

DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

*Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores
bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais*

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora: Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

G588e Godoi, Denis Ricardo Martins de
Estudo das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais / Denis Ricardo Martins de Godoi. – Araraquara : [s.n], 2011
142 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas

1. Eletrocatalise. 2. Oxidação de metanol. 3. Oxidação de etanol. I. Título.

DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 04 de abril de 2011.

BANCA EXAMINADORA



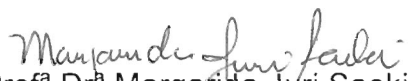
Profª Drª Hebe de las Mercedes Villullas (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



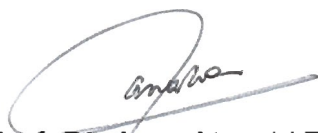
Dr. Estevam Vitorio Spinacé
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Carlos



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
Instituto de Química – USP, São Carlos



Profª Drª Margarida Juri Saeki
Instituto de Biociências - UNESP, Botucatu



Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - UFMA, São Luís

Dados Curriculares

Nome: Denis Ricardo Martins de Godoi

Nome em citações bibliográficas: Godoi, D. R. M.; Martins de Godoi, D. R.

Endereço profissional:

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química
Rua Prof. Francisco Degni, s/n
Quitandinha
14800-900 - Araraquara, SP - Brasil

Telefone: (16) 3301 9775

Fax: (16) 3322 7932

Artigos completos publicados em periódicos

1. CHEN, Y.; GODOI, D. R. M.; SCHERSON, D. A.
The oxidation of hydroxylamine on gold electrodes in mildly acidic aqueous electrolytes: electrochemical and *in situ* differential reflectance studies. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 158, p. F29-F35, 2011.
2. GODOI, D. R. M.; CHEN, Y.; ZHU, H.; SCHERSON, D. A.
Electrochemical oxidation of hydroxylamine on gold in aqueous acidic electrolytes: an *in situ* SERS Investigation. **Langmuir**. v. 26, p. 15711-15713, 2010.
3. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.
Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**. v. 195, p. 3394-3401, 2010.
4. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.
Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 113, p. 8518-8525, 2009.
5. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.
Effects of heat treatments on the electrocatalytic activity of Pt-Ru/C for methanol oxidation. **ECS Transactions**. v. 11, p. 35-41, 2008.
6. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.
Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 154, p. B474-B479, 2007.
7. GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M.
Methanol oxidation on PtRu/C electrocatalysts prepared by a microemulsion method. **ECS Transactions**. v. 3, p.11-17, 2007.

Trabalhos publicados em anais de eventos

1. GODOI, D. R. M., CHEN, Y., ZHU, H. F., SCHERSON, D. A.
The oxidation of hydroxylamine on Au in aqueous acidic electrolytes: electrochemical and in situ spectroscopic studies In: 218th Meeting of The Electrochemical Society, 2010, Las Vegas. (Resumo)
2. GODOI, D. R. M., CHEN, Y., ZHU, H. F., SCHERSON, D. A.
The oxidation of hydroxylamine on Au in aqueous acidic electrolytes: *in situ* spectroelectrochemical studies. In: The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2010, Nice. (Resumo)
3. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Alloys and oxides in the electrochemical oxidation of alcohols on Pt-based bimetallic catalysts In: First International Symposium on Women in Electrochemistry, 2009, Cleveland, EUA. (Resumo)
4. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Oxidação de metanol e CO em catalisadores de Pt-Ru/C: análise do papel dos óxidos na atividade catalítica In: SIBEE 2009 - XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza, CE. (Completo)
5. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Oxidação de etanol e CO sobre nanocatalisadores de Pt-Sn/C tratados termicamente In: SIBEE 2009 - XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza, CE. (Completo)
6. BONESI, A. R., GODOI, D. R. M., TRIACA, W. E., VILLULLAS, H. M., LUNA, A. M. C.
Influencia del soporte en las propiedades catalíticas de PtSn para la oxidación de etanol In: XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2009, Provincia de Salta, Argentina. (Resumo)
7. GODOI, D. R. M., OLIVEIRA, B. H., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt-Sn nanoparticulados preparados por microemulsão In: XVIII Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica, 2008, Medellín. (Completo)
Prêmio de Melhor Painel, XVIII Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica - SIBAE 2008
8. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Effects of heat treatments on the electrocatalytic activity of Pt-Ru/C for methanol oxidation In: 212th Meeting of The Electrochemical Society, 2007, Washington. (Resumo)
9. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.
Oxidação de metanol sobre nanocatalisadores de Pt-Ru com diferentes tamanhos de partícula In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2007, Águas de Lindóia. (Resumo expandido).

10. GODOI, D. R. M., VILLULLAS, H. M.

Oxidação de metanol sobre catalisadores nanoparticulados de Pt-Ru preparados por microemulsão In: XVII Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica, 2006, La Plata. (Resumo)

Prêmio de Melhor Painei, XVIII Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Eletroquímica - SIBAE 2006.

11. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.

Methanol oxidation on PtRu/C electrocatalysts prepared by a microemulsion method In: 210th Meeting of The Electrochemical Society - XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 2006, Cancún. (Resumo)

12. GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M.

Preparação de nanopartículas de Pt-Ru suportadas em carbono pelo método de microemulsão In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. (Completo)

À minha mãe Jane

Aos meus avós José (in memoriam) e Jacira

Ao meu irmão Clécio e meu sobrinho Miguel Ângelo

... pela vida, educação, dedicação, carinho, respeito e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Hebe de las Mercedes Villullas pela confiança, dedicação, paciência, amizade, orientação e contribuição à minha formação; ainda pela oportunidade que tenho, ao convivermos, de me espelhar em um exemplo impecável de postura profissional e científica.

Ao professor Daniel Scherson, por ter me recebido em seu grupo durante o Estágio de Doutorado na Case Western Reserve University (EUA), oferecendo-me uma das mais ricas experiências profissionais que experimentei até o presente.

À Dra. Joelma Perez pela parceria, amizade e convívio.

Agradeço ao professor Cecílio Sadao Fugivara pelo auxílio e pelos valiosos ensinamentos na área experimental.

Aos professores Assis Vicente Benedetti, Nelson Ramos Stradiotto, Sandra Helena Pulcinelli e Peter Hammer pela atenção e aprendizado.

Agradeço à Professora Elisete Batista pelas valiosas discussões acerca da análise da distribuição de produtos da oxidação do metanol.

À Dra. Elisabete Inácio Santiago pela realização dos ensaios em células a combustível.

À minha família pelo constante apoio durante toda a minha trajetória.

Ao Rô e à sua família, por participarem tão especialmente da minha vida. Sem parar...

À Rita pelo carinho sincero e acolhimento fraterno.

Aos meus amigos Gi e Gê. Sem vocês esses anos talvez não fossem tão especiais.

Aos meus colegas do laboratório, Fernanda, Felipe, Nyccolas, Nathalia, Ometto, Ronan e Sara pelo excelente convívio e companheirismo.

Aos funcionários do Departamento de Físico-Química, Maria Helena, Neyde e Carmem pela amizade e prontidão a contribuir.

Às “minhas meninas” da seção de Pós-Graduação, Sandra, Célia, Wennia e Patrícia (*in memoriam*) por toda atenção e paciência.

Às queridas Marli e Cidinha do posto da FAPESP. Muito obrigado por toda a atenção durante os momentos difíceis.

A todos aqueles que, porventura, eu tenha me esquecido de mencionar, mas que contribuíram para que eu pudesse vencer mais esse desafio.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (Proc. 06/60769-2) e ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara pela infraestrutura oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida do Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior - PDEE (Proc. BEX: 0643/09-2).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela infraestrutura oferecida para os experimentos de DXAS e TEM.

E a Deus por absolutamente tudo que conquistei...

*“Regard no practice as immutable.
Change and be ready to change again. Accept no eternal verity.
Experiment.”*
(Burrhus F. Skinner)

*“When a distinguished but elderly scientist states that something is possible, he is almost certainly
right. When he states that something is impossible, he is very probably wrong.”*
(Arthur C. Clarke)

*“Everything that is really great and inspiring is created
by the individual who can labor in freedom.”*
(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho, as reações de oxidação de metanol e etanol foram estudadas respectivamente sobre nanocatalisadores de Pt-Ru e Pt-Sn suportados em carbono. Os estudos para cada sistema foram realizados com aproximadamente o mesmo tamanho de partícula e mesma composição total e diferentes quantidades das fases liga e óxido. Catalisadores Pt-Sn com diferentes composições também foram estudados. Os catalisadores foram preparados pelos métodos de microemulsão e polioliol modificado e as quantidades das fases liga e óxido foram modificadas por tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. O crescimento das partículas foi evitado utilizando-se condições brandas de temperatura, de modo que este estudo foi conduzido na ausência dos efeitos de tamanho de partícula. A caracterização das propriedades físicas foi realizada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) *in situ*. O comportamento eletroquímico geral dos nanocatalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução ácida e as atividades eletrocatalíticas frente às reações de oxidação de metanol e etanol foram estudadas por varredura linear de potencial e cronoamperometria. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para analisar quantitativamente os produtos de oxidação do metanol sobre os catalisadores Pt-Ru. Os resultados obtidos com os catalisadores Pt-Ru mostram claramente que a presença de espécies oxidadas de Ru é necessária para melhorar a atividade eletrocatalítica frente à oxidação de metanol. A oxidação de CO adsorvido também foi estudada, sendo que ambas as reações mostraram-se bastante sensíveis às mudanças superficiais produzidas pelo tratamento térmico. Surpreendentemente, o melhor catalisador para a oxidação de metanol não é aquele que se mostrou mais eficiente para a oxidação de CO adsorvido. No caso da oxidação de etanol sobre os catalisadores Pt-Sn, os dados mostram que a atividade catalítica correlaciona-se bem com as propriedades físicas e é fortemente influenciada pelas variações das quantidades de Sn na fase liga e na fase óxido. Os resultados permitem demonstrar que o aumento da quantidade de Sn na fase liga à custa da diminuição de sua quantidade na fase óxido melhora a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol. Modificações na metodologia de síntese permitiram aumentar a quantidade de liga Pt-Sn e experimentos em célula unitária mostraram altas densidades de potência.

Palavras-chave: Pt-Ru, Pt-Sn, oxidação de metanol, oxidação de etanol, microemulsão, polioliol

ABSTRACT

In this work, methanol and ethanol oxidation were studied on carbon-supported Pt-Ru and Pt-Sn nanocatalysts respectively. For each system, the studies were carried out with nearly the same particle size and identical overall composition, and different amounts of oxide and alloyed phases. For some Pt-Sn catalysts, overall composition was also varied. The catalysts were synthesized by microemulsion and modified polyol methods, and the amounts of alloyed and oxide phases were modified by heat treatments in different atmospheres. Because particle growth was avoided using mild temperature conditions, the study reported here was conducted in the absence of particle size effects. Characterization of physical properties was performed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and *in situ* dispersive X-ray absorption spectroscopy (DXAS). The general electrochemical behavior of the nanocatalysts was evaluated by cyclic voltammetry in acidic solution, and the electrocatalytic activities for the oxidation of methanol and ethanol were studied by linear potential sweeps and chronoamperometry. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to assess the yields of soluble products of methanol oxidation on the Pt-Ru catalysts. The results obtained for the Pt-Ru catalysts clearly evidence that the presence of oxide species is necessary to enhance the electrocatalytic activity for methanol oxidation. Oxidation of adsorbed CO was also measured. Both reactions, methanol and adsorbed CO oxidation, were found to be very sensitive to the surface changes produced by the heat treatments. Interestingly, the best catalyst for methanol oxidation was not found to be the most efficient for the oxidation of adsorbed CO. Electrocatalytic activities correlate well with oxidation states and electronic properties analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy and *in situ* dispersive X-ray absorption spectroscopy. Data on the electrocatalytic activity towards ethanol oxidation for the Pt-Sn catalysts correlate well with the physical properties, and show that the electrocatalytic activity is strongly influenced by the changes in the amounts of Sn in alloyed and oxidized forms, and that the increase in the amount of alloy at expense of the oxides improves the catalytic activity. Changes introduced into the synthesis method allowed increasing the amount of Pt-Sn alloy and experiments carried out in an unit cell showed high power densities.

Keywords: Pt-Ru, Pt-Sn, methanol oxidation, ethanol oxidation, microemulsion, polyol

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática da transformação de uma micela invertida em uma micela “inchada”. Adaptado da referência 23..... 27
- Figura 2.** Representação esquemática da formação de uma nanopartícula metálica pelo método de microemulsão. 28
- Figura 3.** Esquema das possíveis vias de oxidação do metanol. Adaptado da referência 89. . 33
- Figura 4.** Mecanismo proposto para a oxidação do etanol sobre Pt em meio ácido. Adaptado da referência 108. 37
- Figura 5.** Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para as medidas de DXAS. **A** - Parafusos de aço para o fechamento da célula. **B** - Parte frontal da célula (acrílico). **C** - Rede de Pt utilizada como contraeletrodo. **D** - Separador de Teflon[®]. **E** - Membrana de Nafion[®]. **F** - Pastilha da amostra do catalisador. **G** - Parte traseira da célula (acrílico). **H** - Chapa de Pt para o contato elétrico da pastilha catalisadora. **I** - Porca de aço para o fechamento da célula. **J** - Eletrodo de referência de hidrogênio na mesma solução. **K** - Janela para a passagem do feixe de raios X vista frontalmente. 43
- Figura 6.** Ilustrações fotográficas da preparação dos eletrodos de camada ultrafina: (a) eletrodo ($\phi = 5 \text{ mm}$) com a aplicação de $10 \mu\text{L}$ de suspensão sobre o carbono vítreo e (b) micrografia óptica do eletrodo com a camada seca (aumento de 100 vezes).¹¹⁸ 45
- Figura 7.** Fotografia das partes constituintes da célula utilizada nos experimentos de determinação da distribuição de produtos da oxidação do metanol por HPLC. **A** - Corpo de vidro da célula. **B** - Base da célula com entrada em rosca para o eletrodo de trabalho. **C** - Tampa com orifícios para os eletrodos, entrada e saída de gás. **D** - Eletrodo de trabalho de carbono vítreo ($\phi = 7 \text{ mm}$) para a deposição da camada de catalisador. **E** - Contato elétrico do eletrodo de trabalho. **F** - Fio de Pt com extremidade em espiral utilizado como contraeletrodo. **G** - Compartimento com extremidade em vidro sinterizado para a separação do contraeletrodo. **H** - Eletrodo de hidrogênio na mesma solução utilizado como referência..... 46
- Figura 8.** (a) Alguns padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão como indicados e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$ 47

Figura 9. Correlações entre as condições do tratamento térmico e (a) o tamanho de cristalito, (b) parâmetro de rede e (c) a fração de Ru na liga para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão.....	49
Figura 10. Micrografia TEM do catalisador Pt-Ru/C tratado em nitrogênio e sua respectiva distribuição de tamanho de partícula.....	49
Figura 11. Tamanho de partícula (TEM) para os diferentes catalisadores Pt-Ru/C como indicado.....	50
Figura 12. Voltametrias cíclicas em meio ácido obtidas a 50 mV s^{-1} para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão e tratados termicamente. No interior: voltametria cíclica nas mesmas condições para o catalisador Pt/C preparado por microemulsão ($w = 8$).....	51
Figura 13. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Ru/C. No interior: potencial de pico da oxidação de CO.....	52
Figura 14. Densidades de corrente obtidas das curvas de oxidação de CO adsorvido em 0,5 V para os catalisadores Pt-Ru/C submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	53
Figura 15. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,7 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	54
Figura 16. Cronoamperometrias de oxidação de metanol dos catalisadores Pt-Ru/C tratados termicamente e do catalisador comercial Pt-Ru/C (E-TEK) para comparação. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. No interior: densidades de corrente em 45 min para os catalisadores como indicados.....	55
Figura 17. Espectros de XPS dos sinais Pt 4f e Ru 3p dos catalisadores Pt-Ru/C como indicados.....	57
Figura 18. Espectros de absorção de raios X normalizados da borda L_3 da Pt para os catalisadores Pt-Ru/C polarizados em diferentes potenciais como indicado.....	60
Figura 19. Espectro de absorção UV de uma solução aquosa de ácido fórmico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Branco: espectro de absorção da água.....	66

- Figura 20.** Cromatogramas obtidos para a identificação dos picos (a) do formaldeído com o detector de índice de refração (RID) e (b) ácido fórmico com o detector UV. HPLC: coluna HPX-87H-Bio-Rad, $T_{\text{forno}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, fase móvel - solução de H_2SO_4 $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, fluxo = $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 206 \text{ nm}$. Soluções aquosas: (a) formaldeído $1,13 \text{ mmol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) ácido fórmico $1,01 \text{ mmol L}^{-1}$ 67
- Figura 21.** Curvas de calibração construídas a partir da injeção de padrões dos analitos analisados no sistema HPLC. (a) áreas dos picos do formaldeído em 20,44 min com o detector de índice de refração (RID) e (b) do ácido fórmico em 16,25 min com o detector UV - $\lambda = 206 \text{ nm}$. Sistema HPLC nas mesmas condições dos cromatogramas da Figura 20. 67
- Figura 22.** Gráficos de distribuição dos produtos de oxidação do metanol sobre os diferentes catalisadores como indicados. Eletrólises em (a) 0,5 V e (b) 0,6 V por 20 min. 68
- Figura 23.** Esquema de reação da oxidação da molécula de metanol em catalisador do tipo Pt/C, incluindo a difusão reversível do seio da solução para a camada de catalisador, adsorção(reversível)-dessorção dos reagentes e produtos e as condições reais da superfície. Para a remoção ou adição de H, não se distingue entre as espécies adsorvidas na superfície da Pt ou transferidas diretamente de moléculas de água vizinhas (H_{ad} , H^+), assim, nenhuma carga foi incluída (H^+ , e^-). Adaptado da referência 141. 70
- Figura 24.** Proposta mecanística feita por Batista et al. para a oxidação de metanol a formaldeído sobre Pt(111). Adaptado da referência 89. 71
- Figura 25.** Esquema proposto para as contribuições do efeito eletrônico e do mecanismo bifuncional nas diferentes etapas do mecanismo da oxidação de metanol sobre catalisadores Pt-Ru/C. 72
- Figura 26.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C preparados em microemulsão e tratados termicamente como indicados. Pt/C comercial (E-TEK) para comparação. Figura inserida: detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^{\circ}$ 78
- Figura 27.** Efeito do tratamento da atmosfera de tratamento térmico na posição do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^{\circ}$ 79
- Figura 28.** Micrografias TEM do catalisador (a) Pt-Sn/C preparado em microemulsão e tratado termicamente em (b) nitrogênio e (c) hidrogênio. 80

Figura 29. Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador (a) Pt-Sn/C preparado em microemulsão e tratado termicamente em (b) nitrogênio e (c) hidrogênio.....	80
Figura 30. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador (a) Pt/C preparado por microemulsão com $w = 8$ e para o suporte carbono Vulcan XC-72 ⁶⁴ e (b) para o catalisador Pt-Sn/C preparado por microemulsão sem tratamento térmico.	82
Figura 31. Espectros de XPS dos sinais Pt 4f e Sn 3d _{5/2} dos catalisadores Pt-Sn/C como indicados.....	83
Figura 32. (a) Espectros de absorção de raios X da borda L ₃ da Pt e (b) intensidade integrada da Lorentziana para os catalisadores Pt-Sn/C como indicados. Potencial aplicado: 800 mV.....	85
Figura 33. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado e tratados termicamente como indicado..	86
Figura 34. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s ⁻¹ , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado em microemulsão e tratados termicamente como indicado. Pt/C comercial (E-TEK) para comparação.....	87
Figura 35. Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para as amostras Pt-Sn/C como indicado.....	89
Figura 36. Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V. Eletrólito: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + etanol 0,5 mol L ⁻¹ para os diferentes catalisadores como indicado.	90
Figura 37. Fluxograma para preparação dos catalisadores Pt-M/C pelo método do poliol modificado na ausência de redutor extra.	95
Figura 38. Fluxograma para preparação dos catalisadores Pt-M/C pelo método do poliol modificado utilizando trietilboroidreto de lítio como redutor extra.	96
Figura 39. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Ru/C sintetizados pelo método do poliol sem redutor extra.	99
Figura 40. (a) Micrografia TEM de alta resolução no modo convencional e (b) no modo varredura (STEM) sobre uma nanopartícula de 20 nm (<i>spectrum image</i>) com os respectivos (c-e) mapas de composição dos elementos indicados para o catalisador Pt-Ru/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra. As regiões claras indicam maior concentração do elemento mapeado.....	101

Figura 41. Micrografia TEM do catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.	102
Figura 42. Curva corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt-Ru/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.	103
Figura 43. Curvas (a) corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} e (b) corrente-tempo em $0,5 \text{ V}$ para os catalisadores Pt-Ru/C preparado por poliol sem tratamento térmico (STT) e tratado termicamente em hidrogênio (H). Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	104
Figura 44. Curvas (a) corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre $0,15$ e 1 V , após 20 min de adsorção para o catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.	105
Figura 45. (a) Curva corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) cronoamperometria de oxidação de etanol obtida em $0,5 \text{ V}$ na mesma solução para o catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.	106
Figura 46. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C preparados por poliol com trietilboroidreto de lítio com diferentes composições como indicado. Detalhe dos picos dos planos [220] da Pt.	107
Figura 47. Espectros de XPS dos sinais (a) Pt 4f e (b) Sn $3d_{5/2}$ dos catalisadores Pt-Sn/C preparados pelo método do poliol com adição de trietilboroidreto de lítio. Composições indicadas na figura.	109
Figura 48. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores preparados pelo método do poliol com trietilboroidreto de lítio como indicados.	111
Figura 49. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Sn/C. Figura inserida: detalhe da região do início da oxidação.	112
Figura 50. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre $0,15$ e 1 V , após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol com adição de trietilboroidreto de lítio. As curvas em azul representam a varredura imediatamente após a oxidação da monocamada de CO adsorvido.	113

- Figura 51.** Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores Pt-Sn/C preparados pelo método do poliálcool modificado com adição de trietilboridreto de lítio. 114
- Figura 52.** Curvas de polarização e de densidades de potência em DEFC obtidas com ânodos de Pt-Sn/C com diferentes composições. Condições: solução de etanol 2 mol L⁻¹ e fluxo de 1 mL min⁻¹. Temperatura da célula e do O₂ utilizado nas medidas igual a 80 °C. Pressão no cátodo = 3 atm. Ânodo: carga de 1 mg de Pt cm⁻². Cátodo: Pt/C E-TEK 20% em massa, carga de 1 mg de Pt cm⁻²..... 115
- Figura 53.** Voltametria cíclica de um eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado em solução de NH₂OH 1 mmol L⁻¹ (linha escura) em tampão fosfato (pH = 3,0) + NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ obtido a 50 mV s⁻¹ na mesma célula dos experimentos SERS. A linha tracejada refere-se à voltametria cíclica de um eletrodo de Au polido no mesmo eletrólito base na ausência de HAM. 119
- Figura 54.** Série de espectros SERS *in situ* para um eletrodo de Au (eletroquimicamente enrugado) no eletrólito base contendo HAM 1 mmol L⁻¹ coletados com incrementos de potencial de 0,05 V (a) com início em 0,4 V até 1,2 V e (b) na direção reversa..... 120
- Figura 55.** Gráficos das intensidades das bandas SERS integradas e normalizadas atribuídas ao nitrito e NO₂ adsorvidos em função do potencial aplicado durante a oxidação de HAM em eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado. A linha azul representa a varredura linear de potencial para o eletrodo de Au a 50 mV s⁻¹ na mesma solução da Figuras 54(a) e (b). 121
- Figura 56.** Série de espectros SERS *in situ* para um eletrodo de Au (eletroquimicamente enrugado) no eletrólito base contendo nitrito 1 mmol L⁻¹ coletados com incrementos de potencial de 0,05 V (a) com início em 0,4 V até 1,2 V e (b) na direção reversa. 122
- Figura 57.** Gráficos das intensidades das bandas SERS integradas e normalizadas atribuídas ao nitrito adsorvido em função do potencial aplicado durante a oxidação de nitrito em eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado. A linha azul representa a voltametria cíclica para o eletrodo de Au a 50 mV s⁻¹ na mesma solução da Figura 56. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas para a preparação de eletrocatalisadores Pt-Ru em microemulsões e tamanho médio de partícula dos trabalhos encontrados na literatura.	29
Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos tratamentos térmicos dos catalisadores Pt-Ru(1:1)/C preparados por microemulsão.	41
Tabela 3. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores Pt-Ru/C.	50
Tabela 4. Resultados obtidos dos estudos de oxidação de CO adsorvido e cronoamperometria para os catalisadores Pt-Ru/C.	56
Tabela 5. Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f _{7/2} dos catalisadores Pt-Ru/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	58
Tabela 6. Energias de ligação dos componentes do pico Ru 3p _{3/2} dos catalisadores Pt-Ru/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	58
Tabela 7. Nomenclatura para as variáveis quantitativas da reação de eletro-oxidação do metanol.	65
Tabela 8. Distribuição percentual molar dos produtos de oxidação do metanol sobre as amostras de catalisadores Pt-Ru/C como-preparada e tratadas termicamente em nitrogênio e hidrogênio.	68
Tabela 9. Tendências das variações das diferentes propriedades dos catalisadores Pt-Ru/C com o tratamento térmico em diferentes atmosferas de acordo com as técnicas de análise utilizadas. O catalisador Pt-Ru/C como-preparado foi utilizado como padrão de comparação.	73
Tabela 10. Condições experimentais para a preparação das amostras de catalisadores Pt-Sn/C.	75
Tabela 11. Resultados obtidos pelo estudo de TEM para as várias amostras de catalisadores de Pt-Sn/C preparados.	81
Tabela 12. Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f _{7/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	83
Tabela 13. Energias de ligação dos componentes do pico Sn 3d _{5/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	84

Tabela 14. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C sintetizados pelo método do poliol modificado sem adição de redutor extra.....	100
Tabela 15. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores Pt-Sn/C com diferentes composições sintetizados pela abordagem (ii) do método do poliol.....	108
Tabela 16. Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f _{7/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	109
Tabela 17. Energias de ligação dos componentes do pico Sn 3d _{5/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.	110
Tabela 18. Composições atômicas (Pt:Sn % at.) da fase liga dos catalisadores Pt-Sn/C preparados por poliol com adição de trietilboroidreto de lítio estimadas pelas técnicas de DRX e XPS.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOT	dioctil-sulfosuccinato de sódio
CCD	dispositivo de carga acoplada
DAFC	célula a combustível de álcool direto
DEFC	célula a combustível de etanol direto
DEMS	espectrometria de massas eletroquímica diferencial
DRX	difratometria de raios X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DXAS	espectroscopia de absorção de raios X dispersivos
ECTDMS	espectroscopia de massas eletroquímica por dessorção térmica acoplada
EDS	dispersão de energia de raios X
EDX	espectroscopia de raios X por energia dispersiva
ERH	eletrodo reversível de hidrogênio
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	largura a meia altura
HAM	hidroxilamina
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEA	conjunto membrana-eletrodo
PEMFC	célula a combustível de membrana de troca de prótons
PTFE	politetrafluoretileno
PVDF	fluoreto de polivinilideno
RID	detector de índice de refração
SCE	eletrodo de calomelano saturado
SERS	espectroscopia Raman intensificada por superfície
STT	sem tratamento térmico
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
THF	tetraidrofurano
UV	ultravioleta
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1	Introdução.....	24
1.1	Métodos de síntese de nanopartículas metálicas para eletrocatalise.....	26
1.1.1	O método de microemulsão.....	27
1.1.2	O método do poliol.....	31
1.2	Reação de oxidação do metanol.....	33
1.3	Reação de oxidação do etanol.....	36
2	Objetivos.....	39
3	Sistema Pt-Ru para oxidação de metanol.....	40
3.1	Parte Experimental.....	40
3.1.1	Preparação dos catalisadores Pt-Ru/C.....	40
3.1.2	Tratamento térmico.....	41
3.1.3	Caracterização.....	42
3.1.3.1	Difratometria de raios X (DRX).....	42
3.1.3.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	42
3.1.3.3	Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS).....	42
3.1.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	44
3.1.3.5	Medidas eletroquímicas.....	44
3.1.3.5.1	Preparação dos eletrodos de camada ultrafina.....	44
3.1.3.5.2	Voltametria cíclica.....	45
3.1.3.5.3	Cronoamperometria.....	45
3.1.3.5.4	Oxidação de CO (Stripping).....	45
3.1.3.5.5	Análise dos produtos solúveis de oxidação por HPLC.....	46
3.2	Resultados e discussão.....	47
3.2.1	Difratometria de raios X.....	47
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão e EDX.....	49
3.2.3	Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas.....	51
3.2.3.1	Estudo em meio ácido.....	51
3.2.3.2	Oxidação de CO adsorvido.....	52
3.2.3.3	Oxidação de metanol.....	54
3.2.4	Análise por XPS.....	57

3.2.5	Análise por DXAS.....	59
3.2.6	Análise da distribuição dos produtos solúveis da oxidação de metanol por HPLC	64
3.3	Conclusões	74
4	Sistema Pt-Sn para oxidação de etanol.....	75
4.1	Parte Experimental.....	75
4.1.1	Preparação dos catalisadores Pt-Sn/C.....	75
4.1.2	Tratamento térmico	75
4.1.3	Caracterização	76
4.1.3.1	Difratometria de raios X.....	76
4.1.3.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	76
4.1.3.3	Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS).....	76
4.1.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	76
4.1.3.5	Calorimetria exploratória diferencial	76
4.1.3.6	Medidas eletroquímicas.....	77
4.1.3.6.1	Voltametria cíclica.....	77
4.1.3.6.2	Cronoamperometria.....	77
4.1.3.6.3	Oxidação de CO (Stripping).....	77
4.2	Resultados e discussão.....	78
4.2.1	Difratometria de raios X.....	78
4.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	79
4.2.3	Calorimetria exploratória diferencial.....	81
4.2.4	Análise por XPS	82
4.2.5	Análise por DXAS.....	84
4.2.6	Comportamento eletroquímico e propriedades eletrocatalíticas.	86
4.2.6.1	Estudo em meio ácido	86
4.2.6.2	Oxidação de CO adsorvido.....	87
4.2.6.3	Oxidação de etanol	89
4.3	Conclusões	92
5	Método do poliol modificado	93
5.1	Motivação	93
5.2	Parte Experimental.....	93
5.2.1	Preparação dos catalisadores Pt-M/C	93
5.2.1.1	Abordagem (i): preparação dos catalisadores Pt-M/C sem redutor extra.....	94

5.2.1.2 Abordagem (ii): preparação dos catalisadores Pt-Sn/C com trietilboroidreto de lítio.....	95
5.2.2 Tratamento térmico	97
5.2.3 Caracterização	97
5.2.3.1 Difractometria de raios X.....	97
5.2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	97
5.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	97
5.2.3.4 Medidas eletroquímicas.....	97
5.2.3.4.1 Voltametria cíclica.....	98
5.2.3.4.2 Cronoamperometria.....	98
5.2.3.4.3 Oxidação de CO (Stripping).....	98
5.2.3.4.4 Medidas em célula unitária.....	98
5.3 Resultados e discussão.....	99
5.3.1 Catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Ru/C preparados sem trietilboroidreto de lítio.....	99
5.3.1.1 Caracterização física.....	99
5.3.1.2 Caracterização eletroquímica	103
5.3.1.2.1 Catalisador Pt-Ru/C preparado por poliol sem redutor extra	103
5.3.1.2.2 Catalisador Pt-Sn/C preparado por poliol sem redutor extra.....	105
5.3.2 Catalisadores Pt-Sn/C preparados com trietilboroidreto de lítio	107
5.3.2.1 Caracterização física.....	107
5.3.2.2 Caracterização eletroquímica	111
5.4 Conclusões	116
6 Estudo realizado durante o estágio PDEE-Capes	117
6.1 Introdução	117
6.2 Parte experimental	118
6.3 Resultados e discussão.....	119
6.3 Conclusões.....	124
REFERÊNCIAS	125

1 Introdução

A utilização das células a combustível para a produção de energia elétrica de maneira limpa, silenciosa e eficiente se destaca frente às necessidades atuais da produção energética.^{1,2} As células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) estão entre os mais promissores desses dispositivos, sendo que as mais eficientes geram energia elétrica a partir da oxidação de hidrogênio no ânodo e da redução de oxigênio no cátodo.

No entanto, a utilização do hidrogênio produzido por reforma apresenta sérios inconvenientes. Este combustível, além de ser de difícil armazenamento e transporte, contém pequenas quantidades de CO que diminui o desempenho da célula. A substituição do hidrogênio por um combustível líquido é uma das alternativas para minimizar esses problemas, o que ainda elimina a necessidade de um reformador. Nesse sentido, as denominadas células de álcool direto (DAFC) utilizam um álcool líquido como combustível e se apresentam como sistemas mais simples e baratos.

Entre os diferentes tipos de álcoois, o metanol é um dos mais eletroativos e pode ser quase completamente oxidado a CO₂ devido à sua estrutura molecular simples. O etanol, por outro lado, se apresenta como uma alternativa menos tóxica, totalmente renovável e com maior densidade energética teórica por unidade de massa quando comparado ao metanol. Além disso, o sistema brasileiro de produção e distribuição desse combustível está bem estabelecido e se encontra em um alto nível de desenvolvimento.

Entretanto, há vários fatores que ainda limitam o desempenho das DAFC, sendo um deles o desempenho dos eletrocatalisadores. Está extensivamente demonstrado na literatura que a platina é o metal mais ativo para catalisar as reações que se processam nas células de baixa temperatura de operação. Assim, esse metal tem sido muito empregado como componente dos catalisadores, os quais são geralmente utilizados na forma de partículas nanométricas dispersas sobre carbono de alta área superficial. Contudo, as reações de eletro-oxidação destes álcoois sobre a Pt são relativamente lentas devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos, por exemplo, o monóxido de carbono, o que produz perdas substanciais dos potenciais de operação. Este problema gerou intensa pesquisa voltada ao desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes ao CO. Estes catalisadores consistem em ligas de Pt com metais oxofílicos (Ru, Mo, Ni etc.) que facilitam a oxidação do CO e, portanto, materiais bimetálicos contendo Pt (Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Mo etc.) são muito estudados.³⁻¹⁶

O efeito promotor proporcionado pela associação da Pt a um segundo metal, geralmente na forma de liga, é geralmente associado à capacidade desse outro metal de suprir, em baixos potenciais, a demanda de espécies oxigenadas necessárias para a oxidação completa do álcool e para a remoção das espécies envenenadoras adsorvidas na superfície. Além disso, há um consenso geral que atribui ao segundo metal a capacidade de enfraquecer a ligação entre a espécie envenenadora e a superfície do catalisador devido à modificação da estrutura eletrônica da Pt.

Outro aspecto importante revelado por uma grande quantidade de trabalhos publicados é que as propriedades desses materiais que influenciam significativamente a atividade eletrocatalítica (por exemplo, composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula e grau de liga) dependem fortemente da metodologia de preparação,¹⁷ impossibilitando que correlações entre cada uma dessas características e o desempenho catalítico possam ser estabelecidas.

Isso torna a busca contínua por novos materiais e o desenvolvimento de metodologias de preparação que permitam o controle sistemático das propriedades necessários. Controlar as propriedades relevantes é essencial para o estabelecimento de correlações propriedade-atividade que contribui para uma melhor compreensão dos processos de oxidação de álcoois e fornece subsídios ao desenho de materiais que permitam melhorar a eletro-oxidação de combustíveis importantes como o metanol e o etanol.

1.1 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas para eletrocatalise

Os métodos de preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados suportados sobre carbono de alta área superficial estão baseados, na maioria dos casos, em métodos de impregnação. Diversas metodologias para a redução de sais metálicos impregnados em carbono têm sido investigadas, como a redução em fluxo de hidrogênio,¹⁸ a redução por ácido fórmico,¹¹ a redução por álcoois etc.¹⁹ Nesses casos, como a formação das partículas ocorre pela redução dos precursores impregnados sobre o suporte, a morfologia deste afeta a estrutura e o tamanho das partículas, como foi observado na preparação de nanopartículas de Pt sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono e carbono de alta área superficial.²⁰ Embora um grande número de trabalhos publicados mostre que as técnicas de impregnação permitem a obtenção de nanopartículas com tamanhos relativamente pequenos, as principais desvantagens destes métodos continuam sendo a impossibilidade da obtenção de materiais com estreita distribuição de tamanho e o difícil controle da composição e do tamanho de partícula de sistemas bimetálicos. A decomposição de precursores carbonilados²¹ e a redução de sais em soluções de tetraidrofurano (método de Bönnemann)²² foram propostos como métodos alternativos de síntese e se mostraram viáveis para a preparação de catalisadores com um ou dois metais.

Uma maneira de contornar o problema da influência do suporte no processo de formação das partículas é separar o procedimento em duas etapas: (i) a preparação das nanopartículas em estado coloidal e (ii) a ancoragem sobre o suporte. Nesta abordagem, as propriedades das nanopartículas são, em princípio, independentes das características do suporte. Dentre as metodologias utilizadas para preparar nanopartículas em estado coloidal, a síntese baseada na utilização de microemulsões²³ e o chamado método do poliols²⁴ podem permitir um melhor controle do tamanho e faixa de distribuição de tamanho de partícula, como também da composição. A possibilidade de controlar esses parâmetros é bastante desejável, uma vez que os mesmos influenciam fortemente a atividade dos eletrocatalisadores suportados.¹⁷

1.1.1 O método de microemulsão

Uma das principais vantagens do método de microemulsão é permitir a preparação de nanopartículas em estado coloidal, cujas propriedades (composição, tamanho, distribuição de tamanho) podem, em princípio, ser controladas pelas condições de síntese. Assim, a suspensão do metal coloidal estabilizado é combinada com o suporte, promovendo a ancoragem das nanopartículas por adsorção, o que, como mencionado anteriormente, torna as propriedades das partículas independentes das características morfológicas do suporte.

O primeiro trabalho científico reportando a utilização de microemulsões na preparação de nanopartículas metálicas foi publicado por Boutonnet et al. em 1982.²⁵ Desde então e principalmente nos últimos anos, essa metodologia de preparação de nanopartículas tem despertado considerável interesse, sendo que várias revisões da sua utilização na síntese de nanopartículas de metais, óxidos e outros compostos vêm sendo publicadas.^{23,26-28}

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, isotrópicas e opticamente transparentes de dois líquidos imiscíveis (usualmente óleo e água) que contêm domínios de dimensões nanométricas estabilizados por um filme interfacial de moléculas de um surfactante. Estruturalmente, as microemulsões podem ser de óleo em água (O/W), ou de água em óleo (W/O), segundo se trate, respectivamente, da dispersão de um líquido imiscível com água (óleo) numa fase aquosa ou de água (ou solução aquosa) em óleo. Assim, as microemulsões W/O (também chamadas de micelas ou microemulsões invertidas) são formadas por gotículas nanométricas de água dispersas em um meio contínuo de óleo e estabilizadas por moléculas de um surfactante acumulado na interfase óleo-água. Ao se solubilizar uma pequena quantidade de água (ou de solução aquosa) no interior da micela invertida, o sistema passa para um estado usualmente chamado de “micela inchada” como mostra a Figura 1.

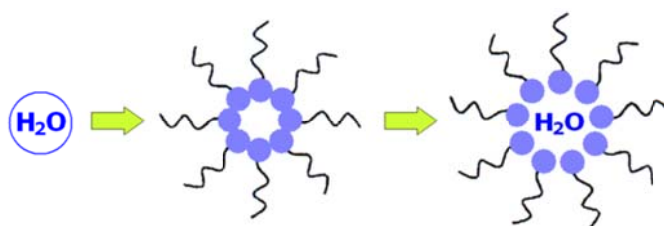


Figura 1. Representação esquemática da transformação de uma micela invertida em uma micela “inchada”. Adaptado da referência 23.

Aumentando progressivamente a quantidade de água dentro da micela invertida, é possível gerar um sistema onde o tamanho dessa “gotícula” de água é várias vezes maior comparado ao da micela inicial. Então, uma micela invertida contendo uma solução aquosa do precursor metálico pode atuar como um reator nanométrico, onde ocorreria a reação química que leva à formação da nanopartícula como representado na Figura 2.

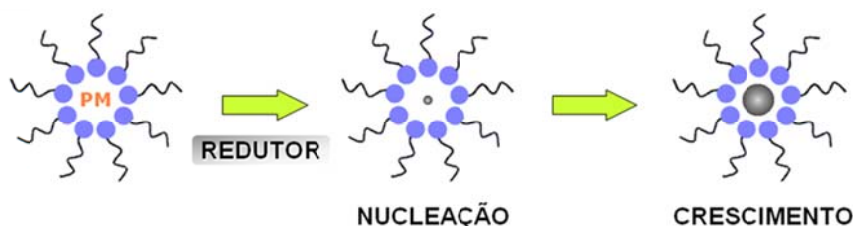


Figura 2. Representação esquemática da formação de uma nanopartícula metálica pelo método de microemulsão.

