisadores foi feita pelas técnicas DRX e EDX. Os resultados mostraram que os eletrocatalisadores preparados apresentaram composição real divergente da composição nominal. Os tamanhos dos cristalitos de Pt ficaram na faixa de 4 à 6 nm e um aumento no parâmetro de rede da Pt foi observado indicando a formação de liga. Os resultados eletroquímicos mostraram que o catalisador PtSn/C (86:14) apresentou menor atividade eletrocatalítica, embora os experimentos de FTIR *in situ* tenham mostrado menor seletividade para formação de CO₂. Os experimentos de FTIR *in situ* mostraram a produção de ácido glicólico, ácido oxálico, ácido fórmico, glicolaldeído e glioxal como subprodutos da oxidação parcial do etilenoglicol.

Palavras-chave: Células a combustível, PtSn, etilenoglicol, eletrooxidação.

ABSTRACT

Among the main alternative energy sources, fuel cells (FC) are characterized by reduction in waste generation and increased energy efficiency. The limitation of hydrogen gas as FC fuel is directing to the use of short-chain alcohols such as ethylene glycol. In this work, the ethylene glycol electrooxidation was studied in PtSn nanoparticles supported on carbon in different compositions, using electrochemical and spectroscopic techniques, aiming its use in Direct Alcohol FuelCells. The PtSn nanoparticles were prepared using formic acid as a reducing agent of Pt and Sn salts. The physicochemical characterization of these electrocatalysts was made by the technical XRD and XDE. The results show that electrocatalysts prepared present a divergent real composition of the nominal composition. The size of the Pt crystallites were in the range of 4 to 6 nm and an increasing in the lattice parameter of Pt was observed indicating alloy formation. The electrochemical results showed that the catalyst PtSn / C (86:14) exhibited a lower electrocatalytic activity, although in situ FTIR experiments have shown less selectivity for CO₂formation. The in situ FTIR experiments showed the production of glycolic acid, oxalic acid, formic acid, glyoxal and glycolaldehyde as byproducts of partial oxidation of ethylene glycol.

Key-words: Fuel cells, PtSn, ethylene glycol, electrooxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.	18
Figura 2	Formas de adsorção do CO sobre a superfície da Pt. (a) <i>on top</i> , (b) <i>bridge</i> e (c) <i>three fold</i> .	20
Figura 3	Sub-produtos da eletrooxidação parcial do etilenoglicol.	22
Figura 4	Configuração da espectroscopia de FTIR por reflexão externa.	28
Figura 5	Representação esquemática de uma célula espectroeletróquímica.	33
Figura 6	Difratogramas dos catalisadores de Pt/C 40% e Pt _x Sn _{100-x} /C 40%.	35
Figura 7	Voltamograma cíclico do Au em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L na velocidade de 50 mV/s.	37
Figura 8	Perfil voltamétrico da Pt/C 40% em HClO ₄ 0,1 mol/L na velocidade de 50 mVs ⁻¹ .	39
Figura 9	Limpeza eletroquímica das nanopartículas de Pt/C na velocidade de 50 mV ¹ em HClO ₄ 0,1 mol/L.	40
Figura 10	Limpeza eletroquímica das nanopartículas de Pt _x Sn _{100-x} /C na velocidade de 50 mV ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	41
Figura 11	Perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt _x Sn _{100-x} /C 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ na velocidade de 50 mVs ⁻¹ .	43
Figura 12	Voltamogramas cíclicos obtidos durante o Stripping de CO (linha preta) em HClO ₄ 0,1 mol/L na velocidade de 50mVs ⁻¹ . Linha vermelha corresponde ao terceiro ciclo voltamétrico.	45
Figura 13	Eletrooxidação de Etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre os eletrocatalisadoresPt/C e Pt _x Sn _{1-x} /C 40% na velocidade de 50mVs ⁻¹ .	48
Figura 14	Densidade de corrente para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ em 0,7V após 30 minutos versus a quantidade de estanho.	49
Figura 15	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre Pt/C 40% em HClO ₄ 0,1 mol/L.	51
Figura 16	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre PtSn/C (95:5) 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	54
Figura 17	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre PtSn/C (86:14) 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	55

Figura 18	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre PtSn/C (80:20) 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	56
Figura 19	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre PtSn/C (70:30) 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	57
Figura 20	Espectros de FTIR <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL ⁻¹ sobre PtSn/C (58:42) 40% em HClO ₄ 0,1 molL ⁻¹ .	58
Figura 21	Formação de CO ₂ no potencial de 1,0 V versus a concentração de Sn.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Tipos e diferenças de células a combustível.	17
Tabela 2.	Composição real dos catalisadores PtSn/C 40% obtidos por EDX , parâmetro de rede e tamanho do cristalito.	36
Tabela 3	Frequências observadas durante a eletrooxidação de etilenoglicol.	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivo Específico.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Princípio geral do funcionamento das células a combustível	16
3.2 Eletro-oxidação de CO.....	19
3.3 Eletro-oxidação do etilenoglicol	21
3.4 Eletrocatalisadores para a oxidação de álcool	24
3.5 PtSn como eletrocatalisador.....	25
3.6 Caracterização espectro eletroquímica: FTIR <i>in situ</i>	26
3.7 Preparação dos eletrocatalisadores – Método do Ácido Fórmico.....	28
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Preparação do catalisador Pt _x Sn _{100-x} /C 40%	30
4.2 Caracterização física dos catalisadores	30
4.4 Caracterização eletroquímica do catalisador	31
4.5 Cálculo da área eletroquimicamente ativa - Stripping de CO	31
4.6 Eletrooxidação de etilenoglicol	32
4.7 Caracterização espectroeletróquímica – Infravermelho por transformada de Fourier....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização física dos eletrocatalisadores.....	34
5.2 Caracterização eletroquímica do substrato	37
5.3 Perfil voltamétrico da Pt	38
5.4 Efeito da limpeza eletroquímica dos eletrocatalisadores	40
5.5 Caracterização eletroquímica dos catalisadores	42

5.6 Stripping de CO	44
5.7 Eletrooxidação doEtilenoglicol.....	45
5.8 Estudo espectroeletroquímico	50
6. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia intensifica-se com o passar dos tempos. São cada vez maiores as necessidades energéticas utilizadas na produção de bens de consumo e no progresso econômico de um país [1]. No mundo as principais fontes de energia são as usinas hidroelétricas, usinas nucleares e usinas térmicas, sendo atualmente esta última a principal fonte de energia obtida pela queima de combustíveis não renováveis, como o petróleo e o carvão mineral [2]. No entanto a exploração abusiva da energia originada de fontes não renováveis, ainda maioria no planeta, traz danos irreversíveis ao meio ambiente, gerando altos níveis de poluição por partículas, de gases maléficos à saúde como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos nítricos e outros. Isto incentiva a procura de fontes alternativas de energia eficientes, limpas e que não causem danos ao meio ambiente [1,2]. Uma fonte energética alternativa promissora são as células a combustível.

As células a combustível são dispositivos capazes de converter energia química armazenada nos reagentes em energia elétrica, calor e água, através de reações eletroquímicas [3]. Em muitos sistemas, o calor gerado também pode ser aproveitado pela co-geração de energia, que é a utilização simultânea da eletricidade e do calor produzidos pela célula [3,4].

Células a Combustível tradicionais utilizam como combustível o gás hidrogênio, no entanto por apresentar difícil estocagem e distribuição dá espaço à pesquisa em células a combustível de álcool direto (DAFC, do inglês *Direct Alcohol Fuel Cells*) [4]. Vários álcoois podem ser utilizados nas DAFC's, entre os mais estudados estão o metanol e o etanol. Outro combustível que tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo é o etilenoglicol. Este crescente interesse se justifica pela sua baixa toxicidade, alto ponto de fusão, alta densidade energética e alta reatividade [5].

Porém, assim como os outros álcoois, um dos grandes obstáculos à utilização do etilenoglicol nas células a combustível, além da dificuldade da oxidação total a CO_2 , é a adsorção de espécies intermediárias sobre a superfície do eletrodo impedindo que outras moléculas se adsorvam. Assim, intensificam-se a busca e o estudo por eletrocatalisadores que venham a ter eficiência na oxidação do etilenoglicol e que possam evitar a adsorção de espécies intermediárias [5-7].

Por isso, com bases nessas questões favoráveis e adversas ao uso do etilenoglicol, constata-se que há necessidade de uma atenção voltada para o estudo da reação de eletrooxidação do etilenoglicol, bem como a pesquisa por eletrocatalisadores eficientes para este tipo de reação. Dessa forma, colocando o etilenoglicol no foco de interesse para aplicação nas DAFC's.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a eletrooxidação do etilenoglicol em eletrocatalisadores de PtSn/C em diferentes composições visando seu uso em Células a Combustível de Álcool Direto.

2.2 Objetivo Específico

- Preparar eletrocatalisadores de PtSn suportados em carbono variando a composição Pt:Sn pelo Método do Ácido Fórmico;
- Caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores através das técnicas de DRX e EDX;
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrocatalisadores pela técnica de voltametria cíclica;
- Realizar estudos em meia-célula eletroquímica da eletrooxidação do etilenoglicol através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Realizar estudos espectroeletroquímicos da eletrooxidação do etilenoglicol por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ*;

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Princípio geral do funcionamento das células a combustível

Células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica sem causar grandes danos ao meio ambiente. O princípio de funcionamento das células a combustível é a produção de corrente contínua através da combustão eletroquímica de um combustível [8].

Atualmente, existem cinco tipos células a combustível em desenvolvimento: as células de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC*), as células de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC*), as células alcalinas (*Alkaline Fuel Cell-AFC*), as células de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cell-SOFC*), e as células de eletrólito polimérico (*Polymer Electrolyte Fuel Cell-PEMFC*). As diferenças principais entre elas estão no tipo de eletrólito e na temperatura de operação [4,10]. Além dessas diferenças, aspectos relacionados com a segurança e o conforto do usuário, a potência, tempo de resposta e tamanho são indispensáveis na aplicação desses sistemas [4,9]. A Tabela 1 apresenta as características dos diferentes tipos de célula e suas principais aplicações. Entre elas as células do tipo PEM são consideradas as mais promissoras para aplicações móveis.

A célula a combustível do tipo PEM consiste de dois eletrodos porosos (ânodo e cátodo), com uma de suas faces recoberta com um catalisador, cuja função é de promover a reação eletroquímica. Os eletrodos são separados por uma membrana de troca iônica, membrana de Nafion[®], que permite o transporte dos prótons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio [3,4,7,10]. A Figura 1 mostra um esquema básico de uma célula do tipo PEM.

Na Figura 1, o hidrogênio, como combustível, é inserido no ânodo, sofrendo oxidação e liberando elétrons juntamente com prótons (reação 1) e no cátodo os elétrons e os prótons

reduzem o oxigênio gerando água e calor (reação 2). O eletrólito participa do processo global fundamentalmente no transporte dos prótons e a circulação de elétrons através do circuito externo que liga os eletrodos permitindo que se complete a reação e se produza trabalho elétrico [4].



Tabela 4. Tipos e diferenças de células a combustível. Adaptado de [9,10].

Tipo de célula	Eletrólito/espécie transportada	Temperatura de operação (°C)	Aplicações
Ácido Fosfórico (PAFC)	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}^+$	160-220	- Unidades estacionárias; - Unidades estacionárias (100KW a alguns MW) - Cogeração de eletricidade/calor.
Alcalina (AFC)	KOH/OH^-	<100	- Espaçonave; - Aplicações militares.
Eletrólito Polimérico (PEMFC)	Membrana de Nafion/ H^+	60-120	- Veículos automotores; - Espaçonaves; - Mobilidade.
Óxido Sólido (SOFC)	$\text{ZrO}_2/\text{O}^{2-}$	800-1000	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW; - Cogeração de eletricidade/calor.
Carbonato Fundido (MCFC)	$\text{LiCO}_3/\text{CO}_3^{2-}$	600-800	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW; - Cogeração de eletricidade/calor.

O hidrogênio é ainda o combustível que apresenta os melhores resultados, mas seu uso pode apresentar algumas dificuldades devido ao custo da sua obtenção e ainda a dificuldade

de armazenar e transportar uma grande quantidade de hidrogênio gasoso, pelo fato deste ser explosivo [10].

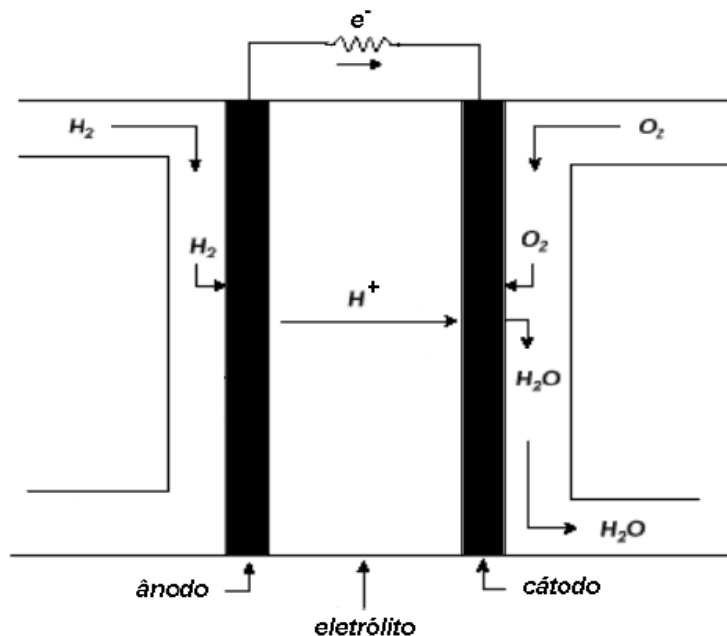


Figura 1. Representação esquemática do funcionamento de uma célula a combustível.

As Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC) são um tipo de célula do tipo PEM, pois utilizam como eletrólito o Nafion[®] e operam entre 80 e 120°C. A diferença está no uso do álcool como combustível, como alternativa ao uso do hidrogênio gasoso. Metanol, etanol, propanol, etilenoglicol e glicerol podem ser utilizados como combustíveis nas DAFC's [7,8]. O metanol foi considerado uma alternativa promissora para as DAFC's, sendo o combustível mais estudado, pois pode ser oxidado facilmente, é comercialmente barato e de fácil estocagem, porém a sua toxicidade limita o seu uso nas DAFC's [11]. O etanol também é uma alternativa promissora, especialmente no Brasil, considerando principalmente os incentivos já aplicados no país para produção desta substância [7]. De todo modo, uma célula a combustível necessita de eletrocatalisadores no ânodo e no cátodo para oxidar o combustível e reduzir o oxidante (oxigênio ou ar)[12]. As diferenças nas velocidades de reação nos dois eletrodos impõem o potencial no qual a célula pode operar. As velocidades de reação de

oxidação dos álcoois são menores que o do hidrogênio, portanto a densidade de potência das DAFC's é moderada [12,13]. O álcool apresenta um mecanismo de reação complexo ocorrendo em várias etapas podendo formar CO e espécies intermediárias sobre a superfície do eletrocatalisador diminuindo a eficiência de uma DAFC [12-14].

