



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"



DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
ELETROCATALISADORES DE Pt-Ru
NANOPARTICULADOS PREPARADOS
VIA MICROEMULSÃO PARA
OXIDAÇÃO DE METANOL**

**Araraquara
2007**

DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
ELETROCATALISADORES DE PT-RU
NANOPARTICULADOS PREPARADOS
VIA MICROEMULSÃO PARA
OXIDAÇÃO DE METANOL**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas

**Araraquara
2007**

DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
ELETROCATALISADORES DE Pt-Ru
NANOPARTICULADOS PREPARADOS
VIA MICROEMULSÃO PARA
OXIDAÇÃO DE METANOL**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas (Orientador)

Prof. Dr. Marcelo Linardi

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara

À minha mãe Jane

Aos meus avós José (*in memoriam*) e Jacira

Ao Rogério e ao Clécio

... pela vida, educação, dedicação, paciência, amizade 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 convivemos, de me espelhar em um exemplo impecável de postura profissional e científica.

Ao Programa Brasileiro de Células a Combustível, (Rede PEM) pelo suporte financeiro e pela bolsa de mestrado (CNPq, proc. n. 133946/2005-3).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara.

Agradeço ao professor Cecílio Sadao Fugivara pelo auxílio e discussões dedicados às medidas experimentais.

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

À professora Vânia Paronetto Caetano por ter me mostrado de forma brilhante os primeiros conceitos da Química.

Às professoras Iracema Martin Bund e Zara Issa Abud, do Instituto de Matemática e Estatística da USP-SP, que me mostraram a beleza da matemática de forma ímpar.

Aos professores Assis Vicente Benedetti, Nelson Ramos Stradiotto, Marisa Spirandeli Crespi, Clóvis Augusto Ribeiro, Massao Yonashiro, Marisa Veiga Capela, Maria Valnice Boldrin e Sandra Helena Pulcinelli, pela atenção e aprendizado.

Aos meus tios, Janette e Roberto, pelo amor e carinho; e aos meus primos, Jaqueline, Roberta e Renato, pela amizade e carinho.

À estimada Denise por ter me recebido como um membro de sua família e pela amizade e atenção dedicadas a mim.

Aos meus amigos Ângelo e Paulo, e ao meu primo Alexandre, que me mostraram o verdadeiro valor da amizade e sempre me apoiaram.

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

Ao Ademir e ao Leandro pelo auxílio nas medidas DSC.

A todos do Instituto de Química – UNESP/Araraquara que contribuíram de alguma forma para esse trabalho e ao pessoal do laboratório e do departamento, Marina, Tiago, Daniel, Arthur, Aline, Ricardo e outros pela excelente convivência e amizade.

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

E a Deus por absolutamente tudo que conquistei.

“When I am judging a theory, I ask myself whether, if I were God, I would
have arranged the world in such a way.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Nanopartículas de Pt-Ru, com composição atômica nominal 50:50, foram preparadas utilizando-se microemulsões de AOT (dietilhexilsulfosuccinato de sódio)/n-heptano/água e suportadas sobre carbono de alta área superficial (20% Pt-Ru/C em massa). Os precursores metálicos, dissolvidos na fase aquosa, foram reduzidos pela adição de NaBH₄ sólido e, posteriormente, o carbono foi adicionado à mistura para a ancoragem das partículas. O material foi filtrado, lavado e seco a 75 °C. Os catalisadores suportados obtidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados das análises comprovaram os valores nominais de composição e mostraram que as nanopartículas estão uniformemente dispersas sobre o carbono e que o tamanho médio de cristalito variou de ~2,6 a 3,4 nm, dependendo da razão molar $w = [\text{água}]/[\text{surfactante}]$. Verificou-se ainda que o parâmetro de rede dos catalisadores preparados é menor, comparado ao da Pt suportada sobre carbono, indicando a formação de liga e que fração de Ru na liga aumentou com o tamanho de partícula. O tratamento térmico, em todos os casos, promoveu um aumento do tamanho de partícula e do grau de liga. Experimentos de oxidação de CO mostraram que os catalisadores preparados com diferentes valores de w apresentam diferenças significativas na estrutura e composição da superfície. A oxidação de metanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria. O melhor desempenho eletrocatalítico foi observado para catalisadores preparados por microemulsão com $w = 8$.

ABSTRACT

Pt-Ru nanoparticles, with nominal atomic composition 50:50, were prepared in AOT/n-heptane/water microemulsions and supported on high surface area carbon (20% Pt-Ru/C weight). The metallic precursors, dissolved in the aqueous phase, were reduced by NaBH_4 added as a solid. The carbon was directly incorporated into the mixture for the anchorage of the particles. The material was then filtered, washed, and dried at 75 °C. The supported catalysts obtained have been characterized by X-ray diffraction (DRX), energy dispersive X-ray analysis (EDX), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results of these analyses confirmed the nominal chemical composition and showed a uniform dispersion of the particles on the carbon support. The average crystallite size was found to vary from ~2.6 to 3.4 nm, depending on the water to surfactant molar ratio $w = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$. The lattice parameter of the prepared catalysts was found to be smaller than that for carbon supported Pt, indicating formation of a solid solution phase. The fraction of the alloyed Ru increased with particle size. In all cases, the heat treatment promoted an increase in the particle size and in the amount of alloying. CO stripping measurements showed that the surface properties of the prepared Pt-Ru/C catalysts are significantly different, depending on w values used in the synthesis. The methanol oxidation reaction was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The best performance was observed for catalysts prepared by microemulsions with $w = 8$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática da transformação de uma micela invertida em uma micela “inchada”. Adaptado da referência 35.	18
Figura 2. Representação esquemática da formação de uma nanopartícula metálica pelo método de microemulsão.	18
Figura 3. Esquema das possíveis vias de oxidação do metanol ⁶⁵ .	21
Figura 4. Fotografia da célula utilizada para as medidas eletroquímicas. Destaque para a placa porosa que separa o eletrodo auxiliar do compartimento que contém o eletrodo de trabalho.	26
Figura 5. Ilustrações fotográficas da preparação dos eletrodos de camada ultrafina. (a) eletrodo com a aplicação de 15 μL de suspensão sobre o carbono vítreo e (b) micrografia óptica do eletrodo após a aplicação da primeira camada e a evaporação do solvente (aumento de 100 vezes).	27
Figura 6. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Ru/C (a) como preparados obtidos por microemulsões com diferentes valores de w , como indicado; (b) efeito da temperatura de tratamento térmico para o catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$.	30
Figura 7. Valores 2θ obtidos dos difratogramas de raios X para os catalisadores como preparados sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w .	31
Figura 8. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , sem tratamento térmico. (a) e (b) mostram dispersão uniforme sobre o carbono; (c) e (d) mostram tamanho de partícula pequeno e uniforme.	34
Figura 9. Tamanho médio de partícula obtido das imagens de TEM para os catalisadores como preparados sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w .	35
Figura 10. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , tratados termicamente.	35
Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula obtido das imagens de TEM para os catalisadores sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w , sem tratamento térmico e tratados termicamente a 250 °C e a 450 °C.	36
Figura 12. Espectros de EDX das amostras (a) Pt/C e (b) Pt-Ru/C preparadas com $w = 8$.	38
Figura 13. Termogravimetria (TG) em atmosfera oxidante do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$.	39