Há duas abordagens principais para preparação de nanopartículas por microemulsões: (i) a mistura de duas microemulsões, uma contendo os precursores metálicos e a outra o agente redutor, e (ii) a adição do redutor diretamente à microemulsão que contém os precursores. Diversos agentes redutores podem ser utilizados, como por exemplo, N_2H_4 , HCHO, $NaBH_4$ entre outros.

Como a reação de redução se processa exclusivamente no interior da gotícula aquosa, o tamanho das partículas formadas pode ser facilmente controlado pela dimensão da gotícula. Diversos parâmetros podem modificar as dimensões das micelas, como por exemplo, a concentração dos precursores na fase aquosa e a razão molar entre a água e o surfactante, w .²³ O intercâmbio de partículas ou dos núcleos recém-formados entre as gotículas é impedido pela necessidade de uma grande mudança na curvatura do filme de surfactante o que é energeticamente desfavorável. Ao alcançar o tamanho final, as moléculas de surfactante se ligam à superfície das nanopartículas conferindo estabilidade e evitando o crescimento adicional, podendo ainda preveni-las da aglomeração. Devido as suas características estruturais, as microemulsões são consideradas um ambiente favorável para a preparação de nanopartículas com uma estreita distribuição de tamanho e para a obtenção de partículas bimetalicas com elevado controle da composição.

O método de microemulsão vem sendo utilizado na síntese de nanopartículas coloidais de metais como Pt,²⁹⁻³² Pd,³³⁻³⁵ Au,³⁶⁻³⁹ Ni,⁴⁰ Cu,⁴¹⁻⁴⁴ e Ag,^{45,46} e de catalisadores bimetalicos como Pt-Fe,⁴⁷⁻⁴⁹ Pt-Ni,⁵⁰ Pt-Co^{51,52} e outros. No entanto, os relatos de aplicações desse

método na área da eletrocatalise ainda são em número reduzido. Até o presente, são do nosso conhecimento apenas onze artigos científicos que relataram a preparação de eletrocatalisadores de Pt-Ru em microemulsões. Dentre esses, duas publicações foram geradas pelo nosso grupo,^{53,54} sendo o restante correspondente a trabalhos realizados em outros laboratórios⁵⁵⁻⁶³ como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas para a preparação de eletrocatalisadores Pt-Ru em microemulsões e tamanho médio de partícula dos trabalhos encontrados na literatura.

Ref.	ME	Reagentes	Pt:Ru	w*	d (nm)
53	1	Heptano, AOT**, NaBH ₄	1:1	4 - 10	2,4 - 3,2
54	1	Heptano, AOT, NaBH ₄	1:1	8	2,7 - 3,0
55	2	Ciclohexano, NP5 + NP9 formaldeído	1:1	Fixo	4,3 ± 1,6
56	2	Ciclohexano, AOT, NaBH ₄	1:1	10	6,0
57	1	Isooctano, Berol 050, hidrazina	1:1	Fixo	2 - 5
58	2	Ciclohexano, Triton X-100, propanol, hidrazina, [PM] vs. Tamanho	1:1	Fixo	2,5 - 4,7
59	1	Heptano, Brij [®] 30, NaBH ₄	4:1 - 1:4	3,8	4 ± 1
60	2	Heptano, AOT, NaBH ₄	1:1	4 - 16	3 - 6
61	1 e 2	Isooctano, Berol 050, hidrazina	1:1, 2:1, 9:1, 1:9	~ 4 - 5	3,2 - 13,7
62	2	Heptano, Brij [®] 30, NaBH ₄	1:1	Fixo	4,0 ± 0,8
63	1	Heptano, Brij [®] 30, NaBH ₄	4:1, 1:1, 1:4	Fixo	3,4 - 3,8

* Razão molar entre a água e o surfactante. **AOT (dioctil-sulfosuccinato de sódio)

Diferentes surfactantes e vários tipos de fase óleo combinados em diversas condições, tais como o uso de uma^{53,54,57,59,61,63} ou duas microemulsões,^{55,56,58,60-62} foram empregados nesses trabalhos. Em somente três desses onze artigos, a síntese de nanopartículas de Pt-Ru com composição nominal Pt:Ru diferente de 1:1 é reportada.^{59,61,63} Em quatro dos artigos, os catalisadores não foram preparados na forma de pó, sendo suportados sobre papel,⁵⁸ fibra de carbono⁶² e ouro,^{59,63} enquanto que as nanopartículas foram suportadas sobre carbono de alta área superficial nos restantes. Em um único trabalho, a concentração dos precursores

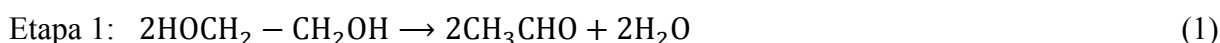
metálicos na fase aquosa foi variada, enquanto o valor de w foi mantido constante,⁵⁸ sendo observada uma dependência do tamanho das nanopartículas com a concentração dos precursores. Por outro lado, Rojas et al.⁶¹ observaram que pequenas variações nas condições de preparação, como a dissolução dos precursores metálicos na mesma microemulsão ou em microemulsões separadas, produziram diferenças consideráveis no tamanho de partícula e nas propriedades eletrocatalíticas, como o potencial de início da reação de oxidação de metanol.

Somente em um dos trabalhos realizados por outros grupos, as nanopartículas de Pt-Ru foram preparadas com diferentes tamanhos pela variação sistemática do valor de w . Nesse trabalho, Xiong e Manthiram⁶⁰ verificaram que um máximo na atividade catalítica mássica foi observado para partículas com tamanho ao redor de 5,3 nm. Como todos os catalisadores foram preparados da mesma maneira, sendo variado apenas o valor de w , os autores interpretaram que as diferenças observadas nas atividades catalíticas seriam determinadas unicamente pelo tamanho de partícula. No entanto, um estudo publicado recentemente pelo nosso grupo mostra que tais correlações não são apropriadas.⁵³ Neste trabalho,⁵³ microemulsões de AOT/n-heptano/água foram utilizadas como meio de síntese de nanocatalisadores de Pt-Ru/C, com composição nominal Pt:Ru 1:1 e diferentes tamanhos de partícula, que mostraram excelente atividade catalítica para a oxidação de metanol. Este estudo revelou claramente que as propriedades físicas que influenciam fortemente o desempenho para a oxidação de metanol (como grau de liga, presença de óxidos etc.) dependem do tamanho de partícula, o que demonstra que este parâmetro não pode ser diretamente correlacionado com a atividade catalítica desses materiais, pois as outras propriedades variam simultaneamente. Adicionalmente, em alguns casos, afirma-se que os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão exibem maior atividade catalítica para a oxidação de metanol quando comparados aos comercialmente disponíveis.^{55,60} Isto poderia ser consequência do mesmo fenômeno: partículas obtidas por diferentes metodologias não somente poderão ter diferentes tamanhos, mas também apresentar propriedades superficiais distintas.

Existem apenas três trabalhos publicados na literatura que descrevem a preparação de nanopartículas de Pt-Sn em microemulsões, sendo um deles publicado pelo nosso grupo.⁶⁴ Dois deles utilizaram carbono de alta área superficial como suporte^{64,65} e o outro relatou o estudo do comportamento eletroquímico de nanopartículas de Pt-Sn suportadas em diamante dopado com boro.⁶⁶

1.1.2 O método do poliol

O método do poliol, também de caráter coloidal, tem se mostrado muito versátil para a síntese de nanomateriais. Este método, primeiramente desenvolvido por Fièvet et al.,⁶⁷ consiste na redução dos precursores metálicos por um diol ou poliálcool, geralmente etilenoglicol ou dietilenoglicol, sendo que o poliol ainda atua como solvente e agente passivante no meio reacional. O modelo de reação geral do método consiste na dissolução do precursor metálico no poliálcool, seguida da redução do metal em solução. A redução do cátion metálico pelo poliol é representada pelas reações (1) e (2):⁶⁸



O método do poliol pode ser utilizado para a preparação de uma vasta variedade de materiais. Nanopartículas metálicas, nanotubos e óxidos, por exemplo, podem ser obtidos modificando-se as diferentes variáveis da rota de síntese. A versatilidade desse método pode ser verificada em vários trabalhos publicados,⁶⁹⁻⁷³ sendo que o controle da temperatura, a presença de água no meio reacional, a adição de agente passivante e seu tipo, a adição (ou não) de agente redutor extra, a presença de hidroxila e o tipo de precursor metálico, por exemplo, são parâmetros que permitem a obtenção de materiais com as características de interesse.

Kurihara et al.⁶⁹ utilizaram o método do poliol para sintetizar diversos pós metálicos nanocristalinos e verificaram que o número de núcleos formados aumenta com a temperatura, diminuindo assim o tamanho das nanopartículas. Feldman e Jungk⁷⁰ utilizaram o mesmo método para a obtenção de nanopartículas de vários óxidos metálicos pela adição de água ao meio reacional e aquecimento dos precursores a uma temperatura adequada. Komarneni et al.⁷³ relataram a possibilidade de controle do tamanho e forma de diferentes nanopartículas metálicas preparadas pelo método do poliol utilizando-se diferentes passivantes (polivinilpirrolidona, dodecilamina, ácido oléico e trioctilfosfina).

A reação de redução pode ser acelerada adicionando-se ao meio reacional um agente redutor extra. Wu e Chen⁷¹ obtiveram, com sucesso, nanopartículas de Ni monodispersas e com tamanho médio de 9,2 nm, utilizando-se hidrazina para esse propósito. Os autores

verificaram ainda que a relação molar entre o precursor metálico e o agente redutor é essencialmente importante para o controle do tamanho das partículas formadas.

Poul et al.⁷² estudaram o comportamento dos acetatos e cloretos de zinco e cobalto dissolvidos em etileno glicol e verificaram que a utilização do acetato faz com que a natureza do material formado dependa da temperatura e da quantidade de água no meio reacional. A presença deste ânion, em temperaturas adequadas, favorece a desprotonação parcial do poliálcool, formando um grupamento alcóxido, o que resulta em um complexo intermediário do tipo alcoxiacetato com o ânion acetato e os grupamentos alcóxidos coordenados ao cátion metálico. Em condições de temperatura suficientemente alta e meio reacional completamente anidro, o poliol atua como agente redutor levando à formação do metal.

Conhecendo-se as diversas variáveis desta metodologia, Sun et al.⁷⁴ modificaram seu procedimento utilizando um diol de cadeia carbônica extensa (1,2-hexadecanodiol) como agente redutor e dioctil éter como solvente no preparo de nanopartículas de Pt-Fe. O processo consistiu na redução de acetilacetonato de platina e na decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em presença de ácido oléico e oleilamina, os quais atuam como limitantes do processo de crescimento das partículas formadas.^{75,76} A utilização de super-hidretos como agente redutor extra no preparo de nanopartículas de Pt-Fe também tem apresentado bons resultados.⁷⁷ O método do poliol modificado tem sido muito utilizado no preparo de nanopartículas de Pt-Fe geralmente empregadas no estudo de materiais magnéticos,^{74,75,77-84} sendo que a metodologia também se mostrou eficiente no preparo de nanopartículas trimetálicas, por exemplo, Fe-Co-Pt⁷⁹ e Pt-V-Fe.⁸⁵

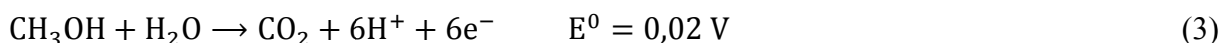
O emprego do método do poliol modificado na preparação de catalisadores para PEMFC ou DAFC ainda é reduzido. Santiago et al.⁸⁶ prepararam nanopartículas de Pt-Co/C pelo método do poliol modificado, utilizando 1,2-hexadecanodiol como agente redutor e ácido oléico e oleilamina como agentes estabilizantes. As partículas obtidas apresentaram estreita distribuição de tamanho e tamanho médio muito pequeno. Ainda, segundo esse estudo, o material apresentou bom desempenho como cátodo para células do tipo PEMFC. Utilizando-se dessa mesma metodologia, Yano et al.⁸⁷ prepararam nanopartículas monodispersas de Pt e Pt-M (M = V, Cr, Fe, Co, e Ni) suportadas sobre carbono pelo método do poliol modificado utilizando trietilboroidreto de lítio, $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$, como redutor extra.

Visto os bons resultados obtidos, o método do poliol modificado mostra-se promissor no preparo de nanomateriais para a eletrocatalise das reações que ocorrem nas células a combustível, sendo capaz de produzir nanopartículas com tamanho reduzido, distribuição de tamanho estreita, bom controle da composição e homoganeamente dispersas sobre o suporte.

1.2 Reação de oxidação do metanol

O mecanismo de oxidação do metanol ainda é vastamente discutido apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre o assunto nas últimas décadas. O progresso lento ao longo de muitos anos pode ser facilmente justificado devido às dificuldades criadas pela existência de reações paralelas cuja ocorrência depende do potencial, tempo, estrutura superficial do eletrodo e de outros fatores. Atualmente, distinguem-se somente dois processos globais: a adsorção das moléculas de metanol e a oxidação dos resíduos adsorvidos.

O potencial termodinâmico da reação de oxidação completa do metanol a CO_2 está muito próximo ao potencial de equilíbrio do hidrogênio:



Apesar disso, esta reação é várias ordens de magnitude mais lenta quando comparada à oxidação de hidrogênio. Como mostra a Figura 3, o processo de oxidação total consiste em um modelo de reações paralelas.⁸⁸

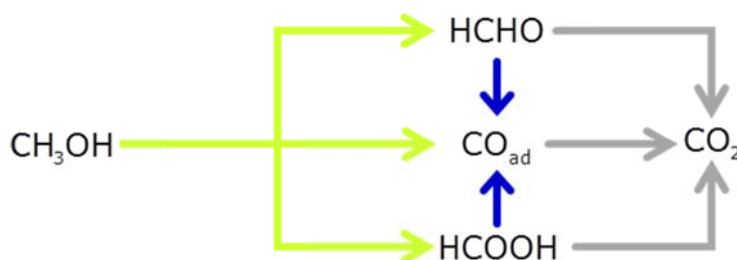


Figura 3. Esquema das possíveis vias de oxidação do metanol. Adaptado da referência 89.

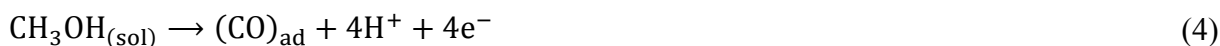
Todas essas vias necessitam de um catalisador, o qual deve ser capaz de dissociar a ligação C-H e promover a reação do resíduo metanólico resultante com alguma espécie oxigenada para formar CO_2 . Na Pt pura e policristalina, a oxidação completa do metanol ocorre via dois processos. O primeiro envolve a adsorção das moléculas de metanol, o que necessita de vários sítios ativos vizinhos da superfície. Todavia, o metanol não é capaz de remover os átomos de hidrogênio adsorvidos, o que torna o processo de adsorção possível apenas em potenciais próximos a 0,2 V.⁸⁹ O segundo processo é a dissociação da água (formação de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a Pt, Pt-OH). Neste caso, uma forte

interação da água com a superfície do eletrodo é possível somente em potenciais acima de 0,4 - 0,45 V. Em virtude disso, a catálise da oxidação do metanol a CO_2 não se inicia em potenciais abaixo de aproximadamente 0,45 V. Infelizmente, a camada de adsorvato não exibe boa reatividade abaixo de aproximadamente 0,7 V, de modo que, na Pt pura, uma alta taxa de oxidação ocorre em potenciais sem interesse tecnológico para células a combustível.

Como já foi mencionado, vários catalisadores binários e ternários^{13,90} foram propostos para a oxidação de metanol, sendo a grande maioria baseada na combinação da Pt com algum outro metal. Este metal deve preencher o quesito de formar espécies oxigenadas na superfície em baixos potenciais. Porém, existem outros fatores que limitam a escolha do mesmo. Por exemplo, muitos metais que adsorvem espécies oxigenadas inibem a adsorção do metanol ou não são suficientemente estáveis para uso em longo prazo. No entanto, apesar dos inúmeros esforços realizados e da vasta variedade de sistemas bimetálicos e trimetálicos estudados, os catalisadores à base de Pt-Ru continuam a apresentar os resultados mais promissores.

O aumento da atividade catalítica dos materiais à base de Pt-Ru é geralmente explicado segundo o mecanismo bifuncional.⁹¹ Esse termo foi sugerido para enfatizar a união das atividades dos dois metais, a Pt, responsável pela adsorção e dissociação do metanol e, o Ru, responsável pela oxidação dos resíduos em baixos potenciais. O fundamento dessa abordagem se suporta na seguinte observação: em potenciais abaixo de 0,4 V, a Pt é um bom catalisador para a adsorção do metanol, porém ruim para a dissociação da água. Nessas condições de potencial e em temperatura ambiente, o Ru é capaz de dissociar a água, porém não adsorve metanol.

Deve-se ainda considerar que a definição dos papéis desempenhados pela Pt e pelo Ru neste processo está limitada pelos fatos da Pt dissociar a água em altos potenciais e do Ru adsorver metanol em altas temperaturas.³ Ainda que a adsorção de metanol ocorra somente sobre a Pt, o CO formado pode se difundir na superfície e ocupar sítios nos átomos de Ru. Dessa maneira, várias espécies adsorvidas podem estar envolvidas no processo de oxidação em catalisadores do tipo Pt-Ru: $\text{Pt}(\text{CO})_{\text{ad}}$, $\text{Ru}(\text{CO})_{\text{ad}}$, $\text{Ru}(\text{OH})_{\text{ad}}$, $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ad}}$. De modo simplificado, pode-se descrever o mecanismo bifuncional como se segue:⁹²



A primeira etapa da reação é a adsorção de metanol (4). A espécie CO adsorvida na Pt ou no Ru está representada por $(\text{CO})_{\text{ad}}$. Então, Pt e Ru dissociam água formando espécies oxigenadas adsorvidas (5) e (6). Finalmente, seguindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood,⁹³ o CO adsorvido reage com o OH adsorvido gerando CO_2 (7).

Koper et al.⁹⁴ analisaram a reação representada pela equação (7) para todas as possíveis espécies mencionadas e verificaram que um maior efeito catalítico é alcançado se a etapa final de oxidação ocorrer somente entre o CO adsorvido na Pt e a espécie oxigenada adsorvida no Ru. Assim a equação (7) pode ser reescrita na forma da equação (8).



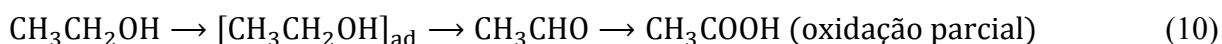
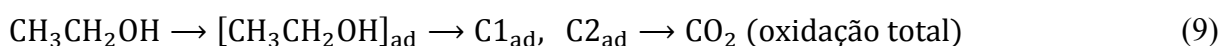
Também tem sido sugerido que efeitos eletrônicos poderiam contribuir, de maneira parcial, à melhor atividade dos catalisadores de Pt-Ru comparada à Pt na oxidação de metanol, pela redução da energia de ligação do CO nos sítios da Pt.⁹⁵ Além disso, alguns trabalhos já demonstram que materiais à base de Pt e óxidos de Ru apresentam bom desempenho para oxidar metanol, evidenciando que espécies oxidadas de Ru também oferecem um efeito benéfico.^{54,96-98} No entanto, os papéis da fase liga e dos óxidos de Ru na eletro-oxidação de metanol não estão completamente esclarecidos e ainda necessitam ser mais bem estudados e compreendidos.

1.3 Reação de oxidação do etanol

A reação de eletro-oxidação do etanol catalisada sobre Pt ou sobre suas ligas é mais complexa se comparada ao caso do metanol. A molécula de etanol possui dois átomos de carbono, e um bom catalisador para a oxidação completa do etanol a CO₂ deve ser capaz de ativar o rompimento da ligação C-C e evitar que os sítios ativos sejam envenenados pelos resíduos produzidos pela reação.

Muitos estudos sobre a eletro-oxidação do etanol têm se preocupado principalmente com a identificação dos intermediários adsorvidos e com a elucidação do mecanismo de reação por diversas técnicas, como a espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de massas eletroquímica por dessorção térmica acoplada (ECTDMS).⁹⁹⁻¹⁰⁴

O mecanismo global da oxidação de etanol em meio ácido pode ser resumido como se apresenta abaixo:¹⁰⁵



A formação de CO₂ ocorre através de dois intermediários adsorvidos, C1_{ad} e C2_{ad}, que representam fragmentos com um e dois átomos de carbono respectivamente. Apesar dos consideráveis avanços alcançados, a compreensão do mecanismo de oxidação do etanol ainda apresenta aspectos controversos. Por exemplo, a formação do ácido acético – por uma única etapa ou via acetaldeído – é um aspecto que ainda necessita ser elucidado. Além disso, a natureza das espécies adsorvidas também não está completamente esclarecida. De acordo com alguns trabalhos, a ligação C-C é preservada, o que produziria uma grande quantidade de intermediários do tipo C2.^{99,101} Em contrapartida, outros autores afirmam que os principais intermediários são do tipo C1.^{100,103}

Como mencionado anteriormente, a maior dificuldade da eletrocatalise do etanol é a ruptura da ligação C-C para a oxidação total da molécula do álcool a CO₂. Consequentemente, grandes quantidades dos produtos da oxidação parcial, CH₃CHO e CH₃COOH, são formadas nos catalisadores à base de Pt.^{106,107} De acordo com alguns estudos eletroquímicos e

espectroeletróquímicos, o mecanismo de oxidação de etanol sobre a Pt geralmente aceito é o que se apresenta na Figura 4.

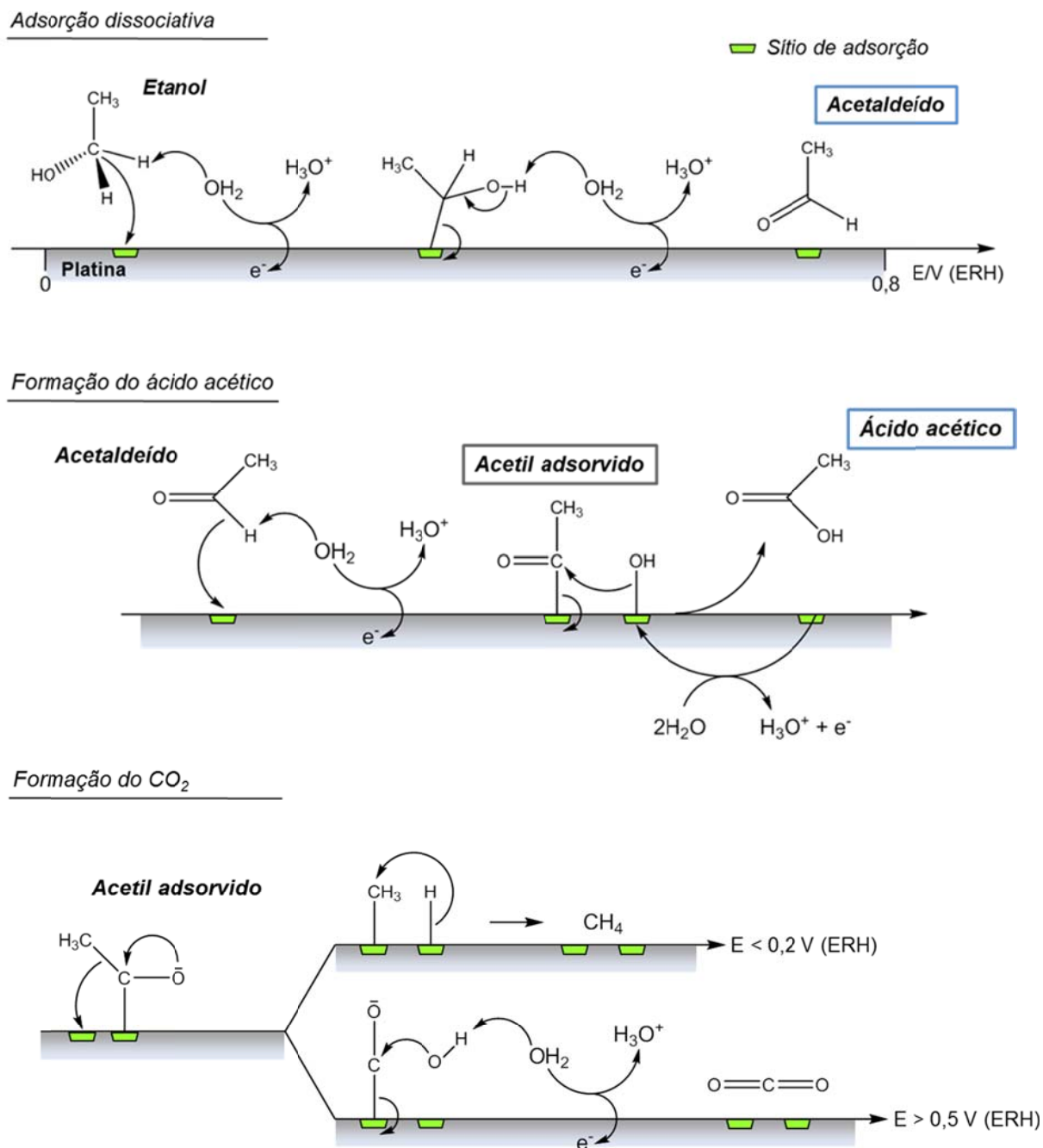


Figura 4. Mecanismo proposto para a oxidação do etanol sobre Pt em meio ácido. Adaptado da referência 108.

Segundo essa proposta, a adsorção dissociativa do etanol produz acetaldeído como primeiro produto de reação, o que requer a transferência de dois elétrons por molécula de álcool. O acetaldeído deve então se readsorver para completar a oxidação e formar ácido

acético ou CO_2 com a produção de metano em baixos potenciais ($E < 0,2 \text{ V vs. ERH}$).¹⁰⁸ Para que esse processo ocorra, é necessário que as moléculas de água adsorvidas (ativadas) sobre a superfície da Pt forneçam os átomos de oxigênio necessários para a oxidação completa.

A existência dessas reações paralelas causa uma diminuição considerável da capacidade de gerar eletricidade a partir desse combustível, produzindo ainda produtos indesejáveis. Como já foi mencionado, a utilização de Pt pura para a oxidação anódica do etanol apresenta sérias limitações fazendo-se necessária a utilização de catalisadores multifuncionais.

A combinação da Pt com vários metais, como Ru^{109,110} ou Sn,^{111,112} foi investigada com o propósito de melhorar a cinética da reação de oxidação do etanol sobre esses eletrodos, sendo que o Sn pareceu ser o mais promissor entre esses metais. Lamy e colaboradores realizaram experimentos de espectroscopia por reflectância no infravermelho *in situ* e verificaram que a combinação entre a Pt e o Sn na forma de liga modifica a distribuição dos produtos da reação de oxidação, causando um aumento da produção de ácido acético e a diminuição das quantidades de acetaldeído e CO_2 geradas.¹⁰⁸ O aumento da quantidade de ácido acético formado pode ser explicado pelo fato do Sn ativar as moléculas de água em baixos potenciais, aumentando a velocidade da via que oxida acetaldeído e gera ácido acético. No entanto, é conhecido que a adsorção dissociativa do etanol ao CO via quebra da ligação C-C necessita de vários átomos de Pt adjacentes (3 ou 4). A incorporação do Sn separa os átomos de Pt, limitando a reação de formação de CO_2 , o que diminui as quantidades formadas desse produto.

Adicionalmente, o efeito promotor do Sn pode estar relacionado com alguns efeitos eletrônicos sobre a reação de oxidação do CO.^{64,113} Como no caso dos catalisadores Pt-Ru para a oxidação de metanol, as contribuições relativas da fase liga e dos óxidos são ainda motivo de controvérsias. Conseqüentemente, é necessário preparar materiais com propriedades controladas a fim de compreender o papel das diferentes espécies de Sn (metálico na forma de liga ou oxidado como SnO_2 , por exemplo) na oxidação eletrocatalítica de etanol.

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo sistemático dos efeitos das fases óxido e liga na eletrocatalise das reações de oxidação de metanol e etanol.

Os objetivos específicos foram:

- Preparar sistemas nanoparticulados bimetálicos de Pt-Ru e Pt-Sn, com elevada homogeneidade de forma e tamanho, utilizando rotas sintéticas não tradicionais (síntese em microemulsões e pelo método do poliol modificado), visando à obtenção de catalisadores suportados com bons desempenhos eletrocatalíticos para as reações de oxidação de metanol e etanol.

- Caracterizar por diferentes técnicas as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos por ambos os métodos (tamanho, faixa de distribuição de tamanho, composição, cristalinidade, grau de formação de liga, presença de óxidos superficiais, estrutura eletrônica).

- Correlacionar de maneira sistemática as propriedades físico-químicas desses materiais com a atividade eletrocatalítica para a oxidação dos álcoois com o intuito de melhor compreender o papel da fase liga e dos óxidos nos sistemas Pt-Ru para a oxidação de metanol e Pt-Sn para oxidação de etanol.

3 Sistema Pt-Ru para oxidação de metanol

3.1 Parte Experimental

3.1.1 Preparação dos catalisadores Pt-Ru/C

Os catalisadores Pt-Ru/C foram preparados pelo método da microemulsão invertida utilizando-se dioctil-sulfosuccinato de sódio (AOT) como surfactante e n-heptano como fase óleo.^{53,56} As microemulsões foram preparadas adicionando-se uma solução aquosa dos precursores (H_2PtCl_6 e RuCl_3) a uma mistura de n-heptano e AOT (15% em massa) sob agitação. Após a adição dos reagentes, a mistura foi agitada por 2 h para estabilizar a microemulsão. A razão atômica Pt:Ru na solução dos precursores foi mantida em 1:1; a razão molar, w , entre a água e o surfactante foi mantida constante ($w = 8$); e a quantidade de metal no domínio aquoso foi mantida em 0,5% (em massa). O agente redutor (NaBH_4) foi adicionado à microemulsão na forma sólida na razão molar de 10:1 em relação aos metais. A mistura foi então agitada constantemente por 2 h. Em seguida, uma quantidade apropriada de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot) foi adicionada à mistura para a obtenção dos catalisadores suportados com 20% em massa de metais. A suspensão foi mantida sob agitação por mais 12 h para a ancoragem das nanopartículas. Este procedimento garante que os catalisadores preparados apresentem a carga de metal sobre o carbono suporte muito próxima à nominal (20%), como foi demonstrado em estudos anteriores realizados pelo grupo.⁵³

Após a etapa de suporte, o catalisador foi filtrado (membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro - Millipore) e lavado abundantemente com etanol, acetona e água ultrapura. Posteriormente, o pó foi redisperso em etanol sob a ação de um banho ultrassônico e o processo de filtração e lavagem foi repetido. Este procedimento (redispersão, filtração e lavagem) foi realizado três vezes para assegurar a remoção completa do surfactante. O catalisador suportado foi então seco em estufa a 80 °C. Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação adicional. Como procedimento de limpeza, o carbono de alta área superficial foi previamente tratado em atmosfera de argônio a 850 °C durante 5 h antes do uso.¹¹⁴

3.1.2 Tratamento térmico

Um estudo sobre o comportamento térmico do óxido de rutênio hidratado, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, investigado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio,¹¹⁵ mostrou que, ao ser aquecido, esse material apresenta um evento endotérmico associado à perda de água fisissorvida (até 100 °C) seguida por uma transição exotérmica que se completa em aproximadamente 150 °C. Esta última foi previamente interpretada como sendo uma acomodação estrutural simultânea à perda de água nessa mesma faixa de temperatura. Medidas de DSC previamente realizadas pelo nosso grupo com amostras de Pt-Ru/C apresentaram um comportamento bastante similar.⁵³ No entanto, a transição exotérmica parece envolver dois processos para esses materiais. Um deles associado ao óxido de rutênio hidratado, RuO_xH_y , (reacomodação estrutural devido à perda de água) e outro relacionado a uma transição cristalina, que neste caso, estaria intimamente ligada a um aumento de cristalinidade da fase metálica.

As amostras Pt-Ru/C foram então tratadas termicamente em temperaturas escolhidas com base na ocorrência dos processos de perda de água fracamente ligada (80 °C) e de transição estrutural (150 °C) em diferentes atmosferas. Utilizou-se uma estufa convencional para o tratamento das amostras a 80 °C durante 1 ou 24 h. Nos tratamentos térmicos realizados a 150 °C, as amostras foram aquecidas sobre um recipiente de alumina em um forno tubular convencional à razão de 10 °C min^{-1} até a temperatura de tratamento a qual foi mantida por 1 h. Após o resfriamento do forno, as amostras foram removidas do sistema sob atmosfera de nitrogênio a 50 °C. A Tabela 2 resume as condições do tratamento térmico para esses materiais.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos tratamentos térmicos dos catalisadores Pt-Ru(1:1)/C preparados por microemulsão.

Amostra	Temperatura	Atmosfera	Tempo
A1	80 °C	Ar	1 h
A2	80 °C	Ar	24 h
A3	150 °C	Ar	1 h
B	150 °C	Nitrogênio	1 h
C	150 °C	Hidrogênio	1 h

3.1.3 Caracterização

3.1.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D Max2500 PC. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ do Cu).

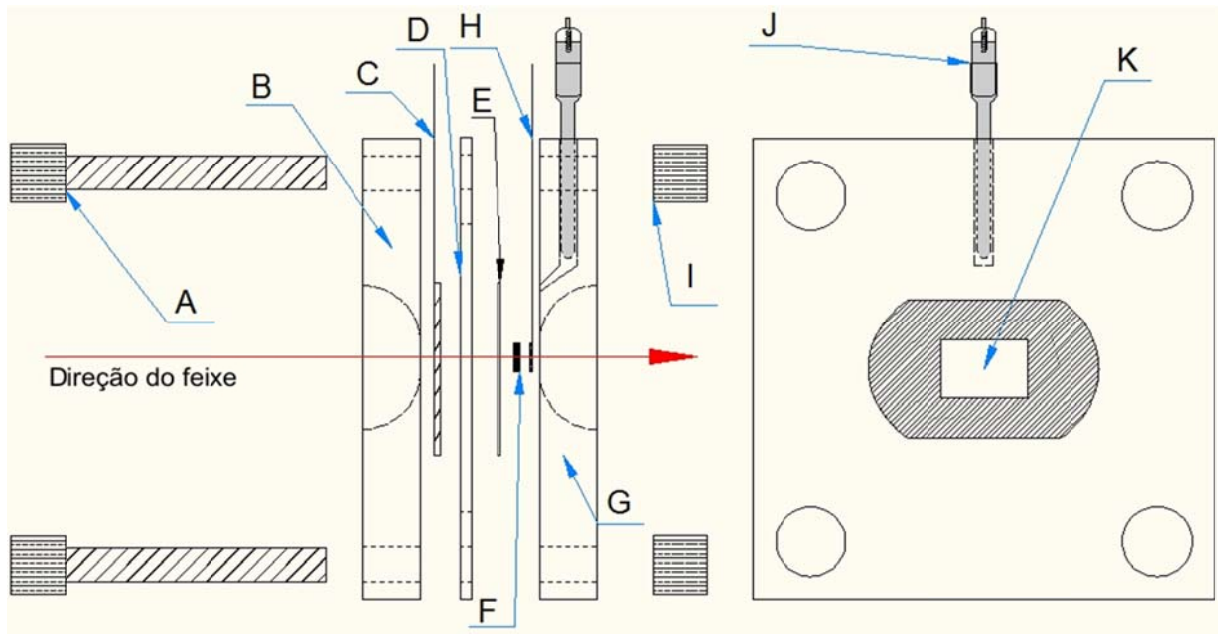
3.1.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise por XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). Empregou-se a linha $K\alpha$ do Mg ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$), sendo que o passo de energia do analisador foi ajustado para 10 eV . O ruído de fundo dos espectros, provenientes do espalhamento inelástico dos elétrons do caroço, foi subtraído utilizando-se o método Shirley. A composição da camada superficial foi determinada a partir da relação entre as áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando-se perfis Voigt múltiplos sem restrição nas variáveis. A largura a meia altura (FWHM) variou entre $1,6$ e $2,0 \text{ eV}$ e a precisão das posições dos picos foi de $\pm 0,1 \text{ eV}$.

3.1.3.3 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS)

Os experimentos de DXAS foram realizados para algumas amostras na linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Brasil.¹¹⁶ O anel de armazenamento foi operado a $1,37 \text{ GeV}$ com corrente inicial do feixe igual a 240 mA . O feixe de raios X, com largura de banda de poucas centenas de eV em torno da borda L_3 da Pt ($11564,25 \text{ eV}$), foi selecionado utilizando-se um monocromador de cristal curvo de Si (111). O feixe foi focalizado sobre a amostra e, após ser transmitido, foi detectado por uma câmera CCD. O tempo de exposição de cada espectro coletado foi ajustado para 150 ms . Cada espectro completo consistiu da acumulação de 100 quadros espectrais, sendo o tempo de aquisição total igual a $1,5 \text{ s}$. A conversão dos dados, pixel para energia, foi realizada por comparação com medidas em folha de Pt padrão.

A célula espectroeletróquímica (Figura 5) utilizada foi construída em acrílico e é similar à descrita na literatura.¹¹⁷ Os eletrodos de trabalho foram confeccionados na forma de pastilhas, prensando-se um mistura do pó catalisador (Pt-M/C) com Nafion[®] (40% em massa) sobre um tecido de grafite (mantendo-se constante a quantidade de Pt para todos os materiais analisados: 6 mg de Pt cm⁻²).



I

Figura 5. Esquema da célula espectroeletróquímica utilizada para as medidas de DXAS. **A** - Parafusos de aço para o fechamento da célula. **B** - Parte frontal da célula (acrílico). **C** - Rede de Pt utilizada como contraeletrodo. **D** - Separador de Teflon[®]. **E** - Membrana de Nafion[®]. **F** - Pastilha da amostra do catalisador. **G** - Parte traseira da célula (acrílico). **H** - Chapa de Pt para o contato elétrico da pastilha catalisadora. **I** - Porca de aço para o fechamento da célula. **J** - Eletrodo de referência de hidrogênio na mesma solução. **K** - Janela para a passagem do feixe de raios X vista frontalmente.

Os espectros foram coletados em regime potenciostático (potenciais aplicados: 0,4, 0,6, 0,8, e 1,0 V vs. ERH) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução foi utilizado como referência e uma tela de platina, com uma cavidade no centro para passagem do feixe, foi utilizada como contraeletrodo.

3.1.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Um equipamento Philips CM200, operando a 200 kV e equipado com sistema EDS, foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e para a determinação da composição por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX). Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram construídos estimando-se o tamanho de todas as partículas em uma região previamente determinada da imagem TEM (cerca de 200 partículas por micrografia). O tamanho médio de partícula foi estimado pelo máximo de uma curva gaussiana ajustada ao histograma de distribuição de tamanho.

3.1.3.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato-galvanostato Microquímica MQPG-02 (Palhoça-SC) em uma célula eletroquímica convencional, na qual se utilizou um fio de Pt, em um compartimento separado, como eletrodo auxiliar e um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução como referência. As soluções foram preparadas com ácido sulfúrico de grau analítico (Mallinckrodt), metanol de grau analítico (Aldrich) e água ultrapura (18,2 M Ω cm, Milli-Q, Millipore). Todos os experimentos foram realizados a 25 °C em soluções saturadas com nitrogênio ou argônio.

3.1.3.5.1 Preparação dos eletrodos de camada ultrafina

Os catalisadores foram depositados na forma de camada ultrafina¹ sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro previamente polido (α -alumina 0,3 μ m). Preparou-se inicialmente uma suspensão do catalisador adicionando-se uma quantidade apropriada do pó a uma mistura de álcool isopropílico e solução alcoólica de Nafion[®] (Aldrich, 5% em massa). A mistura foi mantida em um banho ultrassônico por 20 min. Determinada quantidade da suspensão obtida foi então depositada sobre o carbono vítreo como mostra a Figura 6(a), o qual foi seco em temperatura ambiente. O procedimento garantiu a presença de 28 μ g de metais por centímetro quadrado de área geométrica do eletrodo e a dispersão homogênea do material, como pode ser verificada na Figura 6(b).