O CO é um dos principais problemas para a aplicação dos álcoois nas DAFC's, visto que este se adsorve fortemente sobre a platina e é eletrooxidado em potenciais elevados ($>0,8V$), inadequado para operação das células a combustível, no qual devem operar em potenciais de $0,6V$ [15].

Assim estudar e entender o processo de oxidação do álcool sobre as superfícies eletródicas é de fundamental importância para o desenvolvimento das Células a Combustível de Álcool Direto.

3.2 Eletro-oxidação do CO

Os resultados significativos da eletrooxidação do CO começaram a serem obtidos na década de 60 pelo grupo de pesquisa de Gilman e Breiter. Eles propuseram um mecanismo de oxidação que é aceito até hoje, conhecido como o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Neste mecanismo a oxidação de CO envolve a reação superficial entre o CO adsorvido e moléculas de água adsorvidas (OH) adjacentes ao CO adsorvido [15,16]. O esquema de oxidação do CO é dado pelas reações:



Porém, como foi dito em relação a platina, a oxidação do CO sobre a platina acontece em potenciais próximo de $0,8 V$, porque a formação das espécies oxigenadas (OH) obtidas da

água adsorvida acontece neste potencial. Assim metais oxofílicos, ou seja, que tenham a capacidade de formar espécies oxigenadas a partir da água adsorvida em baixos potenciais, são de interesse para a aplicação na eletrooxidação do CO. Dessa forma a platina ficaria responsável pela adsorção do álcool e o metal oxofílico contribuiria na remoção oxidativa do CO, esse efeito sinérgico é conhecido como **Mecanismo Bi-funcional** [15-17].

A adição de um segundo metal à platina também pode alterar as suas propriedades eletrônicas. O segundo metal modifica a estrutura da banda 5d da platina diminuindo a disponibilidade dos elétrons nos níveis mais energéticos da Pt, reduzindo a retrodoação de elétrons da platina para o CO, o que diminui a força de ligação Pt-CO, ocasionando em uma menor energia de adsorção do CO. Este efeito é conhecido com **Efeito eletrônico**[15-18].

Outro ponto importante é a forma como o CO se adsorve sobre a superfície da platina (Figura 2), podendo influenciar na sua eletrooxidação. Uma molécula de CO pode adsorver-se na forma linear (*on top*) ligado a um átomo superficial de platina, na forma de ponte (*bridge*) ligado a dois átomos de platina e na forma ligado a três átomos de platina (*threefold*) [16-18].

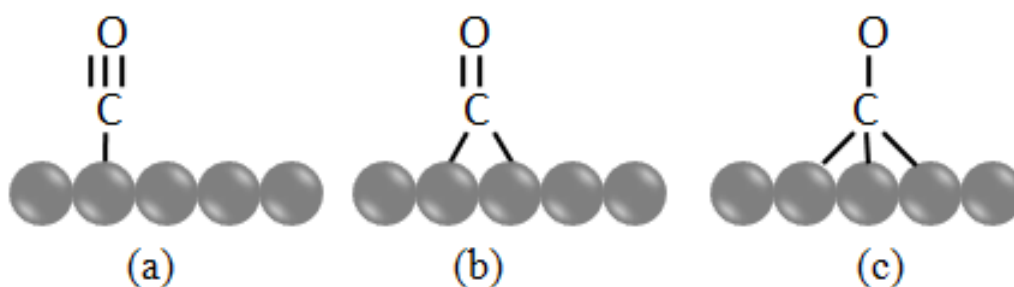
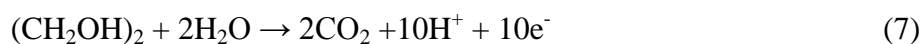


Figura 2. Formas de adsorção do CO sobre a superfície da Pt. (a) *on top*, (b) *bridge* e (c) *three fold*.

3.3 Eletro-oxidação do etilenoglicol

Etilenoglicol (1, 2- etanodiol) é um candidato à combustível para aplicação nas Células a Combustível devido a sua baixa toxicidade, menor volatilidade devido ao alto ponto de ebulição (198°C) e alto rendimento energético teórico [6,19,20]. Quando comparado com o etanol, o etilenoglicol apresenta os dois carbonos parcialmente oxidados, o que facilitaria para a sua oxidação completa. Outra grande vantagem do etilenoglicol é o baixo efeito *crossover*, que é o cruzamento do combustível do lado do ânodo para o cátodo iniciando uma competição com a reação de redução de oxigênio, podendo diminuir o potencial de polarização da célula.

Contudo, essas características não são suficientes para aplicação nas Células a Combustível. Para sua utilização nas Células a Combustível de Álcool Direto o combustível precisa ser oxidado completamente (ou próximo de 100%) à CO₂ [18-20]. A eletrooxidação completa do etilenoglicol gera 10 elétrons por moléculas a partir da reação com a água adsorvida na superfície do catalisador, como mostra a reação (6) [20]:



No entanto, da mesma forma como acontece com o etanol, a reação de eletrooxidação do etilenoglicol se processa por diferentes mecanismos. O primeiro mecanismo envolve a quebra da ligação C-C e a consequente oxidação dos fragmentos podendo gerar CO₂ como mostrado na equação (7). O segundo mecanismo produz um número de subprodutos sem a quebra da ligação C-C com vários graus de oxidação como: glicolaldeído, glioxal, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido oxálico (Figura 3) [6,17-20].

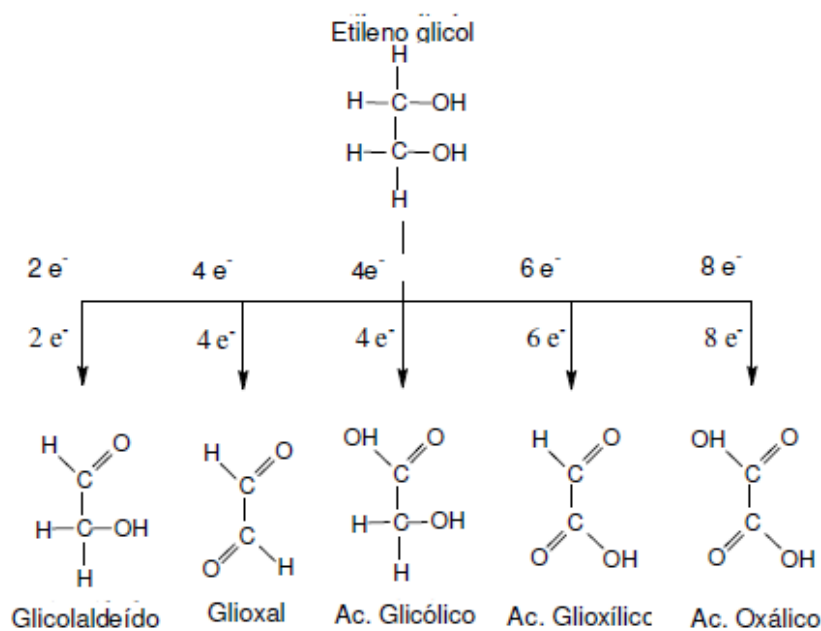


Figura 3. Sub-produtos da eletrooxidação parcial do etilenoglicol. Fonte: [21]

Portanto, estudos espectroscópicos e eletroquímicos têm sido utilizados no estudo da adsorção e eletrooxidação do etilenoglicol sobre superfícies metálicas. Têm-se observado que estes subprodutos podem re-adsorver sobre a superfície metálica e sofrer uma adsorção dissociativa formando espécies com um carbono, ou ainda, sofrer oxidação dos grupos funcionais (álcool e aldeído). A tendência para a adsorção dissociativa depende dos grupos funcionais (álcool, aldeído e ácido carboxílico) presente nos sub-produtos [19, 22, 23]. Behm e colaboradores estudaram a adsorção e eletrooxidação do etilenoglicol e seus intermediários da reação sobre a superfície da Pt suportada em carbono em meio ácido. Eles observaram que intermediários com grupo carbonil (aldeído) interagem mais fortemente com a platina, e a quebra da ligação C-C é facilitada. A interação do grupo hidroxil (álcool) com a superfície da Pt é mais fraca do que com o grupo carbonil, logo a velocidade de dissociação é lenta. Já com o grupo hidroxil (ácido carboxílico) a interação é mais fraca ainda e a quebra da ligação C-C somente ocorrerá em potenciais maiores que 0,95V [24].

O mesmo grupo de Behm e colaboradores [20] estudaram a formação de CO_2 durante a reação de eletrooxidação de etilenoglicol em eletrodos de Pt/C, PtRu/C e $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ por Espectroscopia Eletroquímica de Massa Diferencial (DEMS- do inglês *Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*). Para os três eletrocatalisadores a adsorção dissociativa do etilenoglicol é inibida em baixos potenciais (adsorção de hidrogênio) no qual aumenta com o aumento do potencial. Foi verificado que o mecanismo para a oxidação de CO_2 é secundário, prevalecendo o mecanismo para a formação de subprodutos com dois carbonos, indicando que a quebra da ligação C-C (glicolaldeído, ácido glicólico, etc) é lenta consistente com outros estudos.

Vielstiche colaboradores [25] estudaram a eletrooxidação de etilenoglicol em eletrodepósitos de PtRu por análise de FTIR *in situ*. Os autores observaram a formação de CO como intermediário adsorvido; CO_2 e ácido glicólico e/ou ácido oxálico como produtos solúveis.

Wei e colaboradores [26] também estudaram a eletrooxidação de etilenoglicol por FTIR *in situ* em eletrodo de paládio. A análise dos produtos e intermediários da reação foram estudados variando o pH da solução. O mecanismo da reação é totalmente dependente do valor do pH. Em meio ácido foi observado a presença de glioxal e glicolato, no que esses subprodutos são oxidados a glioxilato a altos potenciais. Aumentando ainda mais o potencial ocorre a formação de oxalato, formato e CO_2 . Já em meio básico não é necessário altos potenciais para a formação de CO_2 , ocorrendo ainda a formação de oxalato.

Um trabalho mais completo foi realizado por Schnaidt e colaboradores [27] utilizando as técnicas FTIR e DEMS para o estudo da eletrooxidação do etilenoglicol sobre Pt. Os resultados mostraram que a eletrooxidação do etilenoglicol em Pt resulta principalmente em produtos de incompleta oxidação, sendo CO_2 uma espécie minoritária. A formação do glicolaldeído e ácido glicólico foram confirmadas pelo aparecimento das espécies adsorvidas

2-hidroxiacetil e glicolato respectivamente. Os autores mostraram ainda que a adsorção/oxidação do etilenoglicol leva a rápida formação do 2-hidroxiacetil adsorvido é um precursor do CO adsorvido.

É importante reiterar que o mecanismo de interesse é o da eletrooxidação direta do etilenoglicol à CO_2 . A formação desses subprodutos intermediários e ainda a forte adsorção de CO, que também é um intermediário da reação afeta a atividade catalítica diminuindo o número de sítios ativos da platina. Logo, faz-se necessário o estudo e desenvolvimento de materiais que tenham a capacidade de adsorver o álcool, quebrar a ligação C-C e oxidar os subprodutos intermediários em baixos potenciais.

3.4 Eletrocatalisadores para a oxidação de álcool

A eletrocatalise é o estudo de superfícies eletródicas utilizadas como catalisadores. O catalisador eletroquímico ou eletrocatalisador deve ter a capacidade adsorver o reagente e atuar na eficiente transferência de elétrons nas reações de oxi-redução, diminuindo o sobrepotencial para que elas ocorram [28,29].

Muitos eletrocatalisadores já vêm sendo estudados na oxidação de álcoois. Para ser considerado um bom eletrocatalisador é necessário ter boa resistência à corrosão e ter boa condutividade eletrônica [28]. A platina é considerada o melhor material para esse fim, porém como foi dito no item anterior espécies intermediárias da reação de oxidação, difíceis de serem oxidadas em baixos potenciais adsorvem-se na superfície da platina, ocupando sítios ativos e impedindo que outras espécies se adsorvam e sejam oxidadas.

Além deste envenenamento do eletrocatalisador, o alto preço da platina diminui as chances de utilizá-la como único catalisador [28,29]. Assim, as pesquisas na eletrocatalise de álcoois para uso nas Células a Combustível se concentram em utilizar o mínimo necessário de

platina e desenvolver ligas de platina com metais oxofílicos como rutênio e estanho [28]. Uma grande quantidade de trabalhos mostram que a adição desses metais à platina melhora a atividade da eletrooxidação do álcool. O mecanismo bifuncional tem sido proposto para explicar o efeito da adição de estanho na eletrooxidação de etanol. Lamy e colaboradores [30] estudaram a eletrooxidação de etanol sobre Pt e PtSn usando as técnicas eletroquímica, espectroscopia de reflectância *in situ* e cromatografia. Ele propôs que as espécies intermediárias como CO e CO-CH₃ adsorvidas sobre a platina são oxidadas em potenciais próximos de 0,3 V, porque as espécies oxigenadas (-OH) são formadas no estanho em baixos potenciais, facilitando a oxidação à CO₂ e CH₃COOH. Neste mesmo trabalho, os autores também não descartam outro efeito que pode melhorar a atividade de eletrooxidação de álcoois, que é o Efeito Eletrônico. Neste, efeito a presença de átomos de Ru ou Sn na estrutura cristalina da platina muda a estrutura eletrônica da platina enfraquecendo a adsorção de intermediários [28-31].

3.5PtSn como eletrocatalisador

PtSn é considerado o melhor eletrocatalisador binário para eletrooxidação de etanol. Nos estudos de eletrooxidação de álcool, esses catalisadores podem ser apresentados de duas formas: na forma de liga com o Sn inserido na estrutura cúbica de face centrada da Pt formando uma única fase e na forma de não-liga com óxido de Sn formando duas fases [32]. A adição de Sn não só aumenta a atividade de oxidação do etanol, como foi explicado no item anterior, mas também muda a distribuição dos produtos. Na literatura é encontrada uma vasta quantidade de trabalhos utilizando PtSn em diferentes composições, na forma de liga e não-liga, com diferentes graus de oxidação, com diferentes morfologias e preparadas por diferentes métodos como eletrocatalisador para oxidação de etanol.

Zheng e colaboradores estudaram a atividade de eletrocatalisadores Pt/C e PtSn em diferentes composições para a eletrooxidação de etanol. A atividade dos eletrocatalisadores foram comparadas por início do potencial de oxidação e maior densidade de corrente. O catalisador Pt₉Sn₁ apresentou melhor resposta nos dois parâmetros quando comparado com a Pt, porém os eletrocatalisadores com maior quantidade de estanho (Pt₈Sn₂, Pt₇Sn₃, Pt₆Sn₄) mostraram densidades de corrente inferiores a Pt [33].

Gongquan e colaboradores prepararam eletrocatalisadores de PtSn/C com a presença do par redox (Sn²⁺/Sn⁴⁺), ou seja na forma de óxido e sem a presença de óxido. Os catalisadores com a presença do par redox apresentaram melhor atividade catalítica em baixos potenciais (< 0,5V). Os autores atribuíram esse efeito ao par redox (Sn²⁺/Sn⁴⁺) de acelerar a velocidade de transferência de espécies (OH)_{ads} [34].