Figura 14. Termogravimetria (TG) em atmosfera oxidante do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$. Detalhe das curvas TG e DTA do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$, sem tratamento térmico.	40
Figura 15. Termogravimetria (TG) em atmosfera de nitrogênio do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$. Isoterma de 30 min em 85 °C.	41
Figura 16. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , como indicados.	41
Figura 17. Curva DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 4$.	42
Figura 18. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador Pt/C preparado por microemulsão com $w = 8$ e para o suporte carbono Vulcan XC-72.	43
Figura 19. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,8 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para catalisadores Pt-Ru/C (a) sem tratamento térmico, (b) tratados a 250°C e (c) efeito da temperatura de tratamento térmico. Os valores de w empregados para a preparação estão indicados nas figuras.	44
Figura 20. Voltametrias de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 0,8 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Ru/C com diferentes valores de w .	47
Figura 21. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,0 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C sem tratamento térmico.	49
Figura 22. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,8 V em — H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e — H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt-Ru/C sem tratamento térmico preparado por microemulsão com $w = 8$.	50
Figura 23. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,0 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C tratados termicamente.	51
Figura 24. Cronoamperometrias de oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C sem tratamento térmico. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	52
Figura 25. Cronoamperometrias de oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com $w = 8$, tratados termicamente. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	53

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.	19
Tabela 2. Valores de 2θ do pico dos planos [220] e tamanho médio de cristalito obtidos dos dados de DRX para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.	32
Tabela 3. Valores do parâmetro de rede e da fração de Ru na liga obtidos pelo estudo de DRX para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.	33
Tabela 4. Resultados obtidos pelo estudo de TEM para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.	37

1. Introdução	14
1.1 Células a combustível e geração de energia	14
1.2 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas para eletrocatalise	16
1.2.1 O método de microemulsão	17
1.2 Oxidação de metanol e o mecanismo bifuncional	20
2. Objetivos	23
3. Parte Experimental	24
3.1 Preparação dos catalisadores Pt-Ru/C	24
3.1.1 Tratamento térmico	25
3.2 Caracterização	25
3.2.1 Difractometria de raios X	25
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X por energia dispersiva	25
3.2.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial	25
3.2.4 Calorimetria exploratória diferencial	26
3.3 Medidas eletroquímicas	26
3.3.1 Preparação dos eletrodos de camada ultrafina	27
3.3.2 Voltametria cíclica	28
3.3.3 Cronoamperometria	28
3.3.4 “Stripping” de CO	28

4 Resultados e Discussão	29
4.1 Caracterização dos catalisadores	29
4.1.1 Difractometria de raios X	29
4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão	34
4.1.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial	39
4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial	41
4.2 Medidas eletroquímicas	43
4.2.1 Voltametria cíclica em meio ácido	43
4.2.2 “Stripping” de CO	46
4.2.3 Oxidação de metanol	48
4.2.3.1 Voltametria cíclica	48
4.2.3.2 Cronoamperometria	52
5. Conclusão	56
6. Referências	57

1. Introdução

1.1 Células a combustível e geração de energia

A degradação dos ecossistemas produzida pela poluição ambiental e os efeitos nocivos que a contaminação do ar nas grandes cidades tem sobre a saúde humana são hoje motivo de grande preocupação.

Atualmente, há um consenso geral apontando o aumento da emissão de gases causadores do efeito estufa como uma das principais causas do fenômeno de aquecimento global observado durante os últimos 50 anos, sendo o uso dos combustíveis fósseis, especialmente no transporte e na indústria, responsável por cerca de 25 % da emissão de gás carbônico. Nesse contexto, a geração de energia limpa tem uma crescente importância em função da necessidade da utilização eficiente dos recursos naturais e de se proteger o meio ambiente e a saúde humana.

Assim, a produção de energia sustentável tem se tornado um dos problemas cruciais da sociedade moderna, que exhibe, cada vez mais, uma maior demanda energética. No caso da energia elétrica, as atenções geralmente se restringem à geração por combustíveis fósseis, por grandes hidroelétricas e ao complexo sistema de redes de distribuição. A crise do petróleo, na década de 70, não impulsionou grandes mudanças em relação ao uso dos combustíveis fósseis, que continuam sendo uma importante fonte de energia para essa finalidade. Hoje, no entanto, há uma maior consciência em relação ao desenvolvimento de tecnologias alternativas de geração de energia elétrica que possam contribuir com benefícios estratégicos, econômicos e ambientais.

As células a combustível destacam-se dentre as tecnologias alternativas para esse propósito. A geração de energia elétrica limpa em pequena escala usando estas células tem atraído muita atenção porque apresentam uma elevada eficiência de conversão de energia, são sistemas limpos e silenciosos, e podem ser utilizadas para gerar energia em aplicações estacionárias, veículos elétricos e aparelhos portáteis. Essas células podem ainda ser

instaladas, sem prejuízos ambientais, em locais remotos ou com alta densidade populacional, evitando-se o alto custo das linhas de transmissão de eletricidade. A combinação desses fatores faz das células a combustível uma alternativa promissora para a solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e para a conversão de energia no futuro^{1,2}.

Atualmente, as células mais eficientes geram energia elétrica a partir da oxidação de H_2 no ânodo e da redução de O_2 no cátodo, sendo água o único produto destas reações. A platina é o material mais ativo para estas reações e o principal componente dos catalisadores utilizados nas células de baixa temperatura de operação, tanto nos ânodos quanto nos cátodos. Usualmente, é utilizada na forma de partículas nanométricas dispersas sobre carbono de alta área superficial.

No entanto, a utilização do hidrogênio puro como combustível apresenta diversos problemas, principalmente quanto à produção e armazenamento. Apesar do hidrogênio poder ser gerado por reforma a partir de outros combustíveis líquidos ou gasosos, o tamanho e as condições operacionais de um reformador inviabilizariam a aplicação dessas células em equipamentos de pequeno porte. Assim, entre as diferentes opções, as células a combustível de álcool direto (DAFC) são particularmente atrativas porque a substituição do H_2 por combustíveis líquidos seria extremamente vantajosa, já que facilitaria consideravelmente o transporte e estocagem do combustível.