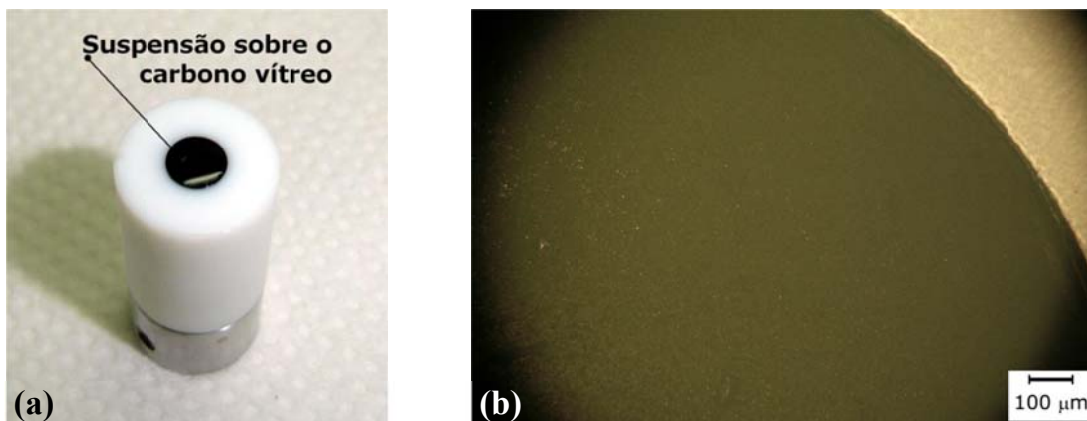


Figura 6. Ilustrações fotográficas da preparação dos eletrodos de camada ultrafina: (a) eletrodo ($\phi = 5$ mm) com a aplicação de $10 \mu\text{L}$ de suspensão sobre o carbono vítreo e (b) micrografia óptica do eletrodo com a camada seca (aumento de 100 vezes).¹¹⁸

3.1.3.5.2 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a 50 mV s^{-1} , entre $0,05$ e $0,8 \text{ V}$. As propriedades electrocatalíticas em relação à oxidação de metanol foram avaliadas por varreduras de potencial a 50 mV s^{-1} em solução ácida de metanol (metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), entre $0,05$ e $0,8 \text{ V}$.

3.1.3.5.3 Cronoamperometria

A atividade electrocatalítica dos materiais em relação à oxidação de metanol foi avaliada por cronoamperometria em solução contendo (metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), aplicando-se um salto potencioestático de $0,05 \text{ V}$ a $0,5 \text{ V}$, mantendo o potencial por $1,5 \text{ h}$.

3.1.3.5.4 Oxidação de CO (Stripping)

Para comparar as características estruturais da superfície dos catalisadores e determinar a área ativa foram realizadas medidas de oxidação de CO adsorvido (*stripping* de CO). Os experimentos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O CO foi adsorvido sobre a superfície do catalisador mergulhando-se o eletrodo polarizado em $0,15 \text{ V}$ na solução ácida saturada com CO de alta pureza

(99,5% mol/mol). Durante esse intervalo, um fluxo contínuo de CO foi mantido na solução. Após 20 min de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando-se nitrogênio por mais 20 min. Em seguida, todo o CO adsorvido foi oxidado realizando uma varredura de potencial a 5 mV s^{-1} de 0,15 a 1 V.

3.1.3.5.5 Análise dos produtos solúveis de oxidação por HPLC

As quantidades dos produtos solúveis formados pela oxidação eletroquímica de metanol foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os eletrodos preparados na forma de camada ultrafina foram utilizados para eletrolisar, em potenciais pré-definidos (0,5 e 0,6 V vs. ERH), soluções desaeradas de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (volume da solução de eletrólise igual a 1 mL) em uma célula com um compartimento separado para o contraeletrodo como mostra a Figura 7.

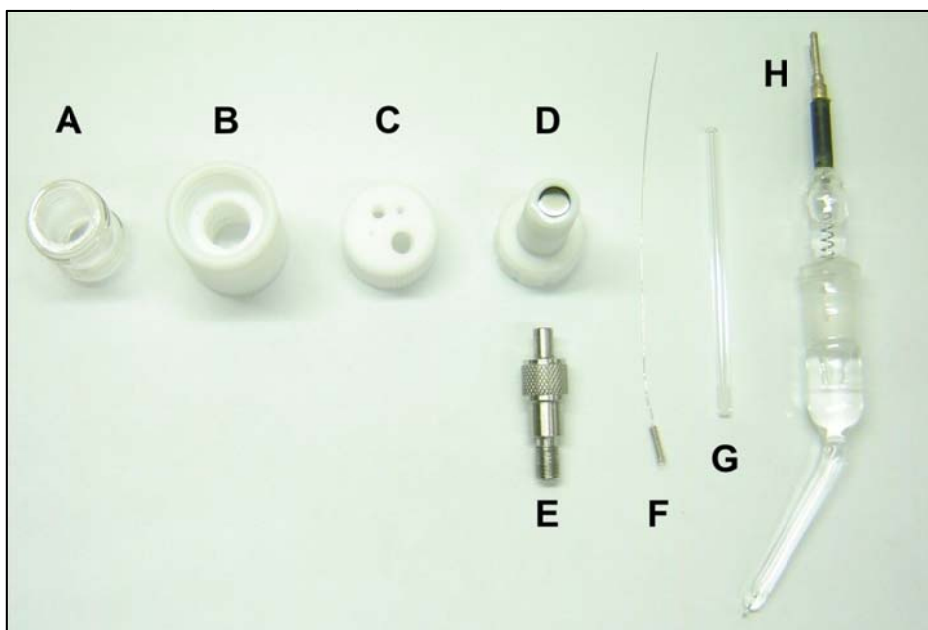


Figura 7. Fotografia das partes constituintes da célula utilizada nos experimentos de determinação da distribuição de produtos da oxidação do metanol por HPLC. **A** - Corpo de vidro da célula. **B** - Base da célula com entrada em rosca para o eletrodo de trabalho. **C** - Tampa com orifícios para os eletrodos, entrada e saída de gás. **D** - Eletrodo de trabalho de carbono vítreo ($\phi = 7 \text{ mm}$) para a deposição da camada de catalisador. **E** - Contato elétrico do eletrodo de trabalho. **F** - Fio de Pt com extremidade em espiral utilizado como contraeletrodo. **G** - Compartimento com extremidade em vidro sinterizado para a separação do contraeletrodo. **H** - Eletrodo de hidrogênio na mesma solução utilizado como referência.

Após 20 min de eletrólise, 20 μ L da solução eletrolisada foram injetados em um sistema HPLC da Shimadzu equipado com controlador CBM-20A, bomba LC-20AT, desgaseificador DGU-20A₃, forno CTO-20A e detectores ultravioleta (UV) SPD-20A e de índice de refração RID-10A acoplados em série. Foi utilizada uma coluna de troca iônica específica para análise em meio ácido (HPX-87H, Bio-Rad). Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo programa LcSolution versão 1.24 SP1 da Shimadzu. As demais condições de análise estão detalhadas na discussão dos resultados.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Difractometria de raios X

Os padrões de difração de raios X para alguns dos catalisadores obtidos estão mostrados na Figura 8(a). Como esperado, os sinais de difração observados são os mesmos associados à estrutura cúbica de face centrada da Pt (JCPDS 4-802). De modo geral, os picos são largos e, para algumas amostras, estão claramente deslocados para maiores valores de 2θ - Figura 8(b).

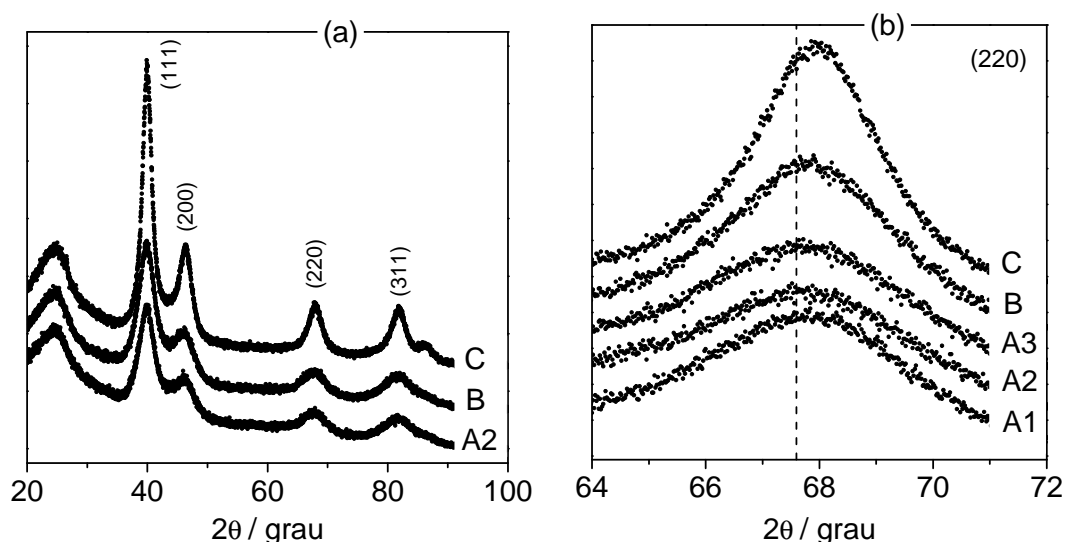


Figura 8. (a) Alguns padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão como indicados e (b) detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$.

O pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67,4^\circ$ e a equação de Scherrer (11) foram utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito das nanopartículas de Pt-Ru, considerando-se que as mesmas sejam esféricas:¹¹⁹

$$d = 0,9\lambda/B\cos\theta_B \quad (11)$$

onde d é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo de intensidade máxima.

O parâmetro de rede, a , dos catalisadores foi estimado a partir da posição angular do máximo do pico de difração dos planos [220] da Pt, utilizando-se a equação:

$$a = \sqrt{2}\lambda/\sin\theta_B \quad (12)$$

Uma vez que, de acordo com a lei de Vegard,⁵³ ocorre contração da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio, interpretou-se que o deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ foi causado pela incorporação de Ru na estrutura fcc da Pt, evidenciando a formação de uma liga de Pt-Ru.¹²⁰ A fração de Ru na forma de liga foi então estimada assumindo-se que a variação do parâmetro de rede com a quantidade incorporada de Ru segue a lei de Vegard.⁵³

$$x_{Ru} = x_{liga} \left(\frac{a_{Pt} - a_{exp}}{a_{Pt} - a_{liga}} \right) \quad (13)$$

onde x_{Ru} é a fração molar de Ru presente na fase liga para a amostra do catalisador Pt-Ru/C analisada, a_{exp} é o valor do parâmetro de rede experimental obtido, $a_{Pt} = 3,927 \text{ \AA}^{121}$ é o parâmetro de rede da Pt suportada sobre carbono, $a_{liga} = 3,866 \text{ \AA}^{122}$ é o parâmetro de rede de uma solução sólida de Pt-Ru cuja fração molar de Ru é $x_{liga} = 0,5$.

O tamanho médio de cristalito e a quantidade de Ru na liga se apresentaram quase idênticos para todas as amostras tratadas em ar. Os catalisadores Pt-Ru/C tratados termicamente em nitrogênio e hidrogênio apresentaram um aumento do tamanho médio de cristalito e da quantidade de Ru na forma de liga, conforme geralmente se espera para condições não oxidantes, o que também está de acordo com resultados prévios obtidos pelo grupo⁵³ - Figuras 9(a), (b) e (c).

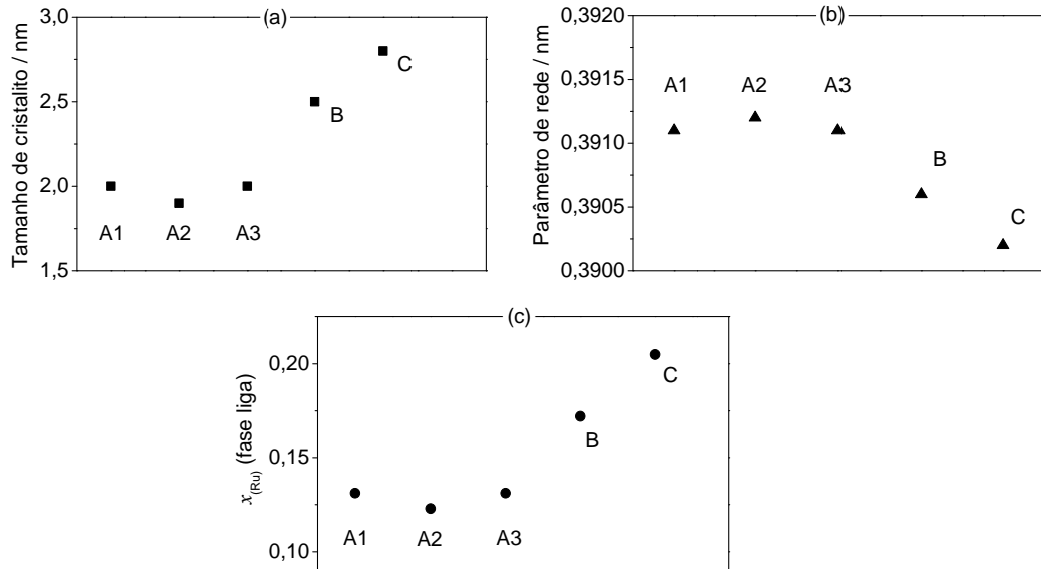


Figura 9. Correlações entre as condições do tratamento térmico e (a) o tamanho de cristalito, (b) parâmetro de rede e (c) a fração de Ru na liga para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão e EDX

A análise EDX revelou que a razão atômica Pt:Ru nos materiais preparados (1,1:1) está muito próxima da composição nominal para todos os catalisadores. Uma micrografia TEM típica e seu histograma de distribuição de tamanho de partícula estão mostrados na Figura 10.

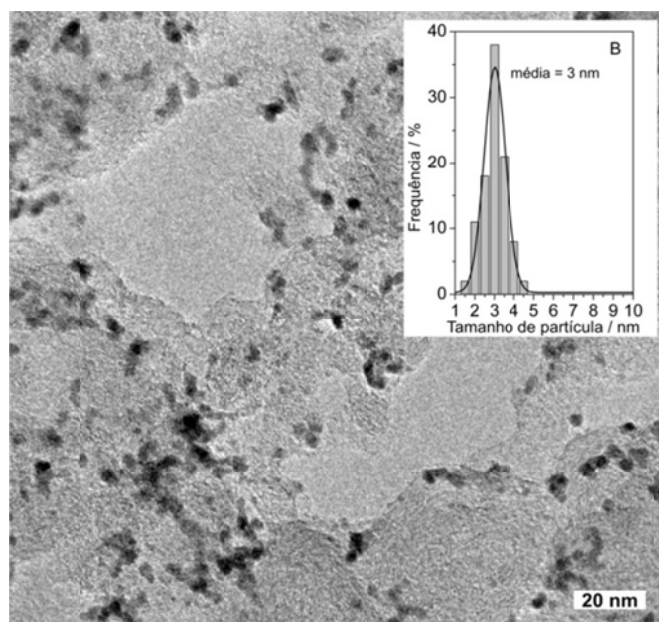


Figura 10. Micrografia TEM do catalisador Pt-Ru/C tratado em nitrogênio e sua respectiva distribuição de tamanho de partícula.

Em todos os casos, as imagens de TEM mostraram uma distribuição de tamanho de partícula estreita e revelaram que as nanopartículas estão uniformemente distribuídas sobre o carbono suporte. Ainda foi possível verificar por essa técnica que o tamanho médio de partícula permaneceu aproximadamente constante após o tratamento térmico em 150 °C para todas as atmosferas utilizadas como mostra a Figura 11.

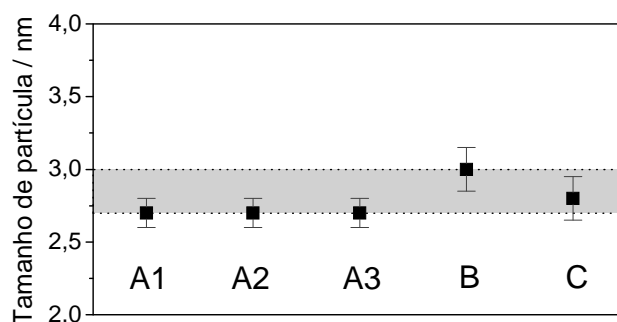


Figura 11. Tamanho de partícula (TEM) para os diferentes catalisadores Pt-Ru/C como indicado.

Os principais resultados do estudo de caracterização estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores Pt-Ru/C.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	%at. Ru (liga)	a (Å)	Tam. de part. TEM (nm)
A1	2,0	13,3	3,911	2,7 ± 0,1
A2	1,9	11,8	3,912	2,7 ± 0,1
A3	2,0	11,8	3,911	2,7 ± 0,1
B	2,5	16,9	3,906	3,0 ± 0,1
C	2,8	20,4	3,902	2,8 ± 0,1

Enquanto os estudos de TEM mostram claramente que o tamanho de partícula permaneceu aproximadamente constante, os dados de DRX indicam que o parâmetro de rede e a quantidade de Ru na forma de liga variaram dependendo da atmosfera de tratamento térmico utilizada. A quantidade de Ru na solução sólida praticamente não variou para as amostras tratadas em ar e aumentou para aquelas tratadas em nitrogênio e hidrogênio. A pequena quantidade de Ru na liga observada permite sugerir uma considerável segregação do Ru. Os valores muito próximos de tamanhos de cristalito e de partícula relevam o caráter monocristalino das nanopartículas.

3.2.3 Comportamento eletroquímico e propriedades electrocatalíticas.

3.2.3.1 Estudo em meio ácido

O comportamento eletroquímico dos catalisadores Pt-Ru/C foi avaliado por voltametria cíclica em solução ácida. Na Figura 12, é possível verificar que todas as curvas obtidas mostraram um perfil típico de catalisadores de Pt-Ru suportados.

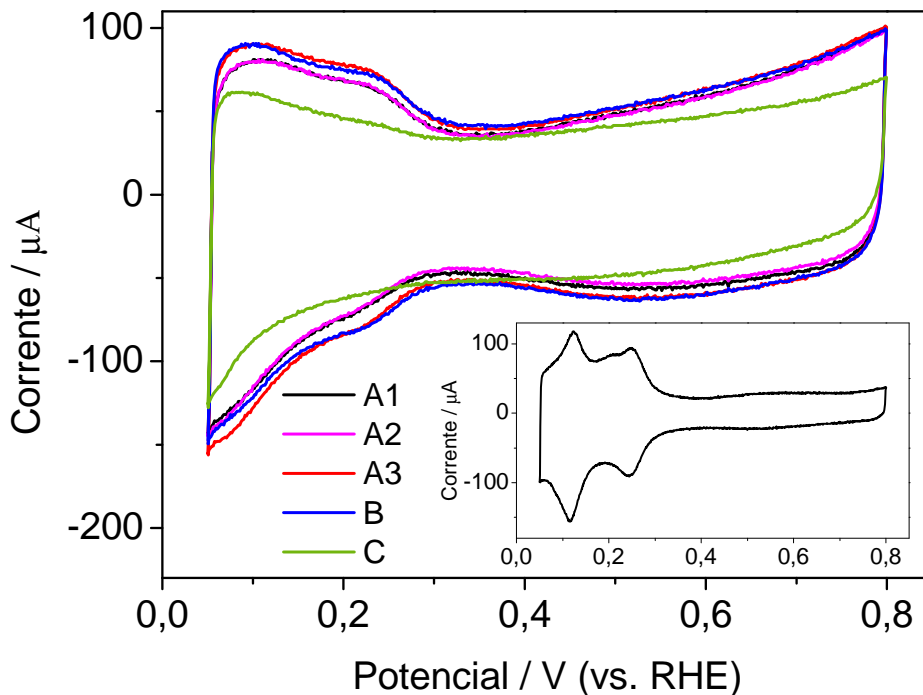


Figura 12. Voltametrias cíclicas em meio ácido obtidas a 50 mV s^{-1} para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão e tratados termicamente. No interior: voltametria cíclica nas mesmas condições para o catalisador Pt/C preparado por microemulsão ($w = 8$).

As curvas voltamétricas se apresentaram muito similares e envolveram aproximadamente as mesmas correntes, com exceção daquela referente ao catalisador tratado em atmosfera de hidrogênio, que apresentou correntes significativamente menores na região de adsorção-dessorção de hidrogênio. A boa definição na região de hidrogênio atesta que o método de preparação produz partículas limpas, sem haver a necessidade de um tratamento drástico para a eliminação de resíduos após a síntese do catalisador.

O perfil voltamétrico dos catalisadores Pt-Ru, comparado ao da Pt, mostra uma inibição dos picos de hidrogênio devido à presença de Ru no material e à formação de espécies RuOH em baixos potenciais. Além disso, a região de carregamento da dupla camada elétrica é mais

larga devido à presença da fase liga (Ru na superfície), e/ou à presença de Ru segregado (na forma metálica ou como óxido). Nessa região, a superfície do metal está coberta por uma camada de água adsorvida ou dissociada pelo fato do Ru favorecer a adsorção de espécies oxigenadas.

3.2.3.2 Oxidação de CO adsorvido

O método geralmente utilizado para a determinação da área superficial ativa de eletrodos de Pt é a medida da carga de hidrogênio adsorvido em regime de subtensão (H_{upd}), já que se conhece que uma camada de H_{upd} envolve uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a Pt policristalina. No entanto, este tipo de medida é inadequado para eletrodos de Pt-Ru devido à sobreposição dos processos de adsorção-dessorção de H_{upd} dos sítios da Pt com os processos de adsorção de OH que ocorrem sobre o Ru.^{123,124} Por essa razão, a área eletroquimicamente ativa dos diferentes catalisadores preparados foi determinada pela oxidação de CO adsorvido, considerando-se que a cobertura da camada de CO para os eletrodos de Pt-Ru seja completa e idêntica à verificada em eletrodos de Pt¹⁵ ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$). A varredura imediatamente após oxidação do CO foi utilizada como linha base para o cálculo das áreas. Os resultados de *stripping* de CO obtidos para os catalisadores Pt-Ru/C estão apresentados na Figura 13.

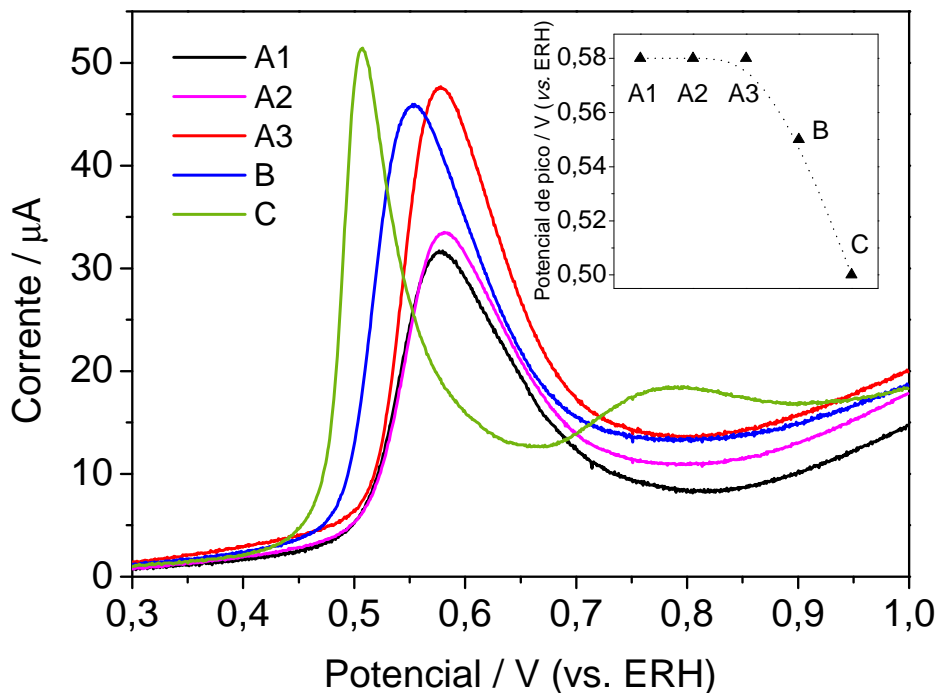


Figura 13. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Ru/C. No interior: potencial de pico da oxidação de CO.

Verifica-se que as medidas de oxidação de CO adsorvido mostraram diferenças significativas para os materiais tratados termicamente em diferentes atmosferas. O potencial inicial e o potencial de pico da oxidação de CO se apresentaram muito similares para os catalisadores Pt-Ru/C tratados em ar. Entre esses, o material tratado a 150 °C apresentou a maior área eletroquimicamente ativa, o que poderia estar relacionado com um aumento da cristalinidade da fase metálica.

Como se observa na Figura 13, os catalisadores tratados em nitrogênio e hidrogênio apresentaram um deslocamento do potencial do pico de oxidação para valores menores, refletindo que o tratamento térmico modificou sensivelmente as propriedades superficiais. As variações apresentadas na Figura 13 estão de acordo com as mudanças na quantidade de Ru na forma de liga já demonstradas pelo estudo de DRX.

A Figura 14 mostra a variação, em 0,5 V, da densidade de corrente nas varreduras de oxidação de CO para os diferentes catalisadores tratados termicamente. Esse resultado mostra que os materiais tratados em ar apresentaram aproximadamente a mesma atividade para oxidação de CO adsorvido. Os catalisadores tratados em nitrogênio e hidrogênio apresentaram maior capacidade de oxidação, sendo este último o melhor de todo o conjunto.

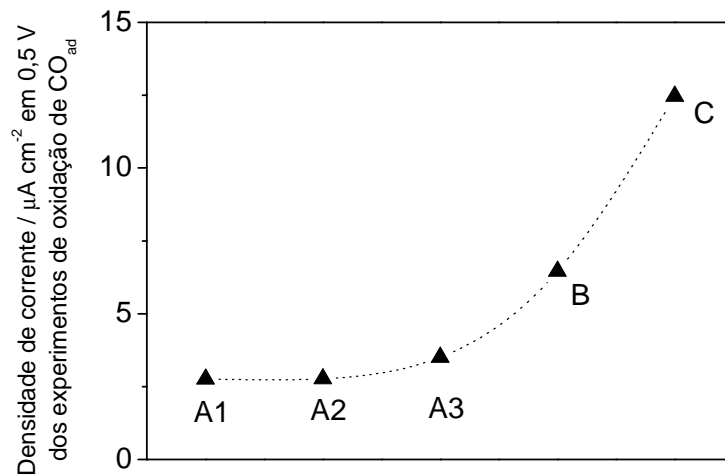


Figura 14. Densidades de corrente obtidas das curvas de oxidação de CO adsorvido em 0,5 V para os catalisadores Pt-Ru/C submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

3.2.3.3 Oxidação de metanol

A reação de oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C foi estudada por varredura linear de potencial entre 0,05 e 0,7 V e por cronoamperometria. De maneira geral, as propriedades catalíticas se apresentaram fortemente dependentes das condições de tratamento térmico.

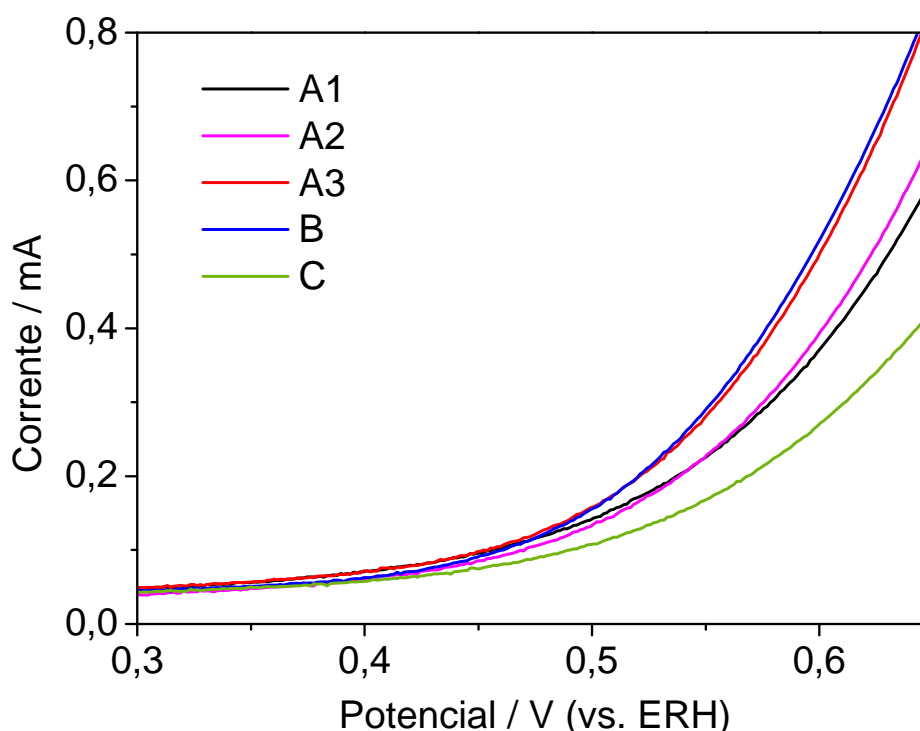


Figura 15. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,7 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

As curvas corrente-potencial apresentadas na Figura 15 mostram que o potencial de início da reação de oxidação é aproximadamente igual para todos os eletrocatalisadores testados, porém verificam-se variações consideráveis de corrente.

De acordo com as curvas corrente-tempo para a oxidação de metanol a 0,5 V (Figura 16), todas as amostras preparadas, exceto aquela tratada em hidrogênio, apresentaram maiores densidades de corrente que o catalisador Pt-Ru/C comercial. Os catalisadores tratados termicamente em ar a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram menor atividade do que a amostra tratada em ar a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta diferença na atividade catalítica pode ser associada ao processo de reestruturação dos óxidos de Ru hidratados e/ou ao aumento de cristalinidade da fase metálica que ocorrem próximos de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.⁵³

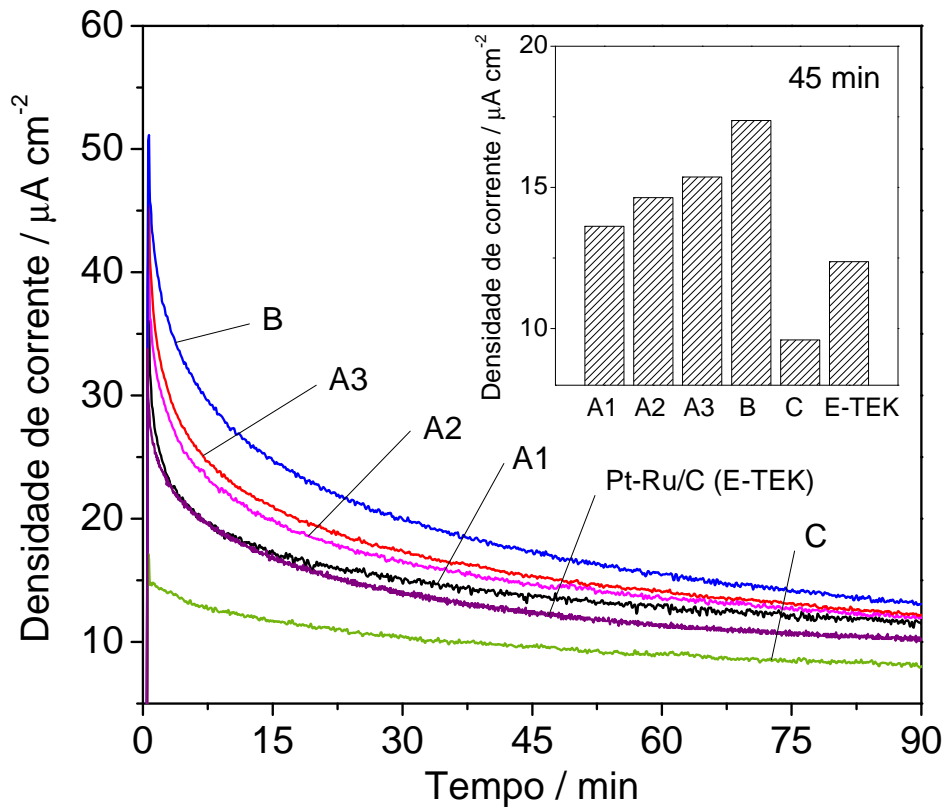


Figura 16. Cronoamperometrias de oxidação de metanol dos catalisadores Pt-Ru/C tratados termicamente e do catalisador comercial Pt-Ru/C (E-TEK) para comparação. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. No interior: densidades de corrente em 45 min para os catalisadores como indicados.

As amostras tratadas em nitrogênio mostraram os melhores resultados para a oxidação de metanol, enquanto que um decréscimo considerável da atividade eletrocatalítica foi observado para os catalisadores tratados em hidrogênio.

Existem fortes evidências de que as espécies oxidadas de Ru desempenham um papel importante na eletrocatalise da oxidação de metanol.¹¹⁵ Alguns dados publicados também revelam que a presença desses óxidos contribui à atividade eletrocatalítica.^{12,53} Adicionalmente, estudos realizados com nanopartículas de Pt dispersas sobre camadas de RuO₂ mostraram um aumento da atividade catalítica da oxidação de metanol.^{97,98} De acordo com essas informações, os resultados apresentados neste trabalho também demonstram que a presença dos óxidos de Ru é necessária para garantir uma boa atividade catalítica para a oxidação de metanol. A perda significativa da atividade catalítica apresentada pelos materiais Pt-Ru/C tratados em atmosfera de hidrogênio pode ser atribuída à remoção dos óxidos de Ru hidratados da superfície do catalisador.

Outro fato importante a ser considerado é que a análise dos resultados de oxidação de CO adsorvido revelou que os picos de oxidação dos catalisadores tratados termicamente em nitrogênio e hidrogênio apresentaram-se deslocados para menores valores em relação às amostras tratadas em ar. Esse resultado revela que as amostras B e C podem oxidar o adsorvato em potenciais mais baixos, se comportando, portanto, como as mais eficientes para oxidação da monocamada de CO adsorvido. No entanto, a mesma tendência não pôde ser observada nos ensaios de oxidação de metanol, mostrando que o melhor catalisador para oxidação de CO adsorvido não é necessariamente o mais eficiente para oxidar metanol.

Os resultados mais relevantes da oxidação de CO adsorvido e cronoamperometria estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos dos estudos de oxidação de CO adsorvido e cronoamperometria para os catalisadores Pt-Ru/C.

Amostra	%at. Ru (liga)	a (Å)	E_p (V) (oxid. de CO)	j ($\mu\text{A cm}^{-2}$) (0,5 V - 30 min)
A1	13,2	3,911	0,58	14,8
A2	11,8	3,912	0,58	16,5
A3	11,8	3,911	0,58	17,4
B	16,9	3,906	0,55	20,0
C	20,9	3,902	0,50	10,5

3.2.4 Análise por XPS

As análises por XPS e DXAS foram realizadas para os catalisadores B e C que exibiram respectivamente a melhor e a pior atividade catalítica frente à reação de oxidação de metanol. Esse estudo teve por objetivo correlacionar as consideráveis diferenças de atividade catalítica com a composição superficial e a estrutura eletrônica. O catalisador A1 também foi analisado pelas duas técnicas sendo utilizado como amostra de referência.

A Figura 17 apresenta os espectros de XPS de alta resolução da Pt 4f e Ru 3p para as amostras A1, B e C.

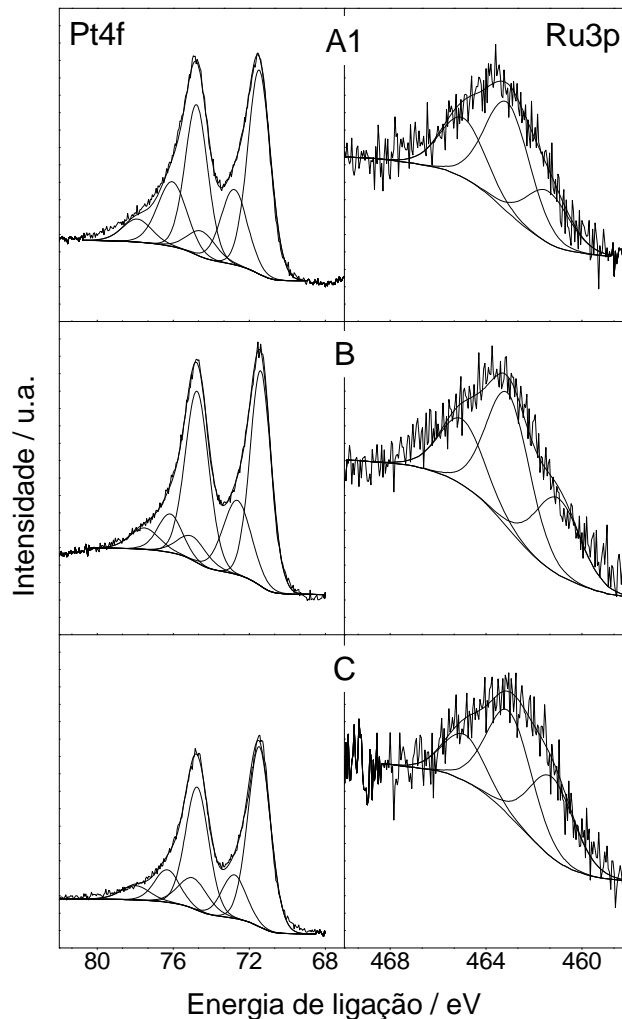


Figura 17. Espectros de XPS dos sinais Pt 4f e Ru 3p dos catalisadores Pt-Ru/C como indicados.

O espectro da Pt 4f foi deconvoluído em três dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} dos diferentes estados de oxidação. A linha de maior intensidade centrada em 71,8 eV, ligeiramente deslocada para maiores valores em relação à literatura¹²⁵

(71,2 eV), pode ser atribuída à Pt metálica. Esse ligeiro deslocamento do pico da Pt(0) para maiores valores de energia de ligação é um efeito conhecido para partículas pequenas.¹²⁶ Alguns trabalhos também relatam o deslocamento do sinal Pt 4f_{7/2} para maiores valores em Pt suportada em carbono,¹²⁷ zeólitas¹²⁸ e em nanopartículas de Pt dispersas em matrizes de RuO₂,^{97,98} comparados à Pt pura, sendo que esse efeito é atribuído às interações entre a Pt e o suporte. Os componentes da Pt 4f_{7/2} centrados em energias de ligação entre 72,7-72,9 eV e 74,5-75,9 eV podem ser atribuídos respectivamente às espécies de Pt(II) e Pt(IV).¹²⁵

As energias de ligação obtidas dos componentes do pico Pt 4f_{7/2} e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal estão apresentadas na Tabela 5. De maneira geral, a Pt pode ser encontrada na forma metálica, Pt(0), e na forma oxidada, basicamente como Pt(OH)₂ e PtO₂. Os dados também evidenciam que o tratamento térmico em 150 °C em nitrogênio e hidrogênio (amostras B e C) promoveu o aumento da quantidade de Pt metálica, diminuindo a quantidade de óxidos hidratados.

Tabela 5. Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f_{7/2} dos catalisadores Pt-Ru/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Amostra A1	Amostra B	Amostra C	Atribuição ¹²⁶
71,5(60%)	71,4(66%)	71,5(69%)	Pt(0)
72,8(29%)	72,6(24%)	72,8(18%)	Pt(II) - Pt(OH) ₂
74,5(11%)	75,0(10%)	75,0(13%)	Pt(IV)-PtO ₂ ; PtO ₂ ·nH ₂ O

Como a energia de ligação da linha 3d do Ru metálico (284,3 eV)¹²⁵ é muito próxima da linha 1s do carbono, utilizou-se o espectro do Ru 3p para a análise dos estados de oxidação do Ru. O sinal 3p_{3/2} do Ru foi deconvoluído em três componentes relacionadas na Tabela 6 com as respectivas energias de ligação e porcentagem atômica de cada sinal.

Tabela 6. Energias de ligação dos componentes do pico Ru 3p_{3/2} dos catalisadores Pt-Ru/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Amostra A1	Amostra B	Amostra C	Atribuição ^{125,129}
461,4(23%)	461,2(28%)	461,3(35%)	Ru(0)
463,1(50%)	463,1(47%)	463,0(46%)	Ru(IV) - RuO ₂
465,0(27%)	465,0(24%)	464,9(19%)	RuO _x H _y (ox. de Ru hidrat.)

A primeira linha centrada entre 461,2-461,4 eV pode ser atribuída ao Ru metálico, enquanto a segunda linha (463,0-463,1) pode ser atribuída às espécies de Ru(IV). O terceiro sinal está relacionado à especiação Ru-O sendo atribuído aos óxidos de Ru hidratados (RuO_xH_y) como sugerem alguns trabalhos na literatura.^{115,129} Os dados mostram que a quantidade de Ru metálico é maior para as amostras B e C comparados ao catalisador como-preparado A1.

Uma interpretação definitiva dos componentes dos picos foge ao escopo deste trabalho, de modo que os dados de XPS mostram, de maneira geral, que o tratamento térmico a 150 °C produz um aumento das quantidades de Pt e Ru metálicos. Esses resultados estão em excelente acordo com a análise de DRX que revelou um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ – Figura 8(b) - para essas amostras, indicando uma maior quantidade da fase liga. O conjunto dos dados de DRX e XPS mostra que o tratamento térmico em nitrogênio (amostra B) produz um aumento do conteúdo metálico e do grau de liga enquanto os óxidos de Ru são parcialmente removidos, como esperado.

3.2.5 Análise por DXAS

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) foram utilizados para analisar as características eletrônicas dos eletrocatalisadores sob condições eletroquímicas *in situ*. A análise das linhas brancas foi realizada pelo método de Shukla.^{130,131} Os espectros de absorção foram ajustados por uma função arco-tangente a qual foi subtraída dos dados experimentais e o resultado foi ajustado por uma função Lorentziana. O método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt¹³² foi utilizado em ambos os procedimentos de ajuste.