O estudo de diferentes estruturas cristalinas de PtSn na eletrooxidação de CO e metanol foi estudada por Rojas e colaboradores. Eles prepararam Pt₃Sn₁ (fcc- cúbica de face centrada) e PtSn (hcp-hexagonal de corpo fechado). O trabalho revelou que Pt₃Sn₁ com estrutura fcc é mais ativa na eletrooxidação de metanol e CO, contudo a seletividade para formação de CO₂ é maior para o catalisador com estrutura hcp [35].

3.6 Caracterização espectroeletroquímica: FTIR *in situ*

As técnicas espectroscópicas estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Entre as diferentes técnicas espectroscópicas a espectroscopia vibracional é usada para obter informações sobre a composição química de um dado sistema. A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia vibracional, pois grupos particulares de átomos podem ser identificados através de suas frequências vibracionais características [36].

A energia do infravermelho é absorvida pelas moléculas de forma quantizada, ou seja, uma molécula absorve somente frequências selecionadas da radiação do infravermelho. A energia de absorção da radiação do infravermelho corresponde à faixa de frequências de vibração da maioria das ligações covalentes que sofrem estiramento e deformação angular com suas variações, contudo nem todas as ligações nas moléculas podem absorver a energia do infravermelho. Para ocorrer a absorção do infravermelho a molécula deve sofrer uma oscilação no momento dipolar, assim somente moléculas que tem um momento dipolo que muda como função do tempo são capazes de absorver a energia do infravermelho [36,37].

FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) permite medir todas as frequências de infravermelho simultaneamente, em vez de individualmente como na espectroscopia de infravermelho convencional [38]. Uma descrição mais detalhada da Espectroscopia de Infravermelho convencional e com transformada de Fourier é encontrada na literatura e não será descrita aqui.

FTIR vem sendo usado na eletrooxidação para identificar intermediários e produtos de reação da oxidação dos álcoois. Contudo a aplicação do FTIR a sistemas eletroquímicos tem uma grande limitação, a energia do infravermelho é fortemente absorvida pelo solvente (geralmente água). A forma encontrada para minimizar este problema foi criar uma fina camada entre o eletrodo e a janela óptica. Este tipo de configuração é chamado de **reflexão externa**. A Figura 4 mostra a configuração deste tipo. Neste tipo de análise uma célula eletroquímica adaptada é acoplada a um banco óptico. A fina camada é criada entre o eletrodo de trabalho sendo pressionado contra a janela óptica (fundo da célula). O feixe atravessa a janela óptica, a fina camada e é refletido pelo eletrodo. Assim é possível realizar *in situ* a determinação das espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do álcool [39].

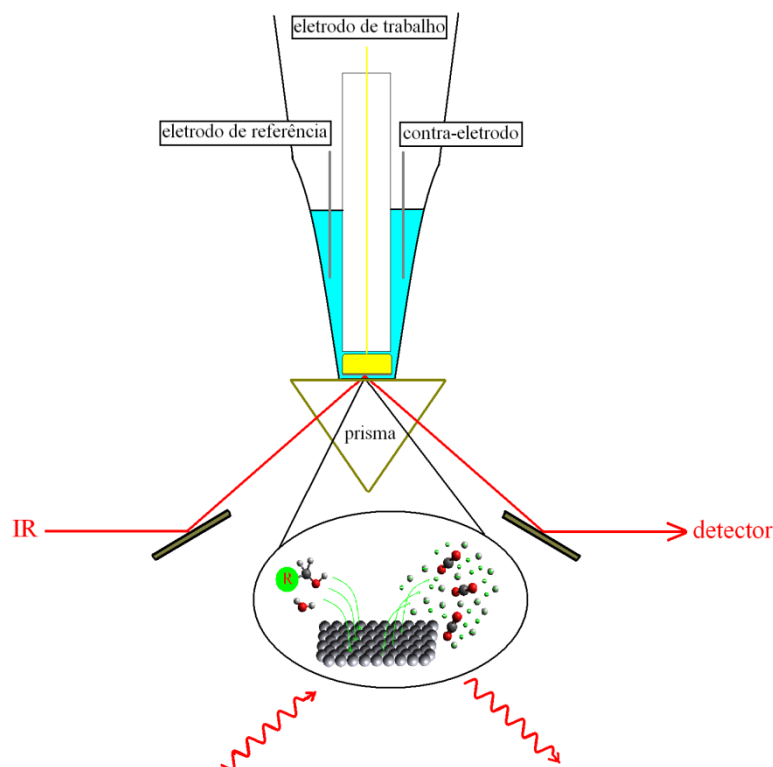


Figura 4. Configuração da espectroscopia de FTIR por reflexão externa. Fonte: [34].

3.7 Preparação dos eletrocatalisadores – Método do Ácido Fórmico

Os catalisadores são geralmente preparados como nanopartículas dispersas em materiais de alta área superficial e estáveis como o carvão ativado [40]. A atividade catalítica dos catalisadores está relacionada por fatores como tamanho e forma, na qual estão associados ao método de preparação [41]. Assim o método de preparação pode afetar o desempenho da eletrooxidação do combustível. Para este trabalho foi escolhido o Método do Ácido Fórmico por apresentar facilidade e rapidez no modo de preparo, bons resultados de tamanho (<10nm) e composição química.

O método do ácido fórmico foi desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos-USP. Neste método o carbono é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a 80°C. Uma solução

contendo o sal precursor do eletrocatalisador é então adicionada a mistura em etapas. Este método consiste na redução do íon metálico, tendo como agente redutor o ácido fórmico, com posterior impregnação do eletrocatalisador em carbono de alta área superficial. Para o controle da reação de redução é utilizado KI, como reagente externo, para indicar a presença do íon metálico na solução (vermelho intenso). Após a total redução do íon metálico o eletrocatalisador (Metal/Carbono) é filtrado, seco e triturado [41].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação do catalisador Pt_xSn_{100-x}/C 40%

Os catalisadores foram preparados utilizando o Método do Ácido Fórmico, na qual o ácido fórmico atua como agente redutor. Primeiramente Carbono Vulcan XC-72 foi tratado termicamente em um forno tubular com fluxo de N_2 a $850^\circ C$ durante 5 horas. A quantidade desejada de pó de carbono foi adicionado a uma solução de ácido fórmico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e levado ao banho ultrassônico (sonicado) durante 10 min. para a total dispersão do carbono na solução. Em seguida, a mistura foi levada para um banho termostatizado ($80^\circ C$) para a adição em etapas da quantidade desejada de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ e $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, na qual permaneceu até a completa redução da platina. Após a redução dos metais, a mistura foi filtrada, seca a $80^\circ C$ e macerado. Para este trabalho foram preparados catalisadores de Pt/C 40% e PtSn/C 40% variando a composição atômica de Pt:Sn.

4.2 Caracterização física dos catalisadores

Energia Dispersiva de raios-X - EDX (ThermoNoran System Six) foi utilizada para determinar a composição atômica dos catalisadores Pt_xSn_{100-x}/C 40 %. Os valores obtidos é a média de 3 regiões de uma única amostra. Tamanho do cristalito, parâmetro de rede e grau de liga foram determinados utilizando Difração de raios-X - DRX (Shimadzu-XRD-6000) com fonte de raios-X de $CuK_\alpha (\lambda=1,5406 \text{ \AA})$. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de $10-90^\circ$ com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

4.3 Limpeza dos materiais para estudos eletroquímicos

Os materiais utilizados nos experimentos eletroquímicos passavam por um rigoroso procedimento de limpeza. Inicialmente as vidrarias eram imersas em solução de

permanganato de potássio por no mínimo 6 horas. Em seguida imerso em solução H_2O_2 para a completa remoção do peróxido, para enfim ser lavado no mínimo 3 vezes com água fervente. Os eletrodos seguiam o mesmo procedimento, exceto pelo tempo de imersão em permanganato de potássio. O disco de ouro antes deste procedimento foi polido com pasta de diamante (granulometria 6, 3, 1 e 0,25 μm) ou alumina (3 e 1 μm) até aspecto espelhado.

4.4 Caracterização eletroquímica do catalisador

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada. Uma rede de platina foi utilizada como contra eletrodo e um Eletrodo Reversível de Hidrogênio como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho utilizado foi um disco de ouro. Uma suspensão catalítica contendo 1 mg de catalisador, 50 μL de Nafion[®] e 2000 μL de isopropanol foi levado ao ultrassom durante 20 minutos. 100 μL dessa suspensão foi ancorada sobre o disco de ouro e seca à $\sim 50^\circ\text{C}$. Em seguida 50 μL de uma solução de Nafion[®] (Nafion[®] 5%:isopropanol) foi aplicada sobre o disco. Medidas voltamétricas foram realizadas em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol/L) na velocidade de 50mVs^{-1} . Antes dos experimentos eletroquímicos, o potencial foi ciclado 10 vezes entre 0,05 e 1,00 V para a limpeza da superfície do eletrodo.

4.5 Cálculo da área eletroquimicamente ativa-Stripping de CO

A técnica de stripping de CO foi realizado para determinara área eletroquimicamente ativa. Durante 15 minutos foi borbulhado CO na célula eletroquímica no potencial constante de 50 mV para adsorver na superfície do catalisador e o excesso foi eliminado borbulhando N_2 na solução durante 5 minutos. Em seguida foi realizado 3 ciclos de voltametria cíclica na velocidade de 50mVs^{-1} . O primeiro ciclo era registrado a carga total de CO que adsorveu sobre a platina e os outros dois ciclos para garantir a eliminação total de CO.

Integrando-se a região de carga total de CO (Q_{CO}) e considerando $420\mu Ccm^2$ a carga para oxidação de uma monocamada de CO sobre platina. A área foi determinada usando a equação a seguir:

$$A = \frac{Q_{CO}}{v \cdot 420 \left(\frac{C}{cm^2} \right)}$$

onde, v é a velocidade de varredura de potencial.

4.6 Eletrooxidação de etilenoglicol

Com o eletrodo polarizado em 50 mV etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ foi adicionado à célula e obtidos medidas voltamétricas e cronoamperométricas. Antes de qualquer medida eletroquímica a célula era purgada com N_2 durante 15 min.

4.7 Caracterização espectroeletróquímica – Infravermelho por transformada de Fourier

Para os experimentos de espectroscopia vibracional, usou-se um espectrômetro de FTIR Shimadzu, com detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) resfriado com nitrogênio líquido. A janela ótica foi de CaF_2 , material transparente ao feixe de radiação infravermelha entre as faixas de número de onda compreendida entre 4000 e 1000 cm^{-1} . Antes de cada dia de experimentos a janela foi polida com pasta de diamante (Buehler – $3 \mu m$) e passou pelo mesmo processo de limpeza com permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio e enxágüe com água repetidamente.

O eletrólito suporte para as medidas de FTIR foi o ácido perclórico na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e a concentração do etilenoglicol foi de $0,2 \text{ molL}^{-1}$. O eletrodo de trabalho foi um disco de ouro, o eletrodo de referência foi o Padrão de Hidrogênio e o contra-eletrodo foi um anel de platina. Antes e durante as medidas a célula era desaerada com N_2 . Uma representação esquemática da célula espectroeletróquímica é mostrada na Figura 5.

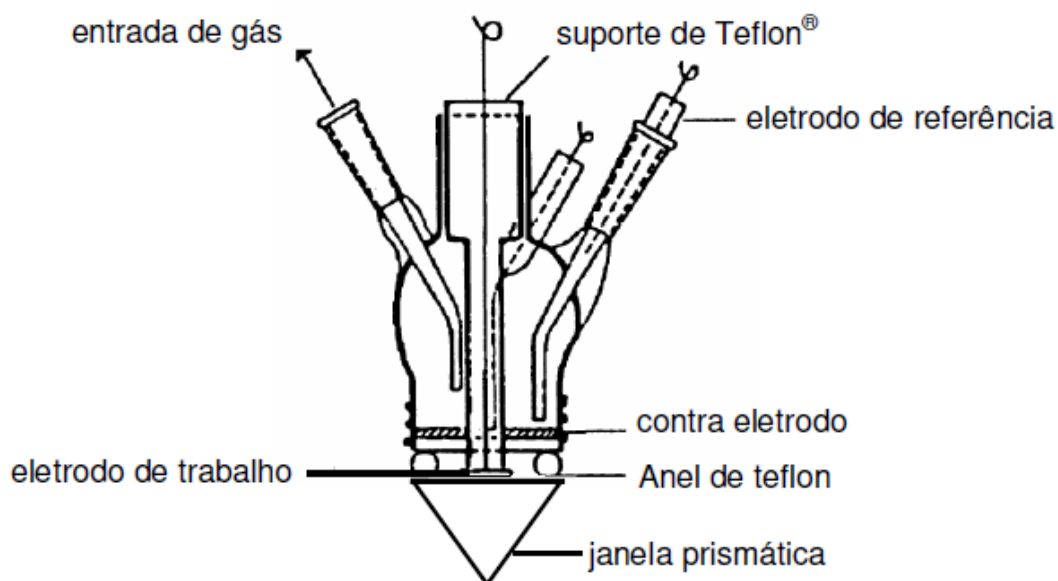


Figura 5. Representação esquemática de uma célula espectroeletróquímica. Fonte: [21]

O eletrodo de trabalho é colocado muito próximo à janela de infravermelho criando-se entre o eletrodo e a janela a camada fina. Os espectros foram coletados durante um ciclo completo de voltametria cíclica na velocidade de 5 mVs^{-1} . Cada espectro é representado como a razão de R/R_0 , onde R é o espectro em uma faixa de potencial e R_0 é o espectro no potencial de 50 mV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização física dos eletrocatalisadores.

A Figura 6 apresenta os difratogramas dos eletrocatalisadores de PtSn em diferentes composições. O pico encontrado próximo do valor de $2\theta = 25^\circ$ é referente ao carbono com plano cristalográfico (002). Os picos encontrados nos valores de $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ, 81^\circ$ e 86° são referentes a platina (*American Mineralogist Cristal Structure Database - 0011157*) com estrutura cúbica de face centrada com os planos cristalográficos (111), (200), (220), (300) e (222) respectivamente. A partir do catalisador com composição atômica real (70:30) é possível observar os picos referentes ao SnO_2 (*American Mineralogist Cristal Structure Database-0009162*) com valores de $2\theta = 34^\circ$ e 51° referentes aos planos (101) e (220). Não descartamos também a possibilidade da formação de óxido de estanho nos catalisadores com composição abaixo de 20% de estanho, pois de acordo com a literatura o óxido de estanho está no estado amorfo, não aparecendo nos difratogramas com menor quantidade de estanho [34].

A partir dos difratogramas de Raio-X foram calculados os tamanhos dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos 2\theta}$$

onde, D é o tamanho do cristalito, k (0,94) é uma constante usada considerando as nanopartículas esféricas, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å) e β é a meia altura do pico. Os valores calculados encontram-se na tabela 2. Os tamanhos dos cristalitos obtidos estão na faixa de 4 a 6 nm, exceto para os eletrocatalisadores com composições de PtSn abaixo de (30:70) onde apresentaram tamanhos de cristalito na faixa de 2 nm. Essa diminuição do tamanho das nanopartículas de Pt com o aumento do conteúdo de estanho foi

também observado no trabalho de Behm e colaboradores. Os autores sugeriram que a formação de óxido de estanho na solução pode atuar como um separador inibindo a aglomeração da platina durante o processo de síntese [42].