Entretanto, muitos aspectos relativos às DAFC necessitam ainda ser desenvolvidos ou aprimorados, sendo um deles o desempenho dos eletrocatalisadores. Álcoois, como o metanol e o etanol, são alternativas viáveis para substituir o H_2 . Porém, as reações de eletrooxidação destes compostos são relativamente lentas devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos, por exemplo, o monóxido de carbono. A presença de CO produz perdas substanciais dos potenciais de operação. Este problema, que também afeta as células que operam com H_2 (o H_2 obtido por reforma contém quantidades significativas de CO que prejudicam o desempenho do ânodo) está sendo atualmente contornado por meio do desenvolvimento de eletrocatalisadores tolerantes ao CO. Esses catalisadores consistem em ligas de platina com metais oxofílicos (Ru, Mo, Ni etc.) que facilitam a oxidação do CO e, portanto, materiais bimetálicos contendo Pt (Pt-Ru, Pt-Ni etc.) estão sendo muito estudados³⁻¹⁶.

Até o presente momento, os catalisadores de Pt-Ru são os que apresentam as maiores atividades catalíticas para a oxidação de metanol. Geralmente, se aceita que o Ru, promovendo a formação de espécies oxigenadas em baixos potenciais, facilita a conversão do CO a CO_2 , minimizando o efeito das espécies envenenadoras. Uma grande quantidade de

estudos sobre oxidação de CO e metanol em catalisadores de Pt-Ru preparados de várias maneiras (ligas, eletrodepósitos, adsorção de Ru em monocristais de Pt, suportados sobre carbono etc.) tem sido publicada^{4-7,17-28}. O conjunto desses dados revela claramente que a composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula e grau de liga dependem fortemente da metodologia de preparação e influenciam significativamente as propriedades eletrocatalíticas²⁹. Infelizmente, o desempenho dos melhores catalisadores disponíveis ainda é insuficiente para viabilizar a maioria das aplicações práticas.

Em síntese, para viabilizar as aplicações práticas das DAFC, é necessário continuar a procura por novos materiais e desenvolver novas metodologias de preparação de eletrocatalisadores bimetálicos ou polimetálicos nanoparticulados, que possam contribuir para o melhoramento das propriedades catalíticas para a oxidação de combustíveis tecnologicamente importantes.

1.2 Métodos de síntese de nanopartículas metálicas para eletrocatálise

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 hidrogênio³⁰, a redução por ácido fórmico⁷, a redução por alcoóis etc³¹. No entanto, como a formação das partículas ocorre pela redução dos precursores impregnados sobre o suporte, a morfologia deste afeta a estrutura e tamanho das partículas, como foi observado na preparação de nanopartículas de Pt sobre diferentes tipos de nanotubos de carbono e carbono de alta área de superfície³². Embora um grande número de trabalhos publicados mostre que as técnicas de impregnação permitem a obtenção de nanopartículas com tamanhos relativamente pequenos, a principal desvantagem destes métodos continua sendo a impossibilidade da obtenção de materiais com estreita distribuição de tamanho de partícula e o controle da composição de sistemas bimetálicos.

A decomposição de precursores carbonilados³³ e a redução de sais em soluções de tetrahydrofurano (método de Bönemann)³⁴ têm sido propostos como métodos alternativos de síntese e se mostraram viáveis para a preparação de catalisadores metálicos e bimetálicos.

Uma maneira de contornar o problema da influência do suporte no processo de formação das partículas é separar o processo em duas etapas: a preparação das nanopartículas em estado coloidal e 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 microemulsões³⁵ e o chamado método do poliol³⁶, foram ainda pouco exploradas para a obtenção de nanopartículas bimetálicas para eletrocatalise. Estas metodologias são consideradas promissoras por permitirem a possibilidade de um maior controle do tamanho e faixa de distribuição de tamanho de partícula e da composição, todos estes, parâmetros que influenciam fortemente a atividade de eletrocatalisadores suportados²⁹.

1.2.1 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 utilizadas na síntese. Dessa maneira, a suspensão do metal coloidal estabilizado é misturada 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 artigo científico reportando a utilização de microemulsões na preparação de nanopartículas metálicas foi publicado por Boutonnet et al. em 1982³⁷. Essa nova metodologia de preparação de nanopartículas tem despertado considerável interesse nos últimos anos e várias revisões da sua utilização na síntese de nanopartículas de metais, óxidos e outros compostos têm sido publicadas^{35,38,39}.

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 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” (Figura 1).

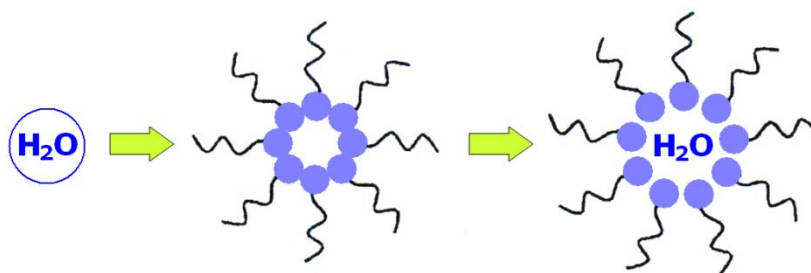


Figura 1. Representação esquemática da transformação de uma micela invertida em uma micela “inchada”. Adaptado da referência 35.

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. Dessa maneira, 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 (Figura 2).

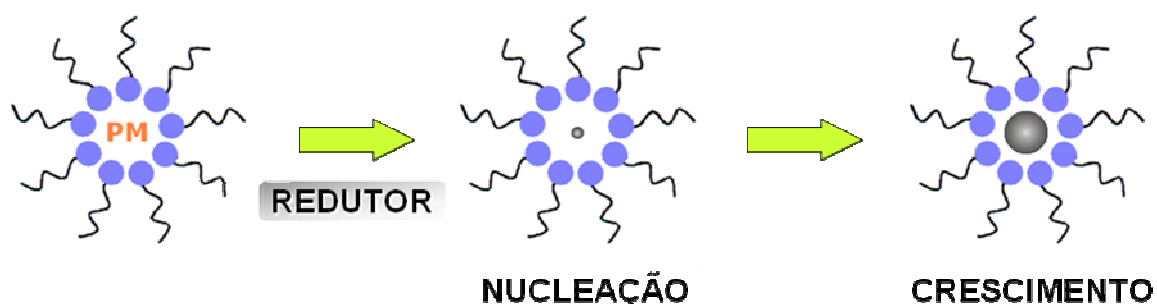


Figura 2. Representação esquemática da formação de uma nanopartícula metálica pelo método de microemulsão.