A Figura 18 mostra as absorções normalizadas na borda L_3 da Pt para os diferentes catalisadores Pt-Ru/C.

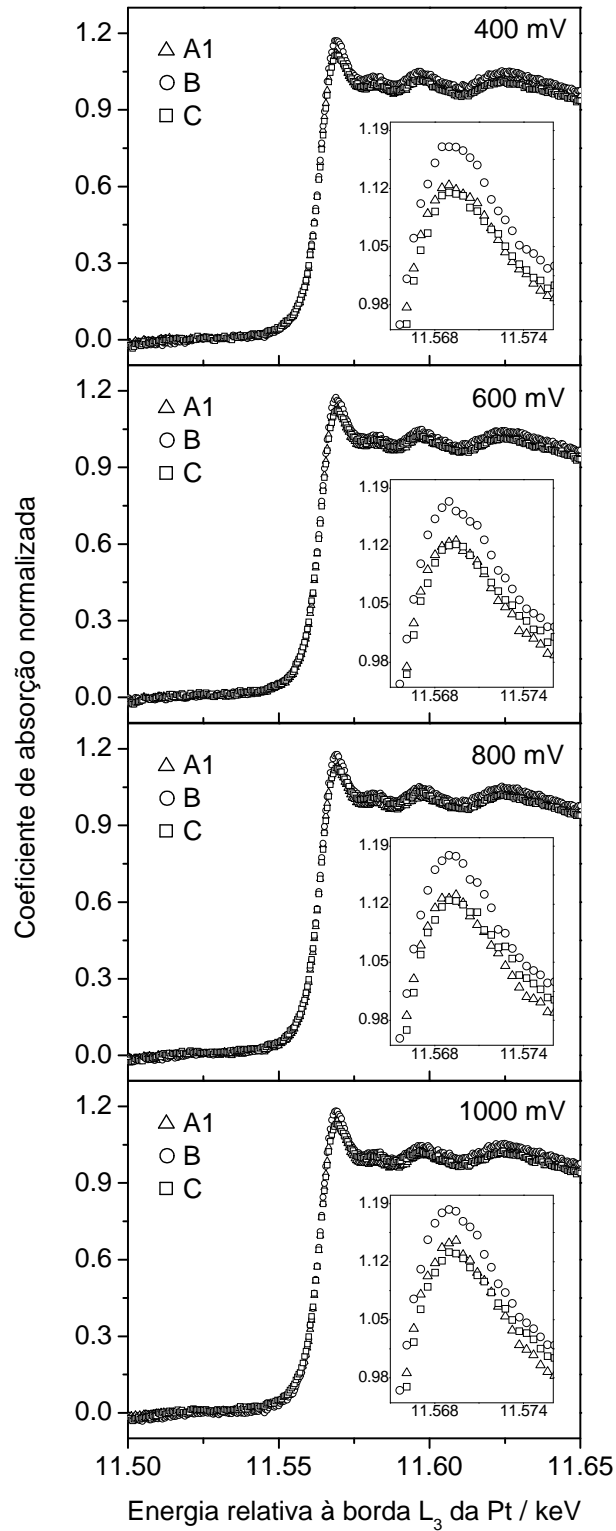


Figura 18. Espectros de absorção de raios X normalizados da borda L_3 da Pt para os catalisadores Pt-Ru/C polarizados em diferentes potenciais como indicado.

De modo geral, todas as amostras mostram um aumento da intensidade da linha branca com o aumento do potencial aplicado, resultado da adsorção de espécies oxigenadas na superfície da Pt, como esperado.^{133,134} A maior intensidade da linha branca foi sempre observada para a amostra B (tratada em nitrogênio), sendo que o catalisador C (tratado em hidrogênio) apresentou intensidade ligeiramente menor que a da amostra A1 (como-preparada). Além disso, em qualquer potencial aplicado, a intensidade integrada da Lorentziana seguiu a mesma tendência, aumentando de A1 para B e exibindo o menor valor para o catalisador C.

Para a interpretação dos dados de DXAS, é necessário mencionar que um aumento na quantidade de liga produz um aumento na intensidade da linha branca, o que geralmente é interpretado em termos de uma menor ocupação da banda 5d da Pt devido à incorporação de Ru metálico na fase liga.^{135,136} Por outro lado, a presença de espécies oxigenadas adsorvidas também contribui para uma menor ocupação dessa banda, aumentando a intensidade da linha branca. Conseqüentemente, o aumento de intensidade de A1 para B é consistente com aumento do grau de liga evidenciado pela análise de DRX e XPS. Portanto, o catalisador C apresentou uma menor intensidade da linha branca devido à combinação de dois efeitos opostos: o aumento do grau de liga e a significativa diminuição da quantidade de óxidos. O catalisador B apresentou a maior intensidade da Lorentziana integrada em todos os potenciais aplicados, indicando que, nesse caso, a banda 5d da Pt estaria menos preenchida em relação aos outros catalisadores.

Até o presente, a interpretação mais aceita para o aumento da atividade catalítica frente à oxidação de metanol com a utilização de ligas de Pt-Ru está baseada no mecanismo bifuncional.⁹¹ Segundo essa abordagem, a molécula de metanol é adsorvida e desidrogenada sobre os sítios de Pt, sendo que os sítios de Ru ativam as moléculas de água que atuam como fonte de espécies oxigenadas para a oxidação das espécies adsorvidas do tipo CO.¹³⁷ Em síntese, a melhora da atividade catalítica para oxidação de metanol é atribuída à capacidade do Ru de suprir a demanda de espécies oxigenadas (óxido/hidróxido) necessárias para oxidar os resíduos metanólicos em baixos potenciais.

Adicionalmente, vários trabalhos publicados indicam que espécies oxidadas de Ru teriam um papel importante na eletrocatalise da oxidação de metanol.^{11,53,97,98,115} Foi proposto que quantidades consideráveis de óxidos, como RuO_xH_y , são necessárias para se alcançar boa atividade de oxidação desse álcool, de modo que a essência do mecanismo bifuncional é a mesma quando se substitui o Ru por seus óxidos hidratados.^{96,115} Além disso, Villullas et al.

mostraram que nanopartículas de Pt dispersas em camadas de RuO₂ apresentaram uma maior atividade catalítica para a oxidação de metanol comparada à Pt.^{97,98}

A adsorção dos intermediários na superfície do catalisador metálico envolve transferência de carga para o mesmo e vice-versa. Assim, as propriedades eletrônicas do catalisador também devem desempenhar um papel crucial nesse processo. Os resultados de DXAS mostram que os efeitos eletrônicos atuam de modo significativo nesse caso. De maneira geral, o esvaziamento parcial da banda 5d da Pt resultaria no enfraquecimento da ligação entre as espécies do tipo CO e os sítios de adsorção da Pt. Portanto, o aumento da atividade catalítica apresentado pela amostra B, a qual apresentou o menor preenchimento da banda, pode ser parcialmente compreendido como resultado do enfraquecimento dessas ligações. Igualmente, o aumento da quantidade de fase liga e a concomitante remoção de uma considerável quantidade de óxidos promoveu um aumento do preenchimento da banda 5d da Pt, apesar de atuarem em sentidos opostos. Esse efeito pôde ser observado para a amostra C, a qual apresentou a menor intensidade da Lorentziana integrada e a menor atividade catalítica para oxidação de metanol do conjunto de amostras estudado.

No entanto, se considerarmos que a atividade catalítica fosse determinada somente pelos efeitos eletrônicos, a mesma tendência deveria ser observada para a oxidação de CO adsorvido. As Figuras 13 e 14 mostram claramente que esse não é o caso, pois a oxidação de CO adsorvido segue a mesma tendência do aumento da incorporação de Ru na fase liga. A partir de estudos da eletro-oxidação de CO adsorvido em Pt(111) modificada com Ru, Davies et al.¹³⁸ propuseram que a cinética de oxidação de CO seguiria o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, sendo rápida em sítios da Pt imediatamente próximos aos sítios de Ru e lenta naqueles cuja distância Pt-Ru seria de um átomo ou mais. Consequentemente, as mudanças nos potenciais de início e de pico nas medidas de oxidação de CO adsorvido (Figura 13) poderiam, em princípio, refletir um aumento no número de sítios de Pt imediatamente próximos aos “clusters” de Ru conforme aumenta o grau de liga.

Assim sendo, o parâmetro mais importante na análise da oxidação de CO adsorvido parece ser a distância entre os sítios de Ru e Pt na superfície do catalisador, isto é, aqueles onde as espécies oxigenadas são formadas e aqueles onde as moléculas de CO são oxidadas. O fato da remoção dos óxidos não ter efeito aparente na oxidação do CO sugere que a atividade catalítica para a oxidação dessa espécie parece ser determinada principalmente pelo número de sítios de Pt imediatamente próximos ao de Ru, enquanto que a contribuição da fase óxido para fornecer espécies oxigenadas e modificar eletronicamente a Pt teria efeito desprezível.

Outro aspecto importante a ser discutido é que o aumento da quantidade de Ru na fase liga não é suficientemente grande para causar a diluição dos sítios de Pt o que teria efeito direto na adsorção dissociativa do metanol. De fato, é importante citar que a fase liga de referência utilizada para o cálculo da fração de Ru ligada com a lei de Vegard é uma solução sólida equiatômica de Pt-Ru. Iwasita et al.⁵ sugeriram que ligas com composição atômica superficial entre 10 e 40% não apresentariam o fator de diluição como limitação à oxidação de metanol. A composição da fase liga nos catalisadores desse estudo está entre 10 e 20% de Ru, de modo que o efeito de diluição para as amostras analisadas pode ser desconsiderado. Adicionalmente, Krausa e Vielstich¹³⁹ demonstraram por DEMS (espectrometria de massas eletroquímica diferencial) que a dissociação do metanol para formar CO (ou espécies do tipo CO) ocorre em potenciais relativamente baixos, iniciando-se em 0,15 V, com um máximo bem definido em 0,25 V para a Pt. Os mesmos autores verificaram que, na presença de Ru eletrodepositado, a adsorção dissociativa do metanol se desloca em torno de 50 mV para potenciais mais negativos. Assim, a adsorção dissociativa e o bloqueio da superfície com CO e resíduos metanólicos ocorrem de maneira imediata. Por isso, é improvável que a adsorção dissociativa do álcool seja a etapa determinante do processo nos intervalos de potencial praticados nesse estudo. Iwasita et al.⁵ também concluíram por estudos de FTIR *in situ* que a reação entre os intermediários adsorvidos e as espécies oxigenadas determina a velocidade do processo no intervalo de potencial entre 0,35 e 0,6 V.

Por essas razões, é razoável concluir que a presença de espécies oxidadas é benéfica para a reação de oxidação do metanol, produzindo um efeito eletrônico, como evidencia os dados de DXAS, ao mesmo tempo em que o RuO_xH_y proveria as espécies oxigenadas que facilitam a remoção oxidativa dos intermediários envenenadores. A melhora da atividade catalítica apresentada pela amostra B pode então ser compreendida como consequência da capacidade doadora de espécies oxigenadas dos óxidos de Ru hidratados aliada ao efeito eletrônico que promove o enfraquecimento das ligações entre os intermediários e os sítios de adsorção, sendo que a extensão de cada contribuição permaneceu desconhecida até a realização do presente trabalho como será discutido posteriormente. Do mesmo modo, a significativa perda de atividade catalítica apresentada pela amostra C, tratada em hidrogênio, também pode ser atribuída à considerável remoção das espécies de óxido de Ru hidratados da superfície do catalisador.

Como já foi mencionado, a importância das espécies oxidadas de Ru na eletrocatalise da oxidação de metanol foi demonstrada em algumas publicações.^{12,53,97,98,115} É importante enfatizar ainda que as quantidades de óxido e a fração de Ru na liga são dependentes do

tamanho das nanopartículas,⁵³ o que justifica a necessidade do presente estudo ser realizado com catalisadores Pt-Ru/C com tamanho de partícula aproximadamente constante.

Até onde se estende nosso conhecimento, nenhum outro trabalho na literatura realizou comparações com catalisadores Pt-Ru/C com diferentes quantidades de fase liga e óxido, mantendo-se constante o tamanho de partícula.

Em resumo, os resultados apresentados neste trabalho tornaram claro que enquanto a atividade catalítica para a oxidação de metanol é melhorada pelo aumento da quantidade de liga, a presença de uma fase oxidada de Ru é essencial para a manutenção da habilidade catalítica apresentada pelo material. Assim, a reação de oxidação do metanol parece se desdobrar sobre a combinação dos efeitos da ocupação da banda 5d da Pt e a presença necessária das espécies oxigenadas. De modo recíproco, a atividade dos catalisadores Pt-Ru/C frente à reação de oxidação de CO adsorvido parece seguir apenas a tendência do aumento da quantidade de Ru na fase liga. Em termos globais, os dados apresentados permitem concluir que o melhor catalisador para oxidação de CO não apresentaria, necessariamente, boa atividade catalítica para oxidar metanol.

Em conclusão, os experimentos de *stripping* de CO podem ser utilizados para determinar a habilidade para oxidar CO, porém não se pode fazer uma correlação direta com a capacidade de remoção dos intermediários adsorvidos advindos da oxidação do metanol. O melhor catalisador para oxidação de CO adsorvido pode não ser o mais eficiente para a oxidação de metanol, porque esses dois processos podem ser bastante diferentes dependendo das rotas pelas quais o metanol é oxidado.

3.2.6 Análise da distribuição dos produtos solúveis da oxidação de metanol por HPLC

Os resultados mostrados anteriormente revelaram que a oxidação de CO adsorvido pode ser essencialmente diferente da oxidação de metanol. Por exemplo, alguns estudos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) mostram que a oxidação de metanol sobre Pt gera grandes quantidades de produtos solúveis, como o formaldeído e o ácido fórmico,^{89,140} sendo que somente 10 a 20% da carga envolvida podem ser diretamente relacionados à rota direta que produz CO adsorvido.¹⁴⁰ Portanto, as correntes de oxidação de metanol não podem ser atribuídas somente à via que oxida o álcool, gerando CO. Deve-se admitir que as rotas de oxidação dos intermediários adsorvidos que geram o formaldeído e o ácido fórmico são substancialmente distintas da via que produz diretamente o CO como intermediário.

Para uma melhor compreensão do papel das diferentes espécies de Ru na eletrocatalise da oxidação de metanol, a distribuição dos produtos de oxidação foi determinada por HPLC.

Essa determinação foi realizada assumindo-se que todo o metanol consumido durante a eletrólise fosse convertido em formaldeído, ácido fórmico ou CO₂ com a transferência de 2, 4 ou 6 elétrons respectivamente como mostra Tabela 7.

Tabela 7. Nomenclatura para as variáveis quantitativas da reação de eletro-oxidação do metanol.

Metanol	Produtos solúveis da oxidação	No. elétrons transferidos	Carga (C)	Quantidade (mol)
	(1) HCHO	$z_1 = 2$	q_1	n_1
H ₃ COH	(2) HCOOH	$z_2 = 4$	q_2	n_2
	(3) CO ₂	$z_3 = 6$	q_3	n_3

A quantidade de carga consumida na eletrólise (Q) foi obtida da integração das curvas de cronoamperometria e pode ser escrita como a soma das cargas envolvidas na formação de cada produto:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 \quad (14)$$

Pela Lei de Faraday, $q_i = z_i n_i F$, e substituindo os valores de z para cada produto vem que:

$$Q = z_1 n_1 F + z_2 n_2 F + z_3 n_3 F \quad (15)$$

$$Q = 2F(n_1 + 2n_2 + 3n_3) \quad (16)$$

Determinando-se por HPLC as quantidades de formaldeído (n_1) e ácido fórmico (n_2) produzidos, pode-se então obter pela equação (17) a quantidade de CO₂ (n_3) formado durante a eletrólise:

$$n_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{Q}{2F} - n_1 - 2n_2 \right) \quad (17)$$

Finalmente, a distribuição de produtos fica determinada por:

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \quad x_2 = \frac{n_2}{n} \quad x_3 = \frac{n_3}{n} \quad (18)$$

onde x_i é a fração molar do produto i analisado e n é a quantidade em mol de metanol eletrolisado, dado pela soma das quantidades em mol dos produtos da oxidação.

Para a análise dos produtos de oxidação do álcool por HPLC, foram utilizados um detector de índice de refração (RID) para a determinação de formaldeído e um detector UV para a determinação de ácido fórmico. A Figura 19 mostra um espectro eletrônico de absorção na região do UV obtido no próprio sistema HPLC para uma solução aquosa de ácido fórmico. O resultado mostra que o ácido fórmico apresenta uma banda de absorção com intensidade máxima em 206 nm. Esse comprimento de onda foi então selecionado e mantido constante para todas as análises de ácido fórmico com o detector UV. Nesse mesmo comprimento de onda, a absorção do formaldeído pode ser considerada desprezível.

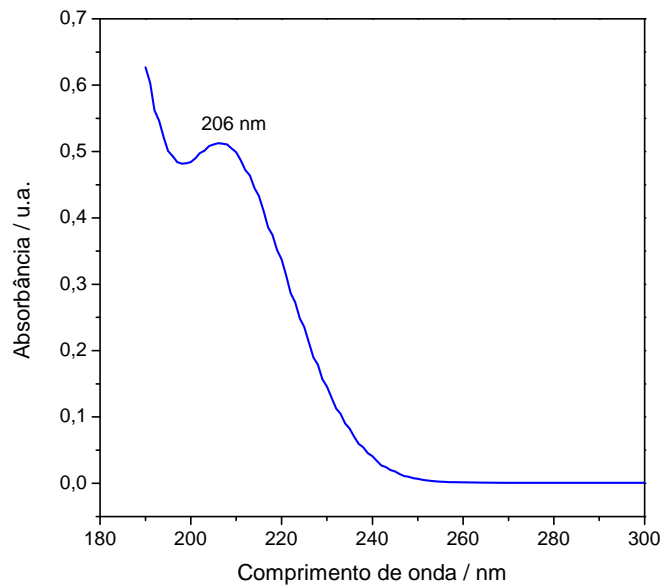


Figura 19. Espectro de absorção UV de uma solução aquosa de ácido fórmico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Branco: espectro de absorção da água.

A Figura 20 apresenta dois cromatogramas obtidos com soluções padrão de formaldeído e ácido fórmico. Diversas condições de análise foram estudadas para que os picos dos dois analitos apresentassem uma separação temporal razoável, sendo que nas condições de análise da Figura 20 é possível verificar que os picos dos dois analitos de interesse estão bem separados, permitindo uma análise em condições ideais.

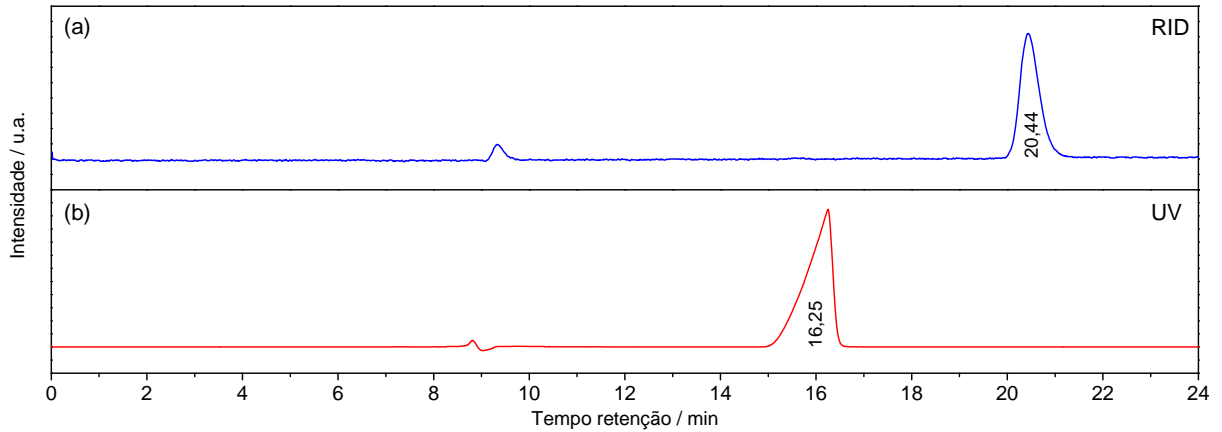


Figura 20. Cromatogramas obtidos para a identificação dos picos (a) do formaldeído com o detector de índice de refração (RID) e (b) ácido fórmico com o detector UV. HPLC: coluna HPX-87H-Bio-Rad, $T_{\text{forno}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, fase móvel - solução de H_2SO_4 $100\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, fluxo = $0,4\text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 206\text{ nm}$. Soluções aquosas: (a) formaldeído $1,13\text{ mmol L}^{-1}$ + metanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e (b) ácido fórmico $1,01\text{ mmol L}^{-1}$.

O sistema HPLC foi então calibrado pela injeção de 5 padrões de diferentes concentrações (intervalo de $0,05$ a 1 mmol L^{-1}) para cada analito. Esses dados permitiram a construção de curvas de calibração bastante satisfatórias como mostram as Figuras 21(a) e (b).

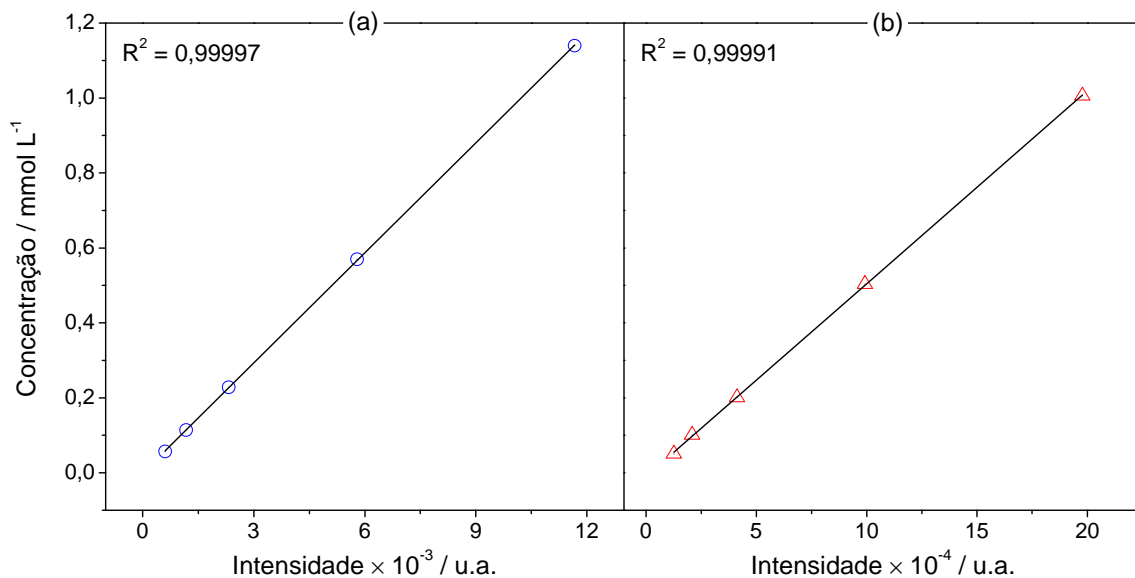


Figura 21. Curvas de calibração construídas a partir da injeção de padrões dos analitos analisados no sistema HPLC. (a) áreas dos picos do formaldeído em 20,44 min com o detector de índice de refração (RID) e (b) do ácido fórmico em 16,25 min com o detector UV - $\lambda = 206\text{ nm}$. Sistema HPLC nas mesmas condições dos cromatogramas da Figura 20.

A Tabela 8 mostra os resultados da análise da distribuição dos produtos de oxidação do metanol para as amostras indicadas.

Tabela 8. Distribuição percentual molar dos produtos de oxidação do metanol sobre as amostras de catalisadores Pt-Ru/C como-preparada e tratadas termicamente em nitrogênio e hidrogênio.

Amostra	Potencial (eletrólise)	x% (HCOH)	x% (HCOOH)	x% (CO ₂)
A1	0,5 V	70%	24%	6%
B		54%	29%	17%
C		65%	35%	0%
A1	0,6 V	47%	32%	21%
B		37%	28%	35%
C		42%	33%	25%

Para uma melhor compreensão desses resultados, as Figuras 22(a) e (b) mostram a variação da quantidade dos produtos de oxidação formados para cada amostra analisada em dois potenciais de eletrólise distintos.

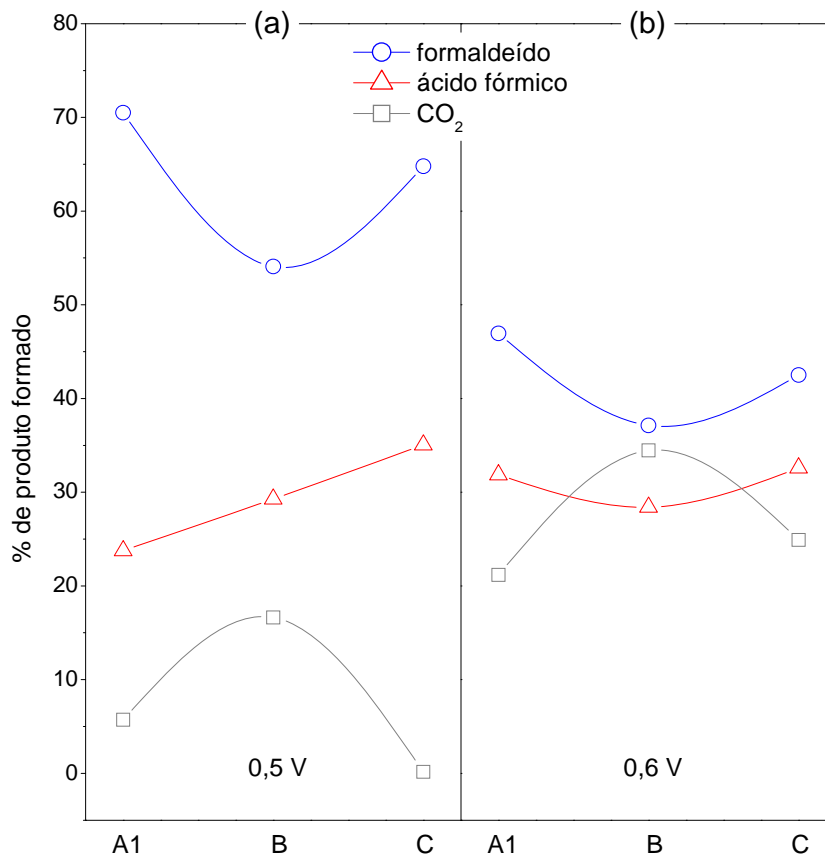


Figura 22. Gráficos de distribuição dos produtos de oxidação do metanol sobre os diferentes catalisadores como indicados. Eletrólises em (a) 0,5 V e (b) 0,6 V por 20 min.

De maneira geral, os dados mostram que o formaldeído é o produto majoritário formado na eletro-oxidação do metanol para todas as amostras analisadas nos dois potenciais de eletrólise aplicados neste estudo. O aumento do potencial de eletrólise de 0,5 para 0,6 V promoveu maiores variações nas quantidades de formaldeído e CO₂, enquanto que a quantidade de ácido fórmico apresentou uma menor variação, mantendo-se aproximadamente entre 25 e 35% em todos os casos. Além disso, é possível sugerir que o aumento da produção de CO₂ e a diminuição da quantidade de formaldeído, verificados com o aumento de potencial, estão diretamente relacionados.

Em relação às tendências observadas para as diferentes amostras, verificou-se que a amostra tratada em nitrogênio apresentou a maior produção de CO₂ em relação às outras amostras em ambos os potenciais. Nesse caso, o aumento da produção de CO₂ está mais correlacionado com a diminuição da quantidade de formaldeído do que com o ácido fórmico formado, o que sugere que a via que oxida metanol à CO₂ deve provavelmente envolver o formaldeído como intermediário. Esse efeito é mais evidente nas eletrólises realizadas em 0,5 V. Nessas condições, a comparação entre o material como-preparado e o tratado em nitrogênio mostra que a quantidade de CO₂ produzido aumentou 11% à custa de uma diminuição de 16% da produção de formaldeído, sendo que a produção de ácido fórmico aumentou apenas 5%. Por outro lado, o material tratado em hidrogênio não produziu quantidades detectáveis de CO₂, sendo o metanol totalmente convertido a formaldeído e ácido fórmico nesse potencial.

A Figura 23 mostra um esquema de reação proposto para a oxidação de metanol em eletrodos de Pt suportada em carbono.¹⁴¹ Como se observa no esquema, o mecanismo geral da oxidação do metanol sobre Pt é bastante complexo, sendo que a Figura 23 apresenta cada etapa de maneira simplificada. A primeira etapa do mecanismo de oxidação do álcool é a adsorção dissociativa da molécula. Bagotzky et al.¹⁴² propuseram uma etapa de desidrogenação sequencial para o metanol, segundo a qual o metanol se adsorve sobre a Pt pelo átomo de carbono. Essa sugestão, apesar de geralmente aceita, vem sendo questionada por alguns trabalhos que propõem a adsorção do metanol pelo átomo de oxigênio, formando um intermediário do tipo metóxi.^{89,140,143}

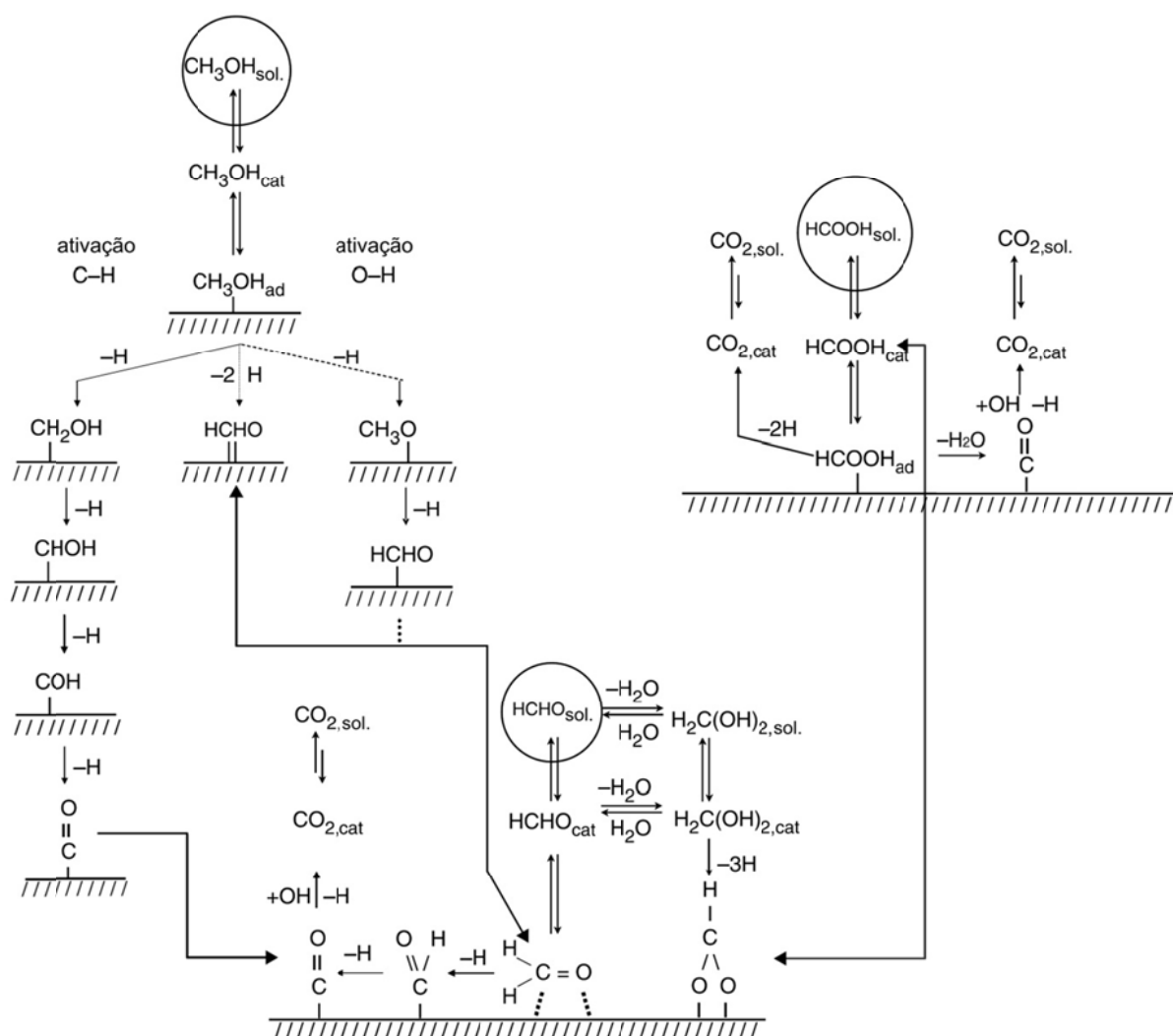


Figura 23. Esquema de reação da oxidação da molécula de metanol em catalisador do tipo Pt/C, incluindo a difusão reversível do seio da solução para a camada de catalisador, adsorção(reversível)-dessorção dos reagentes e produtos e as condições reais da superfície. Para a remoção ou adição de H, não se distingue entre as espécies adsorvidas na superfície da Pt ou transferidas diretamente de moléculas de água vizinhas (H_{ad} , H^+), assim, nenhuma carga foi incluída (H^+ , e^-). Adaptado da referência 141.

Batista et al.⁸⁹ estudaram a reação de oxidação de metanol sobre Pt policristalina e Pt (111) utilizando HPLC para análise dos produtos de reação. De acordo com os autores, os dados permitiram sugerir que a via paralela de reação para a formação do formaldeído segue um mecanismo do tipo Eley-Rideal inverso,¹⁴⁴ com um intermediário metóxi adsorvido formado na primeira etapa de adsorção do álcool como mostra a Figura 24.

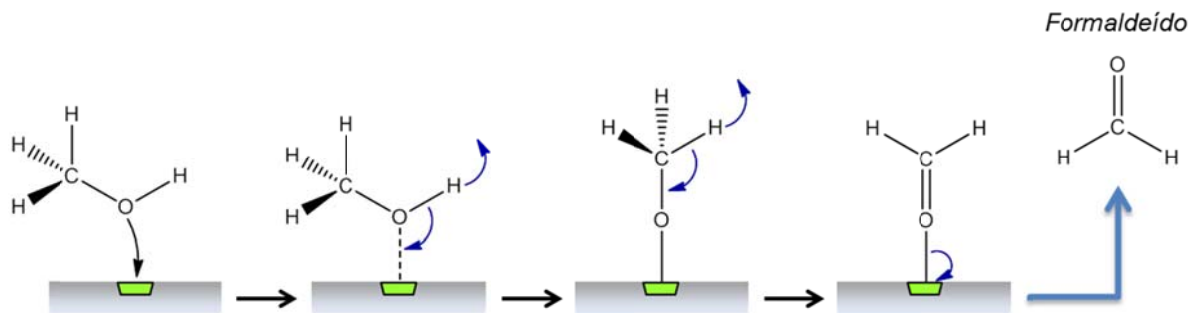


Figura 24. Proposta mecanística feita por Batista et al. para a oxidação de metanol a formaldeído sobre Pt(111). Adaptado da referência 89.

Considerando que o catalisador tratado em hidrogênio é o mais eficiente para oxidar CO adsorvido (Figura 13), os resultados das análises cromatográficas das soluções eletrolisadas em 0,5 V não podem ser explicados apenas com base na etapa que envolve a oxidação de CO a CO₂ proposta por Bagotzky e colaboradores.¹⁴² Os resultados das análises por DXAS (Figura 18) indicam que o preenchimento da banda 5d da Pt é menor para o catalisador tratado em nitrogênio. Isso poderia ser correlacionado com a maior produção de CO₂ à custa da diminuição da produção de formaldeído, assumindo que a propriedade eletrônica do catalisador favorece uma etapa diretamente correlacionada com a formação de formaldeído e anterior à formação do CO adsorvido. Essa proposta é compatível com o mecanismo proposto de oxidação do metanol a formaldeído com a adsorção inicial do metanol pelo átomo de oxigênio, com a formação de metóxi adsorvido.

É importante salientar que os dados publicados por Batista et al.⁸⁹ permitiram sugerir que a via paralela de reação para a formação do formaldeído envolve um intermediário metóxi adsorvido formado na primeira etapa de adsorção do álcool. No entanto, os dados não permitiram propor uma via que leve o metanol a CO adsorvido, convertido posteriormente a CO₂. Os dados aqui apresentados permitem sugerir de maneira complementar aos dados de Batista et al. que a via de produção de CO₂ envolve formaldeído adsorvido como intermediário.

Os dados obtidos neste trabalho mostram que as contribuições relativas do efeito eletrônico e do mecanismo bifuncional dependem do preenchimento da banda 5d da Pt e da quantidade de Ru metálico na fase liga respectivamente. Baseando-se também no fato de que o material mais ativo para oxidar CO adsorvido não mostrou produção apreciável de CO₂ nas análises de HPLC, a Figura 25 mostra um esquema propondo as contribuições dos dois efeitos – eletrônico e bifuncional – nas diferentes etapas do mecanismo de reação.

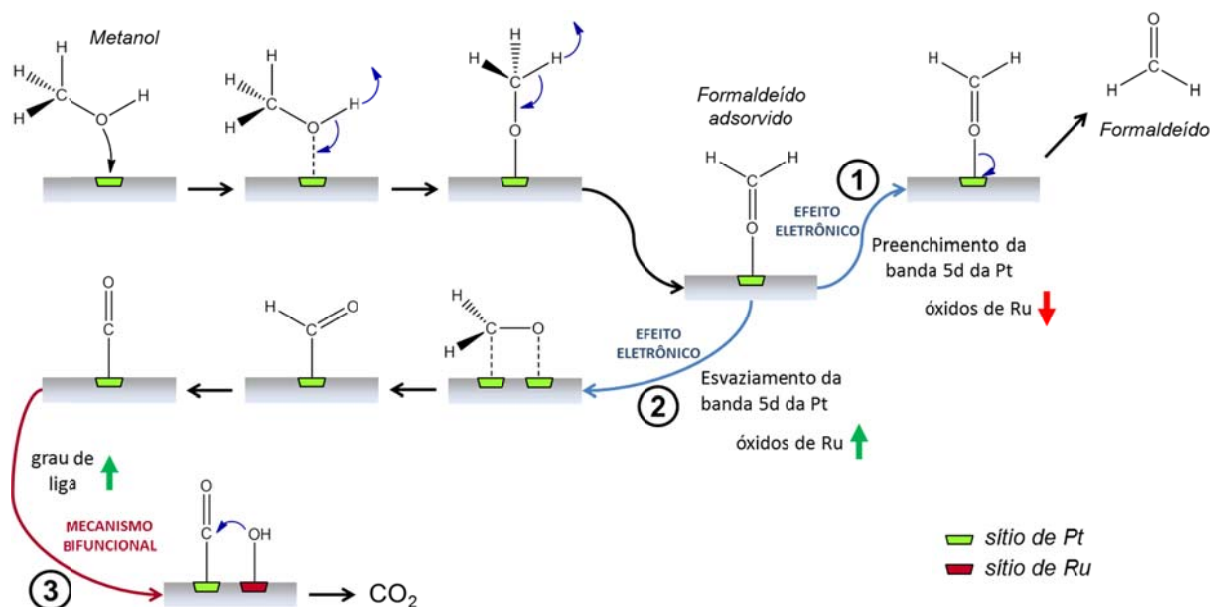


Figura 25. Esquema proposto para as contribuições do efeito eletrônico e do mecanismo bifuncional nas diferentes etapas do mecanismo da oxidação de metanol sobre catalisadores Pt-Ru/C.

A proposta da Figura 25 se baseia nas seguintes observações e premissas: (i) a adsorção dissociativa do metanol ocorre pela formação de um intermediário do tipo metóxi que leva à formação de formaldeído adsorvido. (ii) formaldeído adsorvido pode seguir para a solução ou seguir uma via que leva ao CO adsorvido e posteriormente a CO_2 . (iii) O mecanismo bifuncional não atua nas etapas que ocorrem imediatamente após a formação de formaldeído adsorvido, pois não há transferência de átomos de oxigênio. (iv) A presença de uma fase liga é necessária na etapa de oxidação de CO adsorvido a CO_2 , quando atua o mecanismo bifuncional. (v) A presença de fase óxido de Ru é essencial na etapa do mecanismo onde formaldeído adsorvido segue a rota de formação CO adsorvido.

A Tabela 9 resume as tendências das variações de diferentes propriedades dos catalisadores utilizadas para propor o esquema mecanístico da Figura 25.

Tabela 9. Tendências das variações das diferentes propriedades dos catalisadores Pt-Ru/C com o tratamento térmico em diferentes atmosferas de acordo com as técnicas de análise utilizadas. O catalisador Pt-Ru/C como-preparado foi utilizado como padrão de comparação.