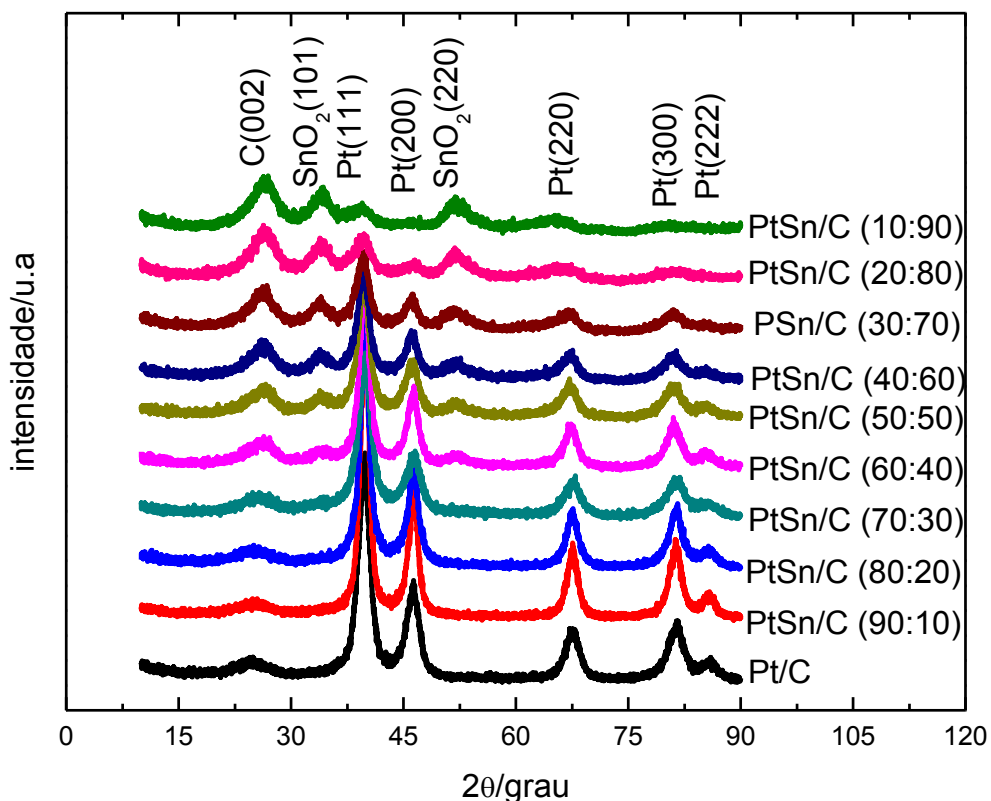


Figura 6. Difratogramas dos catalisadores de Pt/C 40% e Pt_xSn_{100-x}/C 40%.

O parâmetro de rede da platina dos eletrocatalisadores foram obtidos utilizando o programa UnitCell. Os valores encontram-se na tabela 2. O parâmetro de rede da platina obtido está razoavelmente próximo com o encontrado na literatura (3,9231Å). É conhecido que a adição de estanho aumenta o parâmetro de rede da platina, pois ocorre a inserção do estanho na estrutura cristalina da platina, como o átomo de estanho é maior que o da platina, há assim um aumento da estrutura cristalina. Esse fato é observado até os catalisadores com

composição atômica nominal de 30:70. Nos catalisadores com composição nominal de 20:80 e 10:90 o contrário é observado. Pode ser que o cálculo do parâmetro de rede da Pt para esses dois catalisadores não estejam corretos, por causa do deslocamento de 2θ para menores valores de ângulo.

A composição real dos eletrocatalisadores foram obtidos a partir da técnica de Energia Dispersiva de Raio-X. Os valores foram calculados a partir da média de três regiões da amostra. Para o catalisador PtSn/C com composição nominal de (20:80) o cálculo foi feito utilizando apenas dois pontos da amostra. Os valores encontrados com os respectivos desvios-padrão são listados na tabela 2. Os valores de composição real da maioria dos catalisadores estão distantes dos valores desejados, essa divergência pode está relacionada a erros experimentais durante o processo de síntese, já que trabalhos utilizando o Método do Ácido Fórmico obtiveram boa aproximação do valor desejado. Antolini e colaboradores prepararam PtSn/C na composição 77:23 (Pt:Sn), muito próxima ao valor desejado 75:25 [43].

Composição nominal	Composição real	Parâmetro de rede(Å)	2θ (°)	Tamanho do cristalito (nm)
Pt/C		3,8107	67,5396	4,810877
PtSn/C (90:10)	(95:5) \pm 3	4,0756	67,5570	6,28232
PtSn/C (80:20)	(86:14) \pm 3	3,8186	67,5430	5,993733
PtSn/C (70:30)	(80:20) \pm 2	3,8122	67,5764	4,11775
PtSn/C (60:40)	(70:30) \pm 5	3,8289	67,3382	5,634451
PtSn/C (50:50)	(58:42) \pm 1	3,8304	67,1717	4,776814
PtSn/C (40:60)	(47:53) \pm 5	3,8215	67,0889	4,103865
PtSn/C (30:70)	(34:66) \pm 6	3,8329	66,7298	2,885179
PtSn/C (20:80)	(41:59) \pm 1	3,7742	65,8396	1,79781
PtSn/C (10:90)	(9:91) \pm 9	3,7888	64,9193	1,890865

Tabela 5. Composição real dos catalisadores PtSn/C 40% obtidos por EDX , parâmetro de rede e tamanho do cristalito.

5.2 Caracterização eletroquímica do substrato

Um disco de Au policristalino com área de $0,98 \text{ cm}^2$ foi utilizado como substrato e antes de utilizá-lo este passava por um processo de limpeza eletroquímica através de vários ciclos voltamétricos em altas velocidades (300 mVs^{-1}) entre 0,05 e 1,8 V em H_2SO_4 0,5 mol/L. Este processo era importante para revelar e eliminar eventuais impurezas na superfície do ouro. A Figura 7 mostra o voltamograma cíclico do substrato de ouro policristalino. Durante a varredura anódica, não se observa corrente faradáica na faixa de potencial de 0,05 e 1,35 V, na qual é a faixa de potencial utilizado para a obtenção do perfil voltamétrico dos catalisadores atestando a qualidade da superfície. Entre 1,35 e 1,8V ocorre a formação de óxido de ouro, em seguida na varredura catódica este óxido é reduzido entre 1,3 e 1,0V. Novamente, entre 1,0 e 0,5 V não se observa corrente faradáica.

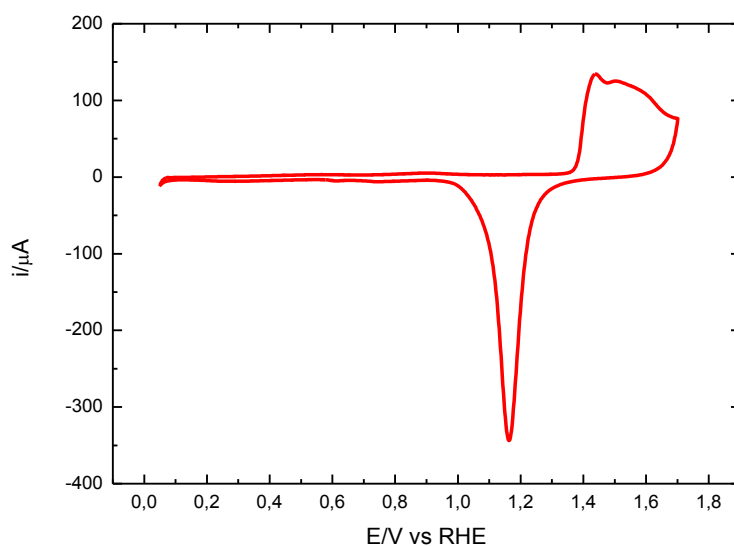


Figura 7. Voltamograma cíclico do Au em H_2SO_4 0,5 mol/L na velocidade de 50 mV/s.

5.3 Perfil voltamétrico da Pt

Para entender os próximos itens é necessário visualizar e entender o perfil voltamétrico da Pt. A figura 8 mostra o voltamograma cíclico da Pt/C policristalina obtido em H₂SO₄ 0,5 mol/L, no qual podemos destacar 3 regiões distintas. Na região I (50-400 mVvs RHE) é onde ocorre a adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de Pt, cada átomo de hidrogênio adsorve-se sobre um átomo de Pt [44]. No pico superior (varredura anódica) ocorre a oxidação de hidrogênio adsorvido sobre a Pt (dessorção):



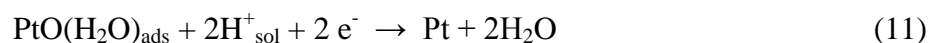
E no pico inferior (varredura catódica) ocorre a redução dos íons H⁺ presentes na solução sobre a Pt (adsorção) [44]:



Este processo de adsorção-dessorção de hidrogênio é reversível, pois as cargas em ambos os processos são iguais. Na região II (400-800 mV) no sentido anódico não se observa corrente faradáica, apresentando somente corrente capacitiva correspondente a acomodação dos íons na dupla camada elétrica. E por último, a região III (800-1400 mV) é onde ocorre a oxidação da Pt paralelo a adsorção de espécies oxigenada (OH) provenientes da dissociação da água (varredura anódica)[44]:



Na varredura catódica (pico em 750 mV) ocorre o processo inverso havendo a redução da Pt:



As cargas de oxidação e redução da Pt são iguais, da mesma forma que as cargas envolvidas na adsorção-dessorção de hidrogênio, porém neste último processo (oxidação-redução da Pt) ocorre um deslocamento de pico com o aumento da velocidade de varredura, fato não observado para a adsorção-dessorção de H. Assim este processo é denominado quase-reversível[44].

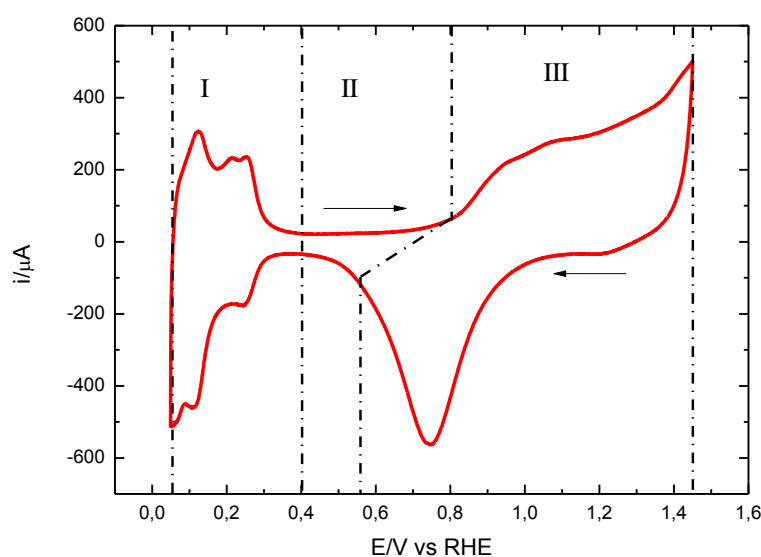


Figura 8. Perfil voltamétrico da Pt/C 40% em HClO_4 0,1 mol/L na velocidade de 50 mVs^{-1} .

5.4 Efeito da limpeza eletroquímica dos eletrocatalisadores

Assim como a superfície do ouro passou por um processo de limpeza eletroquímica, após a deposição dos eletrocatalisadores, estes também passaram pelo mesmo processo para eliminar impurezas na superfície da platina obtidas durante o processo de síntese. 10 ciclos voltamétricos foram aplicados na velocidade de 50 mVs^{-1} entre os potenciais de 0,05 e 1,00V, exceto para o catalisador de Pt/C que foi até 1,45 V para garantir a completa oxidação das impurezas. As Figuras 9 e 10 mostram alguns dos 10 ciclos selecionados obtidos durante esse procedimento para os eletrocatalisadores. A voltametria cíclica é usada para revelar a superfície eletródica de diversos materiais, assim mudanças no perfil voltamétrico podem caracterizar mudança na superfície [45].

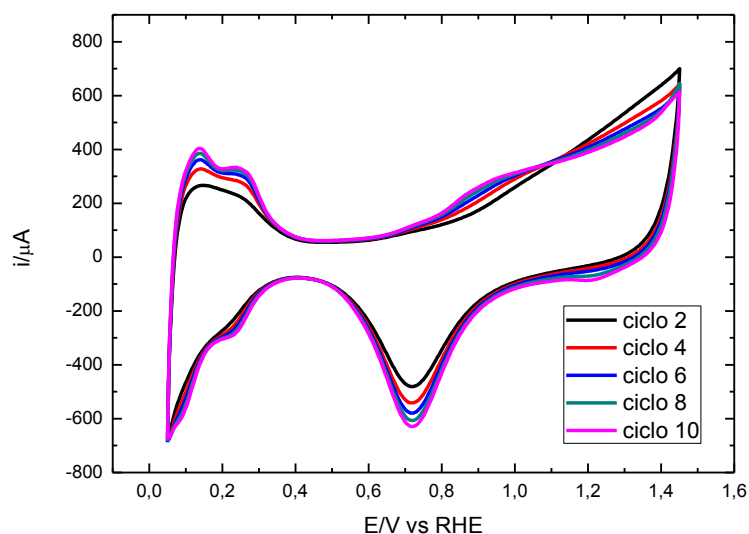


Figura 9. Limpeza eletroquímica das nanopartículas de Pt/C na velocidade de 50 mV^{-1} em HClO_4 0,1 mol/L.

Para o eletrocatalisador Pt/C (Figura 8) é possível observar a mudança progressiva do perfil voltamétrico com o aumento do número de ciclos. No início dos ciclos de potencial (curva preta) a região de adsorção de hidrogênio (entre 50 e 400 mV) está pouco definida,

melhorando com o aumento do número de ciclos indicando a oxidação de impurezas. Outro ponto nos voltamogramas que ocorre a melhora no perfil é a região onde ocorre a adsorção de OH (entre 800 e 1450V) proveniente da água para formação de óxido de Pt. Para os electrocatalisadores de PtSn (Figura 9) quase não houve mudança nos perfis voltamétricos. Esses resultados não sugerem que a superfície dos catalisadores PtSn não estejam limpos, mas que a adição de Sn muda significativamente o perfil voltamétrico da Pt (ver item 4.5). Porém o aumento do número de ciclos pode desestabilizar o estanho presente na liga e ocorrer a formação de óxido, por isso quantidades maiores de ciclos não foram realizados.