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 , $HCHO$, $NaBH_4$ etc.

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 ³⁵. O intercâmbio de partículas ou dos núcleos recentemente 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 às características estruturais das microemulsões, considera-se que sejam um ambiente favorável para a preparação de nanopartículas com uma estreita distribuição de tamanho e para a obtenção de partículas bimetalicas com elevado grau de controle da composição.

O método de microemulsão tem sido utilizado na síntese de nanopartículas coloidais de metais como Pt⁴⁰⁻⁴³, Pd⁴⁴⁻⁴⁶, Au⁴⁷⁻⁵⁰, Ni⁵¹, Cu⁵²⁻⁵⁵ e Ag^{56,57}. No entanto, os relatos de aplicações desse método na área da eletrocatalise ainda são escassos. No caso de eletrocatalisadores de Pt-Ru, somente seis artigos científicos relataram, até o presente, a preparação em microemulsões⁵⁸⁻⁶³.

Diferentes surfactantes e vários tipos de fase óleo combinados com diversas condições, tais como o uso de uma^{61,63} ou duas microemulsões^{58-60,63}, foram empregados nesses trabalhos. Em somente dois desses seis artigos se reporta a síntese de nanopartículas de Pt-Ru com composição nominal diferente de Pt:Ru 1:1^{61,63}. Em dois artigos, os catalisadores não foram preparados na forma de pó, sendo suportados sobre papel de carbono⁶⁰ e ouro⁶¹, enquanto que, nos restantes, as nanopartículas foram suportadas sobre carbono de alta área superficial.

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)
58	2	Ciclohexano, NP5 + NP9 formaldeído	1:1	Fixo	4,3 ± 1,6
59	2	Ciclohexano, AOT, NaBH ₄	1:1	10	6,0
60	2	Ciclohexano, Triton X-100, propanol, hidrazina, [PM] vs. Tamanho	1:1	Fixo	2,5 - 4,7
61	1	Heptano, Brij 30, NaBH ₄	8:2 - 2:8	3,8	4 ± 1
62	2	Heptano, AOT, NaBH₄	1:1	4 - 16	3 - 6
63	1 e 2	Isooctano, Berol 050, hidrazina	1:1, 2:1, 9:1, 1:9	~ 4 - 5	3,2 - 13,7

Em um único trabalho, a concentração dos precursores metálicos na fase aquosa foi variada, enquanto o valor de w foi mantido constante⁶⁰, sendo observada uma dependência do

tamanho das nanopartículas com a concentração dos precursores. Por outro lado, Rojas et al.⁶³ 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 outras propriedades, como o potencial de início da reação de oxidação de metanol. Somente em um dos artigos mencionados, nanopartículas de Pt-Ru foram preparadas com diferentes tamanhos pela variação sistemática do valor de w ⁶². Nesse estudo, 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, variando-se apenas o w , os autores interpretaram as diferenças nas atividades catalíticas observadas como sendo determinadas pelo tamanho de partícula. Adicionalmente, em alguns casos, tem sido afirmado que os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão exibem maior atividade catalítica para a oxidação de metanol quando comparados aos comercialmente disponíveis^{58,62}.

1.2 Oxidação de metanol e o mecanismo bifuncional

Pode-se considerar o mecanismo de oxidação do metanol um assunto que se encontra no início de sua total compreensão. O lento progresso 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 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 de metanol a CO_2 está muito próximo ao potencial de equilíbrio do hidrogênio:



No entanto, esta reação é várias ordens de magnitude mais lenta quando comparada à oxidação de hidrogênio. O processo de oxidação total consiste em um modelo de reações paralelas⁶⁴:

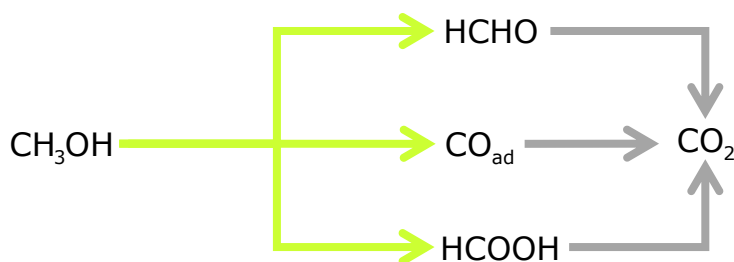


Figura 3. Esquema das possíveis vias de oxidação do metanol⁶⁵.

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 CO₂. 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. No entanto, 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 V⁶⁵. O segundo processo é a dissociação da água (formação de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a Pt, Pt-OH). Nesse 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 CO₂ não se inicia em potenciais abaixo de aproximadamente 0,45 V. Porém, 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^{14,66} 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 requerimento 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 a longo prazo. No entanto, apesar dos inúmeros esforços realizados e da variedade de sistemas bimetálicos e trimetálicos estudados, os catalisadores a base de Pt-Ru continuam a apresentar os resultados mais promissores.

O efeito catalítico aumentado dos materiais a base de Pt-Ru é geralmente explicado à luz do mecanismo bifuncional⁶⁷. 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, o Ru é capaz de dissociar a água, porém não adsorve metanol. No entanto, 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 temperaturas¹¹. Mesmo que a adsorção de metanol ocorra somente na Pt, o CO formado pode se mover 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 segue¹⁸:



A primeira etapa da reação é a adsorção de metanol (2). 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 (3) e (4). Finalmente, seguindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, o CO adsorvido reage com o OH adsorvido gerando CO_2 (5).

Koper et al.⁶⁸ analisaram a reação representada pela equação (5) 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 (5) pode ser reescrita na forma da equação (6).



Também tem sido sugerido que efeitos eletrônicos poderiam contribuir, de maneira parcial, à maior atividade dos catalisadores de Pt-Ru comparada à Pt na oxidação de metanol, pela redução da energia de ligação do CO nos sítios da Pt²⁰.

2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho consistem na preparação de eletrocatalisadores Pt-Ru suportados sobre carbono, com elevada homogeneidade de forma e tamanho, pelo método de microemulsão, utilizando-se diferentes valores da razão molar entre a água e o surfactante, w , para a obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos; na caracterização das propriedades físicas dos catalisadores preparados e na avaliação eletroquímica da atividade eletrocatalítica para a oxidação anódica de metanol. O estudo da reação de oxidação de metanol sobre os sistemas nanoparticulados Pt-Ru preparados visou ao estabelecimento de correlações entre o desempenho catalítico frente à reação de oxidação do metanol e as propriedades físicas (tamanho, grau de liga etc.), dependentes das variáveis experimentais do processo de síntese.