Propried.	Grau de liga	Qtde. de RuO _x H _y	Banda 5d da Pt	Ativ. ox. CO _{ad}	Ativ. ox. metanol	Produção CO ₂	Etapas dom.
Téc. Catal.	DRX	XPS	DXAS	<i>Stripping</i> de CO	Crono	HPLC	-
B	Aumenta	Const.	Esvazia	Aumenta	Aumenta	Aumenta	2 e 3
C	Aumenta	Diminui	Preenche	Aumenta	Diminui	Não detec.	1

A proposta da Figura 25 permite então compreender o resultado de que o melhor catalisador para a oxidação de CO adsorvido não apresentou a maior atividade catalítica para a oxidação de metanol. O efeito eletrônico causado pela presença dos óxidos de Ru no catalisador tratado em nitrogênio promove, a partir do formaldeído, a formação de CO adsorvido, cuja oxidação é posteriormente catalisada nos sítios de Pt assistida pelo fornecimento de espécies oxigenadas formadas sobre os sítios de Ru. Esse fenômeno deve ser entendido como um processo que ocorre em série: o efeito eletrônico contribui para a formação de CO adsorvido cuja remoção é promovida pela presença da liga Pt-Ru. O catalisador tratado em hidrogênio, apesar de excelente para a eletrocatalise da oxidação de CO, não apresentou bons resultados para oxidar metanol, pois a formação de CO adsorvido é inibida pelo preenchimento da banda 5d da Pt, este causado pela remoção dos óxidos no tratamento. Sendo assim, os dados mostram com clareza que a eletrocatalise da oxidação de metanol sobre eletrodos de Pt-Ru necessita essencialmente de uma fase oxidada que contribui com efeitos eletrônicos e uma fase liga para a manutenção do mecanismo bifuncional pelo qual ocorre a oxidação do CO envenenador.

A variação da distribuição dos produtos de oxidação quando o potencial de eletrólise se eleva a 0,6 pode ser racionalizada em termos das diferenças na dependência com o potencial da ocupação da banda 5d Pt (Figura 18), que não é pronunciada, e da velocidade das reações de transferência de carga.

Para uma melhor compreensão sobre a rota de formação do ácido fórmico no mecanismo de reação seriam necessários dados complementares provenientes de técnicas espectroscópicas *in situ*.

3.3 Conclusões

O método da microemulsão, utilizando-se um valor fixo para a razão molar entre a água e o surfactante (w), permitiu preparar catalisadores Pt-Ru/C com excelente controle da composição e produziu materiais com estreita distribuição de tamanho de partículas e dispersão uniforme sobre o carbono suporte.

Tratamentos térmicos em condições brandas e em diferentes atmosferas do catalisador preparado permitiram modificar a estrutura e a quantidade dos óxidos de Ru e o grau de liga sem variação do tamanho de partícula.

A caracterização física evidenciou que a variação das quantidades de fase liga e fases oxidadas acarreta modificações no preenchimento da banda 5d da Pt.

Foi possível verificar que embora o aumento do grau de liga e a remoção dos óxidos da superfície tenham acarretado uma melhora na atividade catalítica para oxidação de CO, a presença de óxidos de Ru, como também sua estrutura são extremamente importantes na eletrocatalise da oxidação de metanol. Além disso, foi possível concluir que o melhor catalisador para oxidar metanol não é necessariamente aquele que apresenta os melhores resultados para a oxidação de CO. Essa conclusão foi validada pelo estudo da distribuição de produtos da reação de oxidação do metanol realizado por HPLC, sugerindo que o preenchimento da banda 5d da Pt desempenha um papel importante na produção de CO₂.

4 Sistema Pt-Sn para oxidação de etanol

4.1 Parte Experimental

4.1.1 Preparação dos catalisadores Pt-Sn/C

Os catalisadores Pt-Sn/C foram preparados pelo método da microemulsão. O procedimento adotado para a síntese dos catalisadores Pt-Sn/C é o mesmo descrito na seção 3.1.1 e os precursores utilizados foram o H_2PtCl_6 e o SnCl_2 .

4.1.2 Tratamento térmico

As amostras Pt-Sn/C preparadas por microemulsão foram tratadas termicamente em condições brandas (150 °C) para que não ocorresse aumento significativo no tamanho de partícula. Utilizou-se um forno tubular convencional e as amostras foram aquecidas à razão de 10 °C min^{-1} sobre uma barquinha de alumina até a temperatura de tratamento a qual foi mantida por 1 h. Após o resfriamento do forno, as amostras foram removidas do sistema sob atmosfera de nitrogênio a 50 °C. A Tabela 10 resume as condições do tratamento térmico para esses materiais.

Tabela 10. Condições experimentais para a preparação das amostras de catalisadores Pt-Sn/C.

Amostra	Temperatura	Atmosfera	Tempo
STT*	80 °C	Ar	1 h
N	150 °C	Nitrogênio	1 h
H	150 °C	Hidrogênio	1 h

* STT – sem tratamento térmico

4.1.3 Caracterização

4.1.3.1 Difratometria de raios X

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D Max2500 PC. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ do Cu).

4.1.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise por XPS foi realizada com um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). A metodologia de análise empregada foi a mesma descrita para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão (seção 3.1.3.2).

4.1.3.3 Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS)

Os experimentos de DXAS foram realizados para algumas amostras de catalisadores Pt-Sn/C preparados por microemulsão na linha D06A - DXAS do Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS). A metodologia de análise empregada foi a mesma descrita para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão (seção 3.1.3.3).

4.1.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

O equipamento Philips CM200, operando a 200 kV foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4.1.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com uma massa aproximada de 5 mg de amostra em cadinho de alumínio fechado e padronizado, utilizando-se o equipamento DSC Q-20 da TA Instruments. A célula de DSC foi purgada com nitrogênio a uma vazão constante de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento foi de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$. A calibração dos pontos de temperatura e entalpia foi realizada com um padrão de índio.

4.1.3.6 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas como descrito na seção 3.1.3.5 para os catalisadores Pt-Ru. Os materiais também foram avaliados na forma de camada ultrafina.

4.1.3.6.1 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a 50 mV s^{-1} , entre 0,05 e 0,8 V. As propriedades electrocatalíticas em relação à oxidação de etanol foram avaliadas por varreduras de potencial a 20 mV s^{-1} entre 0,05 e 1 V, em solução ácida de etanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

4.1.3.6.2 Cronoamperometria

A atividade electrocatalítica dos materiais em relação à oxidação de etanol foi avaliada por cronoamperometria em solução ácida de etanol (etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), aplicando-se um salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V, mantendo o potencial por 1,5 h.

4.1.3.6.3 Oxidação de CO (Stripping)

As medidas de oxidação de CO adsorvido foram realizadas nas mesmas condições e como descrito na seção 3.1.3.5.4 para os catalisadores Pt-Ru.

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Difractometria de raios X

Para todas as amostras estudadas, os dados de DRX mostrados na Figura 26 revelaram padrões de difração associados à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (JCPDS 4-802). Além disso, foi possível verificar a presença de alguns picos associados aos óxidos de Sn (PDF 411445).

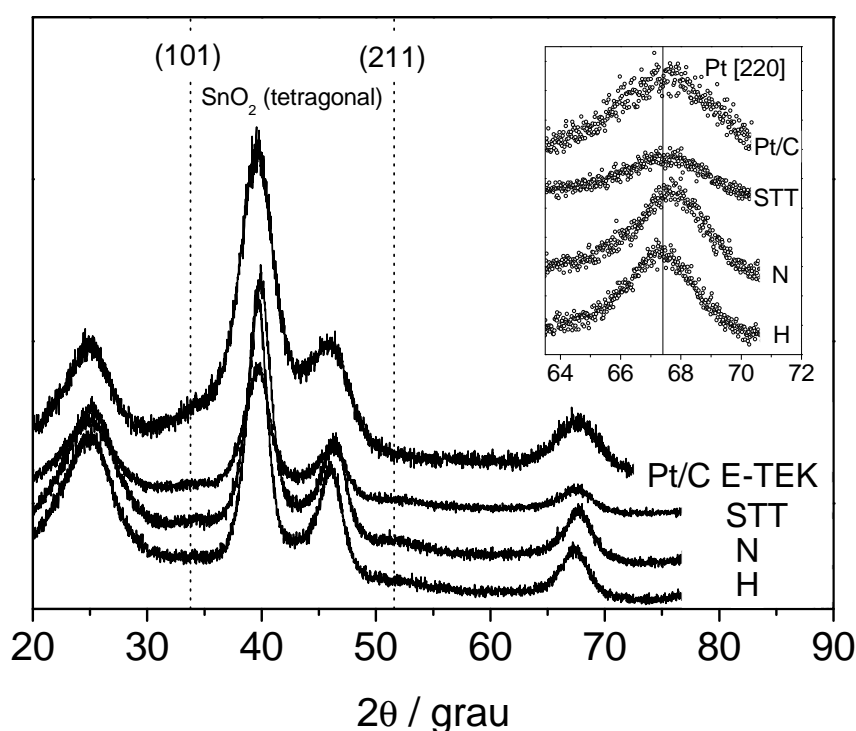


Figura 26. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C preparados em microemulsão e tratados termicamente como indicados. Pt/C comercial (E-TEK) para comparação. Figura inserida: detalhe do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^\circ$.

Uma análise detalhada revela que, em geral, os padrões de difração das amostras como-preparada e tratada em nitrogênio apresentaram as posições dos picos muito próximas da Pt/C ($a = 3,908 \text{ \AA}$) como mostra a Figura 27. Por outro lado, o catalisador tratado termicamente em atmosfera de hidrogênio apresentou um deslocamento pronunciado dos valores de 2θ , o que sugere a formação de uma fase liga Pt-Sn. O deslocamento dos picos para menores valores pode ser explicado pela substituição parcial da Pt pelo Sn, o que produz uma expansão da rede cristalina.

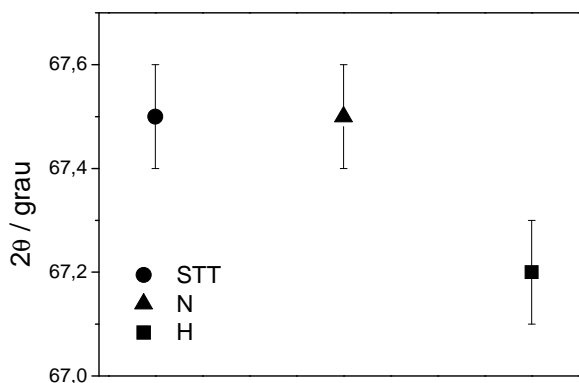


Figura 27. Efeito do tratamento da atmosfera de tratamento térmico na posição do pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^\circ$.

Também foi observado que os picos de difração da amostra STT são mais largos comparados aos das amostras tratadas termicamente (Figura 26). Os tamanhos médios de cristalitos, estimados pela equação de Scherrer foram 2,2 nm para a amostra STT e 2,8 nm para as amostras tratadas termicamente.

Os dados de difração de raios X não permitiram uma análise conclusiva com relação à presença de óxidos de Sn nas amostras desse estudo. Como já foi mencionado, foi possível verificar a presença de alguns sinais com valores de 2θ ao redor de 33° e 51° associados ao SnO_2 nos padrões de difração e, além disso, a formação de óxidos amorfos não pode ser descartada. No entanto, uma análise detalhada dos sinais atribuídos aos óxidos de Sn não foi realizada devido à baixa intensidade dos mesmos e à interferência dos sinais do carbono suporte e da Pt.

4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As Figuras 28(a), (b) e (c) mostram as imagens TEM obtidas em baixa magnificação permitindo uma visão geral do material. Os dados revelaram uma dispersão uniforme das nanopartículas sobre o carbono suporte com a presença de poucos agregados e mostraram uma distribuição de tamanho de partículas bastante estreita como se verifica nas Figuras 29(a), (b) e (c).

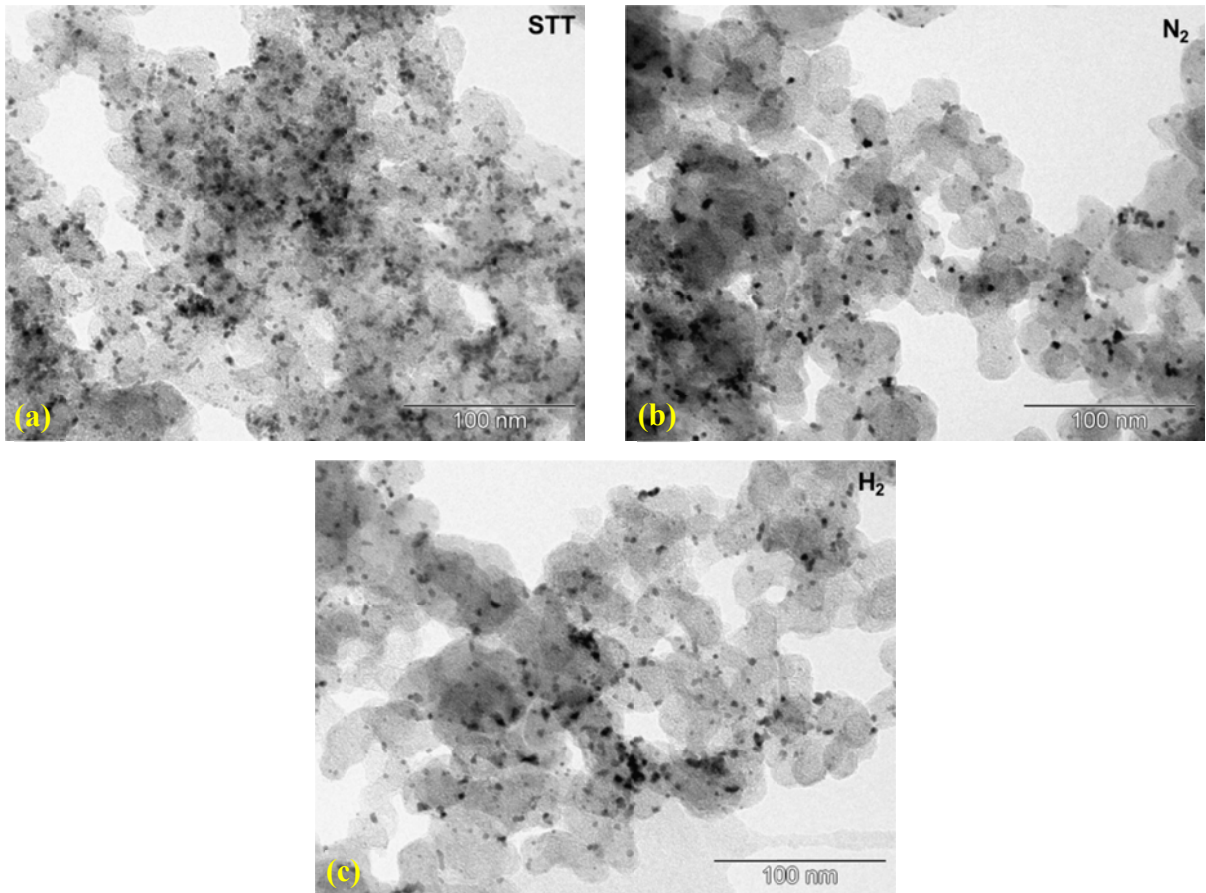


Figura 28. Micrografias TEM do catalisador (a) Pt-Sn/C preparado em microemulsão e tratado termicamente em (b) nitrogênio e (c) hidrogênio.

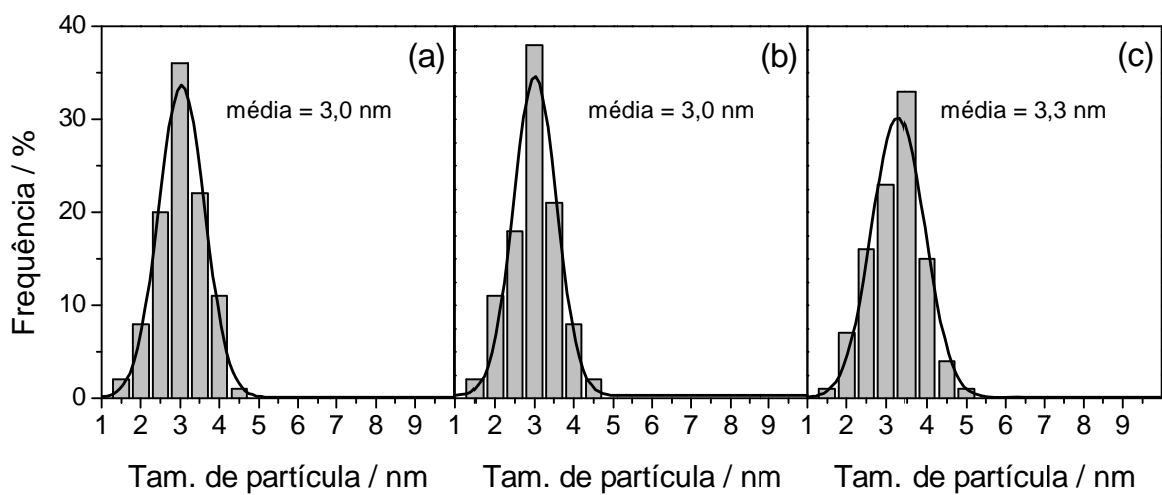


Figura 29. Distribuições de tamanho de partícula obtidas das imagens de TEM do catalisador (a) Pt-Sn/C preparado em microemulsão e tratado termicamente em (b) nitrogênio e (c) hidrogênio.

Esse resultado mostrou que todas as amostras apresentaram tamanho de partícula muito próximo, sendo que o tratamento térmico em condições brandas não alargou as distribuições e não promoveu o aumento do tamanho de partícula. No entanto, a amostra tratada em atmosfera de hidrogênio apresentou um ligeiro aumento do valor médio de tamanho de partícula que pode ser considerado desprezível. Além disso, não se pode descartar a possibilidade de enriquecimento da superfície com Pt ou a separação das fases de Pt e Sn. A Tabela 11 resume os resultados obtidos pelo estudo de TEM.

Tabela 11. Resultados obtidos pelo estudo de TEM para as várias amostras de catalisadores de Pt-Sn/C preparados.

Amostra	Tam. part. TEM / nm	σ^*
STT	3,0	0,19
N	3,0	0,18
H	3,2	0,20

* σ – coeficiente de polidispersão¹⁴⁵ (razão entre o desvio padrão e o valor médio)

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas para investigação dos processos de reestruturação que esse tipo de material pode sofrer quando aquecido.

A Figura 30(a) mostra uma curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para um catalisador Pt/C preparado por microemulsão com $w = 8$ e para o suporte carbono Vulcan XC-72. Godoi et al.⁵³ verificaram que nanopartículas de Pt suportadas sobre carbono e preparadas em microemulsões de AOT/n-heptano/água apresentaram um evento exotérmico bem definido em torno de 150 °C, que foi associado à reestruturação do material com aumento de cristalinidade.

A Figura 30(b) apresenta a medida de DSC em atmosfera inerte (N₂) para o catalisador Pt-Sn/C preparado em microemulsão sem tratamento térmico. Foi possível verificar que o material apresentou um processo endotérmico entre a temperatura ambiente e 100 °C, seguido de uma transição exotérmica irreversível que se completou em torno de 150 °C muito semelhante àquela observada em materiais Pt/C apresentada na Figura 30(a).

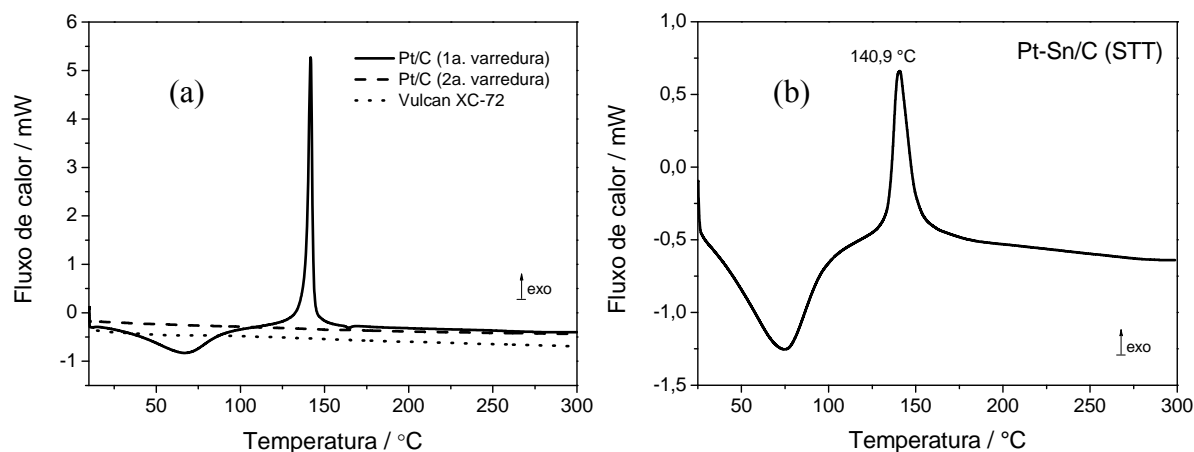


Figura 30. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador (a) Pt/C preparado por microemulsão com $w = 8$ e para o suporte carbono Vulcan XC-72⁶⁴ e (b) para o catalisador Pt-Sn/C preparado por microemulsão sem tratamento térmico.

Dessa maneira, é possível inferir que os catalisadores Pt-Sn/C preparados devem sofrer um processo de cristalização em torno dessa temperatura, o que ficou evidente com o aumento do tamanho médio de cristalito dos materiais tratados revelado pelos dados de DRX. Adicionalmente, o perfil do pico associado a esse evento para os materiais à base de Sn se apresenta mais alargado quando comparado ao observado para o material à base de Pt pura.

Curvas de análise por calorimetria exploratória diferencial de substâncias contendo impurezas geralmente apresentam alargamento dos picos de transição cristalina em relação àqueles observados para substâncias puras.¹⁴⁶ Esse fato evidencia que o Sn estaria incorporado de alguma forma na estrutura da Pt, analogamente a uma impureza, causando o alargamento do pico, o que seria um efeito típico da formação de liga. Devido ao fato dos dados de DRX não mostrarem a formação de liga no material STT, pode-se assumir que a quantidade de Sn na forma de liga no material como-preparado é relativamente pequena.

4.2.4 Análise por XPS

Os catalisadores Pt-Sn/C foram analisados por XPS com o objetivo de correlacionar as diferenças de atividade catalítica com a composição superficial. A Figura 31 apresenta os espectros de XPS de alta resolução da Pt 4f e Sn 3d para as amostras Pt-Sn/C sem tratamento térmico e tratadas em nitrogênio (N) e hidrogênio (H).

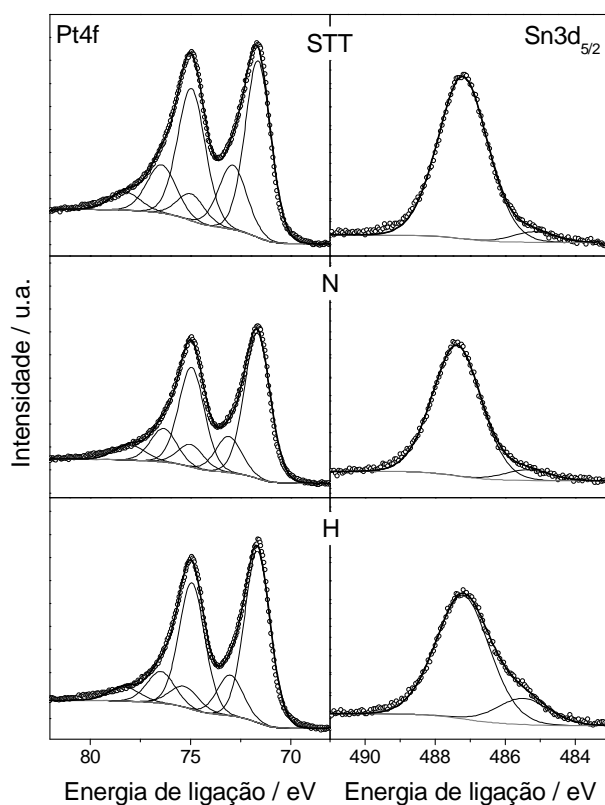


Figura 31. Espectros de XPS dos sinais Pt 4f e Sn 3d_{5/2} dos catalisadores Pt-Sn/C como indicados.

Os espectros da Pt 4f foram deconvoluídos em três dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} dos diferentes estados de oxidação. A deconvolução e a atribuição dos picos dos espectros da Pt 4f foram realizadas de modo idêntico ao tratamento dado aos catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão (seção 3.2.4).

As energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f_{7/2} e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal estão apresentadas na Tabela 12. De maneira geral, a Pt pode ser encontrada nas formas metálica e oxidada, basicamente como Pt(OH)₂ e PtO₂. Os resultados também mostram que o tratamento térmico em 150 °C em nitrogênio e hidrogênio promoveu o aumento da quantidade de Pt metálica, diminuindo a quantidade de óxidos hidratados.

Tabela 12. Energias de ligação dos componentes do pico Pt 4f_{7/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Amostra STT	Amostra N	Amostra H	Atribuição ¹²⁶
71,64(64%)	71,67(69%)	71,67(72%)	Pt(0)
72,90(25%)	73,10(20%)	73,02(18%)	Pt(II) - Pt(OH) ₂
74,96(10%)	74,97(11%)	75,30(10%)	Pt(IV)-PtO ₂ ; PtO ₂ ·nH ₂ O

Para a análise dos estados de oxidação do Sn, utilizaram-se os espectros do sinal Sn 3d_{5/2} (Figura 31). O sinal Sn 3d_{5/2} foi deconvoluído em duas componentes atribuídas ao Sn metálico (485,1 - 485,5 eV) e ao óxido de Sn(IV) (487,1 - 487,4 eV). As respectivas energias de ligação e porcentagem atômica de cada sinal estão relacionadas na Tabela 13.

Tabela 13. Energias de ligação dos componentes do pico Sn 3d_{5/2} dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Amostra STT	Amostra N	Amostra H	Atribuição ¹⁴⁷
485,18(5%)	485,37(7%)	485,49(17%)	Sn(0)
487,21(95%)	487,38(93%)	487,21(83%)	Sn(IV) - SnO ₂

De maneira geral, os dados revelaram que os catalisadores Pt-Sn/C apresentam quantidades substanciais de SnO₂, sendo que a menor parcela do Sn presente se encontra na forma metálica. Os dados da Tabela 13 mostram que o conteúdo de Sn na forma oxidada ou metálica permaneceu aproximadamente constante com o tratamento térmico em nitrogênio. Já a amostra tratada em hidrogênio apresentou um aumento significativo na quantidade de Sn metálico à custa da diminuição da quantidade de óxidos.

4.2.5 Análise por DXAS

Os experimentos de espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) foram utilizados para analisar as características eletrônicas dos eletrocatalisadores sob condições eletroquímicas *in situ*. A análise das linhas brancas foi realizada pelo método de Shukla.^{130,131} Os espectros de absorção foram ajustados pela mesma metodologia utilizada para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão (seção 3.2.5).

As Figuras 32(a) e (b) mostram respectivamente as absorções normalizadas na borda L₃ da Pt e a intensidade integrada da Lorentziana para os catalisadores Pt-Sn/C polarizados em 800 mV.

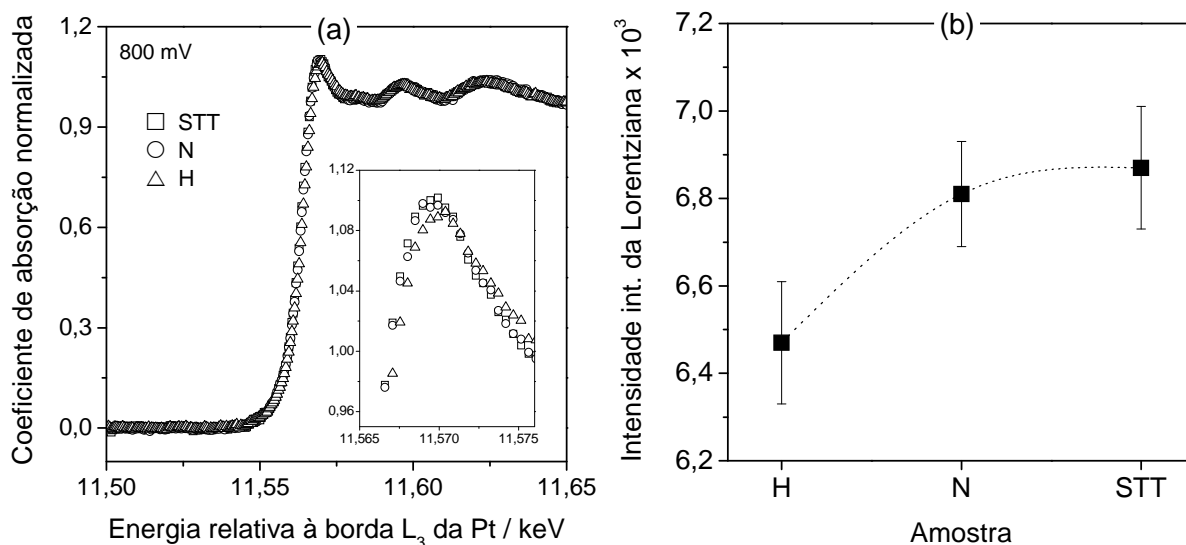


Figura 32. (a) Espectros de absorção de raios X da borda L₃ da Pt e (b) intensidade integrada da Lorentziana para os catalisadores Pt-Sn/C como indicados. Potencial aplicado: 800 mV.

De modo geral, todas as amostras mostram um aumento da intensidade da linha branca e da intensidade integrada da Lorentziana com o aumento do potencial aplicado, resultado da adsorção de espécies oxigenadas na superfície da Pt, como esperado.^{133,134} Além disso, a intensidade integrada da Lorentziana seguiu a mesma tendência para todas as amostras independentemente do potencial aplicado. A maior intensidade da linha branca foi sempre observada para a amostra STT, sendo que o catalisador H (tratado em hidrogênio) apresentou a menor intensidade de todo o conjunto (entre 7 e 10% menor dependendo do potencial).

Mukerjee e McBreen¹⁴⁸ reportaram uma diminuição da intensidade da linha branca para um catalisador Pt-Sn/C comercial (Pt:Sn 3:1 E-TEK) comparado a uma folha de Pt e interpretaram esse efeito como um preenchimento da banda 5d da Pt devido à formação de liga com o Sn. Em boa concordância com esse resultado, todos os catalisadores Pt-Sn/C desse trabalho apresentaram as intensidades de absorção normalizadas menores que a da Pt/C. Por outro lado, a interpretação dos resultados dessa técnica deve considerar que a diminuição da quantidade de espécies oxigenadas também contribui para a diminuição da intensidade da linha branca. Sendo assim, a diminuição da intensidade da linha branca observada para o catalisador tratado em hidrogênio é consistente com o aumento no grau de liga comprovado por DRX e a diminuição da quantidade de espécies oxigenadas revelada pelo estudo de XPS.

Os dados de DRX mostraram que a quantidade de Sn na liga não variou com o tratamento térmico em nitrogênio, sendo que a análise por XPS mostrou uma pequena diminuição no conteúdo das espécies oxidadas. Esse fato explica o ligeiro decréscimo da

intensidade integrada da Lorentziana observada para a amostra tratada em nitrogênio. De maneira geral, os dados de DXAS estão em excelente acordo com os resultados de DRX e XPS

4.2.6 Comportamento eletroquímico e propriedades electrocatalíticas.

4.2.6.1 Estudo em meio ácido

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores foram primeiramente avaliadas por voltametria cíclica. As curvas corrente-potencial obtidas em meio ácido para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado e tratados termicamente estão apresentadas na Figura 33.

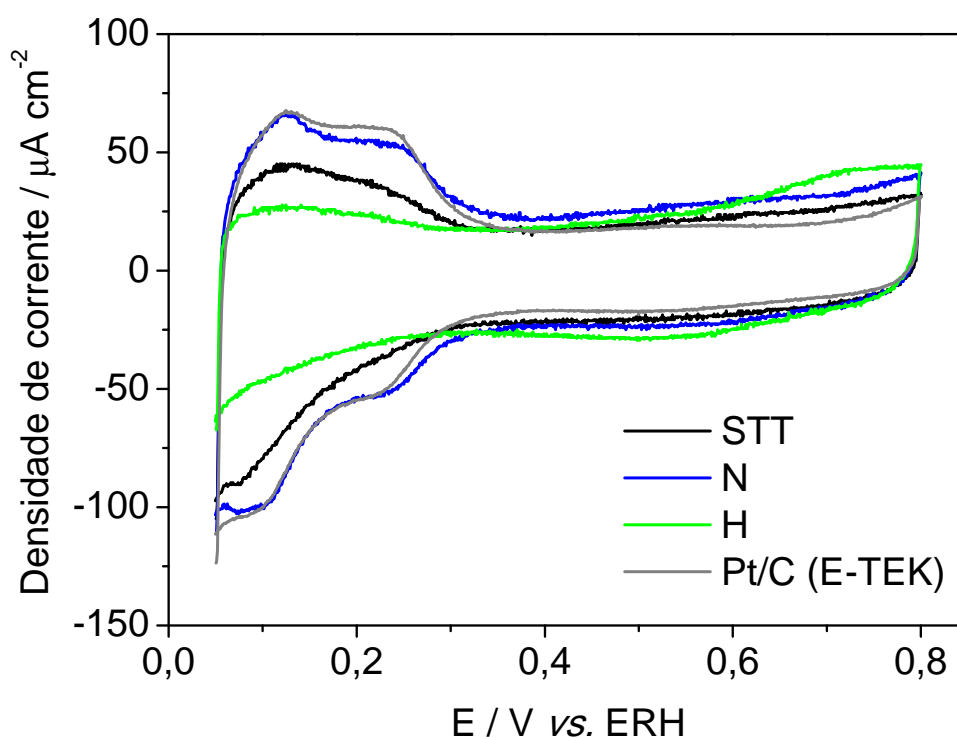


Figura 33. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado e tratados termicamente como indicado.

Em comparação com a curva do catalisador Pt/C comercial, é possível verificar que o processo de limpeza adotado para a remoção dos resíduos da síntese foi bastante satisfatório e produziu partículas limpas. Todos os catalisadores Pt-Sn/C mostraram um perfil típico de catalisadores à base de Pt suportados sobre carbono com diferenças nas cargas envolvidas nas curvas voltamétricas. As condições superficiais podem ser qualitativamente acessadas pela

análise da região de adsorção-dessorção de H. Apesar de ser conhecido que a adsorção de H em regime de subtensão não ocorre sobre o Sn ou SnO₂, avaliar quantitativamente a área real de Pt por esse processo não é muito adequado pois a adsorção de espécies oxigenadas pode se iniciar em potenciais em torno de 0,28 V vs. ERH.¹⁴⁹

Observa-se que o perfil das curvas voltamétricas e as cargas envolvidas apresentaram diferenças significativas com a atmosfera de tratamento térmico. Os catalisadores STT e H apresentaram menor definição do perfil característico dos processos de adsorção-dessorção de H em Pt policristalina em comparação ao catalisador N, cujo comportamento é muito semelhante ao catalisador Pt/C E-TEK. A perda de definição nessa região pode estar associada ao recobrimento da superfície da Pt com Sn metálico ou na forma de óxidos. O catalisador tratado em atmosfera de hidrogênio apresentou correntes relativamente menores nessa região quando comparado ao material sem tratamento, o que poderia estar associado a esse efeito devido ao aumento do grau de liga. Para o catalisador N, a similaridade do perfil da curva voltamétrica àquele observado para catalisadores Pt/C poderia ser interpretada como o resultado de um enriquecimento ou segregação de Pt na superfície causados pelo tratamento térmico.

4.2.6.2 Oxidação de CO adsorvido

As curvas de oxidação de CO em meio ácido para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado e tratados termicamente estão apresentadas na Figura 34.

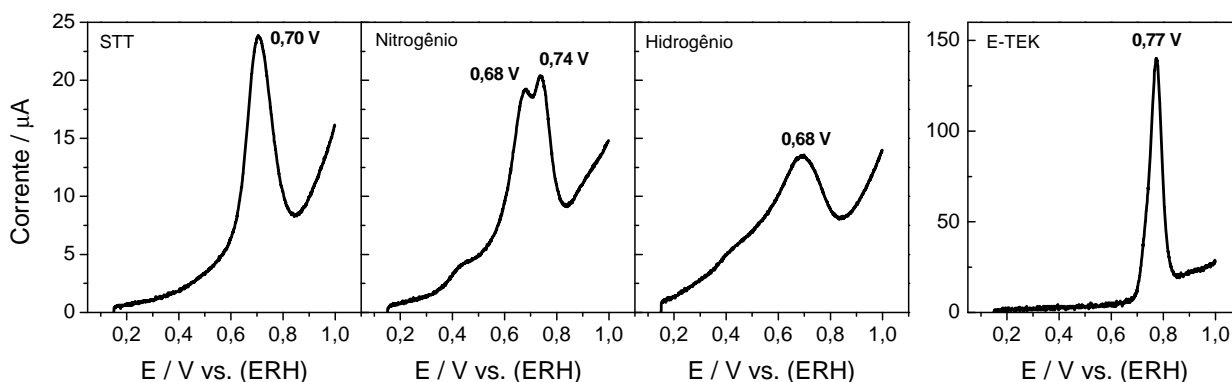


Figura 34. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Sn/C como-preparado em microemulsão e tratados termicamente como indicado. Pt/C comercial (E-TEK) para comparação.

Enquanto é geralmente aceito que os catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C são menos envenenados que o Pt/C por intermediários fortemente adsorvidos provenientes da oxidação do álcool (CO, por exemplo),¹¹² o estudo anterior⁵⁴ mostrou que os catalisadores Pt-Ru/C que apresentam as maiores correntes para a oxidação do metanol não são necessariamente os mais eficientes para a oxidação de CO adsorvido.

De maneira geral, todos os catalisadores à base de Pt-Sn apresentaram potenciais de pico em valores menores em relação ao catalisador Pt/C. Os dados também mostraram diferenças significativas para os materiais tratados termicamente em diferentes atmosferas. O material como-preparado apresentou o potencial de pico em torno de 0,70 V. O catalisador Pt/C comercial apresentou um valor 70 mV maior (0,77 V) comparado aos catalisadores à base de Pt-Sn comprovando que, de acordo com o mecanismo bifuncional, o Sn deve estar atuando como doador de espécies oxigenadas, favorecendo a remoção oxidativa do CO adsorvido na superfície, ou ainda produzindo efeitos eletrônicos que enfraquecem a ligação entre o CO e a superfície da Pt. Esse mesmo efeito pôde ser observado para os materiais tratados em atmosfera de hidrogênio os quais apresentaram um potencial de pico em torno de 0,68 V, indicando que o aumento do grau de liga proporcionado pela atmosfera redutora melhora ainda mais a capacidade de oxidar o CO superficial desse material comparado àqueles sem tratamento térmico.

O estudo ainda revelou que o material tratado em atmosfera de nitrogênio apresentou dois picos de oxidação que aparecem sobrepostos. Um pico de menor potencial, em torno de 0,68 V, semelhante ao observado no tratamento com hidrogênio, e outro de maior potencial, em torno de 0,74 V, que se aproxima daquele observado em catalisadores à base de Pt pura. Esse fato se mostra particularmente interessante, pois sugere que o tratamento térmico tende a aumentar o grau de liga. No entanto, a ausência da atmosfera redutora parece favorecer a segregação da Pt na superfície, sendo que o material apresenta um comportamento misto. Esses dados estão em excelente acordo com as curvas voltamétricas em meio ácido, que já mostram que o material tratado em nitrogênio apresentou a região de adsorção-dessorção de H muito similar à região do catalisador Pt/C comercial.

Segundo o mecanismo bifuncional, o Sn atua como doador de espécies oxigenadas o que promove a remoção oxidativa das espécies do tipo CO da superfície do catalisador em potenciais mais baixos. Por outro lado, os resultados de DXAS mostraram que a intensidade da linha branca diminui com o aumento da quantidade de Sn metálico. Sendo assim, esse efeito eletrônico também pode estar contribuindo para o enfraquecimento da ligação do CO com a superfície da Pt, como sugerido em vários trabalhos na literatura.^{95,137,150,151}

A validade da determinação da área ativa dos catalisadores utilizando-se a carga da oxidação de CO adsorvido ainda é um aspecto que gera controvérsias. Weaver et al.¹⁵² apontaram a necessidade de da realização de correções em relação à adsorção de ânions e ao carregamento da dupla camada elétrica. Infelizmente, ainda não há um consenso definitivo sobre esse procedimento até o momento.

4.2.6.3 Oxidação de etanol

Na Figura 35 estão apresentados os resultados de voltametria cíclica em solução de etanol para os catalisadores Pt-Sn/C preparados. Como o esperado, verifica-se que o início da oxidação ocorre em potenciais menores (0,25 V) para o catalisador de Pt-Sn/C como-preparado, comparado ao catalisador de Pt/C comercial (E-TEK), para o qual a oxidação se inicia somente em potenciais acima de 0,35 V.