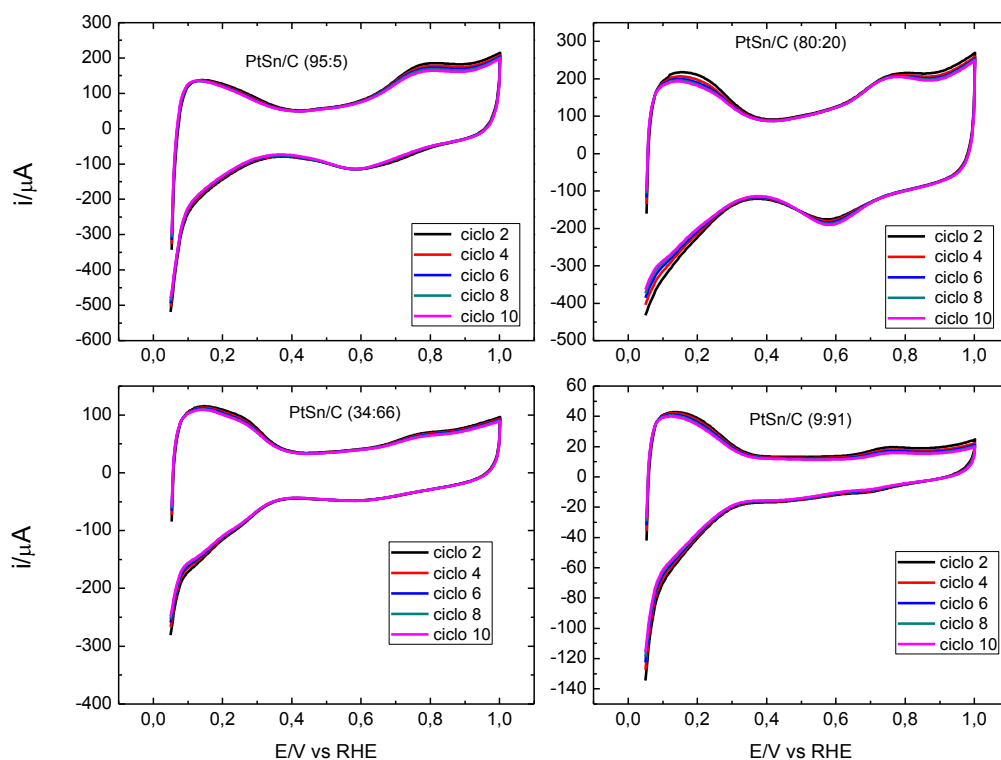


Figura 10. Limpeza eletroquímica das nanopartículas de Pt_xSn_{100-x}/C na velocidade de 50 mV^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Fernández *et al* empregou esse procedimento para limpeza de nanopartículas de Pt/C preparadas usando como agente redutor etilenoglicol e polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante. Os autores pretendiam buscar um procedimento de limpeza de nanopartículas sem alterar o arranjo dos átomos na superfície. Os estudos de TEM e TEM-HR mostraram que as nanopartículas se mantiveram com a mesma forma, mas que o tamanho aumentou de 2,74 para 3,61 nm [45]. Assim é possível que o tamanho das nanopartículas de Pt/C e Pt_xSn_{100-x}/C usadas nesse trabalho tenham aumentado durante este procedimento.

5.5 Caracterização eletroquímica dos catalisadores

A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C e Pt_xSn_{100-x}/C em H_2SO_4 0,5 mol/L na velocidade de 50 mV/s. A região de adsorção-dessorção de hidrogênio bem definida no voltamograma da platina policristalina é alterada nos catalisadores de PtSn/C. Essa mudança é causada pela modificação estrutural da rede da platina devido a interações com o estanho, indicando que o estanho pode estar parcialmente ligado a platina ocorrendo a formação de liga [33,46,47]. Nos catalisadores de PtSn/C com composições reais abaixo de 70:30 foi confirmado pelos difratogramas de DRX a presença de SnO_2 . As moléculas de SnO_2 podem encobrir os átomos expostos de platina diminuindo ainda mais a região de adsorção-dessorção de hidrogênio. Sabendo também que essa região depende da quantidade de carga de platina [46], os catalisadores com menor carga de platina apresentam menor região de adsorção de hidrogênio. Nesta faixa de potencial os átomos de estanho não participam da adsorção de íons H^+ .

A região de dupla camada elétrica também é alterada nos catalisadores de PtSn/C. Nos voltamogramas de PtSn/C ocorre um aumento de corrente nessa região. Na literatura, muitos autores atribuem esse aumento à presença de SnO_2 .

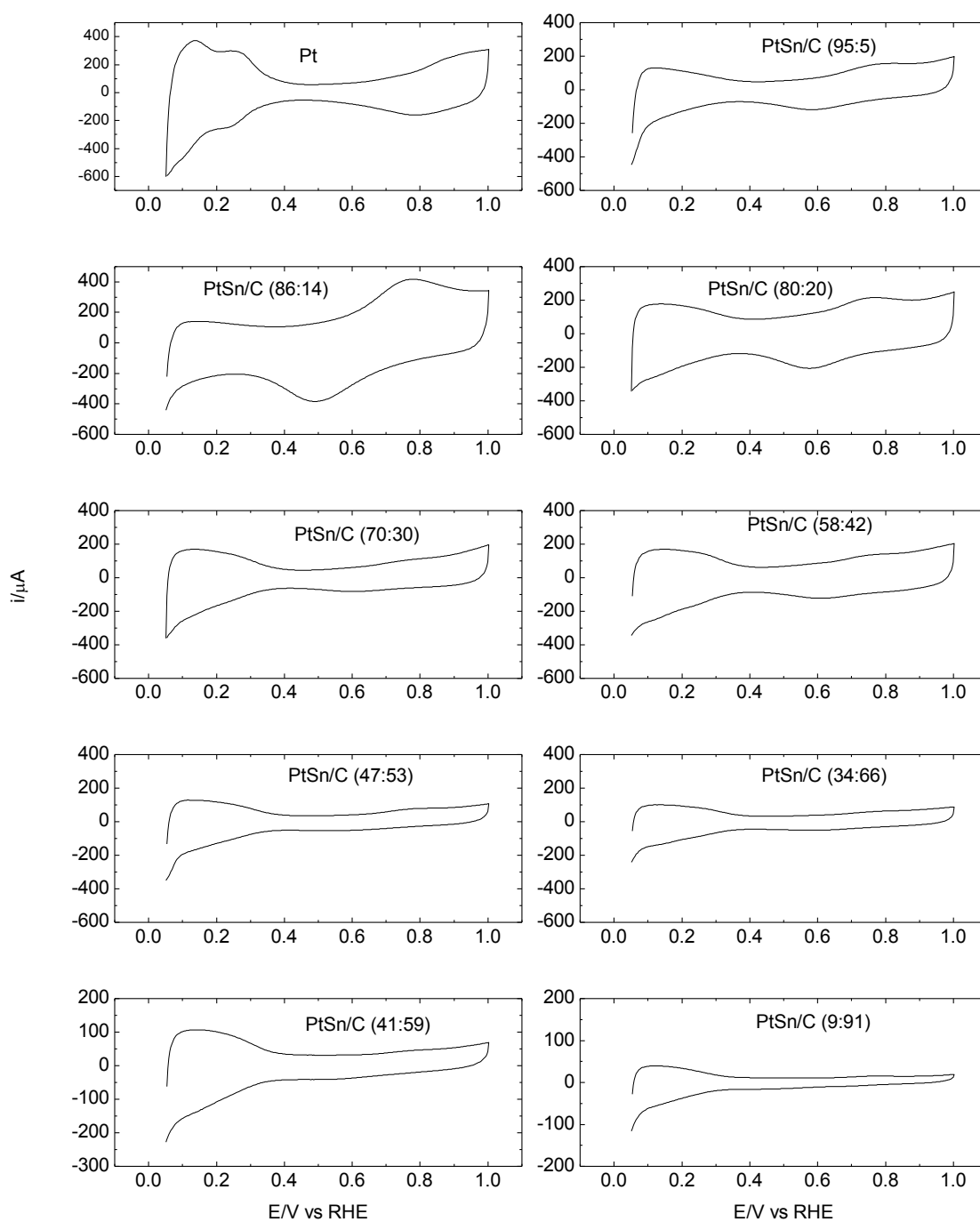


Figura 11. Perfil voltamétrico dos electrocatalisadores de Pt/C e Pt_xSn_{100-x}/C 40% em $HClO_4$ 0,1 molL⁻¹ na velocidade de 50 mVs⁻¹.

A região de formação de óxido de platina também sofre mudanças com a adição de estanho. Comparando os electrocatalisadores de PtSn/C, dois perfis diferentes foram obtidos. Um com a presença de um pico em 0,77 V nos catalisadores de $Pt_{95}Sn_5/C$, $Pt_{86}Sn_{14}/C$ e $Pt_{80}Sn_{20}/C$, e $Pt_{58}Sn_{42}/C$ e outro sem a presença deste pico nos demais catalisadores.

5.6 Stripping de CO

O stripping consiste na adsorção de uma espécie química sobre a superfície do eletrodo seguido da remoção oxidativa através de uma técnica voltamétrica [49], neste trabalho foi usado voltametria cíclica. Usamos o stripping de CO para determinar a área eletroquimicamente ativa. A obtenção deste dado é importante para a comparação das atividades catalíticas em relação à área real dos eletrocatalisadores. A Figura 12 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para este procedimento de stripping de CO (ciclo vermelho) e o ciclo preto corresponde ao terceiro ciclo mostrando que a superfície do catalisador está livre de moléculas de CO. No primeiro ciclo na região de potencial entre 0,05-0,4 mV não se observa os picos de desorção de hidrogênio, pois a superfície está recoberta de CO, bloqueando os sítios ativos para adsorção de hidrogênio. No catalisador Pt/C o potencial de início da oxidação começa em 0,67 V e para todos os catalisadores de Pt_xSn_{100-x}/C o início da oxidação começa em 0,3V, exceto para o catalisador PtSn/C (86:14), na qual inicia em 0,16V. Essa diminuição do potencial de início da oxidação de CO dos eletrocatalisadores de Pt_xSn_{100-x}/C em relação a Pt/C é explicado pelo mecanismo bifuncional.

O estanho por apresentar a capacidade de formação dessas espécies oxigenadas em potenciais mais baixo, consegue oxidar o CO em menores potenciais. Já a adsorção de espécies oxigenadas na Pt (ver reações 4 e 5) acontece no potencial acima de 800 mV.

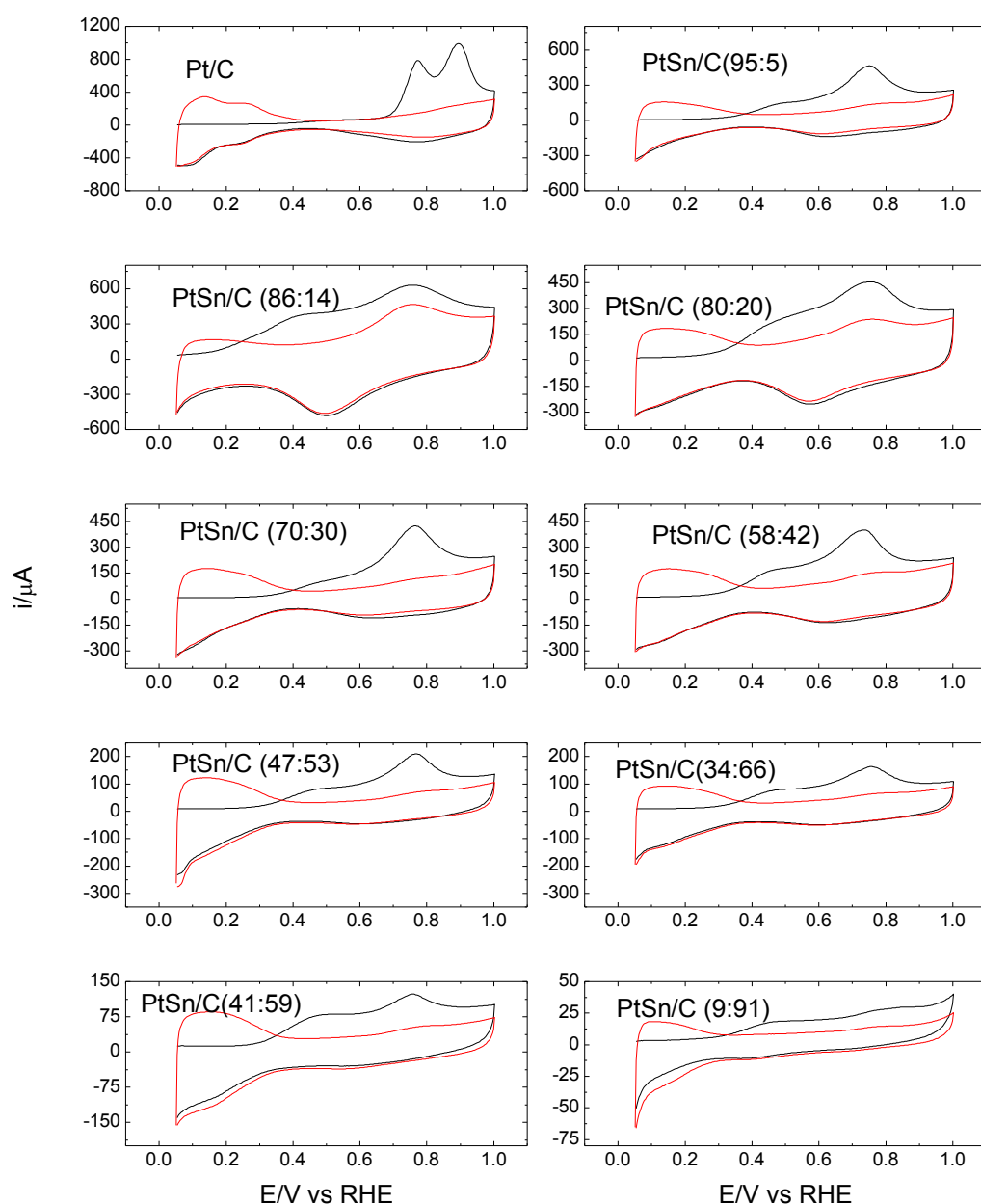


Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos durante o Stripping de CO (linha preta) em HClO_4 0,1 mol/L na velocidade de 50mVs^{-1} . Linha vermelha corresponde ao terceiro ciclo voltamétrico.

Outro ponto importante nos voltamogramas são os dois picos de oxidação no eletrocatalisador Pt/C em 0,76 e 0,88V e um ombro entre 0,4 e 0,5 V seguido de um pico em aproximadamente 0,75V para os eletrocatalisadores $\text{Pt}_x\text{Sn}_{100-x}/\text{C}$. Considera-se que o potencial em que o CO é adsorvido sobre a superfície do catalisador pode determinar a eletrooxidação do CO. Se o potencial de adsorção é menor que 0,3 V vs RHE, um pré-pico aparece abaixo de

0,5 V seguido por um pico próximo de 0,9V; agora se o potencial de adsorção é alto (ou deixado em potencial de circuito aberto) somente um pico em 0,9V aparece [17]. Porém, a razão e os processos que ocorrem na eletrooxidação do CO para o aparecimento deste pré-pico ainda são desconhecidos. Durante muito tempo este pré-pico era associado ao CO adsorvido sobre a platina na forma de ponte, contudo estudos levaram a conclusão de que é impossível associar um pico voltamétrico a um tipo de ligação de adsorção de CO. Cuesta e Gutierrez [17] acreditam que esse pré-pico está relacionado a sítios de Pt especialmente reativos de natureza desconhecida. Quando o CO é adsorvido sobre a superfície da Pt em potenciais $< 0,3$ V ocorre uma alta cobertura de CO e até 15% do CO pode difundir para esses sítios de Pt na região do pré-pico e reagir com o OH adsorvido para formar CO_2 . Se o CO é adsorvido em altos potenciais, uma baixa cobertura de CO é formada e apenas uma pequena quantidade de CO pode difundir para esses sítios, e conseqüentemente a oxidação de CO será na região do pico principal [17].