3. Parte Experimental

3.1 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 óleo⁵⁹. As microemulsões foram preparadas adicionando-se uma solução aquosa dos precursores (H_2PtCl_6 e RuCl_3) à 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 variada de 4 a 10; 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. Para que a redução completa fosse garantida, a mistura foi agitada constantemente durante 2 h. Em seguida, para a obtenção dos catalisadores suportados com 20 % em massa de metais, uma quantidade apropriada de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot) foi adicionada à mistura sob a ação de um banho ultra-sônico durante 15 min. A suspensão foi mantida sob agitação por 12 h.

Após a etapa de suporte, o catalisador foi filtrado e lavado abundantemente com etanol, acetona e água ultrapura. No processo de filtração, utilizou-se membrana de PVDF de 0,22 μm de tamanho de poro (Millipore). Subseqüentemente, o pó foi re-disperso em água ultrapura sob a ação de um banho ultra-sônico e o processo de filtração e lavagem foi repetido. Este procedimento (re-dispersão, filtração e lavagem) foi realizado duas vezes para assegurar a remoção completa do surfactante. O catalisador suportado foi então seco em estufa a 75 °C. Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação adicional. Como procedimento de limpeza, o carbono de alta área superficial foi pré-tratado em atmosfera de argônio a 850 °C durante 5 h antes do uso⁶⁹.

3.1.1 Tratamento térmico

Com o intuito de se avaliar os efeitos do tratamento térmico nas propriedades dos catalisadores, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio (puro) em um forno tubular convencional. Sobre uma barquinha de alumina, as amostras foram aquecidas à razão de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de tratamento ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$), a qual foi mantida por 1 h. Após o resfriamento do forno, as amostras foram removidas do sistema sob atmosfera de nitrogênio a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2 Caracterização

3.2.1 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 $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$ e comprimento de onda da radiação incidente de $1,5406\text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$).

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

O 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).

3.2.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Para se estimar a quantidade de metal suportado, as medidas de análise térmica (TG/DTA) foram realizadas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600, em atmosfera de oxigênio, com vazão de 100 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

em cadinho de alumina. As amostras também foram submetidas à análise em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 200 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.4 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas como investigação preliminar da presença de óxidos de Ru hidratados. As medidas foram realizadas com uma massa aproximada de 5 mg de amostra em cadinho hermético de alumínio, utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q100, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 75 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato-galvanostato Microquímica MQPG-02 (Palhoça-SC) em uma célula eletroquímica (Figura 4) 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 ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Milli-Q, Millipore). Todos os experimentos foram realizados a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em soluções saturadas com nitrogênio.

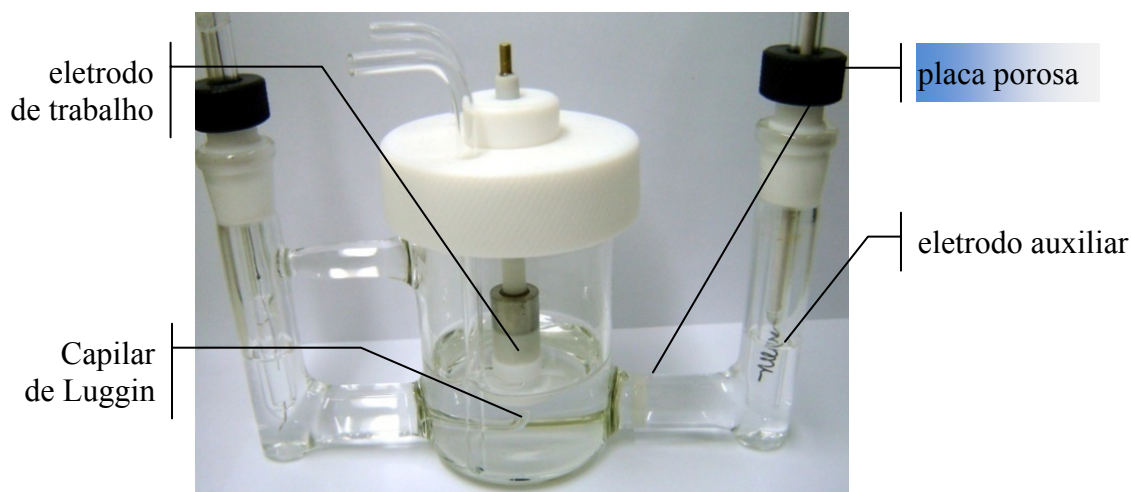


Figura 4. Fotografia da célula utilizada para as medidas eletroquímicas. Destaque para a placa porosa que separa o eletrodo auxiliar do compartimento que contém o eletrodo de trabalho.

3.3.1 Preparação dos eletrodos de camada ultrafina

Os catalisadores foram depositados na forma de camada ultrafina⁷⁰ sobre um eletrodo de carbono vítreo de 5 mm de diâmetro (área geométrica 0,196 cm²), previamente polido (α -alumina 0,3 μ m). Preparou-se inicialmente uma suspensão do catalisador adicionando-se uma quantidade apropriada do pó, 4,6 mg, a 10 mL de uma solução de metanol e água 50 % (v/v) e 50 μ L de uma solução de Nafion® (Aldrich, 5 % em massa). A mistura foi agitada e mantida em um banho ultra-sônico por 20 min. Um volume de 15 μ L da suspensão obtida foi colocado sobre o carbono vítreo como mostra a Figura 5a. A suspensão depositada foi seca em temperatura ambiente.

Foram realizadas quatro aplicações, totalizando 60 μ L da suspensão, de modo que 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 (Figura 5b). Para não haver perda de material durante a medida, aplicou-se 15 μ L da mesma solução da suspensão sem o catalisador sobre a última camada.

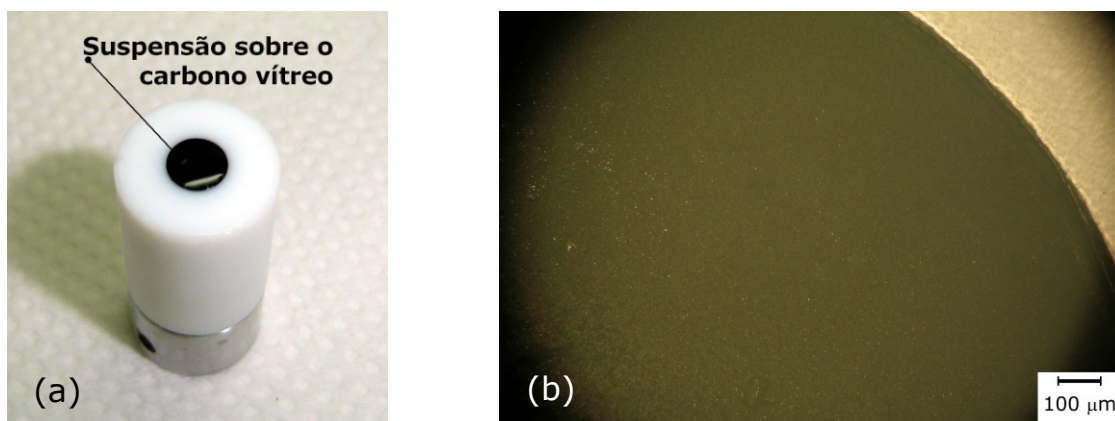


Figura 5. Ilustrações fotográficas da preparação dos eletrodos de camada ultrafina: (a) eletrodo com a aplicação de 15 μ L de suspensão sobre o carbono vítreo e (b) micrografia óptica do eletrodo após a aplicação da primeira camada e a evaporação do solvente (aumento de 100 vezes).