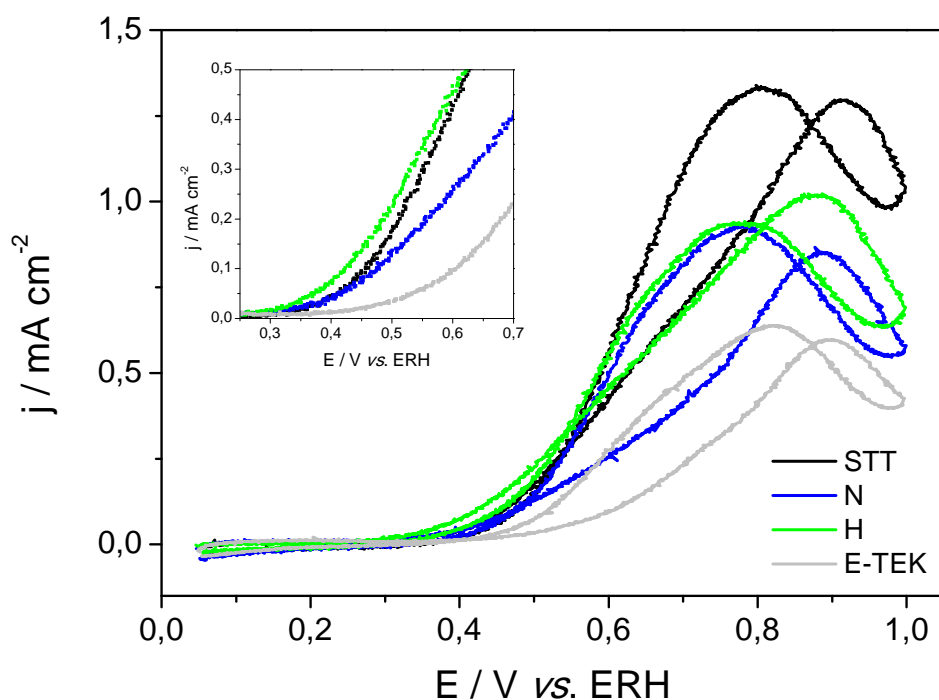


Figura 35. Curvas corrente-potencial obtidas a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para as amostras Pt-Sn/C como indicado.

As curvas de cronoamperometria obtidas em 0,5 V estão apresentadas na Figura 36. Observa-se que as densidades de corrente medidas em potencial constante são dependentes das características dos catalisadores.

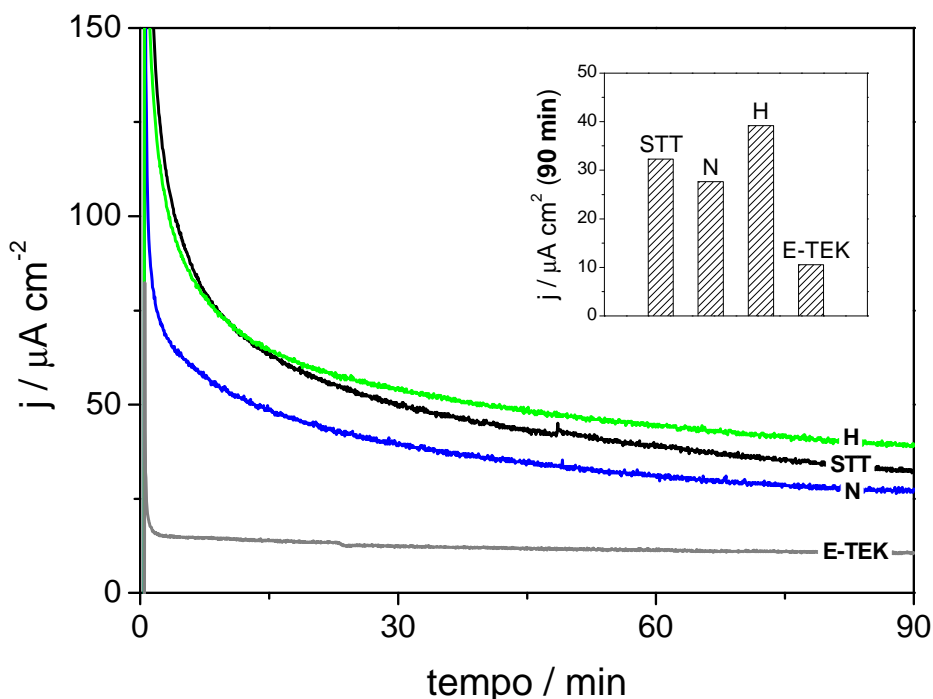


Figura 36. Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V. Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ para os diferentes catalisadores como indicado.

Todos os catalisadores de Pt-Sn/C apresentaram maiores densidades de corrente que o catalisador de Pt/C comercial. A curva de cronoamperometria para o catalisador tratado em nitrogênio apresentou a menor corrente de oxidação dentre os materiais preparados, enquanto que as maiores correntes foram observadas para o catalisador tratado em hidrogênio. Outro fato interessante é que a oxidação de etanol segue as mesmas tendências observadas para a oxidação de CO adsorvido, em contraste com o que se observa com os catalisadores Pt-Ru/C do estudo anterior.⁵⁴

Como mencionado anteriormente, as diferenças significativas observadas na atividade eletrocatalíticas de materiais Pt-Sn/C reportadas na literatura parecem depender fortemente do procedimento de preparação adotado. Godoi et al.,⁵³ em um estudo recente com catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão, mostraram que as quantidades de liga e óxidos presentes nesses materiais são uma propriedade dependente do tamanho de partícula. No caso dos catalisadores à base de Pt-Sn, as diferenças reportadas na literatura em relação à atividade eletrocatalítica podem não estar associadas somente aos efeitos de tamanho de partícula e de

composição, mas também a diferentes proporções entre óxidos e liga. Apesar de terem sido feitas algumas tentativas de estabelecer relações entre as contribuições da liga Pt-Sn e do SnO₂ para a melhora na atividade catalítica da oxidação do etanol, a comparação dos resultados de catalisadores com diferentes propriedades e obtidos por diferentes métodos ainda não esclareceu essa questão.

A melhora da atividade catalítica de materiais Pt-SnO₂/C foi interpretada por Mann et al.¹⁵³ como uma evidência de que a liga Pt-Sn não é uma fase catalítica necessária para a oxidação de etanol. Em contraste, estudos realizados por Colmati et al.¹⁵⁴ revelaram que a atividade catalítica de materiais Pt-Sn/C parece depender da quantidade de Sn nas diferentes fases (liga ou não). Baseados nessas observações, a existência de uma distribuição ótima entre as diferentes fases que o Sn pode assumir foi sugerida pelos autores.¹⁵⁴ Zhu et al.¹⁵⁵ prepararam catalisadores Pt-SnO₂/C e Pt-Sn/C utilizando diferentes procedimentos de síntese para variar o grau de liga. Eles concluíram que um menor grau de liga acarreta um aumento da produção de ácido acético, enquanto que os catalisadores com maior grau de liga (Pt-Sn/C) promoveram uma oxidação mais completa do álcool.

É importante salientar que o estudo sobre os efeitos das quantidades de liga e óxidos aqui apresentado foi conduzido com catalisadores Pt-Sn/C que apresentam tamanhos de partícula e composição total muito próximos. As curvas voltamétricas em meio ácido e os experimentos de oxidação de CO adsorvido sugerem que o tratamento térmico em nitrogênio causa a segregação da Pt na superfície, e portanto, a menor atividade catalítica para oxidação de etanol apresentada por esse material pode ser interpretada como o resultado da superfície apresentar um caráter muito próximo ao da Pt pura. Além disso, a comparação dos resultados da oxidação de etanol da Pt/C comercial com os obtidos para o catalisador como-preparado mostra claramente que a presença de Sn, mesmo que quase completamente na forma oxidada, oferece um efeito promotor da atividade catalítica. Essa observação está em boa concordância com trabalhos anteriormente publicados na literatura.^{153,154,156}

De acordo com os dados de DRX, o tratamento térmico em hidrogênio promoveu um aumento do grau de liga, o que melhorou a atividade catalítica para a oxidação de etanol como mostram alguns dados publicados anteriormente.^{108,111,112,157,158} Um fato bastante interessante é que as densidades de corrente apresentadas na Figura 36 seguem a mesma tendência das intensidades integradas das bandas de absorção da borda L₃ da Pt da Figura 32(b), indicando que a melhora na atividade catalítica produzida pelo aumento do grau de liga está também correlacionada com a ocupação da banda 5d da Pt.

Em síntese, o presente estudo foi realizado na ausência de efeitos de tamanho e composição total. Ainda que a presença de espécies de Sn na forma de óxido melhore a atividade catalítica para oxidação de etanol comparada a Pt/C, o aumento da quantidade de Sn metálico à custa da diminuição da quantidade de seus óxidos, - e o consequente preenchimento da banda 5d da Pt - resulta em melhores resultados para eletro-oxidação de etanol em catalisadores Pt-Sn/C.

4.3 Conclusões

O método da microemulsão permitiu preparar catalisadores Pt-Sn/C com estreita distribuição de tamanho de partícula e dispersão uniforme sobre o carbono suporte.

O tratamento térmico em condições brandas e em diferentes atmosferas permitiu que a estrutura e o grau de liga dos materiais preparados pudessem ser modificados sem variação do tamanho de partícula.

Enquanto se verificou que a presença de Sn na forma de óxido confere um efeito promotor à eletrocatalise da oxidação do etanol sobre os materiais, o tratamento térmico em hidrogênio produziu materiais com maior conteúdo de Sn na forma de liga, os quais apresentaram o melhor resultado para a oxidação do álcool.

Esse efeito foi interpretado em termos de um maior preenchimento da banda 5d da Pt com o aumento do grau de liga, sendo que a oxidação de CO seguiu a mesma tendência.

De maneira geral, o estudo mostrou que a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores Pt-Sn/C com mesmo tamanho de partícula pode ser melhorada com o aumento da quantidade de Sn metálico à custa da diminuição da quantidade de Sn na fase oxidada.

Estudos dos mecanismos de reação e uma análise detalhada dos produtos de reação também poderão contribuir ao esclarecimento do papel dos óxidos na eletrocatalise da oxidação de etanol em materiais Pt-Sn.

5 Método do poliol modificado

5.1 Motivação

Os resultados dos estudos anteriores com os catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C preparados por microemulsão revelaram que os materiais à base de Pt-Sn com maior incorporação de Sn na fase liga são mais eficientes para a oxidação eletroquímica de etanol, enquanto a presença de espécies oxidadas de Ru mostrou-se essencial para a oxidação de metanol sobre os catalisadores à base de Pt-Ru.

Como apresentado na introdução desse trabalho, a síntese de nanopartículas em meio praticamente anidro pelo método do poliol e suas modificações é considerada uma rota bastante promissora para a obtenção de materiais metálicos com baixo conteúdo de óxidos e, conseqüentemente, com maior grau de liga. Sendo assim, foram preparados materiais à base de Pt-Sn e Pt-Ru por essa metodologia para tentativamente melhorar a atividade catalítica para a oxidação de etanol dos catalisadores Pt-Sn e demonstrar que uma metodologia de síntese que gera maiores quantidades de liga talvez não seja a mais adequada para preparar materiais à base de Pt-Ru para a oxidação de metanol.

5.2 Parte Experimental

5.2.1 Preparação dos catalisadores Pt-M/C

Foram preparados catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Ru/C pelo método do poliol modificado utilizando-se duas abordagens distintas. **(i)** A primeira abordagem consiste em uma modificação proposta por Sun et al.⁷⁴ do método do poliol primeiramente reportado por Fievet e colaboradores⁶⁷. O método foi modificado, substituindo o diol de cadeia curta (etileno glicol) - que atua simultaneamente como solvente e como agente redutor - por um diol de cadeia longa (1,2-hexadecanodiol), utilizando octiléter como solvente e ácido oléico e oleilamina como agentes protetores para sintetizar as nanopartículas. **(ii)** Uma segunda abordagem, baseada em uma modificação descrita por Yano et al.,⁸⁷ emprega trietilboroidreto de lítio como agente redutor extra juntamente com o usual 1,2-hexadecanodiol. Finalmente, o processo de ancoragem em carbono realizado após a obtenção e lavagem das nanopartículas em ambas as abordagens foi o reportado por Santiago et al..⁸⁶

5.2.1.1 Abordagem (i): preparação dos catalisadores Pt-M/C sem redutor extra

Quantidades determinadas de acetilacetonato de Pt(II) e 1,2-hexadecanodiol (razão molar diol:Pt igual a 3:1) foram adicionadas em dioctil éter (3,75 mL para cada 10 mg de metais) num balão de três vias. O sistema foi então aquecido sob agitação até 110 °C em atmosfera de argônio, sendo mantido nessa temperatura por 10 min. Em seguida, adicionou-se à mistura o precursor do segundo metal - acetilacetonato de Ru(III) ou acetato de Sn(II) - e quantidades adequadas dos agentes protetores, ácido oléico e oleilamina (razão molar protetor:Pt igual a 4:1 para ambos os protetores). A mistura final foi então aquecida a aproximadamente 298 °C e mantida sob refluxo nessa temperatura por 30 minutos. A dispersão foi então resfriada até a temperatura ambiente.

O processo de limpeza foi realizado com a redispersão das nanopartículas em hexano e precipitação com etanol, seguida de centrifugação. O sobrenadante foi então descartado e as partículas foram redispersas em etanol com a adição dos agentes protetores (1 µL de cada agente para cada 1 mg de metais) para evitar a aglomeração. A mistura foi centrifugada novamente e esse processo foi repetido até que o sobrenadante se apresentasse límpido e incolor. Após a última centrifugação, o sobrenadante foi descartado e as partículas foram redispersas em hexano com adição dos agentes protetores (1 µL de cada agente para cada 1 mg de metais). A dispersão foi então misturada ao carbono de elevada área superficial (Vulcan XC-72, Cabot) previamente disperso em isopropanol em um banho ultrassônico por 15 min. A mistura foi finalmente mantida sob agitação por 12 h para a ancoragem das nanopartículas (20% em massa de metal sobre o carbono). Yano et al.⁸⁷ demonstraram que a carga de metal sobre o carbono suporte é muito próxima à nominal para catalisadores preparados por essa metodologia.

Após o processo de limpeza e a etapa de ancoragem, o catalisador suportado foi filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm de tamanho de poro (Millipore), lavado com etanol, acetona e água ultrapura e seco em estufa a 80 °C por 2 h. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional. A Figura 37 resume as etapas da rota de síntese dos catalisadores pelo método do poliol modificado sem o redutor extra.

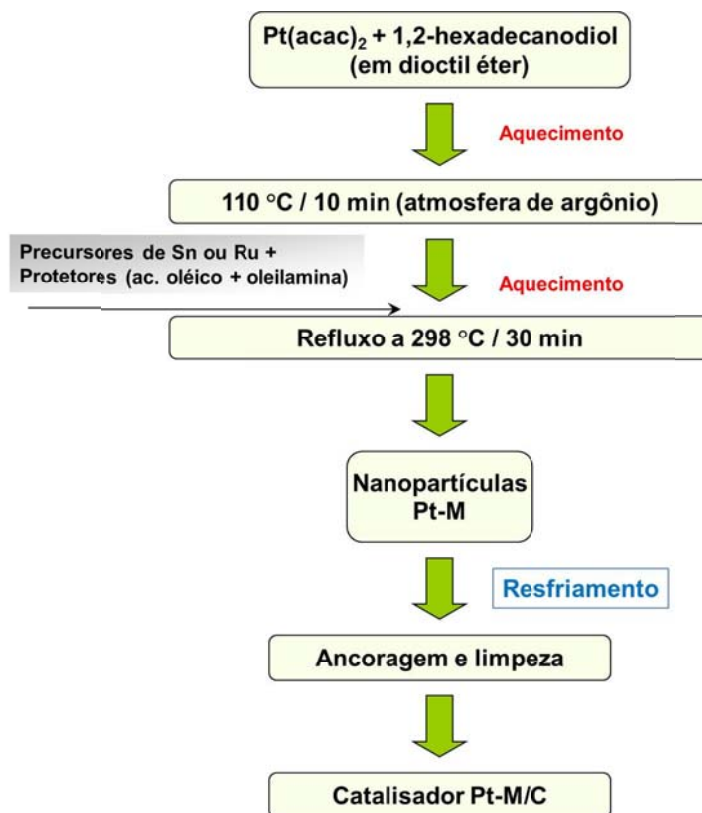


Figura 37. Fluxograma para preparação dos catalisadores Pt-M/C pelo método do poliol modificado na ausência de redutor extra.

5.2.1.2 Abordagem (ii): preparação dos catalisadores Pt-Sn/C com trietilboroidreto de lítio

Acetilacetato de Pt(II), acetato de Sn(II) e 1,2-hexadecanodiol, em quantidades determinadas, foram misturados em dióctil éter num balão de três vias. O sistema foi então aquecido a 3 °C min^{-1} até 110 °C em atmosfera de argônio e sob agitação, sendo mantido nessa temperatura por 10 min. Em seguida, quantidades adequadas de ácido oléico e oleilamina (agentes protetores) foram adicionadas ao sistema, o qual foi mantido nessa temperatura por mais 10 min. A mistura foi então aquecida a 5 °C min^{-1} até 220 °C e mantida nessa temperatura por 30 min. Adicionou-se então solução de trietilboroidreto de lítio em tetraidrofurano (THF) 1 mol L^{-1} (razão molar redutor:metais igual a 4:1) e, após 10 min, a temperatura foi elevada até que a mistura entrasse em regime de refluxo em aproximadamente 298 °C , a qual foi mantida por mais 30 min. A dispersão foi então resfriada até a temperatura ambiente. Todas as proporções dos outros reagentes, bem como as etapas de limpeza e suporte das nanopartículas foram as mesmas utilizadas na seção 5.2.1.1. A Figura 38 resume

as etapas da rota de síntese dos catalisadores pelo método do poliol modificado com trietilboroidreto de lítio como redutor extra.

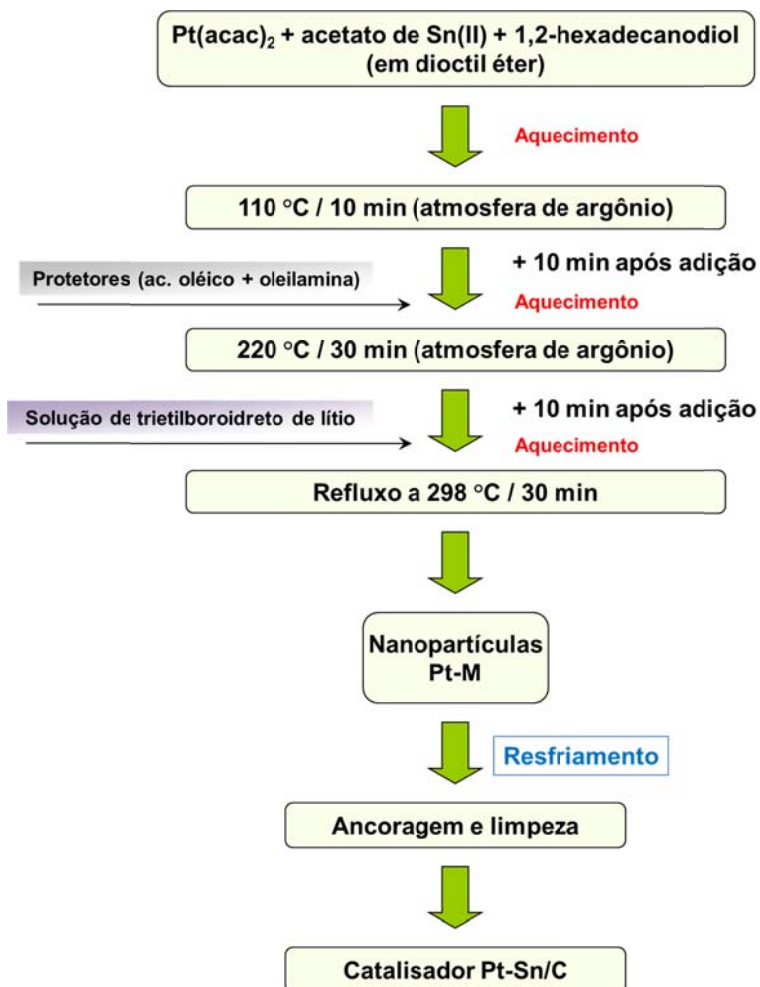


Figura 38. Fluxograma para preparação dos catalisadores Pt-M/C pelo método do poliol modificado utilizando trietilboroidreto de lítio como redutor extra.

5.2.2 Tratamento térmico

Uma parte da amostra do catalisador Pt-Ru/C preparado por poliol sem a adição de redutor extra foi tratado em atmosfera de hidrogênio a 150 °C por 1h. Para isso, utilizou-se um forno tubular convencional como descrito na seção 3.1.2.

5.2.3 Caracterização

5.2.3.1 Difractometria de raios X

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D Max2500 PC. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406 \text{ \AA}$ ($K\alpha$ do Cu).

5.2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise por XPS foi realizada com um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). A metodologia de análise empregada foi a mesma descrita para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão (seção 3.1.3.2).

5.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

O equipamento Philips CM200, operando a 200 kV e equipado com sistema EDS, foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

5.2.3.4 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas como descrito na seção 3.1.3.5 para os catalisadores Pt-Ru. Os materiais também foram avaliados na forma de camada ultrafina.

5.2.3.4.1 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a 50 mV s^{-1} , entre 0,05 e 0,8 V. As propriedades electrocatalíticas em relação à oxidação de metanol e etanol foram avaliadas por varreduras de potencial a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1 V, em solução ácida dos álcoois ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.2.3.4.2 Cronoamperometria

A atividade electrocatalítica dos materiais em relação à oxidação de álcool foi avaliada por cronoamperometria em solução ácida de metanol ou etanol (metanol ou etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), aplicando-se um salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V, mantendo o potencial por 1,5 h ou 2 h.

5.2.3.4.3 Oxidação de CO (Stripping)

As medidas de oxidação de CO adsorvido foram realizadas nas mesmas condições descritas na seção 3.1.3.5.4 para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão.

5.2.3.4.4 Medidas em célula unitária

As medidas foram realizadas pela obtenção de curvas de polarização coletadas galvanostaticamente em células a combustível unitárias. Os eletrodos de difusão de gás foram constituídos de uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora foi preparada pela deposição por filtração no tecido de carbono de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e Teflon[®] (PTFE - TE - 306 A, Dupont). A camada catalisadora foi constituída de uma mistura do pó catalisador com Nafion[®], depositados sobre a camada difusora. Os conjuntos membrana-eletrodos (MEA) de 5 cm^2 foram preparados por prensagem a quente a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 1000 kg cm^{-2} por 5 minutos.

As medidas de polarização com DEFC (célula a combustível de etanol direto) foram conduzidas utilizando-se eletrodos de difusão de gás com carga de Pt e Nafion[®] de 1 mg cm^{-2} e 30% em massa respectivamente em ambos os eletrodos. Utilizou-se Pt/C 20% em massa comercial (E-TEK) no cátodo, enquanto que no ânodo utilizaram-se os electrocatalisadores de

Pt-Sn/C preparados pelo método do poliol com adição de trietilboroidreto de lítio. Membranas de Nafion[®] 115 (DuPont) foram utilizadas como eletrólito.

No ânodo, foi utilizado etanol com concentração de 2 mol L⁻¹ e fluxo de 1 mL min⁻¹. A alimentação com o etanol foi realizada em temperatura ambiente por meio de uma bomba peristáltica (Masterflex). A temperatura da célula e do O₂ utilizado nas medidas foi de 80 °C e a pressão absoluta no cátodo foi de 3 atm.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Catalisadores Pt-Sn/C e Pt-Ru/C preparados sem trietilboroidreto de lítio

5.3.1.1 Caracterização física

Os padrões de difração para os catalisadores Pt-Sn e Pt-Ru/C obtidos pela abordagem (i) estão mostrados na Figura 39.

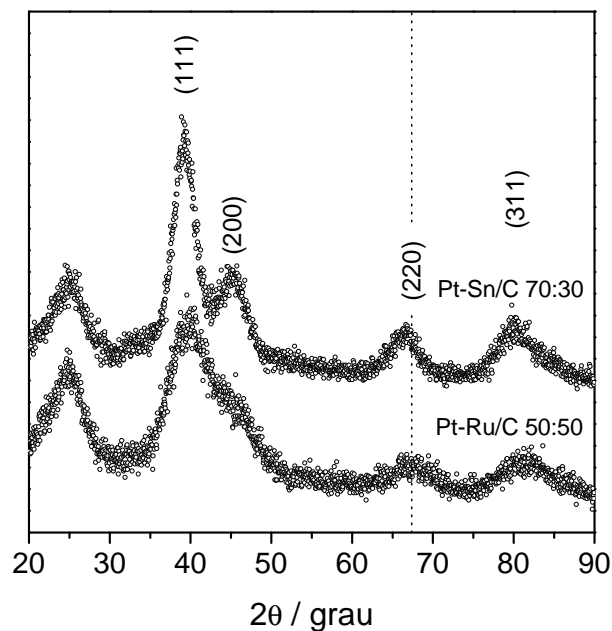


Figura 39. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C, Pt-Ru/C sintetizados pelo método do poliol sem redutor extra.

Como esperado, os sinais de difração observados são os mesmos associados à estrutura fcc da Pt (JCPDS 4-802) para todos os catalisadores. De modo geral, os picos são largos e apresentam-se deslocados para maiores ou menores valores de 2θ , dependendo do segundo metal, indicando formação de liga como anteriormente discutido.

O pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^\circ$ foi usado para calcular o tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer assumindo-se que as partículas sejam esféricas.¹¹⁹ A fração do segundo metal na forma de liga foi estimada assumindo-se que a variação do parâmetro de rede com a quantidade do segundo metal segue a lei de Vegard.⁵³

A Tabela 14 resume os resultados da análise de DRX para os catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C sintetizados pelo método do poliol modificado sem adição de redutor extra.

Tabela 14. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C sintetizados pelo método do poliol modificado sem adição de redutor extra.

Amostra	2θ (grau) planos [220]	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	Comp. da liga (Pt:M %at.)
Pt-Sn/C (7:3)	66,5	2,4	3,9736	84:16
Pt-Ru/C (1:1)	67,6	1,8	3,9164	91:09

Os resultados mostram que o catalisador Pt-Sn/C incorporou na liga aproximadamente 50% do Sn presente, revelando que o método do poliol gerou catalisadores com maior quantidade de Sn incorporado na fase liga comparado com o método de microemulsão. O catalisador Pt-Ru/C apresentou um desvio significativo da composição estimada por DRX em relação à composição nominal, sendo que a liga contém apenas 9% de Ru. Os dados de DRX também mostram que as nanopartículas de Pt-Ru apresentaram tamanho de cristalito bastante reduzido em torno de 1,8 nm. Um estudo⁵³ publicado pelo nosso grupo com catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão revelou que nanopartículas de Pt-Ru (1:1 em átomos), preparadas por microemulsão com $w = 4$, com tamanho reduzido (menor que 2,4 nm - TEM) apresentaram baixa cristalinidade com incorporação em torno de 1,5% de Ru na fase liga. Sendo assim, os dados sugerem que a baixa incorporação de Ru apresentada pelo material sintetizado por poliol estaria associada a um efeito de tamanho. Portanto, o segundo metal pode estar segregado e, como o meio reacional contém baixa quantidade de água, é provável que o Ru segregado esteja predominantemente na forma metálica ou mesmo na forma oxidada. Apesar dos difratogramas de raios X da Figura 39 não apresentarem sinais

relacionados aos óxidos desses metais, a presença dessas espécies na forma amorfa não pode ser descartada.⁵³

A Figura 40(a) mostra uma micrografia TEM de alta resolução do catalisador Pt-Ru/C preparado pelo método do poliol. O tamanho médio de partícula em torno de 1,9 nm, muito próximo ao tamanho de cristalito, demonstra que as nanopartículas são monocristalinas.

A micrografia da Figura 40(b) indica a escolha de uma nanopartícula sobre a qual se realizou, no modo TEM varredura (STEM), a coleta de espectros EDX para obtenção de mapas de composição de alguns elementos como mostra as Figuras 40(c-e).

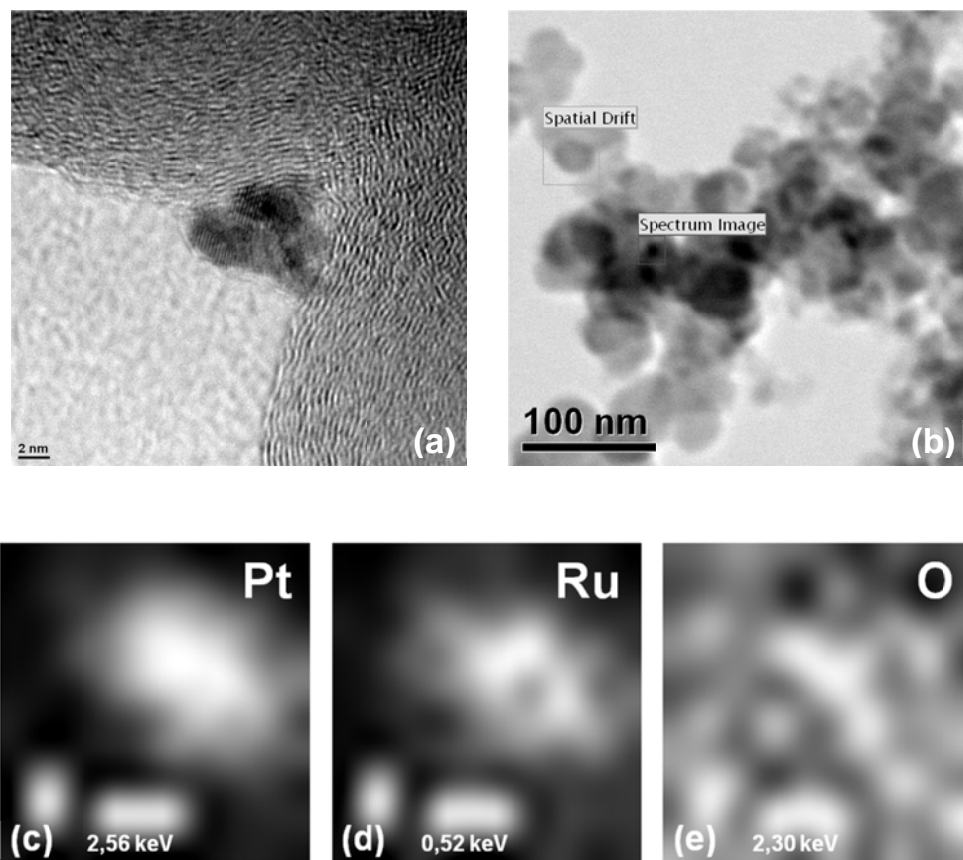


Figura 40. (a) Micrografia TEM de alta resolução no modo convencional e (b) no modo varredura (STEM) sobre uma nanopartícula de 20 nm (*spectrum image*) com os respectivos (c-e) mapas de composição dos elementos indicados para o catalisador Pt-Ru/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra. As regiões claras indicam maior concentração do elemento mapeado.

De maneira geral, o estudo de mapeamento de composição mostrou que tanto a Pt como o Ru compõem o interior da nanopartícula – Figuras 40(c) e (d). Apesar desse resultado demonstrar que as concentrações de Pt e Ru são consideravelmente altas no interior da partícula, não se pode afirmar que esses elementos constituem uma fase liga. O estudo de difratometria de raios X demonstrou que a concentração de Ru na liga está em torno de 9%, de modo que o Ru no interior da nanopartícula estaria segregado na forma metálica ou na forma de óxido-hidróxido. Esses resultados ainda revelaram que a concentração dos metais na superfície da nanopartícula é menor em relação ao seu interior (menor intensidade de tons claros) o que sugere o caráter oxidado dos metais nessa região.

O mapeamento de composição do elemento oxigênio está mostrado na Figura 40(e). É possível verificar que a distribuição de concentração desse elemento é aproximadamente homogênea sobre toda extensão da região analisada de acordo com o esperado. O oxigênio está presente na forma de óxidos metálicos e na superfície do carbono suporte rico em grupos funcionais oxigenados.

A Figura 41 mostra uma micrografia TEM do catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.

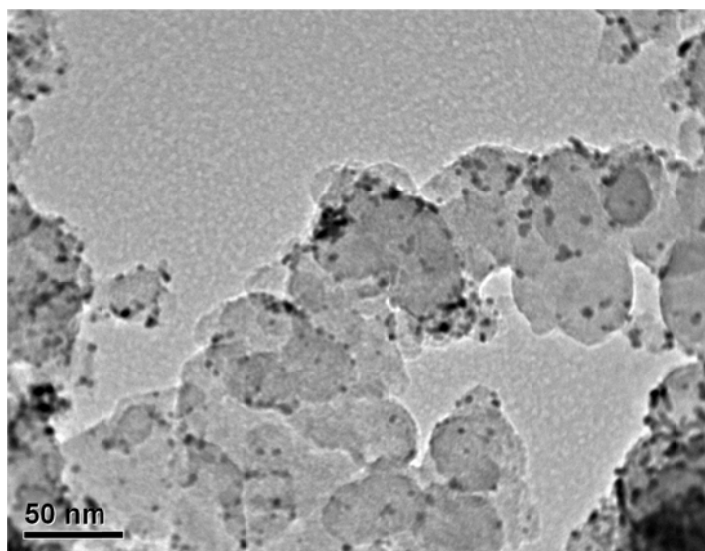


Figura 41. Micrografia TEM do catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.

De maneira geral, verifica-se que o método do poliol produziu um catalisador com dispersão homogênea sobre o carbono suporte, com tamanho de nanopartículas entre 2 e 4 nm.

5.3.1.2 Caracterização eletroquímica

5.3.1.2.1 Catalisador Pt-Ru/C preparado por poliol sem redutor extra

O comportamento eletroquímico geral do catalisador Pt-Ru/C preparado por poliol sem redutor extra foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a 50 mV s^{-1} , entre 0,05 e 0,8 V como mostra a Figura 42.

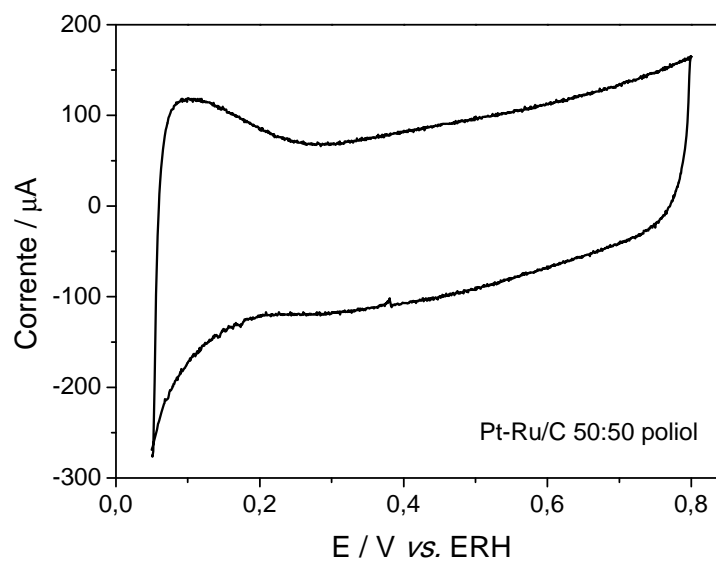


Figura 42. Curva corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt-Ru/C preparado pelo método do poliol sem adição de redutor extra.

É possível verificar que a curva obtida mostrou um perfil típico de catalisadores suportados como o esperado. Quando comparado ao da Pt, o perfil voltamétrico do catalisador mostra uma menor definição dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio devido à presença do segundo metal e à formação de espécies óxido-hidróxido em baixos potenciais. O catalisador Pt-Ru/C apresenta especificamente uma região de dupla camada mais larga que pode ser explicada pela presença Ru na superfície na forma metálica ou como óxido como discutido no caso dos catalisadores Pt-Ru sintetizados por microemulsão.

A reação de oxidação de metanol sobre o catalisador Pt-Ru/C foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Para esse estudo, uma parte da amostra do catalisador como-preparado foi tratada termicamente em hidrogênio a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para comparação.

A Figura 43(a) mostra as curvas corrente-potencial de oxidação de metanol para os catalisadores Pt-Ru/C como-preparado por polioli e tratado em atmosfera de hidrogênio. Os dados revelaram que o potencial de início da reação, em torno e 0,3 V, está bastante abaixo do verificado para a Pt pura em ambos os casos. No entanto, o catalisador sem tratamento térmico apresentou curvas com correntes menores quando comparado ao catalisador preparado por microemulsão. A Figura 43(b) mostra as curvas cronoamperométricas para os catalisadores Pt-Ru/C como-preparado e tratado em hidrogênio. Os dados revelaram que o tratamento térmico em hidrogênio diminui a atividade catalítica para oxidação de metanol, provavelmente devido à remoção de espécies oxidadas de Ru importantes para a reação como já foi discutido previamente.

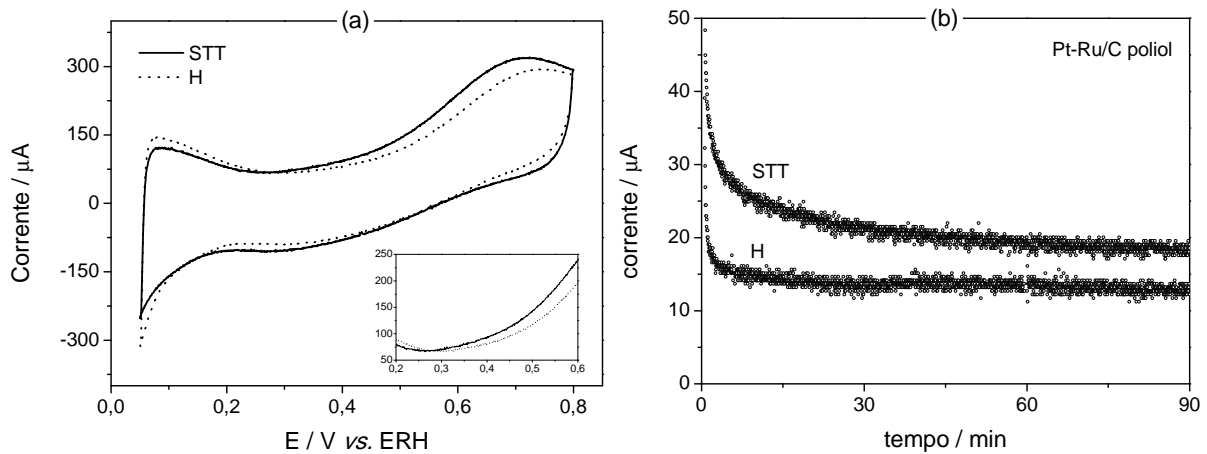


Figura 43. Curvas (a) corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} e (b) corrente-tempo em $0,5 \text{ V}$ para os catalisadores Pt-Ru/C preparado por polioli sem tratamento térmico (STT) e tratado termicamente em hidrogênio (H). Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Em conclusão, foi possível demonstrar que o método do polioli modificado não é o mais adequado para preparar materiais à base de Pt-Ru para a oxidação de metanol. Os resultados mostraram que os materiais preparados por essa metodologia não apresentaram atividade catalítica satisfatória para a oxidação do álcool, devido à pequena quantidade de espécies oxigenadas formadas no meio praticamente anidro da síntese. Deve-se salientar que esses resultados estão coerentes com aqueles obtidos do estudo dos catalisadores preparados por microemulsão. Assim sendo, consideramos desnecessário estudar os efeitos da adição de um redutor extra na metodologia de síntese uma vez que os resultados demonstraram os benefícios de uma fase oxidada de Ru para a eletrocatalise da oxidação de metanol em catalisadores à base de Pt-Ru.

5.3.1.2.2 Catalisador Pt-Sn/C preparado por polioli sem redutor extra

A Figura 44(a) mostra a curva corrente-potencial em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a 50 mV s^{-1} , entre 0,05 e 0,8 V para o catalisador Pt-Sn/C preparado por polioli sem redutor extra; e na Figura 44(b) observa-se uma curva de oxidação de CO adsorvido em meio ácido e temperatura ambiente para o mesmo catalisador.