5.7 Eletrooxidação do Etilenoglicol

O início da corrente de oxidação do álcool e o potencial correspondente são critérios para avaliar a atividade do catalisador na reação de oxidação do álcool. Quanto menor o valor de potencial de início de oxidação, melhor é a atividade do catalisador junto a reação de eletrooxidação. A voltametria cíclica é um bom método para revelar o potencial inicial da oxidação do álcool. A atividade dos eletrocatalisadores foi avaliada frente à eletrooxidação de etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ (Figura 13) por voltametria cíclica. Todos os catalisadores PtSn/C apresentaram atividade eletrocatalítica, com uma diminuição do potencial inicial de oxidação, quando comparado ao catalisador Pt/C (0,6V). O destaque fica para o catalisador PtSn/C na composição 86:14, que assim como para a eletrooxidação de CO, apresentou o menor

potencial de oxidação para o etilenoglicol (0,27V), enquanto os outros catalisadores Pt_xSn_{100-x}/C apresentaram potencial inicial de oxidação $\sim 0,5V$.

Em todos os voltamogramas a região de adsorção-dessorção de hidrogênio não se encontra eliminada, indicando que o etilenoglicol não se adsorveu completamente sobre a platina, causando uma perda da atividade eletrocatalítica. Isto também foi observado por Behm *et al* em medidas cronoamperométricas com catalisador comercial Pt_3Sn_1/C , a adsorção de etilenoglicol é inibida em baixos potenciais (0,06V) [23]. O estanho ligado à platina ou na forma de óxido reduz a área de superfície exposta da platina diminuindo a adsorção dissociativa do etilenoglicol [46,47]. Vale ressaltar também que os processos eletrocatalíticos são extremamente sensíveis à orientação cristalográfica, portanto diferentes orientações cristalográficas apresentam atividades catalíticas diferentes, podendo exibir sítios de baixa e/ou alta reatividade.

Na varredura positiva um ombro aparece no potencial de 0,7V (mais evidente no catalisador $Pt_{95}Sn_5/C$) seguido por um pico de oxidação. Na varredura negativa um largo pico em 0,6 V referente a oxidação de intermediários da reação.

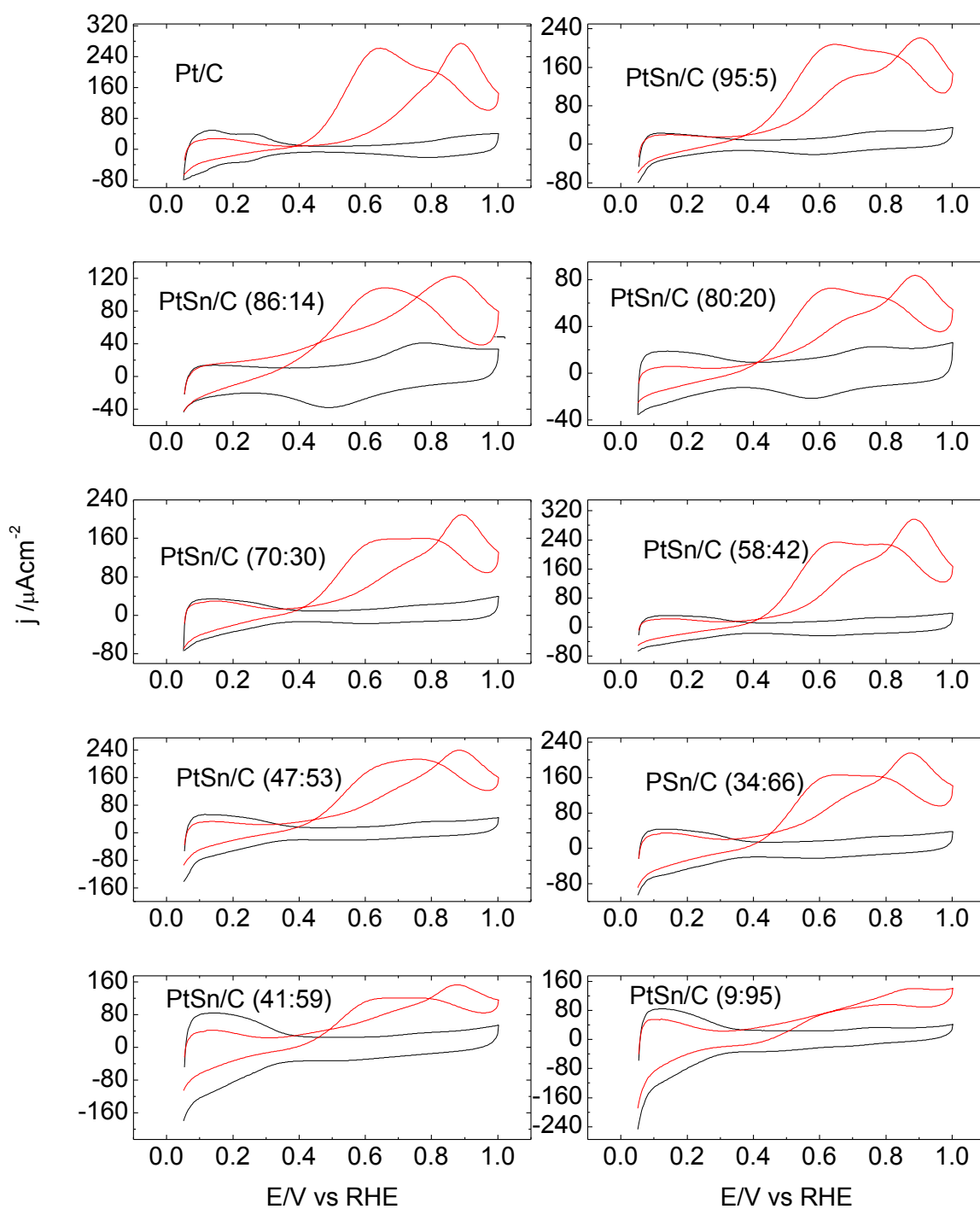


Figura 13. Eletrooxidação de Etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ sobre os eletrocatalisadores Pt/C e $\text{Pt}_x\text{Sn}_{1-x}/\text{C}$ 40% na velocidade de 50 mVs^{-1} .

Para identificar os produtos da oxidação do etilenoglicol sobre alguns desses catalisadores foi utilizada a técnica de FTIR *in situ* com a luz polarizada em “s” e “p”. Os resultados obtidos serão discutidos na próxima seção.

Medidas cronoamperométricas foram feitas em duplicata, como uma medida de atividade catalítica. Os valores de densidade de corrente após 30 minutos com o potencial fixado em 0,7 V foram plotados na Figura 14 versus a quantidade percentual de estanho.

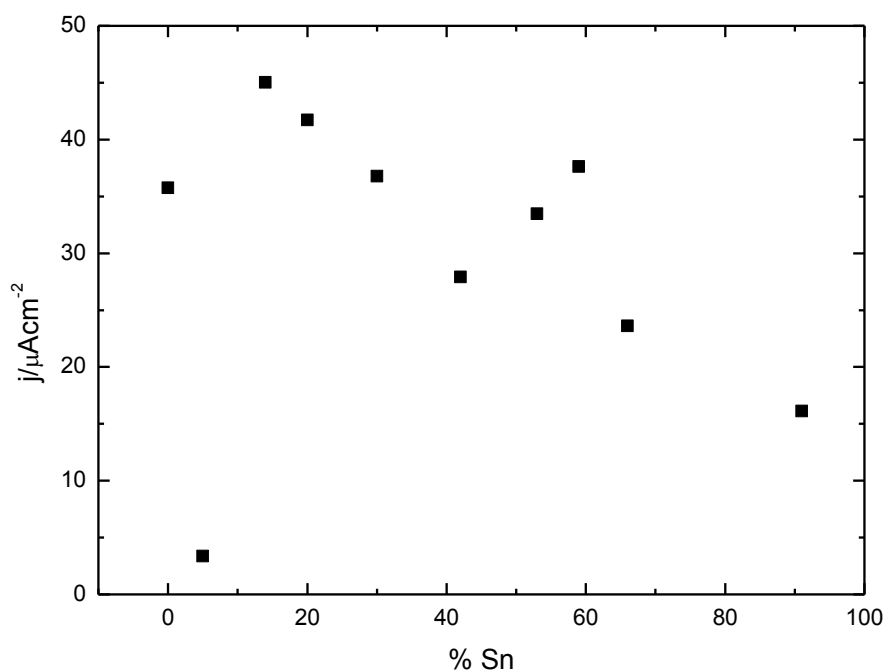


Figura 14. Densidade de corrente para a eletrooxidação de etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ em 0,7V após 30 minutos versus a quantidade de estanho.

Esses valores são a média de dois experimentos cronoamperométricos. A corrente de eletrooxidação de etilenoglicol alcança um máximo em 14% e caindo até 42% para novamente ter um aumento e diminuir com o aumento da quantidade de estanho. Sabe-se que a platina é o principal responsável pela adsorção das moléculas, com o aumento da quantidade

de estanho ocorre uma diminuição na atividade catalítica como visto nas Figuras 12 e 13, atribuído à pouca quantidade de platina ou recobrimento da platina pelas espécies de estanho. Deve-se tomar nota também que a presença de óxido de estanho resulta na resistência do catalisador devido o óxido de estanho ser um semi-condutor [32].

5.8 Estudo espectroeletróquímico

Espectroscopia de FTIR *in situ* foi realizada para identificar os produtos de oxidação do etilenoglicol em condições semelhantes às aplicadas na obtenção dos voltamogramas. Para identificar as espécies formadas que estão adsorvidas ou em solução, os experimentos de FTIR foram realizados usando a luz polarizada *s* e *p*. A polarização da luz pode ser usada para determinar a orientação das moléculas adsorvidas. A luz polarizada *s* tem seu vetor de campo elétrico perpendicular ao plano de incidência, assim de acordo com a regra de seleção superficial somente espécies contendo uma componente do vetor de campo elétrico paralela ao campo de incidência são detectáveis. Logo, as espécies adsorvidas não podem ser detectadas pela luz *s*. E a luz polarizada *p* tem seu vetor de campo elétrico paralelo ao plano de incidência, dessa forma as espécies adsorvidas podem ser detectadas pela luz polarizada *p* [21].

A Figura 15 mostra os espectros para o eletrocatalisador Pt/C 40% obtidos durante as duas formas de polarização da luz. Os espectros foram registrados para um ciclo completo de voltametria cíclica na velocidade de 5 mVs^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol}^{-1}$ e etilenoglicol $0,2 \text{ mol/L}$. O etilenoglicol foi adicionado na célula espectroeletróquímica com o eletrodo polarizado em $0,120 \text{ mV}$. Assim o primeiro espectro (preto) refere-se ao início do ciclo até aproximadamente $0,4 \text{ V}$. O espectro vermelho compreende a faixa que vai de $0,4$ até $0,7 \text{ V}$. O terceiro espectro verde vai de $0,7$ até $0,9 \text{ V}$ e por último finalizando a varredura anódica o espectro azul refere-

se ao potencial de 1,0V. Na varredura catódica, o espectro azul claro é referente a faixa de 1,0 até 0,7V; o espectro rosa refere-se a faixa de 0,7 até 0,4V; o amarelo refere-se a faixa de 0,4 até 0,12; e por fim o último (verde escuro) refere-se ao potencial de 0,12V. O pico formado durante a varredura catódica no voltamograma cíclico (Figura 10) é referente a recuperação da atividade catalítica oxidando novas moléculas de etilenoglicol que chegam à superfície ou oxidando os produtos da incompleta oxidação que re-adsorveram na superfície catalítica, podendo sofrer uma adsorção dissociativa produzindo espécies com 1 (um) carbono ou oxidação dos grupos funcionais. Portanto, as bandas observadas nos espectros durante a varredura catódica são referentes a oxidação dos subprodutos formados.

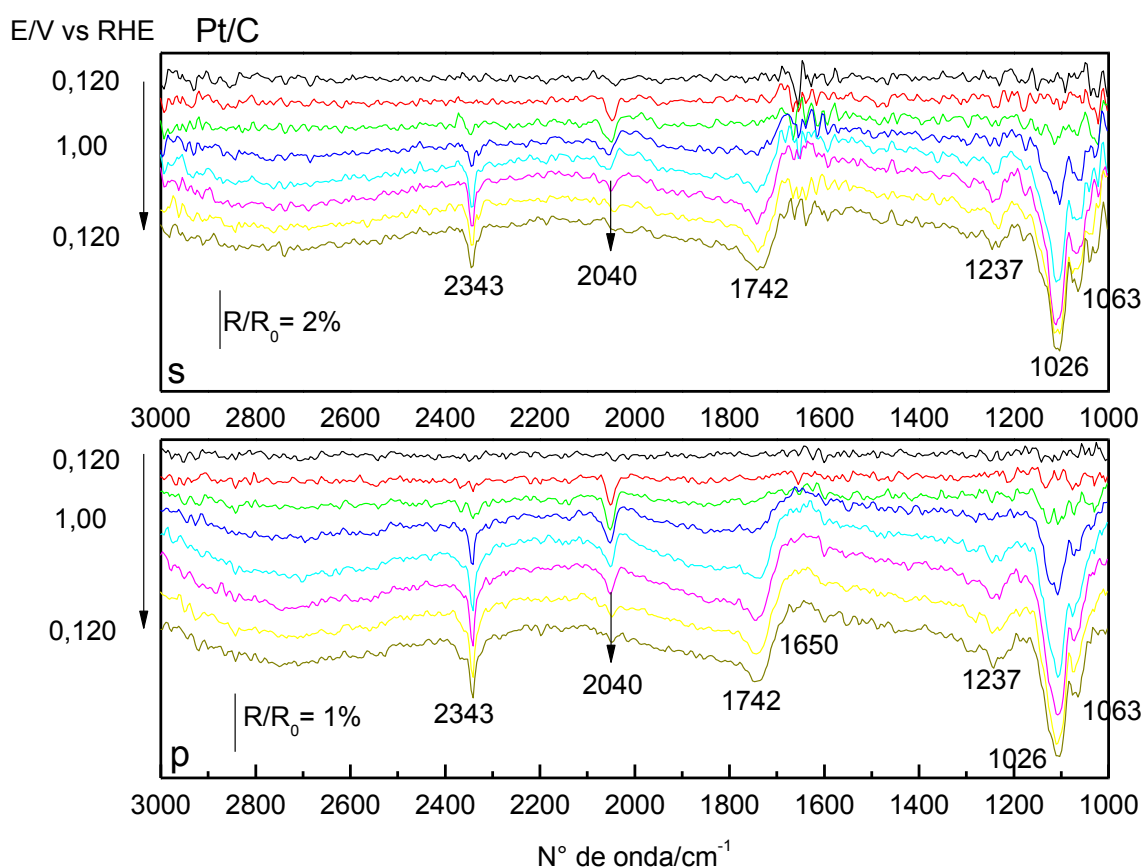


Figura 15. Espectros de FTIR *in situ* para a eletrooxidação de etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ sobre Pt/C 40% em HClO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Espectro de referência coletado a $0,05 \text{ V}$ vs RHE.