3.3.2 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 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 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), entre 0,05 e 1 V. Em alguns casos, o intervalo de potencial foi fechado até 0,8 V.

3.3.3 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 V a 0,5 V, mantendo o potencial por 1 h.

3.3.4 “Stripping” de CO

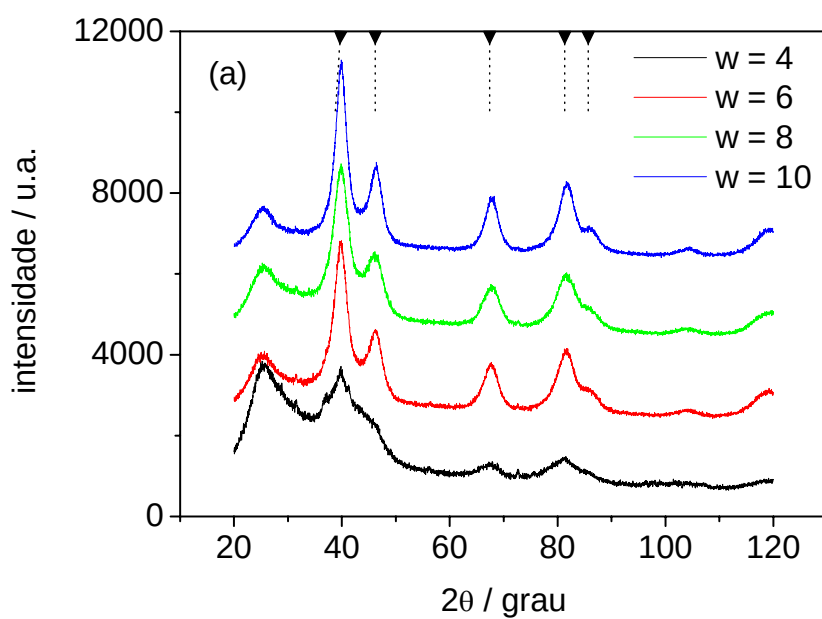
Para comparar as características estruturais da superfície dos catalisadores e determinar a área ativa foram realizadas medidas de oxidação de CO adsorvido (“stripping” de CO). Estas medidas foram feitas em uma célula convencional em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O CO foi adsorvido sobre a superfície do eletrodo mergulhando-o na solução ácida saturada com CO de alta pureza (99,5 % mol/mol) com o potencial de 0,15 V aplicado. Durante esse intervalo, o CO foi continuamente borbulhado na solução. Após 20 min de adsorção, o CO foi removido da solução borbulhando-se nitrogênio por mais 20 min. Em seguida, oxidou-se todo o CO adsorvido realizando uma varredura de potencial a 5 mV s^{-1} de 0,15 a 0,8 V.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas obtidos com os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsões com diferentes valores de w , sem tratamento térmico (STT) e tratados termicamente, estão apresentados nas Figuras 6a e 6b.



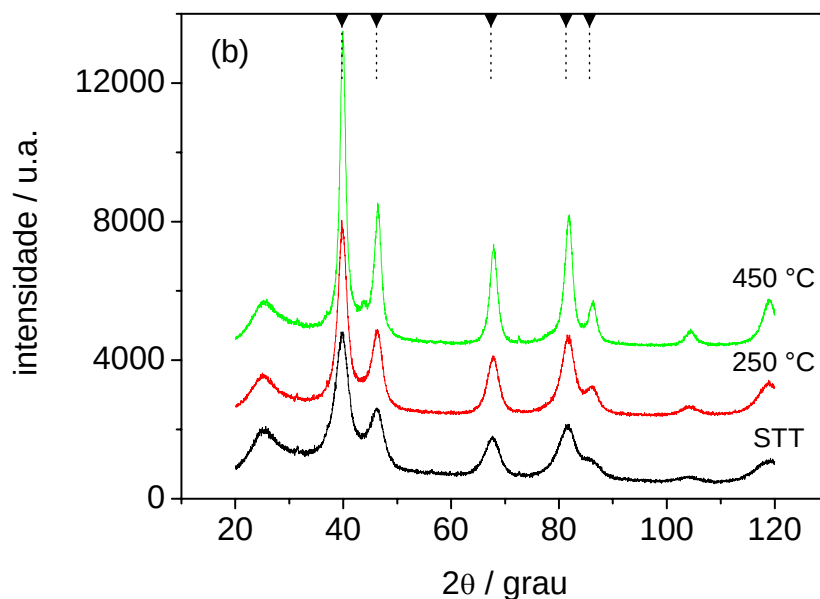


Figura 6. Padrões de difração de raios X dos catalisadores Pt-Ru/C (a) como preparados obtidos por microemulsões com diferentes valores de w , como indicado; (b) efeito da temperatura de tratamento térmico para o catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$.

Para todos os eletrocatalisadores preparados, os dados de DRX (Figura 6a) mostraram padrões de difração associados à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard* JCPDS 4-802). De modo geral, todos os picos são largos e se apresentaram deslocados para maiores valores de 2θ em relação aos da platina. Pôde-se observar que esse deslocamento é maior a medida que se aumenta o valor de w . Sinais de difração que possam ser atribuídos ao Ru metálico ou aos óxidos de Ru não foram observados. No entanto, a presença dessas espécies não pode ser descartada, pois poderiam se apresentar como materiais amorfos. Para ilustrar o efeito do tratamento térmico, os padrões de difração de raios X obtidos para o catalisador Pt-Ru preparado com $w = 6$ estão apresentados na Figura 6b. Observa-se que o tratamento térmico produz estreitamento dos picos indicando um aumento do tamanho médio de cristalito e desloca os picos para maiores valores de 2θ .