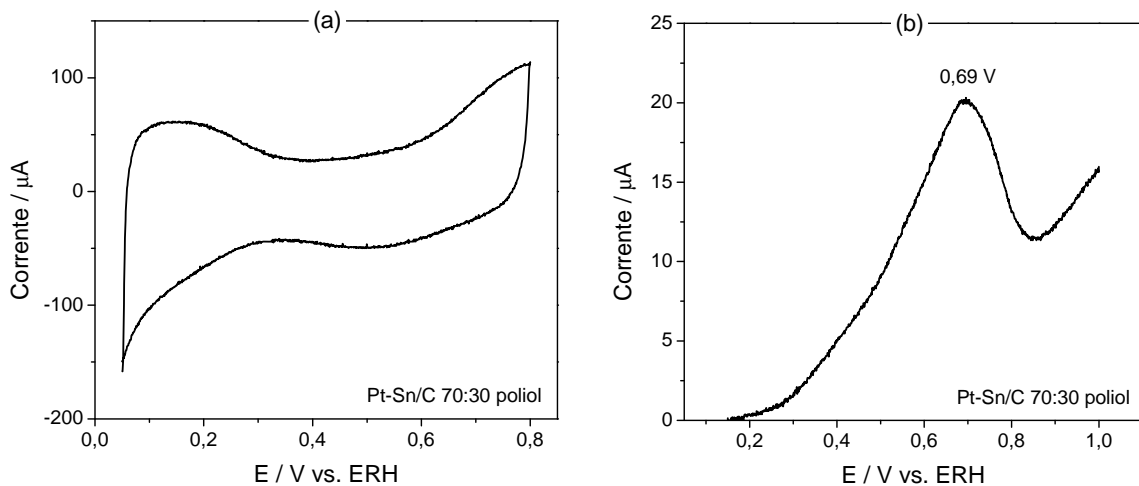


Figura 44. Curvas (a) corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção para o catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do polioli sem adição de redutor extra.

Como discutido anteriormente, a curva da Figura 44(a) mostrou um perfil típico de catalisadores suportados como o esperado, sendo que as partículas estão em bom estado de limpeza. A curva de oxidação de CO adsorvido da Figura 44(b) foi utilizada para a determinação da área eletroquimicamente ativa, sendo que o perfil da curva, o potencial inicial e o potencial de pico da oxidação de CO se apresentaram muito similares aos do catalisador Pt-Sn/C preparado por microemulsão tratado em atmosfera de hidrogênio. O catalisador preparado por polioli também apresentou um deslocamento expressivo do potencial do pico de oxidação de CO para menores valores em comparação ao da Pt/C, refletindo que esse método produz partículas com propriedades superficiais próximas às alcançadas à custa do tratamento térmico em hidrogênio com o material preparado por microemulsão.

A reação de oxidação de etanol sobre o catalisador Pt-Sn/C foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria. A Figura 45(a) mostra a curva corrente-potencial de oxidação de etanol e a Figura 45(b) mostra o estudo de cronoamperometria para o catalisador Pt-Sn/C.

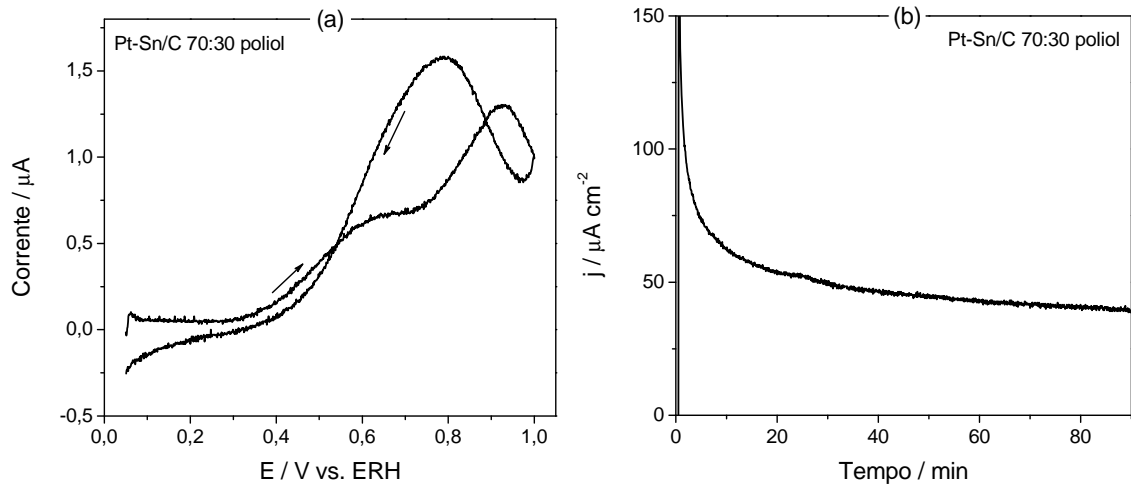


Figura 45. (a) Curva corrente-potencial obtida a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) cronoamperometria de oxidação de etanol obtida em $0,5 \text{ V}$ na mesma solução para o catalisador Pt-Sn/C preparado pelo método do polioli sem adição de redutor extra.

O potencial de início da reação, em torno e $0,3 \text{ V}$, está bastante abaixo do verificado para a Pt pura. Nesse caso, o catalisador como-preparado apresentou curvas cronoamperométricas com densidades de corrente bastante próximas às apresentadas pelo catalisador Pt-Sn/C preparado por microemulsão e tratado termicamente em hidrogênio. Os resultados com os materiais preparados por microemulsão demonstraram que um alto grau de liga é favorável para a oxidação de etanol sobre catalisadores Pt-Sn. De acordo com os dados de DRX, o método do polioli produziu catalisadores com maior composição de Sn na liga comparado com aqueles preparados por microemulsão. Esse resultado se mostrou bastante interessante pois essa metodologia permite a preparação de catalisadores Pt-Sn/C com boa atividade catalítica para oxidação de etanol sem a necessidade de tratamento térmico.

Uma vez que os resultados demonstraram os benefícios do aumento do grau de liga para a eletrocatalise da oxidação de etanol em catalisadores à base de Pt-Sn, os efeitos da adição de um redutor extra na metodologia de síntese foram investigados e estão apresentados na próxima seção.

5.3.2 Catalisadores Pt-Sn/C preparados com trietilboroidreto de lítio

5.3.2.1 Caracterização física

Os padrões de difração de raios X para os catalisadores Pt-Sn/C preparados com trietilboroidreto de lítio estão mostrados na Figura 46.

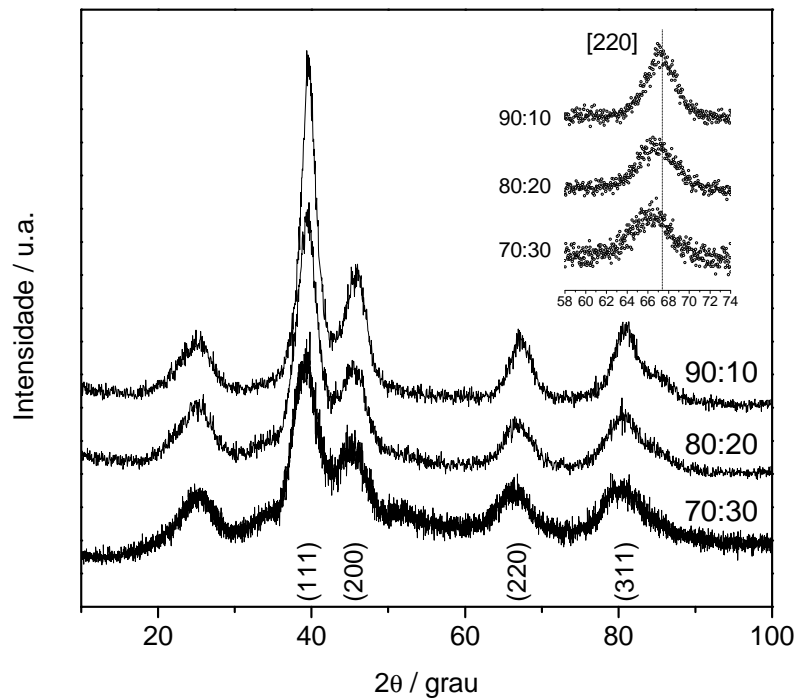


Figura 46. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Sn/C preparados por poliol com trietilboroidreto de lítio com diferentes composições como indicado. Detalhe dos picos dos planos [220] da Pt.

Como esperado, os sinais de difração observados para os catalisadores são os mesmos associados à estrutura cúbica de face centrada da Pt (JCPDS 4-802). Todos os catalisadores apresentaram os picos deslocados para menores valores de 2θ , indicando formação de liga Pt-Sn. A Tabela 15 resume os resultados do estudo de DRX para os catalisadores preparados.

Tabela 15. Resultados obtidos dos estudos de difração de raios X para os catalisadores Pt-Sn/C com diferentes composições sintetizados pela abordagem (ii) do método do polioliol.

Amostra	2 θ (grau) planos [220]	Tamanho de cristalito (nm)	a (Å)	Comp. da liga (Pt:M %at.)
Pt-Sn/C 70:30	66,3	2,3	3,9863	80:20
Pt-Sn/C 80:20	66,8	2,4	3,9590	89:11
Pt-Sn/C 90:10	67,2	3,2	3,9370	96:04

O tamanho médio de cristalito e a fração de Sn na fase liga foram estimados como discutido nas seções anteriores. De maneira geral, os dados revelam que o método produziu partículas com tamanho de cristalito pequeno e valores próximos (entre 2,3 e 3,2 nm). Os catalisadores de composição Pt:Sn 70:30 e 80:20 apresentaram o mesmo tamanho de cristalito, enquanto que um ligeiro aumento do tamanho de cristalito foi observado para o catalisador com maior conteúdo de Pt (90:10). O efeito do aumento de tamanho com o aumento do conteúdo de Pt observado para esse conjunto de amostras não é totalmente inesperado, pois o método do polioliol não é considerado uma metodologia que permite o controle de tamanho das nanopartículas formadas. Nesse sentido, o método de microemulsão se mostrou muito mais adequado quando se deseja um controle rigoroso de tamanho de partícula.^{53,54,64}

A quantidade de Sn incorporado na fase liga foi estimada assumindo-se a validade da lei de Vegard como descrito anteriormente. Enquanto os catalisadores de Pt-Sn/C preparados por microemulsão mostraram uma baixa incorporação de Sn na fase liga, os catalisadores preparados por polioliol com trietilboroidreto de lítio apresentam um aumento significativo da quantidade de Sn metálico incorporado sem a necessidade de tratamento térmico. No entanto, os dados de DRX mostram que, para todos os catalisadores, uma parcela do Sn ainda se encontra na forma segregada ou na forma de óxidos, como pode ser observado nos valores de composição estimada pela lei de Vegard.

Os catalisadores Pt-Sn/C foram analisados por XPS com o objetivo de correlacionar as diferenças de atividade catalítica com a composição superficial. A Figura 47 apresenta os espectros de XPS de alta resolução da Pt 4f e Sn 3d para as amostras Pt-Sn/C com diferentes composições.

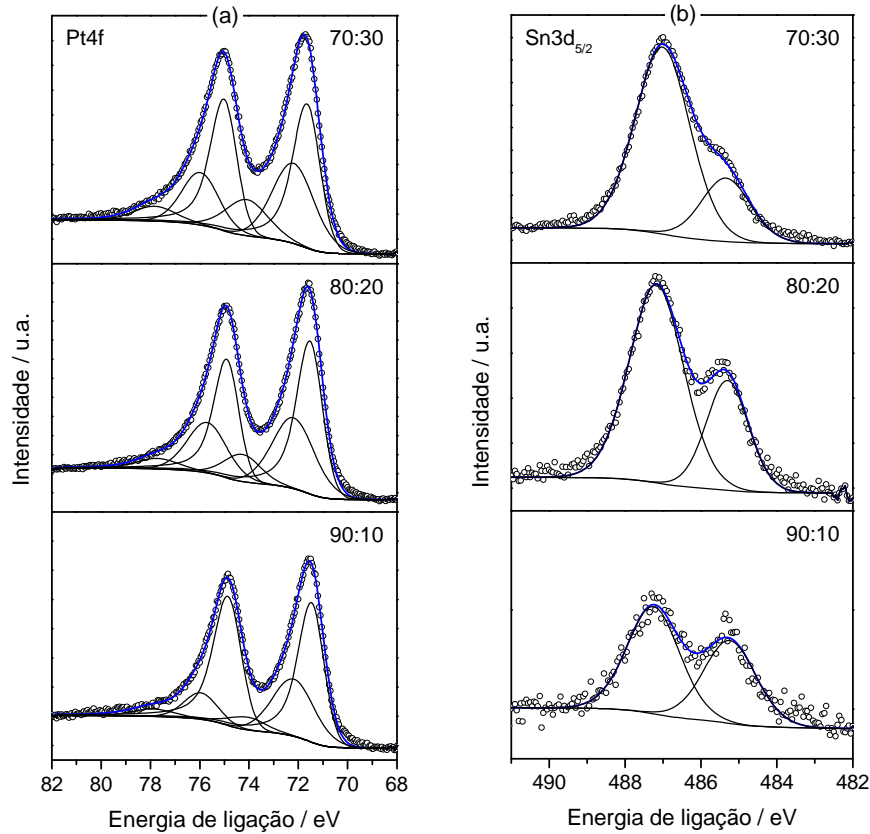


Figura 47. Espectros de XPS dos sinais (a) Pt 4f e (b) Sn $3d_{5/2}$ dos catalisadores Pt-Sn/C preparados pelo método do polioli com adição de trietilboroidreto de lítio. Composições indicadas na figura.

Os espectros da Pt 4f foram deconvoluídos em três dubletes que correspondem à separação spin-órbita Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ dos diferentes estados de oxidação. A deconvolução e a atribuição dos picos dos espectros da Pt 4f foram realizadas de modo idêntico ao tratamento dado aos catalisadores Pt-Sn/C preparados por microemulsão (seção 4.2.4).

As energias de ligação obtidas dos componentes do pico Pt $4f_{7/2}$ e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Energias de ligação dos componentes do pico Pt $4f_{7/2}$ dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Pt:Sn 70:30	Pt:Sn 80:20	Pt:Sn 90:10	Atribuição ¹²⁶
71,64(53%)	71,52(55%)	71,46(67%)	Pt(0)
72,20(33%)	72,20(35%)	72,20(27%)	Pt(II) - Pt(OH) ₂
74,10(13%)	74,27(10%)	74,10(6%)	Pt(IV)-PtO ₂ ; PtO ₂ ·nH ₂ O

De maneira geral, a Pt pode ser encontrada na forma metálica e na forma oxidada, basicamente como $\text{Pt}(\text{OH})_2$ e PtO_2 como observado nos catalisadores Pt-Sn/C preparados por microemulsão. Os dados também mostram que uma parcela considerável da Pt (entre 33 e 46% dependendo da composição nominal) se encontra nas suas formas oxidadas.

Para a análise dos estados de oxidação do Sn, utilizaram-se os espectros do sinal Sn $3d_{5/2}$ (Figura 47). O sinal Sn $3d_{5/2}$ foi deconvoluído em duas componentes atribuídas ao Sn metálico (485,1 - 485,5 eV) e ao óxido de Sn(IV) (487,1 - 487,4 eV) como realizado anteriormente. As respectivas energias de ligação e porcentagem atômica de cada sinal estão relacionadas na Tabela 17 e as composições atômicas da fase liga estimadas pelas técnicas de DRX e XPS estão na Tabela 18.

Tabela 17. Energias de ligação dos componentes do pico Sn $3d_{5/2}$ dos catalisadores Pt-Sn/C indicados com as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Pt:Sn 70:30	Pt:Sn 80:20	Pt:Sn 90:10	Atribuição ¹⁴⁷
485,34(23%)	485,30(30%)	485,24(44%)	Sn(0)
487,01(77%)	487,17(70%)	487,25(56%)	Sn(IV) - SnO_2

Tabela 18. Composições atômicas (Pt:Sn % at.) da fase liga dos catalisadores Pt-Sn/C preparados por poliol com adição de trietilboroidreto de lítio estimadas pelas técnicas de DRX e XPS.

Nominal	DRX	XPS
70:30	80:20	84:16
80:20	89:11	88:12
90:10	96:04	93:07

Os resultados de XPS mostram que os catalisadores Pt-Sn/C apresentam quantidades consideráveis de SnO_2 , sendo que a menor parcela do Sn presente se encontra na forma metálica. Esse resultado não é muito diferente daquele observado com os catalisadores Pt-Sn/C preparados por microemulsão, porém os materiais preparados por poliol apresentaram maior conteúdo de Sn metálico. As composições atômicas estimadas pelas técnicas de DRX e XPS apresentaram boa concordância e mostraram a mesma tendência para todos os catalisadores. As pequenas diferenças observadas nos resultados são devido ao erro inerente a cada técnica.

5.3.2.2 Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos catalisadores foram primeiramente avaliadas por voltametria cíclica. As curvas corrente-potencial obtidas em meio ácido para os catalisadores Pt-Sn/C preparados por poliol com adição de trietilboroidreto de lítio estão apresentadas na Figura 48.

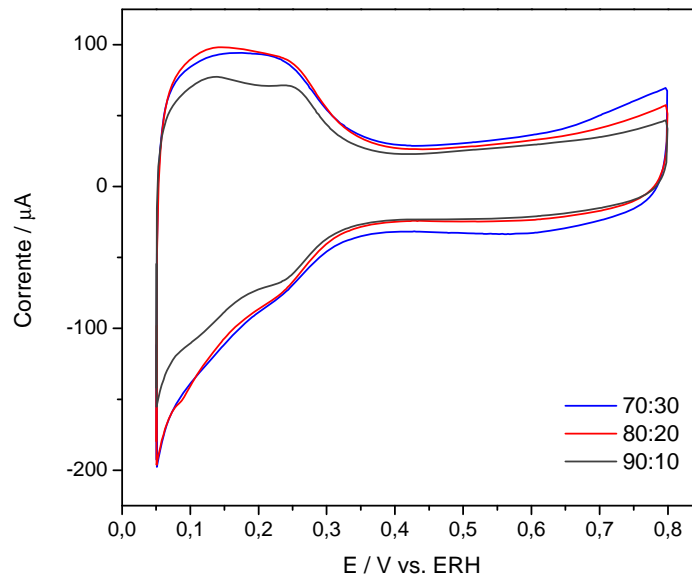


Figura 48. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores preparados pelo método do poliol com trietilboroidreto de lítio como indicados.

De maneira geral, os materiais apresentaram o perfil típico de catalisadores suportados e a análise da região de adsorção-dessorção de hidrogênio revelou que o processo de limpeza adotado para a remoção dos resíduos da síntese foi bastante satisfatório e produziu partículas limpas. As cargas voltamétricas dos catalisadores com composição Pt:Sn 70:30 e 80:20 mostraram-se bastante similares, enquanto que o material de composição 90:10 apresentou cargas menores, especialmente na região de hidrogênio. Esse resultado não é inesperado uma vez que, de acordo com os dados de DRX, o catalisador 90:10 apresentou um aumento do tamanho de cristalito em relações aos outros materiais e portanto a diminuição da carga nessa região reflete a menor área de superfície do material. Além disso, o catalisador apresentou uma melhor definição dos picos na região de hidrogênio, o que revela que a superfície apresenta um comportamento eletroquímico mais próximo ao da Pt.

A Figura 49 mostra as varreduras lineares de potencial para os catalisadores preparados em solução ácida de etanol.

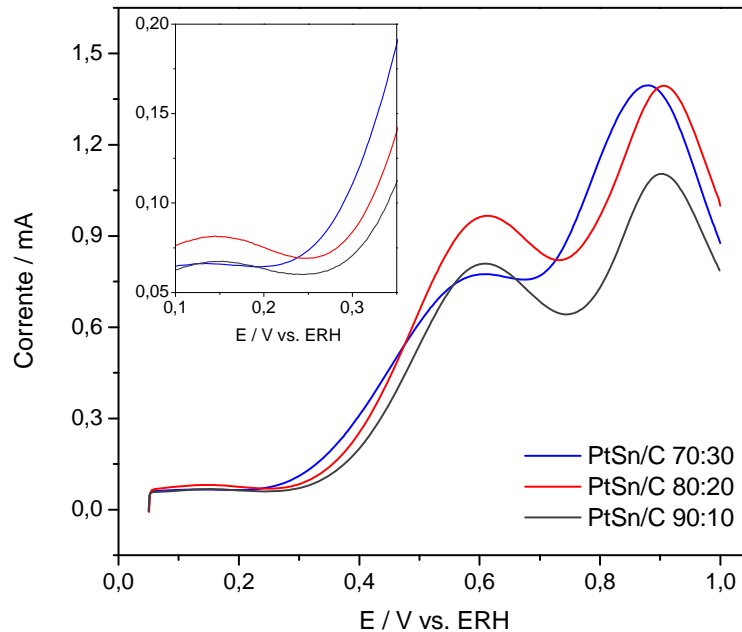


Figura 49. Curvas corrente-potencial obtidas a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Sn/C. Figura inserida: detalhe da região do início da oxidação.

De maneira geral, as curvas corrente-potencial apresentam o perfil típico de oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt-Sn/C. Todos os catalisadores apresentaram potenciais de início da oxidação menores que $0,3 \text{ V}$. O catalisador de composição atômica Pt:Sn igual a 70:30 apresentou o menor potencial de início de oxidação do conjunto, em torno de $0,2 \text{ V}$. Além disso, é possível verificar que houve mudanças nas proporções da altura dos dois picos observados nas varreduras para cada catalisador. Esse efeito poderia estar relacionado com mudanças na contribuição das diferentes vias do mecanismo de oxidação que pode depender da composição superficial do material, o que causaria diferenças na distribuição dos produtos de oxidação. No entanto, a técnica de varredura linear de potencial não pode ser utilizada para obter conclusões mais assertivas nesse caso.

A Figura 50 mostra as curvas de oxidação de CO adsorvido para as três amostras de catalisadores Pt-Sn/C de diferentes composições como indicadas.

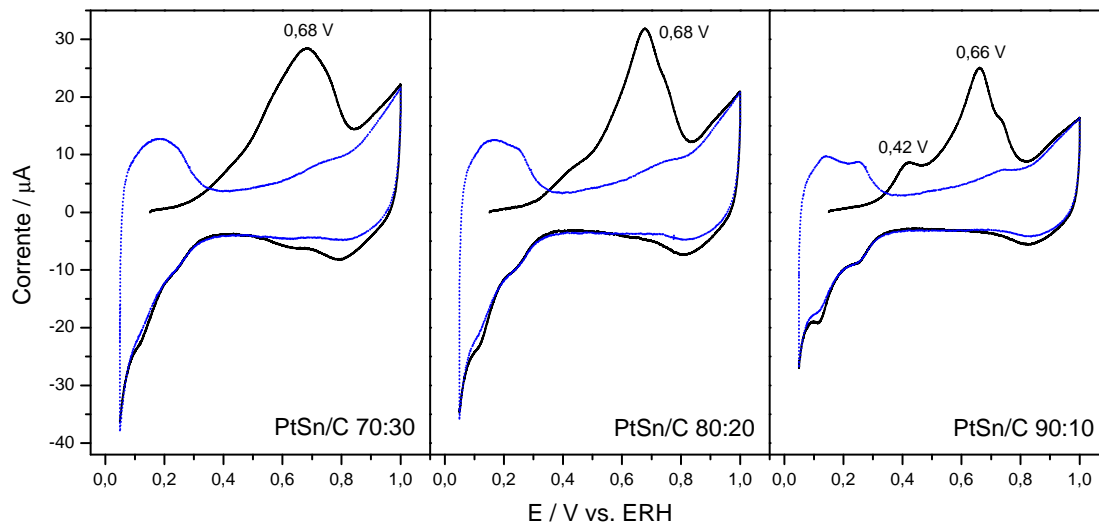


Figura 50. Curvas corrente-potencial de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 1 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Sn/C preparado pelo método do poliál com adição de trietilboroidreto de lítio. As curvas em azul representam a varredura imediatamente após a oxidação da monocamada de CO adsorvido.

Como esperado, todos os catalisadores apresentaram potenciais de pico em valores menores em relação ao catalisador Pt/C (Figura 34), mostrando os efeitos da presença de uma fase liga Pt-Sn. Como discutido anteriormente, dois fatores atuam provavelmente para a diminuição do potencial de pico: o mecanismo bifuncional e os efeitos eletrônicos traduzidos no preenchimento da banda 5d da Pt, como observado para o catalisador Pt-Sn preparado por microemulsão e tratado termicamente em hidrogênio. Esses dados ainda revelam que o catalisador de composição Pt:Sn igual a 90:10 apresentou dois picos de oxidação nas voltametrias de oxidação de CO adsorvido. Um pico de menor potencial, em torno de 0,66 V, semelhante ao observado para os catalisadores de composição 80:20 e 90:10, e um pré-pico, em torno de 0,42 V, que não aparece nas varreduras de oxidação dos outros materiais. O aparecimento do pré-pico, geralmente observado nas voltametrias de oxidação de CO em Pt(111), é atribuído à oxidação de CO em sítios defeituosos de Pt, caso o potencial de adsorção esteja dentro da região de adsorção-dessorção de hidrogênio.^{159,160} Apesar dos dados não permitem uma afirmação precisa, esse resultado indica uma possível orientação preferencial da superfície no caso do catalisador Pt-Sn/C 90:10.

Apesar da validade da determinação da área ativa dos catalisadores utilizando-se a carga da oxidação de CO ainda gerar muita discussão,¹⁵² as áreas eletroquimicamente ativas foram estimadas dos dados de oxidação de CO e utilizadas para o cálculo das densidades de corrente de oxidação de etanol. Nesse aspecto, observa-se que os catalisadores Pt-Sn/C com composições iguais a 70:30 e 80:20 apresentaram áreas eletroquimicamente ativas parecidas (3,1 e 3,0 cm² respectivamente), enquanto o catalisador 90:10 apresentou uma área menor em torno de 2,2 cm². Esse resultado era esperado, uma vez que foi observado um aumento no tamanho de cristalito do material com composição 90:10 e a respectiva voltametria em meio ácido revelou uma diminuição na carga da região de adsorção-dessorção de hidrogênio.

As curvas corrente-tempo de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V estão apresentadas na Figura 51.

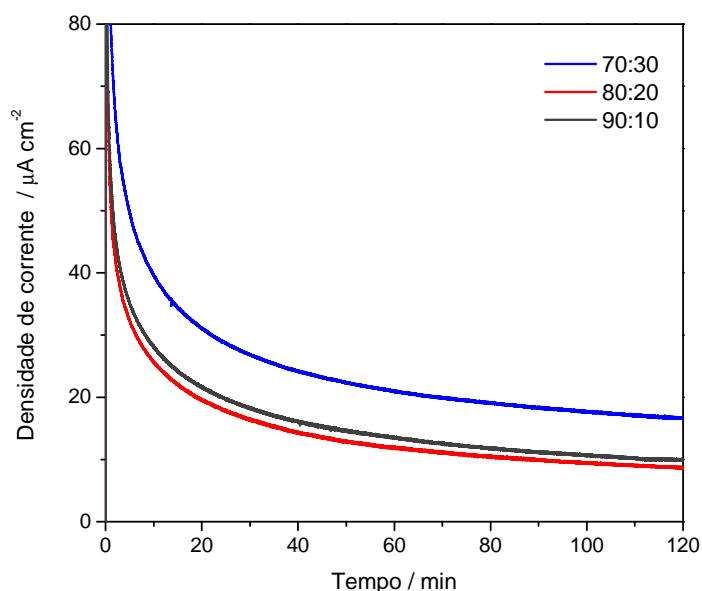


Figura 51. Cronoamperometrias de oxidação de etanol obtidas em 0,5 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + etanol 0,5 mol L⁻¹ para os catalisadores Pt-Sn/C preparados pelo método do poliol modificado com adição de trietilboroidreto de lítio.

Observa-se que as densidades de corrente medidas em potencial constante são dependentes das características dos catalisadores. Os resultados mostram que durante todo o intervalo de tempo do experimento o material Pt-Sn/C de composição igual a 70:30 apresentou maiores densidades de corrente em comparação com os outros catalisadores. Esse comportamento está de acordo com o observado para catalisadores de Pt-Sn preparados por microemulsão.

A Figura 52 mostra as curvas de polarização e densidades de potência em DEFC obtidas com os catalisadores Pt-Sn/C com diferentes composições.

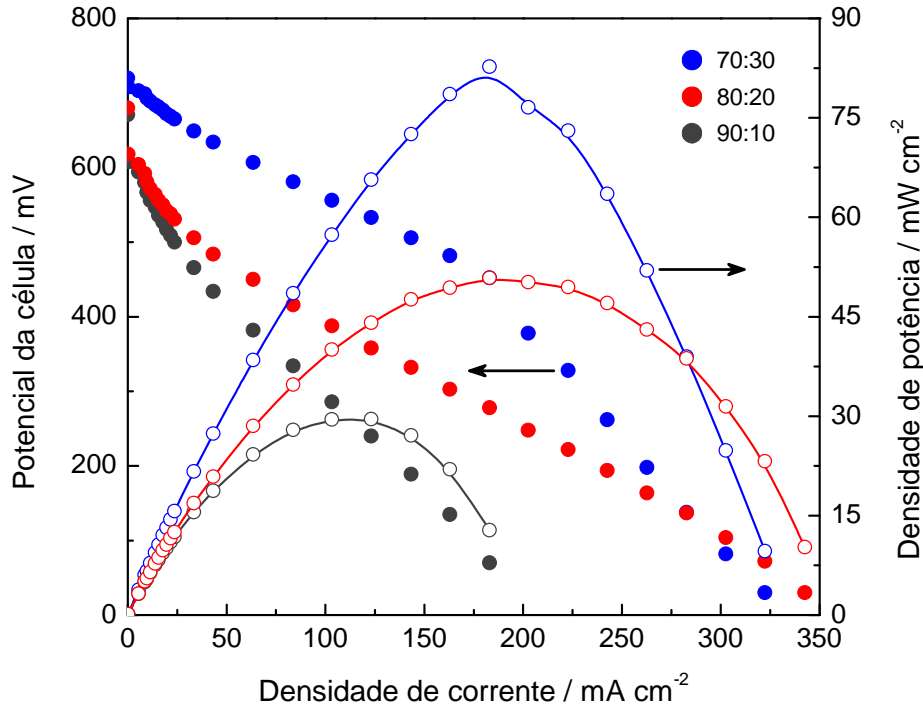


Figura 52. Curvas de polarização e de densidades de potência em DEFC obtidas com ânodos de Pt-Sn/C com diferentes composições. Condições: solução de etanol 2 mol L⁻¹ e fluxo de 1 mL min⁻¹. Temperatura da célula e do O₂ utilizado nas medidas igual a 80 °C. Pressão no cátodo = 3 atm. Ânodo: carga de 1 mg de Pt cm⁻². Cátodo: Pt/C E-TEK 20% em massa, carga de 1 mg de Pt cm⁻².

Lamy et al.¹⁵⁷ utilizaram uma modificação do método de Bönnehan para sintetizar catalisadores Pt-Sn suportados com diferentes composições nominais. Segundo os autores, foi verificada uma diferença entre os testes em meia-célula e aqueles realizados em DEFC que foi atribuída às condições experimentais distintas e à diferença de temperatura. De maneira geral, esse trabalho mostrou que o catalisador de composição nominal Pt:Sn igual a 90:10 apresentou os melhores resultados para os testes de oxidação de etanol em célula unitária.

Em um estudo mais recente, Zhu et al.¹⁵⁵ avaliaram a atividade catalítica para a oxidação de etanol em catalisadores Pt-Sn/C (75:25) contendo diferentes quantidades de Sn na fase liga. Os autores mostraram que o catalisador com maior grau de liga apresentou a máxima densidade de potência do conjunto estudado (82 mW cm⁻² a 90 °C e pressão de 2 atm no cátodo) nas medidas em DEFC e concluíram que a presença de Sn metálico na fase liga melhora o desempenho da célula. É importante salientar que a densidade de potência

reportada por Zhu et al.¹⁵⁵ é, até onde sabemos, o maior valor encontrado na literatura até o presente.

Os catalisadores sintetizados por poliol modificado com adição de trietilboroidreto de lítio apresentaram uma densidade de potência máxima de 83 mW cm^{-2} , ou seja, similar àquela reportada por Zhu et al. No entanto, a quantidade de Pt utilizada no nosso trabalho foi de 1 mg cm^{-2} , enquanto que no trabalho reportado por Zhu et al., a quantidade de metal foi de 2 mg cm^{-2} , o que corresponde a aproximadamente $1,7 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$ para o catalisador de composição 75:25 utilizado por esses autores. Sendo assim, os resultados apresentados na Figura 52 não somente evidenciam que um aumento na quantidade de Sn na liga promove uma melhora de desempenho, mas também mostram que os catalisadores Pt-Sn preparados por poliol modificado com adição de trietilboroidreto de lítio nesse trabalho apresentam desempenhos superiores aos reportados na literatura.

5.4 Conclusões

O método do poliol modificado permitiu preparar catalisadores Pt-Ru/C e Pt-Sn/C materiais com estreita distribuição de tamanho de partículas e dispersão uniforme sobre o carbono suporte.

Os catalisadores Pt-Ru/C preparados por poliol sem a adição de um redutor extra apresentaram uma baixa incorporação de Ru provavelmente devido ao tamanho reduzido das partículas e não apresentaram bons resultados para a oxidação anódica de metanol.

O método do poliol modificado produziu partículas Pt-Sn com maior incorporação de Sn metálico na fase liga sendo que a adição de trietilboroidreto de lítio como redutor extra favoreceu o aumento do grau de liga como mostram os dados de DRX e XPS.

O catalisador de composição nominal 70:30 apresentou o melhor desempenho e os testes em DEFC mostraram densidades de potência elevadas.

6 Estudo realizado durante o estágio PDEE-Capes

Esta seção apresenta o estudo da eletro-oxidação de hidroxilamina (NH_2OH) sobre eletrodo de ouro em solução tampão de $\text{pH} = 3$ por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) *in situ*.¹⁶¹ Este foi um dos trabalhos desenvolvidos durante o estágio Capes-PDEE realizado na Case Western Reserve University (EUA) sob a supervisão do Prof. Dr. Daniel A. Scherson.

6.1 Introdução

A oxidação eletroquímica de hidroxilamina (HAM) em eletrólitos aquosos tem sido objeto de muita investigação nos últimos anos.¹⁶² No entanto, a atenção tem sido dirigida quase exclusivamente para eletrodos de Pt,¹⁶³⁻¹⁶⁸ incluindo, mais recentemente, superfícies de monocristais bem definidas.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Um avanço considerável sobre o mecanismo dessa reação pôde ser obtido pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* e espectrometria de massas “*online*”.^{163,165-168} Apesar disso, pouco se sabe sobre o que diz respeito à reatividade desse importante composto sobre eletrodos constituídos de outros metais. A falta de informação nesse caso é devido, em parte, a alguns trabalhos publicados na literatura reportando que a oxidação da HAM não ocorre em eletrodos de materiais comuns, como o Au ou o carbono, em eletrólitos ácidos na faixa de pH de 0,6 a 5,6.¹⁶⁴ Esse comportamento foi atribuído à baixa afinidade da HAM por esse tipo de superfície. No decorrer de um estudo sobre a redução de nitrito e nitrato sobre superfícies de Au modificadas por Cd depositado em regime de subtensão,¹⁶⁹ verificamos que, em contraste com os dados reportados na literatura, o início da oxidação da HAM em eletrodos de Au em soluções tamponadas de pH igual a 4 e 5 ocorre em potenciais dentro da faixa de carregamento da dupla camada do Au, sendo possível observar curvas voltamétricas que apresentam duas ondas consecutivas bem caracterizadas. De fato, Li e Lin¹⁷⁰ observaram o aparecimento de uma única onda de oxidação em tampão fosfato ($4,0 \leq \text{pH} \leq 10,0$), o que também foi observado posteriormente por Kannan e John¹⁷¹ ($5,2 \leq \text{pH} \leq 9,2$) em seus estudos por voltametria.

6.2 Parte experimental

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (23 °C) em solução aquosa desaerada (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹) que passa a ser denominada como eletrólito base contendo ou não HAM ou nitrito. Os espectros SERS *in situ* foram coletados utilizando-se uma cubeta de quartzo (Spectrosil far-UV quartz, Starna) como compartimento principal da célula eletroquímica. O eletrodo de trabalho consistiu de uma esfera de ouro embutida em Teflon[®], a qual foi polida com lixa de carvão de silício (Microcut P4000, Buehler) até que uma área de 0,022 cm² fosse exposta na forma de disco. Uma folha de Au (6 x 13 mm² e 0,15 mm de espessura) foi utilizada como contraeletrodo. Um eletrodo de calomelano saturado comercial (SCE, Radiometer Analytical, REF401) colocado em um compartimento externo e conectado à célula por um tubo de PTFE foi utilizado como eletrodo de referência.

A superfície do eletrodo de Au foi eletroquimicamente enrugada pelo método proposto por Gao et al.¹⁷² O procedimento envolveu 25 ciclos de oxidação-redução em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ entre -0,30 e 1,25 V versus SCE, com velocidades de varredura de 1 e 0,5 V s⁻¹ para as varreduras catódica e anódica respectivamente. Após cada varredura linear, o potencial foi mantido por 1,2 e 30 s nos limites positivo e negativo respectivamente. Este procedimento específico produziu superfícies de Au que apresentaram excelente atividade SERS em termos de intensidade de sinal e estabilidade.

Os espectros Raman foram coletados em um sistema Sentinel CHROMEX (Bruker) com laser de 70 mW de potência e comprimento de onda igual a 785 nm, sendo que a potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 15 mW. O potencial do eletrodo de trabalho foi controlado com um bipotenciostato da Pine (modelo AFRDE4). Os espectros SERS *in situ* do eletrodo de Au enrugado foram coletados por 60 s em potenciais fixos, tanto na ordem crescente ou decrescente de potencial aplicado, o qual foi variado em intervalos de 50 mV. Após cada aquisição, o potencial foi varrido para o próximo valor e mantido por 30 s para que então o espectro fosse coletado. Com exceção da HAM (Aldrich, 99,999% de pureza), todos os outros reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,3 MΩ cm, EASY pure UV system, Barnstead) e desaeradas com Ar ou nitrogênio ultrapuros.

6.3 Resultados e discussão

A Figura 53 mostra as voltametrias cíclicas do eletrodo de Au no eletrólito base, na ausência e na presença de HAM (1 mol L^{-1}), realizadas na mesma célula utilizada para as medidas de SERS.

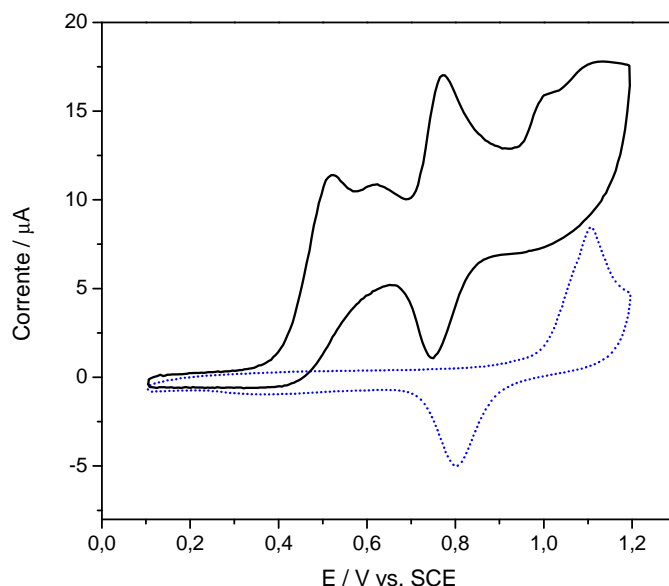


Figura 53. Voltametria cíclica de um eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado em solução de NH_2OH 1 mmol L^{-1} (linha escura) em tampão fosfato ($\text{pH} = 3,0$) + NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtido a 50 mV s^{-1} na mesma célula dos experimentos SERS. A linha tracejada refere-se à voltametria cíclica de um eletrodo de Au polido no mesmo eletrólito base na ausência de HAM.

A análise das curvas revelou pelo menos dois picos bem definidos com potenciais de início em torno de 0,35 e 0,7 V respectivamente e ainda dois sinais de amplitude mais baixa centrados em 0,6 e 1,0 V. A comparação das duas curvas mostra que os primeiros três sinais voltamétricos aparecem dentro do intervalo de potencial da denominada região de carregamento da dupla camada do Au, sendo que o potencial de início do quarto pico observado está muito próximo àquele associado à formação de óxido de Au (1 V vs. SCE).

Evidências mais concretas sobre o mecanismo da oxidação de HAM foram obtidas pela análise de uma série de espectros SERS *in situ* (intervalo de comprimento de onda entre 400 e 2300 cm^{-1}) coletados em função do potencial com o eletrodo de Au enrugado em solução do eletrólito base contendo HAM. Os dados foram coletados na direção crescente e decrescente de potencial com incrementos de 50 mV a partir de 0,4 V até 1,2 V e em seguida na direção

reversa como mostram as Figuras 54(a) e (b). A atenção foi então dirigida àquilo que se refere aos sinais associados com a presença de HAM na solução, os quais são observados no intervalo entre 750 e 835 cm^{-1} . Deve-se mencionar que vários outros sinais dependentes do potencial aplicado em um intervalo maior de comprimento de onda foram observados e suas origens ainda não estão bem elucidadas. No entanto, esses também estão presentes nos espectros coletados somente com o eletrólito base e portanto não se relacionam com a presença de HAM.