Para os dois espectros *s* e *p* não há divergência quanto as bandas apresentadas, ou seja, as espécies em solução são as mesmas que estão adsorvidas. As bandas observadas com os respectivos modos vibracionais durante a eletrooxidação do etilenoglicol encontram-se na Tabela 3.

Primeiramente, observando somente os espectros da varredura anódica (até o espectro azul) é possível observar o aparecimento da banda de CO (2040 cm^{-1}). A diminuição da banda de CO coincide com o aparecimento da banda de CO₂ (2343 cm^{-1}), o que revela que a formação de CO₂ tem como intermediário CO. A banda de CO₂ intensifica-se somente em 1,0 V e se mantêm durante a varredura catódica, assim o CO₂ gerado é obtido a partir de outros subprodutos formados e não da adsorção dissociativa da molécula de etilenoglicol.

Tabela 3. Frequências observadas durante a eletrooxidação de etilenoglicol.

N° de onda (cm^{-1})	Modo vibracional	Espécie química
2920	Estiramento C-H	aldeído
2343	Estiramento O=C=O	CO ₂
2040	Estiramento C-O	CO
1740	Estiramento C=O do carbonil	Grupo carboxílico
1650	Deformação angular H-O-H	H ₂ O
1614	Estiramento assimétrico	Íon carboxilato
1355	Estiramento O-C-O	Formato ou ácidofórmico
1240	Estiramento C-O	Grupo carbonil
1026	Estiramento Cl-O	Perclorato
1063	Estiramento C-O	Ácido oxálico

Durante a varredura anódica, além da presença de CO e CO₂, outras bandas são observadas em 1742 e 1237 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=O de um grupo carbonil e C-O de um grupo carboxílico. Diversos autores atribuem essas bandas ao ácido glicólico e/ou ao

ácido oxálico. A formação do ácido oxálico pode ser confirmada na banda em 1063cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O do ácido oxálico.

A banda positiva em 1650 cm^{-1} é referente à deformação angular da água. O aparecimento dessa banda é devido ao CO_2 que expulsa a água da camada fina. O aparecimento da banda em 1026 cm^{-1} é atribuído ao íon perclorato do eletrólito, que durante a reação de oxidação do etilenoglicol entra na camada fina atraído pelo cátion H^+ produzido na reação de oxidação (ver reação 1).

Os experimentos utilizando a luz polarizada *s* e *p* também foram realizados para os eletrocatalisadores de PtSn/C 40% nas composições (95:5), (86:14), (80:20), (70:30) e (58:42). Os espectros encontram-se nas Figuras 16 a 20. Para todos os espectros foram identificadas ao todo 11 bandas diferentes, cujos modos vibracionais estão descritos na Tabela 3.

Para os espectros dos eletrocatalisadores de PtSn/C nas composições (95:5), (86:14) e (80:20) observa-se a ausência da banda 2040 cm^{-1} referente a produção de CO. Wei et al [25] estudaram a eletrooxidação do etilenoglicol em meio ácido e básico utilizando eletrodos de Pd. Neste trabalho também não há a banda referente ao aparecimento de CO. Os autores atribuíram que a eletrooxidação de etilenoglicol não forma CO ou que a reação de CO à CO_2 é muito rápida, não sendo possível ser detectado por FTIR [25]. Para os eletrocatalisadores de PtSn/C a segunda opção parece ser a mais adequada. De todo modo, a ausência da banda de CO em ligas de PtSn é um ponto positivo, visto que o CO é um veneno catalítico que interfere na eletrooxidação do álcool. Contudo, nos eletrocatalisadores com maiores quantidades de estanho (70:30) e (58:42) uma pequena banda de CO aparece. Este efeito pode estar relacionado à incapacidade do estanho de oxidar o CO formado, pois o estanho atua apenas como um doador de espécies oxigenadas e a platina oxida as espécies adsorvidas.

Nos espectros de PtSn/C (95:5) (Figura 16) as bandas apresentadas são as mesmas, tanto para luz polarizada *s* e *p*. Assim como para Pt/C, os possíveis subprodutos formados são ácido glicólico e/ou ácido oxálico, como pode ser identificado pela presença das bandas 1740, 1240 e 1063 cm^{-1} .

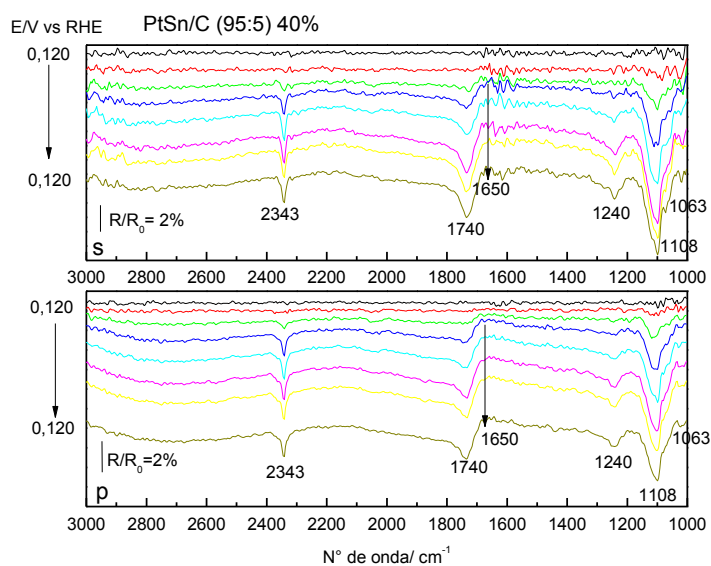


Figura 16. Espectros de FTIR in situ para a eletrooxidação de etilenoglicol $0,2 \text{ molL}^{-1}$ sobre PtSn/C (95:5) 40% em HClO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Espectro de referênciacoletado a $0,05\text{V}$ vs RHE.

Nos espectros do eletrocatalisador PtSn/C (86:14) (Figura 17) foram observadas a presença de ácido glicólico e/ou ácido oxálico além da presença de CO_2 . O efeito da luz polarizada pode ser visualizado nestes espectros. Nos espectros com luz polarizada *p* a banda

1355 cm^{-1} aparece, sendo atribuída a formação de ácido fórmico ou formato [18]. Já nos espectros de luz *p* a banda 2920 cm^{-1} está presente. Esta banda não foi observada por nenhum outro trabalho de eletrooxidação de etilenoglicol. Essa banda foi atribuída ao estiramento C-H de um aldeído, podendo ser, portanto a formação de glicolaldeído, glioxal ou ácido glioxílico. Como essa banda está presente apenas nos espectros de luz *p* os possíveis subprodutos formados (glicolaldeído, glioxal ou ácido glioxílico) estão adsorvidos na superfície do eletrocatalisador.

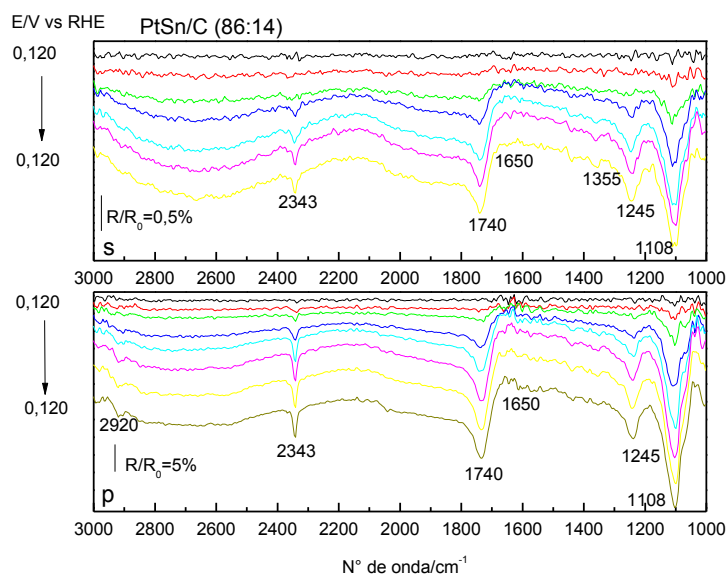


Figura 17. Espectros de FTIR in situ para a eletrooxidação de etilenoglicol 0,2 molL⁻¹ sobre PtSn/C (86:14) 40% em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Espectro de referênciacoletado a 0,05 V vs RHE.

A Figura 18 mostra os espectros para o eletrocatalisador PtSn/C (80:20). Assim como para os espectros do eletrocatalisador PtSn/C (86:14), o efeito da luz polarizada pode ser

visualizado nos espectros do catalisador PtSn/C (80:20). Nos espectros com a luz polarizada *s* é observado a presença da banda em 1614cm^{-1} atribuída ao íon carboxilato. Nos espectros com a luz polarizada *p* essa banda não aparece confirmando que o íon carboxilato está presente na solução. Contudo ao contrário do electrocatalisador na composição (86:14) a banda 2920 cm^{-1} aparece nos espectros de luz polarizada *s* e não no *p*, indicando que o subproduto formado não está adsorvido sobre o electrocatalisador.

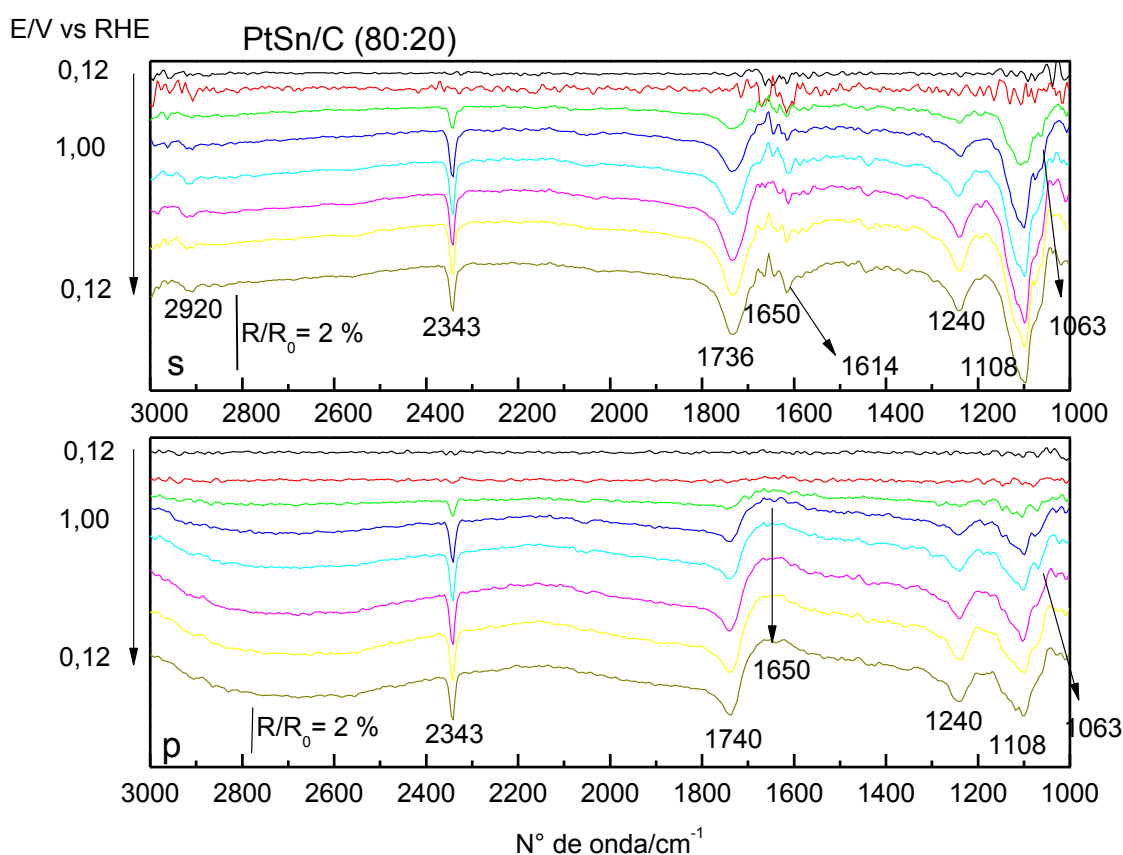


Figura 18. Espectros de FTIR in situ para a electrooxidação de etilenoglicol $0,2\text{ molL}^{-1}$ sobre PtSn/C (80:20) 40% em HClO_4 $0,1\text{ molL}^{-1}$. Espectro de referênciacoletado a $0,05\text{V}$ vs RHE.

Para a electrooxidação do etilenoglicol nos electrocatalisadores PtSn/C (70:30) e (58:42) (Figuras 19 e 20) foram também observados as bandas referentes ao ácido glicólico e/ou ácido oxálico pelas bandas 1740 e 1240 cm^{-1} . A presença de um aldeído também foi verificada pela presença da banda 2920 cm^{-1} no catalisador PtSn/C (70:30) com o experimento feito com a

luz polarizada *s* e no PtSn/C (58:42) com o experimento feito com a luz *p*. A formação de ácido fórmico também foi determinada pela presença da banda em 1355 cm^{-1} nos electrocatalisadores utilizando as duas formas da luz polarizada.

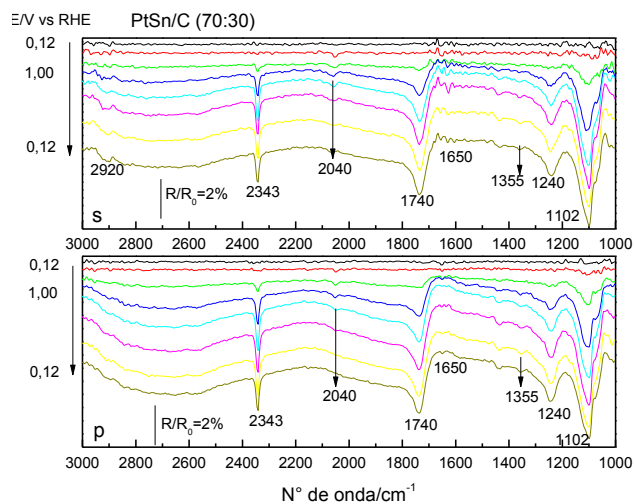


Figura19. Espectros de FTIR in situ para a electrooxidação de etilenoglicol 0,2 mol L⁻¹ sobre PtSn/C (70:30) 40% em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Espectro de referênciacoletado a 0,05V vs RHE.