Os valores de 2θ para o pico correspondente aos planos [220] da Pt, obtidos dos difratogramas de raios X para os catalisadores sem tratamento térmico e preparados com diferentes valores de w , variaram como mostrado na Figura 7. Os padrões de difração de catalisadores de Pt-Ru/C relatados na literatura exibem, geralmente, picos de difração da Pt

em valores maiores de 2θ em relação àqueles encontrados para a Pt pura, o que usualmente é considerado evidência da formação de liga⁷¹.

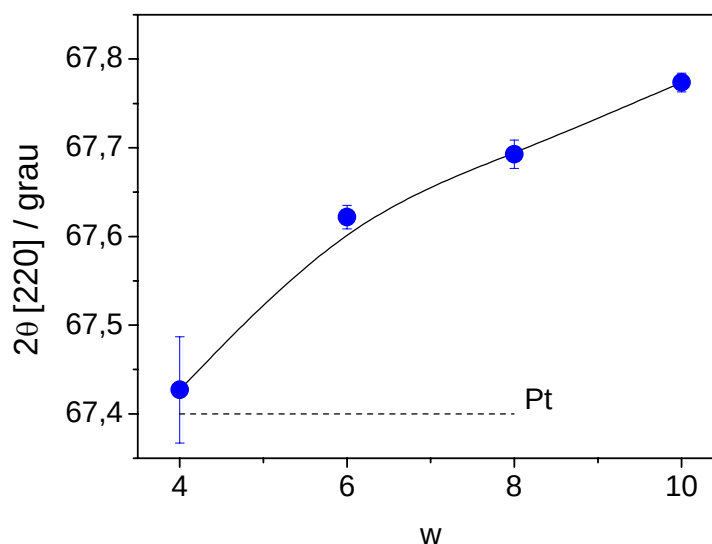


Figura 7. Valores de 2θ obtidos dos difratogramas de raios X para os catalisadores como preparados sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w .

A equação de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio de cristalito das nanopartículas de Pt-Ru, considerando-se que as mesmas sejam esféricas⁷²:

$$d = 0,9\lambda / B \cos \theta_B \quad (7)$$

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

Os picos de difração mais intensos observados em aproximadamente 40 e 46,2° não podem ser utilizados já que estão afetados pelo sinal do suporte de carbono. Assim, o pico dos planos [220] da Pt em $2\theta \sim 67^\circ$ foi o utilizado para essa finalidade. Os resultados dos cálculos de tamanho médio de cristalito e os valores de 2θ para o pico dos planos [220] da Pt estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de 2θ do pico dos planos [220] e tamanho médio de cristalito obtidos dos dados de DRX para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.

Pt-Ru/C	Como preparado		Tratado a 250 °C		Tratado a 450 °C	
W	2θ (grau)	tamanho de cristalito (nm)	2θ (grau)	tamanho de cristalito (nm)	2θ (grau)	tamanho de cristalito (nm)
4	67,43	2,6	67,46	3,0	67,64	3,7
6	67,62	3,0	67,74	3,9	67,84	6,1
8	67,69	3,0	67,93	3,9	68,07	5,9
10	67,77	3,4	67,90	4,1	68,12	5,5

Os parâmetros de rede, **a**, dos catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão foram estimados a partir da posição angular do máximo do pico de difração dos planos [220]:

$$a = \sqrt{2}\lambda / \sin\theta_B \quad (8)$$

Uma vez que, de acordo com a lei de Vegard, 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-Ru⁷¹. A fração de Ru presente na forma de liga nos catalisadores Pt-Ru/C foi estimada assumindo-se a validade da lei de Vegard:

$$x_{Ru} = \frac{a - a_0}{a - a_{liga}} \quad (9)$$

onde a é o valor do parâmetro de rede obtido para os catalisadores Pt-Ru/C preparados, a_0 é o parâmetro de rede da Pt suportada sobre carbono ($3,927 \text{ \AA}$)⁷³, e a_{liga} é o parâmetro de rede de uma solução sólida equimolar de Pt-Ru ($3,866 \text{ \AA}$)⁷⁴.

Os valores do parâmetro de rede e da fração de Ru na liga obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores do parâmetro de rede e da fração de Ru na liga obtidos pelo estudo de DRX para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.

Pt-Ru/C	Como preparado		Tratado a 250 °C		Tratado a 450 °C	
W	a (Å)	x _{Ru}	a (Å)	x _{Ru}	a (Å)	x _{Ru}
4	3,925	0,031	3,923	0,059	3,914	0,206
6	3,915	0,190	3,909	0,291	3,904	0,373
8	3,912	0,249	3,900	0,449	3,893	0,562
10	3,908	0,316	3,901	0,420	3,890	0,607

Em todos os casos, os valores do parâmetro de rede dos catalisadores Pt-Ru/C são menores que o da Pt (Tabela 3), o que está de acordo com a contração da rede devido à substituição parcial da Pt pelo Ru na estrutura fcc. De maneira geral, observa-se que houve uma variação pouco expressiva do parâmetro de rede e que os valores de x_{Ru} são relativamente baixos, indicando que somente uma parte do Ru foi incorporada na liga. A segregação de Ru é um fenômeno observado na maioria dos catalisadores Pt-Ru suportados²⁹.

Analisando os valores obtidos para os catalisadores preparados com diferentes valores de w , sem tratamento térmico, pode-se notar que o parâmetro de rede diminui e que há um aumento da fração de Ru na liga, conforme aumenta o tamanho de partícula. Assim, este conjunto de resultados evidencia que a variação do tamanho de partícula, obtida pela utilização de diferentes valores de w na síntese, também produziu variações em outras propriedades importantes dos catalisadores.

Tendências similares foram observadas para amostras termicamente tratadas em atmosfera de hidrogênio. Em todos os casos, os efeitos do tratamento térmico se resumem em

um aumento do tamanho médio de cristalito e o deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ , este último indicando um aumento no grau de formação de liga.

4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Micrografias típicas obtidas por TEM para os catalisadores Pt-Ru/C preparados pelo método de microemulsão estão apresentadas na Figura 8. As imagens mostraram partículas uniformemente dispersas sobre o carbono suporte (Figuras 8a e 8b) e relativamente pequenas com uma distribuição de tamanho bastante estreita (Figuras 8c e 8d). Esporadicamente, foram observados alguns aglomerados.