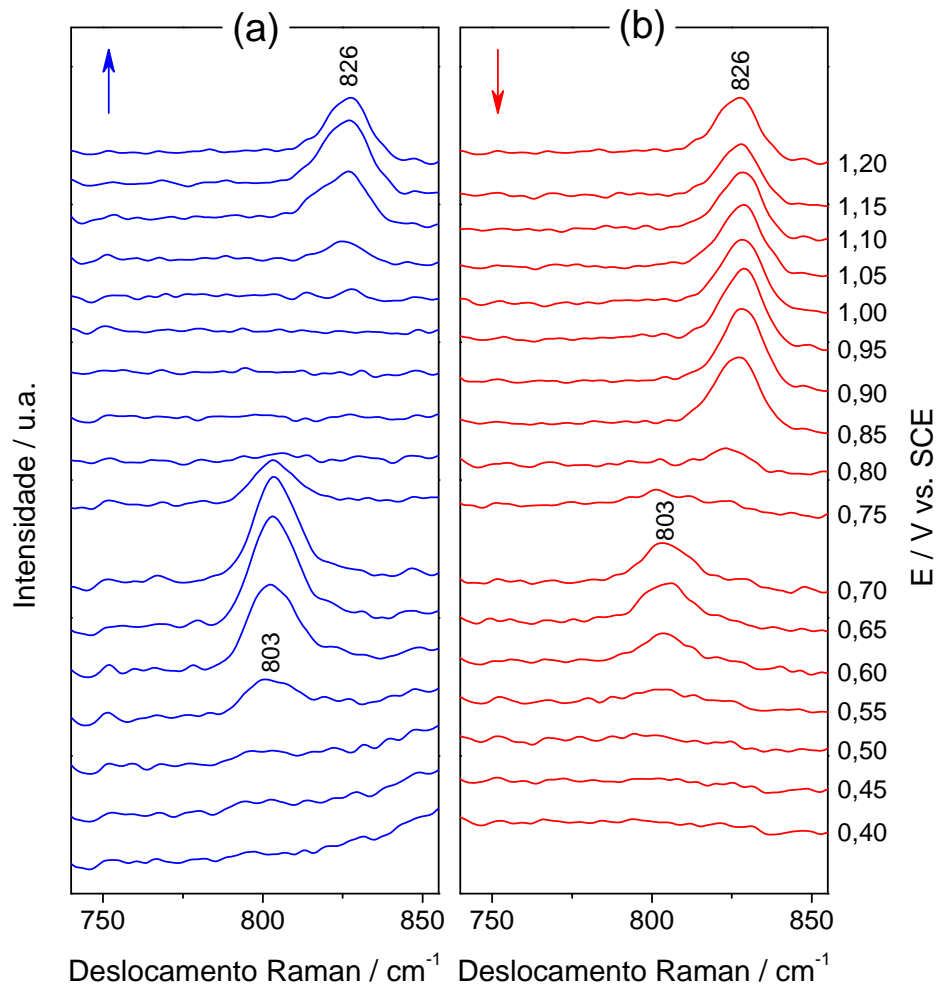


Figura 54. Série de espectros SERS *in situ* para um eletrodo de Au (eletroquimicamente enrugado) no eletrólito base contendo HAM 1 mmol L^{-1} coletados com incrementos de potencial de 0,05 V (a) com início em 0,4 V até 1,2 V e (b) na direção reversa.

Como pode ser observado na Figura 54(a), os dados de SERS *in situ* adquiridos na direção crescente de potencial revelaram que uma banda centrada em 803 cm^{-1} inicia seu aparecimento em torno de 0,5 V, o que está entre 0,1 e 0,15 V mais positivo que o potencial

de início para a oxidação de HAM como mostra a Figura 53. Esse sinal ganha intensidade com o aumento do potencial, atingindo seu máximo em 0,65 V e, em seguida, começa a diminuir, desaparecendo em torno de 0,8 V. Segundo dados presentes na literatura,^{173,174} esta característica espectral pode ser atribuída ao modo de deformação angular de nitrito adsorvido.

Ao atingir o potencial de 1,0 V, valor próximo ao início da formação de óxido em Au (Figura 53), uma nova característica espectral começou a surgir em 826 cm^{-1} . Como apontado por Weaver e colaboradores,¹⁷⁵ uma banda de mesma energia pode ser encontrada em espectros SERS de certos metais de transição após dosagem sequencial de O_2/NO ,¹⁷⁶ bem como nos espectros de perda de energia de elétrons de alta resolução de Pd(111) exposto a NO_2 em ultra-alto vácuo, conforme observado por Wickham et al.¹⁷⁷

Com a reversão da sequência de potencial, a presença da banda em 826 cm^{-1} se manteve até aproximadamente 0,8 V e aquela atribuída ao nitrito adsorvido reapareceu quando o potencial atingiu aproximadamente 0,7 V, perdendo posteriormente bastante intensidade em torno de 0,55 V como mostra a Figura 54(b).

Uma análise mais quantitativa dos dados apresentados na Figura 54(a) pode ser visualizada pela variação das intensidades das bandas integradas em função do potencial aplicado como mostra a Figura 55.

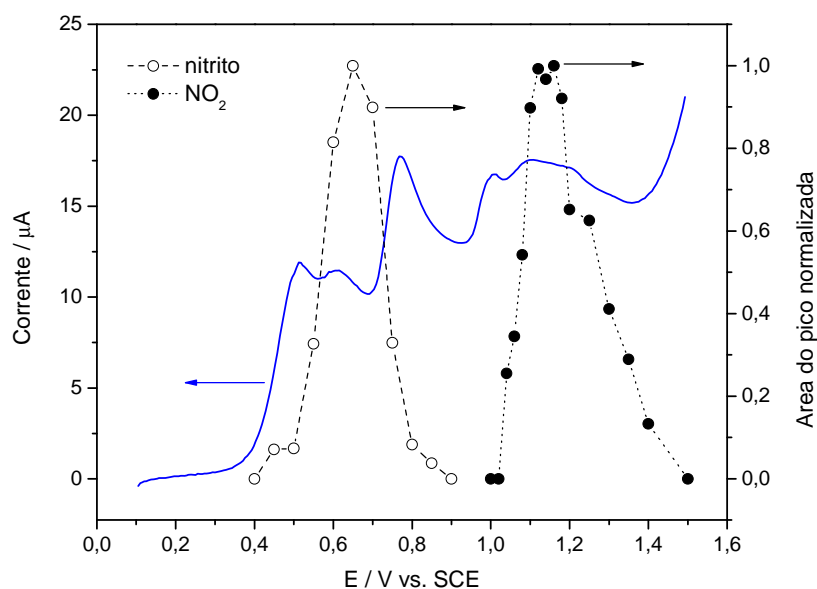


Figura 55. Gráficos das intensidades das bandas SERS integradas e normalizadas atribuídas ao nitrito e NO_2 adsorvidos em função do potencial aplicado durante a oxidação de HAM em eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado. A linha azul representa a varredura linear de potencial para o eletrodo de Au a 50 mV s^{-1} na mesma solução da Figuras 54(a) e (b).

Nessa mesma figura, está apresentada a varredura linear de potencial registrada no mesmo eletrólito a 50 mV s^{-1} . Os dados evidenciam que o desaparecimento da banda atribuída ao nitrito adsorvido coincide virtualmente com o início do segundo pico de oxidação em $0,8 \text{ V}$ na varredura linear de potencial. Informações adicionais sobre esse fenômeno foram obtidas pela realização de experimentos SERS com o mesmo eletrólito base contendo NaNO_2 1 mmol L^{-1} na ausência de HAM. Como mostra a Figuras 56(a) e (b), a mesma banda em torno de 803 cm^{-1} foi observada na faixa de potencial entre $0,30$ e $0,75 \text{ V}$.

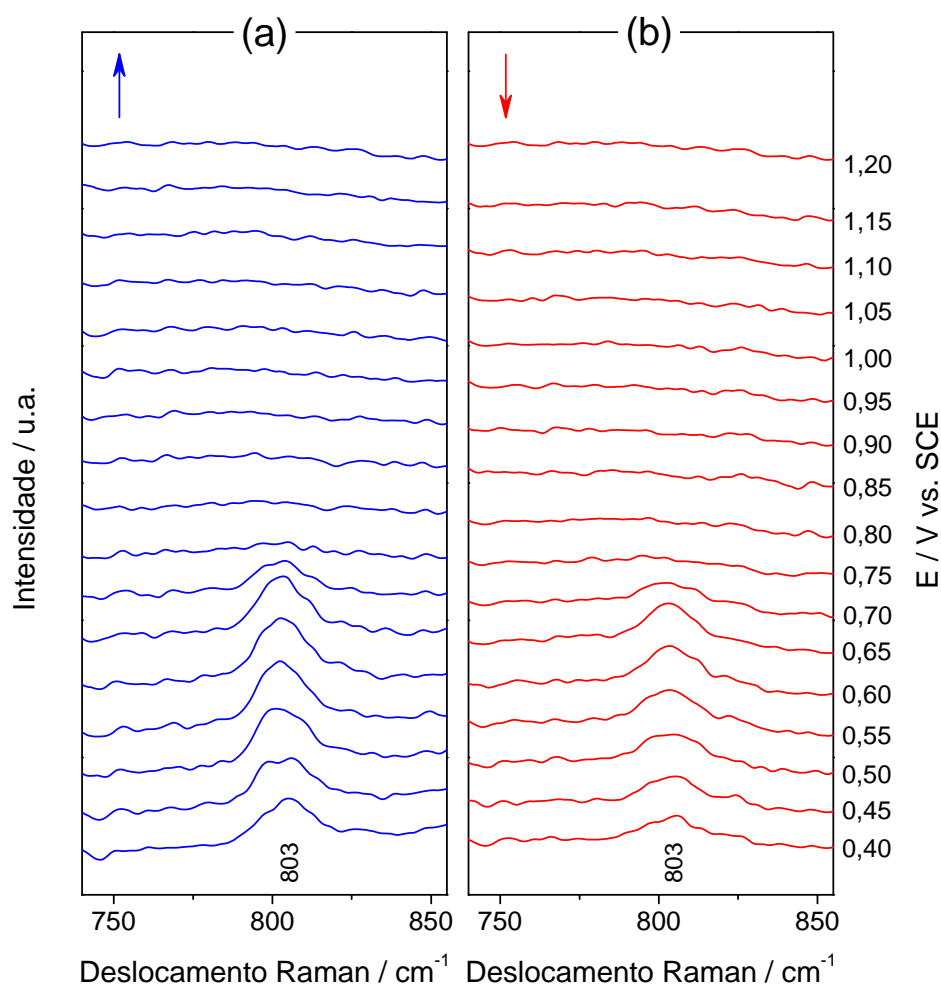


Figura 56. Série de espectros SERS *in situ* para um eletrodo de Au (eletroquimicamente enrugado) no eletrólito base contendo nitrito 1 mmol L^{-1} coletados com incrementos de potencial de $0,05 \text{ V}$ (a) com início em $0,4 \text{ V}$ até $1,2 \text{ V}$ e (b) na direção reversa.

A comparação entre a variação da intensidade integrada dessa banda com a voltametria cíclica obtida na mesma solução (Figura 57) indica claramente que a quantidade de nitrito adsorvido aumenta com o potencial aplicado na faixa de potenciais que compreende a região da dupla camada do Au, mas desaparece gradualmente com o início da oxidação de nitrito.

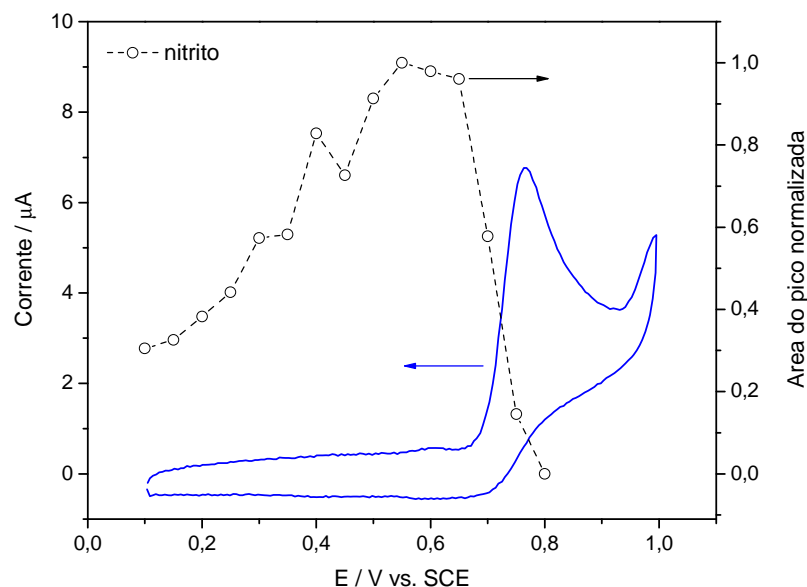


Figura 57. Gráficos das intensidades das bandas SERS integradas e normalizadas atribuídas ao nitrito adsorvido em função do potencial aplicado durante a oxidação de nitrito em eletrodo de Au eletroquimicamente enrugado. A linha azul representa a voltametria cíclica para o eletrodo de Au a 50 mV s^{-1} na mesma solução da Figura 56.

Diferentemente do que foi observado para a oxidação de HAM, não foi detectada a banda atribuída a NO_2 adsorvido nos experimentos realizados em solução contendo somente o nitrito. Esse resultado se mostrou bastante surpreendente devido ao consenso geral de que a oxidação de nitrito em condições similares a esse experimento gera NO_2 na solução como intermediário de reação.¹⁷⁸ Assim, a análise dos dados sugere fortemente que o mecanismo da oxidação de HAM se processa em parte por uma via que não envolve nitrito em solução.

Experimentos SERS adicionais substituindo HAM livre de cloreto por $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ foram realizados nas mesmas condições. Os resultados obtidos mostraram que a presença de cloreto deslocou os potenciais de início dos picos de oxidação observados na voltametria para potenciais mais positivos, sendo que o pico de maior potencial teve sua intensidade consideravelmente aumentada. Um fato mais importante foi que as bandas espectrais atribuídas às espécies adsorvidas derivadas da oxidação da HAM não foram observadas na presença de cloreto. Esse comportamento deve estar provavelmente relacionado à alta afinidade do ânion cloreto pela superfície do Au, de modo que o cloreto remove o nitrito e o NO_2 , mais fracamente ligados à superfície, o que explica o desaparecimento das bandas.

6.3 Conclusões

Esse estudo revelou que, em contraste com os dados reportados na literatura, o início da oxidação da HAM em eletrodos de Au em soluções tamponadas de pH igual a 4 e 5 ocorre em potenciais dentro da faixa de carregamento da dupla camada do Au.

Evidências mais concretas sobre o mecanismo da oxidação de HAM foram obtidas pela análise de uma série de espectros SERS *in situ* e sugerem fortemente que o mecanismo da oxidação de HAM se processa em parte por uma via que não envolve nitrito em solução.

Experimentos que envolvem outras técnicas espectroscópicas, incluindo FTIR e espectroscopia de reflectância, são necessários para uma melhor compreensão sobre a reação de oxidação de HAM sobre Au.

REFERÊNCIAS

1 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. ISBN 0471499269.

2 SRINIVASAN, S. **Fuel cells from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006. 691 p.

3 WANG, K.; GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 16, p. 2587-2593, 1996.

4 GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998.

5 IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W. F.; VIELSTICH, W. Methanol oxidation on Pt-Ru electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 522-529, Jan. 2000.

6 OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt:Mo dispersed catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 39-43, Jan.-Feb. 2000.

7 KELLEY, S. C.; DELUGA, G. A.; SMYRL, W. H. A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 3, n. 9, p. 407-409, Sept. 2000.

8 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.

9 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, Mar. 2002.

10 PARK, K. W.; CHOI, J. H.; KWON, B. K.; LEE, S. A.; SUNG, Y. E.; HA, H. Y.; HONG, S. A.; KIM, H.; WIECKOWSKI, A. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 8, p. 1869-1877, Feb. 2002.

11 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/c catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3715-3722, Aug. 2002.

12 LASCH, K.; JORISSEN, L.; FRIEDRICH, K. A.; GARCHE, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 619-625, Sept. 2003.

13 CHOI, J. H.; PARK, K. W.; KWON, B. K.; SUNG, Y. E. Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 7, p. A973-A978, July 2003.

14 SELLER, T.; SAVINOVA, E. R.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: A DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3927-3936, Sept. 2004.

15 BOCK, C.; MacDOUGALL, B.; LEPAGE, Y. Dependence of CH₃OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys - detailed analysis and new views. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 8, p. A1269-A1278, 2004.

16 MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; McBRENN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 7, p. A1094-A1103, 2004.

17 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 563-573, Feb. 2003.

18 YANG, B.; LU, Q. Y.; WANG, Y.; ZHUANG, L.; LU, J. T.; LIU, P. F. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 18, p. 3552-3557, Sept. 2003.

19 OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T. R. R.; SILVA, R. W. R. V. da; LINARDI, M.; SPINACE, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 2, p. 193-198, Feb. 2005.

20 CARMO, M.; PAGANIN, V. A.; ROSOLEN, J. M.; GONZALEZ, E. R. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1-2, p. 169-176, Mar. 2005.

- 21 DICKINSON, A. J.; CARRETTE, L. P. L.; COLLINS, J. A.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3733-3739, Aug. 2002.
- 22 BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; JOUSSEN, T.; KORALL, B. Formation of colloidal transition-metals in organic phases and their application in catalysis. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 30, n. 10, p. 1312-1314, Oct. 1991.
- 23 GANGULI, D.; GANGULI, M. **Inorganic particle synthesis via macro- and microemulsions**: a micrometer to nanometer landscape. New York: Kluwer Academic, 2003. 207 p. ISBN 0306478773.
- 24 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Society Bulletin**, v. 14, p. 29-40, 1989.
- 25 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 5, n. 3, p. 209-225, 1982.
- 26 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 1-2, p. 49-74, June 2004.
- 27 ERIKSSON, S.; NYLEN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 2, p. 207-219, July 2004.
- 28 BOUTONNET, M.; LOGDBERG, S.; SVENSSON, E. E. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, n. 4, p. 270-286, Aug. 2008.
- 29 CHEN, D. H.; YEH, J. J.; HUANG, T. C. Synthesis of platinum ultrafine particles in AOT reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 215, n. 1, p. 159-166, July 1999.
- 30 SOLLA-GULLON, J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1-2, p. 69-77, Sept. 2000.

- 31 INGELSTEN, H. H.; BAGWE, R.; PALMQVIST, A.; SKOGLUNDH, M.; SVANBERG, C.; HOLMBERG, K.; SHAH, D. O. Kinetics of the formation of nano-sized platinum particles in water-in-oil microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 1, p. 104-111, Sept. 2001.
- 32 INGELSTEN, H. H.; BEZIAT, J. C.; BERGKVIST, K.; PALMIQVIST, A.; SKOGLUNDH, M.; HU, Q. H.; FALK, L. K. L.; HOLMBERG, K. Deposition of platinum nanoparticles, synthesized in water-in-oil microemulsions, on alumina supports. **Langmuir**, v. 18, n. 5, p. 1811-1818, Mar. 2002.
- 33 CHEN, D. H.; WANG, C. C.; HUANG, T. C. Preparation of palladium ultrafine particles in reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, n. 1, p. 123-129, Feb. 1999.
- 34 JESUS, D. M. de; SPIRO, M. Catalysis by palladium nanoparticles in microemulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 11, p. 4896-4900, May 2000.
- 35 WANG, C. C.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, n. 1-3, p. 145-154, Sept. 2001.
- 36 ARCOLEO, V.; LIVERI, V. T. AFM investigation of gold nanoparticles synthesized in water/AOT/n-heptane microemulsions. **Chemical Physics Letters**, v. 258, n. 1-2, p. 223-227, Aug. 1996.
- 37 CHIANG, C. L. Controlled growth of gold nanoparticles in aerosol-OT/sorbitan monooleate/isooctane mixed reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 230, n. 1, p. 60-66, Oct. 2000.
- 38 CHIANG, C. L. Controlled growth of gold nanoparticles in AOT/C₁₂E₄/isooctane mixed reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 239, n. 2, p. 334-341, July 2001.
- 39 PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M.; SCARI, G. Synthesis of Au(0) nanoparticles from w/o microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 1, p. 43-48, Nov. 2002.
- 40 CHEN, D. H.; WU, S. H. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 5, p. 1354-1360, May 2000.

41 QI, L. M.; MA, J. M.; SHEN, J. L. Synthesis of copper nanoparticles in nonionic water-in-oil microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 186, n. 2, p. 498-500, Feb. 1997.

42 QIU, S. Q.; DONG, J. X.; CHEN, G. X. Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 216, n. 2, p. 230-234, Aug. 1999.

43 FILANKEMBO, A.; PILENI, M. P. Shape control of copper nanocrystals. **Applied Surface Science**, v. 164, p. 260-267, Sept. 2000.

44 CASON, J. P.; MILLER, M. E.; THOMPSON, J. B.; ROBERTS, C. B. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in aot reverse micelle systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 12, p. 2297-2302, Mar. 2001.

45 BAGWE, R. P.; MISHRA, B. K.; KHLIAR, K. C. Effect of chain length of oxyethylene group on particle size and absorption spectra of silver nanoparticles prepared in non-ionic water-in-oil microemulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 20, n. 6, p. 1569-1579. 1999.

46 PILENI, M. P. Fabrication and physical properties of self-organized silver nanocrystals. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 1-2, p. 53-65, Jan.-Feb. 2000.

47 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Well-alloyed PtFe/C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. B51-B58, 2009.

48 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Dependence on composition of electronic properties and stability of Pt-Fe/C catalysts for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 21, p. 7255-7258, Nov. 2010.

49 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; SANTIAGO, E. I.; VILLULLAS, H. M. The extent on the nanoscale of Pt-skin effects on oxygen reduction and its influence on fuel cell power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20267-20271, Dec. 2010.

50 SANTOS, L. G. R. A.; OLIVEIRA, C. H. F.; MORAES, I. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen reduction reaction in acid medium on Pt-Ni/C prepared by a microemulsion method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 596, n. 2, p. 141-148, Nov. 2006.

51 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 11, p. 2323-2329, Apr. 2005.

52 HERNANDEZ-FERNANDEZ, P.; ROJAS, S.; OCON, P.; DE LA FUENTE, J. L. G.; TERREROS, P.; PENA, M. A.; GARCIA-FIERRO, J. L. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 19-28, Nov. 2007.

53 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. B474-B479, 2007.

54 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8518-8525, May 2009.

55 LIU, Z. L.; LEE, J. Y.; HAN, M.; CHEN, W. X.; GAN, L. M. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2453-2458, Aug. 2002.

56 LIU, Y. C.; QIU, X. P.; CHEN, Z. G.; ZHU, W. T. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 7, p. 550-553, July 2002.

57 ESCUDERO, M. J.; HONTANON, E.; SCHWARTZ, S.; BOUTONNET, M.; DAZA, L. Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC. **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1-2, p. 206-214, Apr. 2002.

58 ZHANG, X.; CHAN, K. Y. Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 2, p. 451-459, Jan. 2003.

59 SOLLA-GULLON, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 28, p. 5079-5088, Nov. 2004.

60 XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 3-4, p. 385-392, Jan. 2005.

61 ROJAS, S.; GARCIA-GARCIA, F. J.; JARAS, S.; MARTINEZ-HUERTA, M. V.; FIERRO, J. L. G.; BOUTONNET, M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion - electrocatalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 285, n. 1-2, p. 24-35, May 2005.

62 MORAES, I. R. de; SILVA, W. J. da; TRONTO, S.; ROSOLEN, J. M. Carbon fibers with cup-stacked-type structure: an advantageous support for Pt-Ru catalyst in methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 997-1002, Oct. 2006.

63 VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLON, J.; MONTIEL, V.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: ammonia oxidation on PtMe (Me : Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 448-456, Sept. 2007.

64 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, June 2010.

65 BAI, Y. X.; WU, J. J.; QIU, X. P.; WANG, J. S.; ZHU, W. T.; CHEN, L. Q. Preparation and performance of carbon supported platinum-tin catalyst for direct methanol fuel cell by reverse micelle method. **Acta Chimica Sinica**, v. 64, n. 6, p. 527-531, Mar. 2006.

66 SINE, G.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Boron-doped diamond (bdd)-supported Pt/Sn nanoparticles synthesized in microemulsion systems as electrocatalysts of ethanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 595, n. 2, p. 115-124, Oct. 2006.

67 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, p. 198-205, Feb.-Mar. 1989.

68 SUN, Y. G.; YIN, Y. D.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, Nov. 2002.

69 KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, P. E. Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method. **Nanostructured Materials**, v. 5, n. 6, p. 607-613, Aug. 1995.

70 FELDMANN, C.; JUNGK, H. O. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 2, p. 359-362, 2001.

71 WU, S. H.; CHEN, D. H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 2, p. 282-286, Mar. 2003.

72 POUL, L.; AMMAR, S.; JOUINI, N.; FIEVET, F.; VILLAIN, F. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 261-265, Jan. 2003.

73 KOMARNENI, S.; KATSUKI, H.; LI, D.; BHALLA, A. S. Microwave-polyol process for metal nanophases. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 16, n. 14, p. S1305-S1312, Apr. 2004.

74 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, Mar. 2000.

75 THOMSON, T.; TONEY, M. F.; RAOUX, S.; LEE, S. L.; SUN, S.; MURRAY, C. B.; TERRIS, B. D. Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 2, p. 1197-1201, July 2004.

76 SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, Feb. 2006.

77 SUN, S. H.; ANDERS, S.; THOMSON, T.; BAGLIN, J. E. E.; TONEY, M. F.; HAMANN, H. F.; MURRAY, C. B.; TERRIS, B. D. Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 23, p. 5419-5425, June 2003.

78 SUN, S. H.; FULLERTON, E. E.; WELLER, D.; MURRAY, C. B. Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 37, n. 4, p. 1239-1243, July 2001.

79 NIKLES, D. E.; CHEN, M.; HARRELL, J. W.; KANG, S. S.; SUN, X. C.; WANG, S. T. Self-assembled FePt or FeCoPt nanoparticles for granular thin film magnetic recording media. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 224, p. U447-U447, Aug. 2002.

80 IWAKI, T.; KAKIHARA, Y.; TODA, T.; ABDULLAH, M.; OKUYAMA, K. Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6807-6811, Nov. 2003.

81 JEYADEVAN, B.; HOBO, A.; URAKAWA, K.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7574-7576, May 2003.

82 ELKINS, K. E.; VEDANTAM, T. S.; LIU, J. P.; ZENG, H.; SUN, S. H.; DING, Y.; WANG, Z. L. Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method. **Nano Letters**, v. 3, n. 12, p. 1647-1649, Dec. 2003.

83 LIU, C.; WU, X. W.; KLEMMER, T.; SHUKLA, N.; YANG, X. M.; WELLER, D.; ROY, A. G.; TANASE, M.; LAUGHLIN, D. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 20, p. 6121-6123, May 2004.

84 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L1₀ ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, Aug. 2006.

85 LUO, J.; HAN, L.; KARIUKI, N. N.; WANG, L. Y.; MOTT, D.; ZHONG, C. J.; HE, T. Synthesis and characterization of monolayer-capped PtVFe nanoparticles with controllable sizes and composition. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 21, p. 5282-5290, Oct. 2005.

86 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 7, p. 3146-3151, Feb. 2007.

87 YANO, H.; KATAOKA, M.; YAMASHITA, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6438-6445, May 2007.

88 BREITER, M. W. On nature of reduced carbon dioxide. **Electrochimica Acta**, v. 12, n. 9, p. 1213-1218, 1967.

89 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, Oct. 2004.

90 CHOI, J. H.; PARK, K. W.; PARK, I. S.; NAM, W. H.; SUNG, Y. E. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 787-790, Nov. 2004.

91 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. 2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 267-273, 1975.

92 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, Nov. 1993.

93 ERTL, G. Reactions at well-defined surfaces. **Surface Science**, v. 300, n. 1-3, p. 742-754, Jan. 1994.

94 KOPER, M. T. M.; LUKKIEN, J. J.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A. Lattice gas model for CO electrooxidation on Pt-Ru bimetallic surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 26, p. 5522-5529, July 1999.

95 ISHIKAWA, Y.; LIAO, M. S.; CABRERA, C. R. Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (m = Ru, Sn): a theoretical study. **Surface Science**, v. 463, n. 1, p. 66-80, Aug. 2000.

96 LONG, J. W.; STROUD, R. M.; SWIDER-LYONS, K. E.; ROLISON, D. R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - avoid PtRu bimetallic alloys! **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9772-9776, Oct. 2000.

97 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, 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, Aug. 2004.

98 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S. Sol-gel prepared Pt-modified oxide layers: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, p. 5563-5570, Nov. 2006.

99 WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35. 1985.

100 BITTINSCATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid-solution. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1210-1218, Nov. 1988.

101 IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 531-537, Mar. 1994.

102 HITMI, H.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J. M.; LAMY, C.; LEZNA, R. O. A kinetic, analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum-electrode in acid-medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 407-415, Feb. 1994.

103 GOOTZEN, J. F. E.; VISSCHER, W.; VANVEEN, J. A. R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, Oct. 1996.

104 SCHMIDT, V. M.; IANNIELLO, R.; PASTOR, E.; GONZALEZ, S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 45, p. 17901-17908, Nov. 1996.

105 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1, p. 1-12, June 2007.

106 CHANG, S. C.; LEUNG, L. W. H.; WEAVER, M. J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy - electrooxidation of formic-acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 15, p. 6013-6021, July 1990.

107 SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825-9830, Sept. 2002.

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

109 WANG, J. T.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 5-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell - a real-time mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4218-4224, Dec. 1995.

110 SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; DEMORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by *in situ* FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, n. 1-2, p. 17-20, Jan. 1997.

- 111 DELIME, F.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: half cell study. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 11, p. 1249-1254, Nov. 1999.
- 112 LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LEGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (dafc). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 799-809. 2001.
- 113 LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25-26, p. 3731-3742, Nov. 2003.
- 114 PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA NETO, A.; SOUZA, E. C. de; 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, Jan. 2003.
- 115 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, Feb. 1999.
- 116 TOLENTINO, H. C. N.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N.; PIAMONTEZE, C.; SOUZA NETO, N. M.; TAMURA, E.; RAMOS, A.; NEUESCHWANDER, R. The dispersive X-ray absorption spectroscopy beamline at LNLS. **Physica Scripta**, v. T115, p. 977-979, 2005.
- 117 McBRENN, J.; O'GRADY, 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, May-June 1987.
- 118 GODOI, D. R. M. **Estudo das propriedades de eletrocatalisadores de Pt-Ru nanoparticulados preparados via microemulsão para oxidação de metanol**. 2007. 66 f. (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 119 WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. 734 p. ISBN 0471903779.
- 120 ARICO, A. S.; CRETI, P.; KIM, H.; MANTEGNA, R.; GIORDANO, N.; ANTONUCCI, V. Analysis of the electrochemical characteristics of a direct methanol fuel cell based on a Pt-Ru/C anode catalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3950-3959, Dec. 1996.

121 BEARD, B. C.; ROSS, P. N. The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 11, p. 3368-3374, Nov. 1990.

122 VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2nd. Materials Park: ASM International, 1991. 4 v. ISBN 0871704161

123 HADZIJDANOV, S.; ANGERSTEINKOZLOWSKA, H.; VUKOVIC, M.; CONWAY, B. E. State of electrodeposited hydrogen at ruthenium electrodes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 24, p. 2271-2279, 1977.

124 HADZIJDANOV, S.; ANGERSTEINKOZLOWSKA, H.; VUKOVIC, M.; CONWAY, B. E. Reversibility and growth-behavior of surface oxide-films at ruthenium electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 9, p. 1471-1480, 1978.

125 MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Eden Prairie: Physical Electronics Division, 1992. 261 p. ISBN 0962702625.

126 ROTH, C.; GOETZ, M.; FUESS, H. Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 793-798, 2001.

127 ANTOLINI, E.; GIORGI, L.; CARDELLINI, F.; PASSALACQUA, E. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 2, p. 131-140, Feb. 2001.

128 VEDRINE, J. C.; DUFAUX, M.; NACCACHE, C.; IMELIK, B. X-ray photoelectron-spectroscopy study of Pd and Pt ions in type γ -zeolite - electron-transfer between metal aggregates and support as evidenced by X-ray photoelectron-spectroscopy and electron-spin resonance. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 74, p. 440-449, 1978.

129 YANG, C. W.; WANG, D. L.; HU, X. G.; DAI, C. S.; ZHANG, L. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube (MWCNTs)-supported Pt-Ru catalyst for methanol electrooxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, n. 1-2, p. 109-115, Jan. 2008.

130 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 2, p. 181-190, Mar. 2004.

131 SOUSA, R.; COLMATI, F.; CIAPINA, E. G.; GONZALEZ, E. R. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 11, p. 1549-1557, Nov. 2007.

132 MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

133 HERRON, M. E.; DOYLE, S. E.; PIZZINI, S.; ROBERTS, K. J.; ROBINSON, J.; HARDS, G.; WALSH, F. C. *In situ* studies of a dispersed platinum on carbon electrode using X-ray absorption-spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 324, n. 1-2, p. 243-258, Feb. 1992.

134 HWANG, B. J.; TSAI, Y. W.; LEE, J. F.; BORTHEM, P.; STREHLOW, H. H. *In situ* EXAFS investigation of carbon-supported Pt clusters under potential control. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 484-486, Mar. 2001.

135 O'GRADY, W. E.; HAGANS, P. L.; PANDYA, K. I.; MARICLE, D. L. Structure of Pt/Ru catalysts using X-ray absorption near edge structure studies. **Langmuir**, v. 17, n. 10, p. 3047-3050, May 2001.

136 VISWANATHAN, R.; HOU, G. Y.; LIU, R. X.; BARE, S. R.; MODICA, F.; MICKELSON, G.; SEGRE, C. U.; LEYAROVSKA, N.; SMOTKIN, E. S. *In situ* XANES of carbon-supported Pt-Ru anode electrocatalyst for reformate-air polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 13, p. 3458-3465, Apr. 2002.

137 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, Aug. 2002.

138 DAVIES, J. C.; HAYDEN, B. E.; PEGG, D. J.; RENDALL, M. E. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111). **Surface Science**, v. 496, n. 1-2, p. 110-120, Jan. 2002.

- 139 KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic-molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1-2, p. 307-314, Dec. 1994.
- 140 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843-846, Oct. 2003.
- 141 KOPER, M. **Fuel cell catalysis: a surface science approach**. Hoboken: Wiley, 2009. 697 p. ISBN 9780470131169.
- 142 BAGOTZKY, V. S.; VASSILIEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic-compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 229-238, 1977.
- 143 DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). **Surface Science**, v. 235, n. 2-3, p. 235-248, Sept. 1990.
- 144 MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: Wiley, 1996. 804 p. ISBN 0471303925.
- 145 HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. 2nd. New York: Oxford University Press, 2001. 806 p. ISBN 0198505027.
- 146 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd. New York: Wiley, 1986. 814 p. ISBN 0471884774 0069-2883.
- 147 SHUKLA, A. K.; ARICO, A. S.; EL-KHATIB, K. M.; KIM, H.; ANTONUCCI, P. L.; ANTONUCCI, V. An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons. **Applied Surface Science**, v. 137, n. 1-4, p. 20-29, Jan. 1999.
- 148 MUKERJEE, S.; McBRENN, J. An *in situ* X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electrocatalysts - part I. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 600-606, Feb. 1999.
- 149 HAYDEN, B. E.; RENDALL, M. E.; SOUTH, O. Electro-oxidation of carbon monoxide on well-ordered Pt(111)/Sn surface alloys. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 25, p. 7738-7742, June 2003.

150 CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G. L. The role of morphology in the methanol electrooxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, n. 1-2, p. 207-218, Dec. 1993.

151 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N.; JIANG, X. D.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J. Electrooxidation mechanisms of methanol and formic-acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 1, p. 91-98, Jan. 1995.

152 WEAVER, M. J.; CHANG, S. C.; LEUNG, L. W. H.; JIANG, X.; RUBEL, M.; SZKLARCZYK, M.; ZURAWSKI, D.; WIECKOWSKI, A. Evaluation of absolute saturation coverages of carbon-monoxide on ordered low-index platinum and rhodium electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, n. 1-2, p. 247-260, June 1992.

153 MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and analysis of new catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432-10436, Dec. 2006.

154 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONALEZ, E. R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. B39-B47, 2007.

155 ZHU, M. Y.; SUN, G. Q.; XIN, Q. Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1511-1518, Feb. 2009.

156 JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; ZHOU, Z. H.; SUN, S. G.; WANG, Q.; YAN, S. Y.; LI, H. Q.; TIAN, J.; GUO, J. S.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8774-8778, May 2005.

157 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, Sept. 2004.

158 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, Apr. 2007.

159 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.

- 160 LOPEZ-CUDERO, A.; CUESTA, A.; GUTIERREZ, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 1, p. 1-12, May 2005.
- 161 GODOI, D. R. M.; CHEN, Y.; ZHU, H.; SCHERSON, D. Electrochemical oxidation of hydroxylamine on gold in aqueous acidic electrolytes: an *in situ* SERS investigation. **Langmuir**, v. 26, n. 20, p. 15711-15713, Oct. 2010.
- 162 ROSCA, V.; DUCA, M.; DE GROOT, M. T.; KOPER, M. T. M. Nitrogen cycle electrocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 6, p. 2209-2244, June 2009.
- 163 KARABINAS, P.; WOLTER, O.; HEITBAUM, J. Mechanistic studies with mass spectroscopic cyclic voltammetry - anodic-oxidation of hydroxylamine on Pt. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 88, n. 12, p. 1191-1196, 1984.
- 164 PIELA, B.; WRONA, P. K. Oxidation of hydroxylamine on the rotating solid electrodes - I. Oxidation of hydroxylamine in protonated form. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 2, p. E69-E79, Feb. 2004.
- 165 ROSCA, V.; BELTRAMO, G. L.; KOPER, M. T. M. Hydroxylamine electrochemistry at polycrystalline platinum in acidic media: a voltammetric, DEMS and FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, n. 1, p. 53-62, May 2004.
- 166 ROSCA, V.; BELTRAMO, G. L.; KOPER, M. T. M. Hydroxylamine electrochemistry at low-index single-crystal platinum electrodes in acidic media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8294-8304, June 2004.
- 167 ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. Mechanism of electrocatalytic reduction of nitric oxide on Pt(100). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 35, p. 16750-16759, Sept. 2005.
- 168 WONDERS, A. H.; HOUSMANS, T. H. M.; ROSCA, V.; KOPER, M. T. M. On-line mass spectrometry system for measurements at single-crystal electrodes in hanging meniscus configuration. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1215-1221, Nov. 2006.
- 169 CHEN, Y. J.; ZHU, H. F.; RASMUSSEN, M.; SCHERSON, D. Rational design of electrocatalytic interfaces: the multielectron reduction of nitrate in aqueous electrolytes. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 13, p. 1907-1911, July 2010.

170 LI, J.; LIN, X. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle-polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 126, n. 2, p. 527-535, 2007.

171 KANNAN, P.; JOHN, S. A. Highly sensitive determination of hydroxylamine using fused gold nanoparticles immobilized on sol-gel film modified gold electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 663, n. 2, p. 158-164, Mar. 2010.

172 GAO, P.; GOSZTOLA, D.; LEUNG, L. W. H.; WEAVER, M. J. Surface-enhanced raman-scattering at gold electrodes - dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 233, n. 1-2, p. 211-222, Sept. 1987.

173 EVANS, A. R.; FITCHEN, D. B. Raman and vibronic spectra of the nitrite ion in alkali halides. **Physical Review B**, v. 2, n. 4, p. 1074-1091, 1970.

174 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 6th. Hoboken: Wiley, 2009. v. 1. ISBN 9780471743392.

175 ZOU, S. Z.; GOMEZ, R.; WEAVER, M. J. Nitric oxide and carbon monoxide adsorption on polycrystalline iridium electrodes: a combined Raman and infrared spectroscopic study. **Langmuir**, v. 13, n. 25, p. 6713-6721, Dec. 1997.

176 WILKE, T.; GAO, X. P.; TAKOUDIS, C. G.; WEAVER, M. J. Surface-enhanced raman-spectroscopy as a probe of adsorption at transition metal-high-pressure gas interfaces - NO, CO, and oxygen on platinum-coated gold, rhodium-coated gold, and ruthenium-coated gold. **Langmuir**, v. 7, n. 4, p. 714-721, Apr. 1991.

177 WICKHAM, D. T.; BANSE, B. A.; KOEL, B. E. Adsorption of nitrogen-dioxide and nitric-oxide on Pd(111). **Surface Science**, v. 243, n. 1-3, p. 83-95, Feb. 1991.

178 XING, X. K.; SCHERSON, D. A. Electrochemical oxidation of nitrite on a rotating gold disk electrode - a 2nd-order homogeneous disproportionation process. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 14, p. 1468-1472, July 1988.