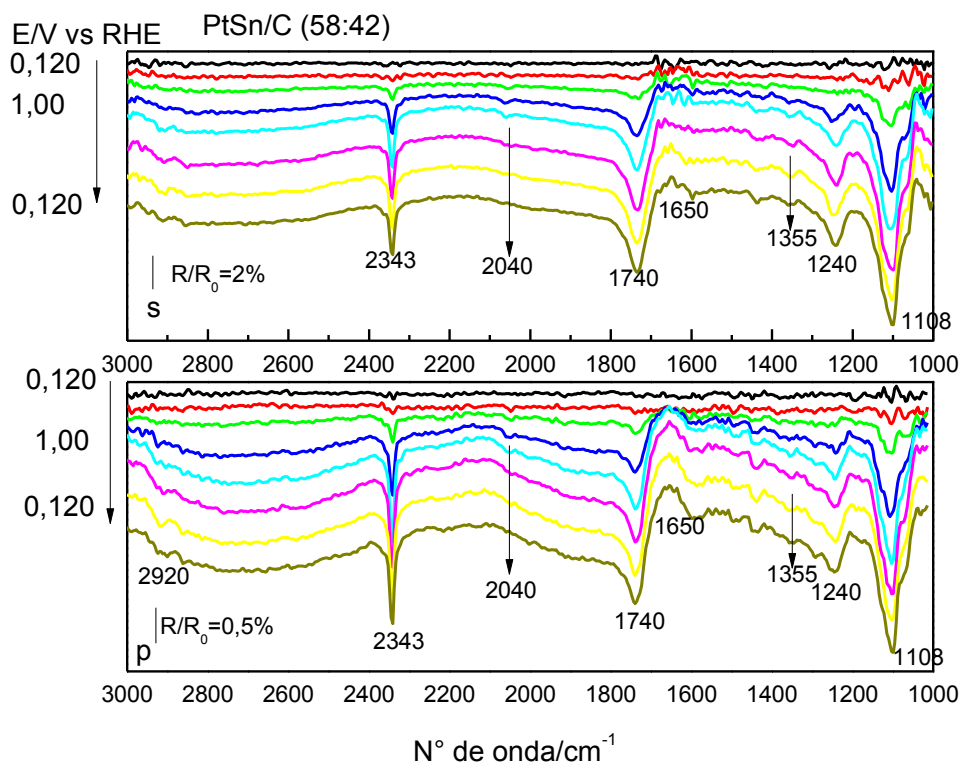
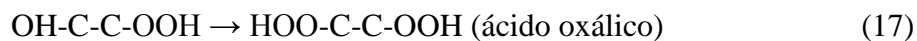


Figura 20. Espectros de FTIR in situ para a eletrooxidação de etilenoglicol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ sobre PtSn/C (70:30) 40% em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Espectro de referência coletado a $0,05\text{V}$ vs RHE.

↳

etilenoglicol sobre superfícies metálicas. A formação do ácido glicólico e oxálico segue um mecanismo de oxidação complexo com formação de vários intermediários [42]:



A oxidação do ácido oxálico formado acontece em potenciais somente acima de 0,9 V nestas condições de temperatura ambiente e em meio ácido [17].

A formação de CO_2 é um indicativo direto da boa atividade catalítica do electrocatalisador para a electrooxidação do álcool. Assim para avaliar a formação de CO_2 com a variação da quantidade de estanho, as bandas de CO_2 no potencial de 1,0 V foram integradas e normalizadas pelo valor da sua área. A absorbância normalizada foi plotado em função da variação de concentração de estanho (Figura 21).

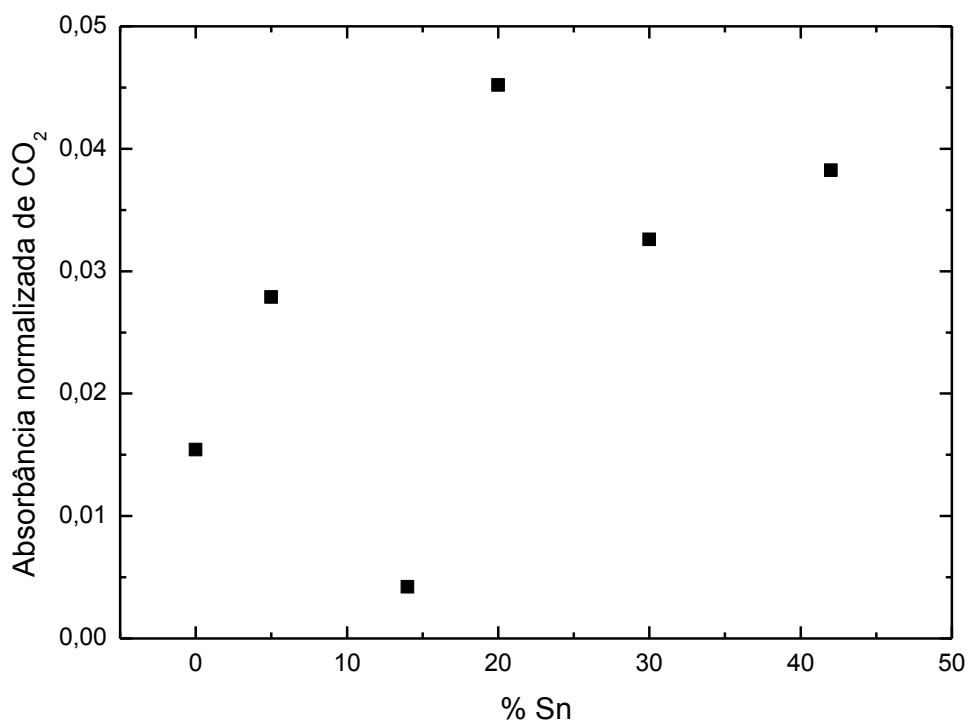


Figura 21. Formação de CO_2 no potencial de 1,0 V versus a concentração de Sn.

A produção de CO_2 para os electrocatalisadores de PtSn/C foi maior que o catalisador de Pt/C, exceto para o catalisador com 14% de Sn, justamente o que apresentou melhor atividade catalítica nos experimentos electroquímicos. Outros trabalhos têm demonstrado que a adição de um segundo catalisador oxofílico aumenta a atividade para a oxidação do etilenoglicol em baixos potenciais, porém em regiões de alto potencial ocorre uma diminuição

da seletividade para a formação de CO_2 , no qual é atribuído a redução da atividade para a quebra da ligação C - C [20,24] Essa discordância pode ser explicada pelo fato da eletrooxidação do etilenoglicol no eletrocatalisador (86:14) seguir o mecanismo para a formação de ácido oxálico com a liberação de 8 elétrons ao invés de caminhar para a formação de CO_2 .

6. CONCLUSÕES

Com base nos difratogramas de DRX os eletrocatalisadores preparados apresentaram boa concordância com os dados da literatura, com tamanhos dos cristalitos na faixa de 4 a 6 nm, exceto para os eletrocatalisadores com maiores quantidades de Sn. Houve mudanças no valor do parâmetro de rede para os eletrocatalisadores PtSn, o que indica a formação de liga. Embora, os difratogramas tenham mostrado o aparecimento de SnO₂ nos eletrocatalisadores com maiores quantidades de Sn. Quanto a composição obtida por Energia Dispersiva de Raios-X, os valores obtidos apresentaram pouca concordância com os valores nominais.

Os dados de caracterização eletroquímica mostram que o eletrocatalisador PtSn/C na composição (86:14) apresentou melhor atividade catalítica para a eletrooxidação de etilenoglicol, com uma diminuição de 0,3 V de potencial de início de oxidação quando comparado com a Pt/C.

Os resultados de FTIR *in situ* indicam que a eletrooxidação do etilenoglicol é uma reação de cinética complexa levando a formação de CO₂ e de vários sub-produtos, estando presentes as seguintes espécies: ácido glicólico, ácido oxálico, ácido fórmico, glicolaldeído e glioxal.

Apesar do eletrocatalisador PtSn/C (86:14) ter apresentado melhor atividade catalítica nos experimentos eletroquímicos para a eletrooxidação de etilenoglicol, este apresentou menor seletividade para produção de CO₂.

REFERÊNCIAS

- [1] MATOZZO, V. Energia e Sociedade. Caderno digital sobre energia, ambiente e desenvolvimento. Disponível em: <http://www.guiafloripa.com.br/energia/energia/energia_sociedade.php>. Acessado em: 06/01/2014.
- [2] RAMOS, J. B. Energia – Desafios e alternativas para o século XXI. Matéria publicada no informativo n° 33. Instituto Ecológico Aqualung. Disponível em: <http://www.intitutoaqualung.com.br/info_ener41.html>. Acessado em: 06/01/2014.
- [3] COMALTI, F. Jr. (2003). Estudo e Desenvolvimento De Componentes Para Minicélulas a Combustível de Metanol Direto, (Dissertação-Mestrado em Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos).
- [4] VILLULLAS, H.M.; TICIANELLI, E.A; GONZÁLEZ, E.R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de fontes Renováveis. Química Nova na Escola. n. 15, p. 28-34, 2002.
- [5] SEROV, A.; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). Applied Catalysis B: Environmental, v. 97, p. 1-12, 2010.
- [6] HALSEID, M.C.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 644, p. 103–109, 2010.
- [7] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEOU, C.; LÉGER, J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC). Journal Power of Sources, v.105, p. 283-296, 2002.
- [8] SERPA, L. A. (2004). Estudo e Implementação de um Sistema Gerador de Energia Empregando Células a Combustível do tipo PEM, (Dissertação-Mestrado em Engenharia Elétrica-Universidade Federal de Santa Catarina).
- [9] LINARDI, M; WENDT, H.; GÖTZ, M. Tecnologia de células a combustível. Química Nova. v. 23, p. 538-546, 2000.
- [10] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. Electrochimica Acta, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [11] BERMANN, B. Crise Ambiental e as energias renováveis. Ciência e Cultura, v. 3, p.20-28, 2008.
- [12] BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. Catalysis Today, v. 202, p. 197-209, 2013.

- [13] KALLIO, T.; SANTASALO-AARNIO, A.; TUOMI, S.; JALKANEN, K.; KONTTURI, K.; The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. *Electrochimica Acta*, v. 87, p. 730-738, 2010.
- [14] IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.13, p. 401-409, 2002.
- [15] SAVINOVA, E.; MAILLARD, F.; EIKERLING, M.; CHERSTIOUK, O.V.; SCHREIER, S. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discussions*, v.125, p. 357-377, 2004.
- [16] HERNÁNDEZ-ORTÍZ, J.P.; GÓMEZ-MARÍN, A.M. Mean Field Approximation of Langmuir–Hinshelwood CO–Surface Reactions Considering Lateral Interactions. *Journal of Physical Chemistry C*, v.117, p. 15716-15727, 2013.
- [17] GUTIÉRREZ, C.; CUESTA, A.. Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cells Development, New Jersey: John Wiley and Sons, 2011. p.339-373.
- [18] NEPEL, T.C. (2012). Efeitos da temperatura e da concentração de CO e CO₂ sobre a eletrocatalise da oxidação de hidrogênio em eletrodos à base de Pt e Mo. (Dissertação-Mestrado em Ciências - Universidade de São Paulo).
- [19] SEROV, A. ; KWAK, C. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, p. 1-12, 2010.
- [20] BEHM, R.J.; WANG, H.; ZHAO, Y.; JUSYS, Z. Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts-A comparative DEMS study. *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 33- 46, 2006.
- [21] LIMA, R.B. (2006) Estudo da eletrooxidação de etileno glicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu, (Tese -Doutorado em Ciências Físico-Químicas - Universidade de São Paulo).
- [22] ZHAO, T.S.; AN, L.; SHEN, S.Y.; WU, Q.X.; CHEN, R. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 4329–4335, 2010.
- [23] BEHM, R.J.; WANG, H.; JUSYS, B. Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C2 oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 6484-6498, 2009.
- [24] BEHM, R.J.; WANG, H.; JUSYS, B. Electrochemical oxidation kinetics and mechanism of ethyleneglycol on a carbon supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 595, p. 23-36, 2006.
- [25] VIELSTICH, W.; DE LIMA, R.B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 85-91, 2003.

- [26] WEI, Z.; WANG, L.; MENG, H.; SHEN, P.K.; BIANCHINI, C.; VIZZA, F. In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode. *Physical Chemistry Chemistry Physical*, v. 13, p 2667-2673, 2011.
- [27] SCHNAIDT, J.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Electro-Oxidation of Ethylene Glycol on a Pt-Film Electrode Studied by Combined in Situ Infrared Spectroscopy and On line Mass Spectrometry. *Journal Physical Chemistry C*, v.116, p. 2872-2883, 2012.
- [28] SPINACÉ, E.V; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de Preparação de Nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*. n. 4, p. 648-654, 2004.
- [29] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. *Química Nova*. n. 23, p. 262-266, 2000.
- [30] LAMY, C.; VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 563, p. 81-89, 2004.
- [31] LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L.; LIM, T.H. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 83-90, 2006.
- [32] ANTOLINI, E. An empirical model to evaluate the contribution of alloyed and non-alloyed tin to the ethanol oxidation reaction on Pt-Sn/C catalysts based on the presence of SnO₂ and Pt_(1-x)Sn_x solid solution: Application to DEFC performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 11043-11047, 2011.
- [33] ZHENG, L.; XIONG, L.; LIU, Q.; HAN, K.; LIU, W.; LI, Y.; TAO, K.; NIU, L.; YANG, S.; XIA, J. Enhanced electrocatalytic activity for the oxidation of liquid fuels on PtSn nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9860-9867, 2011.
- [34] GONGQUAN, S.; MINGYUAN, Z.; HUANQIAO, L.; LEI, C.; QIN, X. Effect of the Sn(II)/Sn(IV) Redox Couple on the Activity of PtSn/C for Ethanol Electro-oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 29, 2008 765-770.
- [35] ROJAS, S.; HERRANZ, T.; GARCÍA, S.; MARTÍNEZ-HUERTA, M.V.; PENÁ, M.A.; FIERRO, J.L.G.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MAJRIK, K.; TOMPOS, A. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt_xSn electrodes. Effect of crystal structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7109-7118.
- [36] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN. J.R. Introdução à Espectroscopia. Revisão técnica Paulo Sergio Santos. 4 Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012, 700p.
- [37] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organics Compounds. 7 Ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. 512 p.

- [38] FORATO, L.A.; BERNARDES FILHO, R.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L.A. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010. 14 p.
- [39] FERNADES, P.H.B. (2013). A Reação de Eletrooxidação de Etilenoglicol em Eletrocatalisadores Ternários à Base de Paládio. (Dissertação-Mestrado em Química-Universidade Federal do Mato Grosso do Sul).
- [40] RANGEL, M.C; FERREIRA, H.S. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. Química Nova, n. 7, p. 1608-1870, 2009.
- [41] SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA NETO, A; FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível como membrana trocadora de prótons. Química Nova. v. 276, p. 48-654, 2004.
- [42] BEHM, R.J.; JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, G.Q. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt:Sn ratio. Electrochimica Acta, v. 53, p. 377-389, 2007.
- [43] ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R.; COMALTI, F. Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. Applied Catalysis B: Environmental, v. 73, p. 106-115, 2007.
- [44] TREMILOSI FILHO,G.; SANTOS, V.P. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt(100) e Pt(110). Química Nova, v. 24, p. 856-863, 2001.
- [45] FERNÁNDEZ, P.S.; FERREIRA, D.S.; MARTINS, C.A.; TROIANI, H.E.; CAMARA, G.A.; MARTINS, M.E. Platinum nanoparticles produced by EG/PVP method: The effect of cleaning on the electro-oxidation of glycerol. Electrochimica Acta, v. 98, p. 25-31, 2013.
- [47] GARCÍA-RODRIGUES, S.; SOMODI, F.; BORBÁTH, I.; MARGITFALVI, J.L.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.; ROJAS, S. Controlled synthesis of Pt-Sn/C fuel cell catalysts with exclusive Sn–Pt interaction Application in CO and ethanol electrooxidation reactions. Applied Catalysis B: Environmental, v. 91, p. 83-91, 2009.
- [48] KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B.. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v. 82, p. 89-102, 2008.
- [49] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.