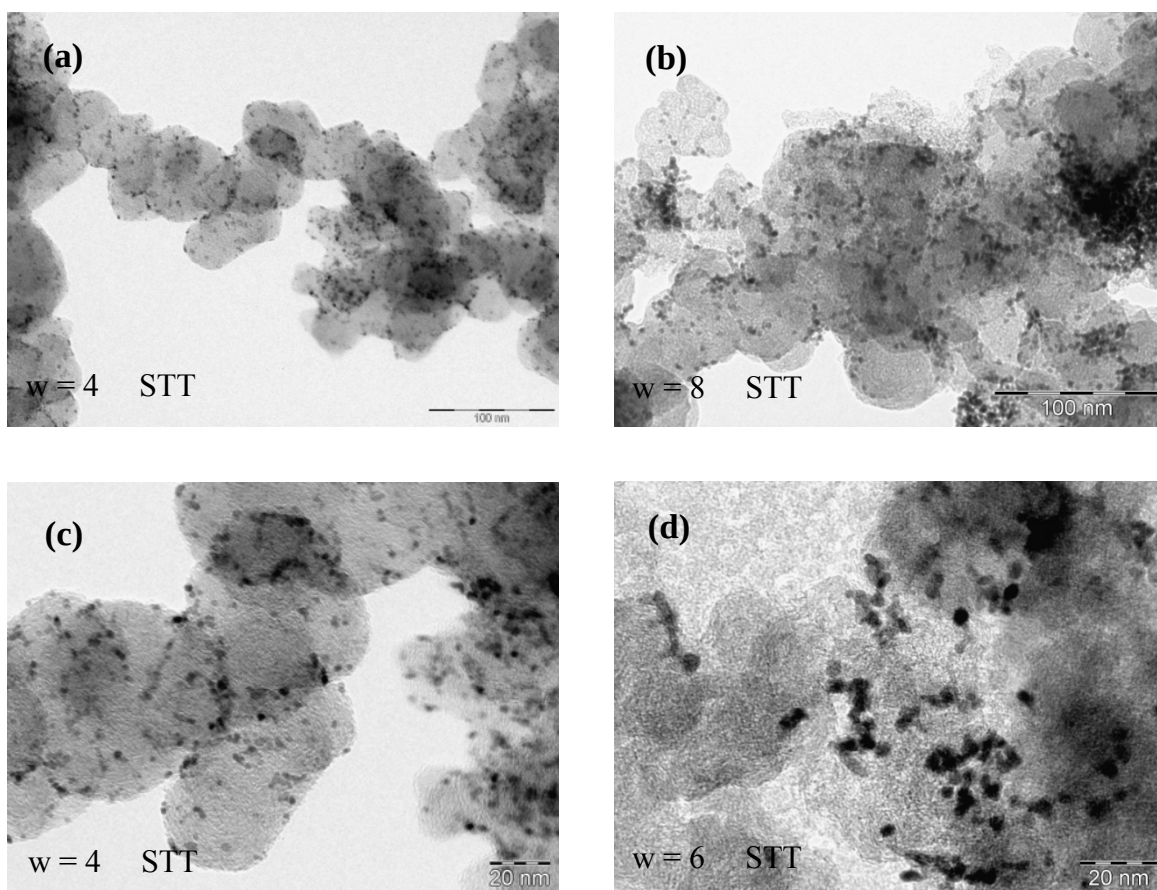


Figura 8. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , sem tratamento térmico. (a) e (b) mostram dispersão uniforme sobre o carbono; (c) e (d) mostram tamanho de partícula pequeno e uniforme.

A análise dos resultados obtidos por TEM revelou que, como esperado, o tamanho médio das nanopartículas é dependente do valor de w (Figura 9).

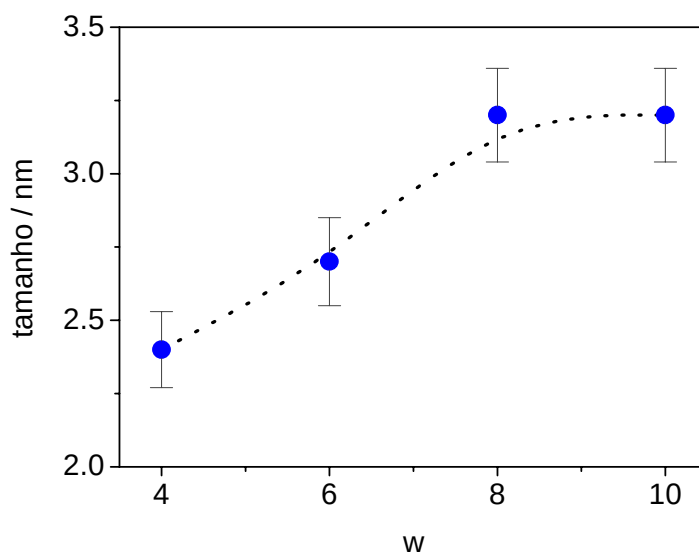


Figura 9. Tamanho médio de partícula obtido das imagens de TEM para os catalisadores como preparados sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w .

A Figura 10 mostra algumas micrografias obtidas para catalisadores tratados termicamente.

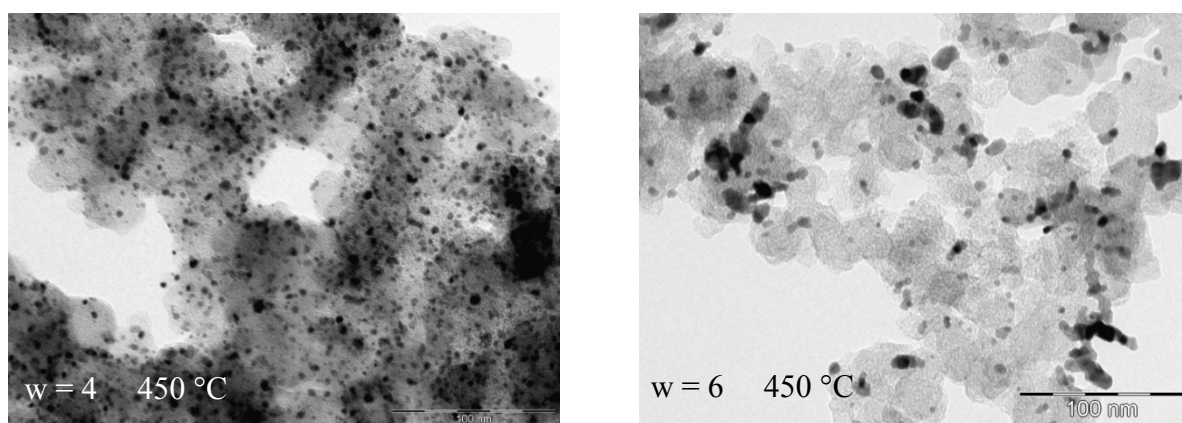


Figura 10. Micrografias obtidas por TEM para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , tratados termicamente.

Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula obtidos a partir das micrografias para todos os catalisadores preparados neste trabalho são mostrados na Figura 11.

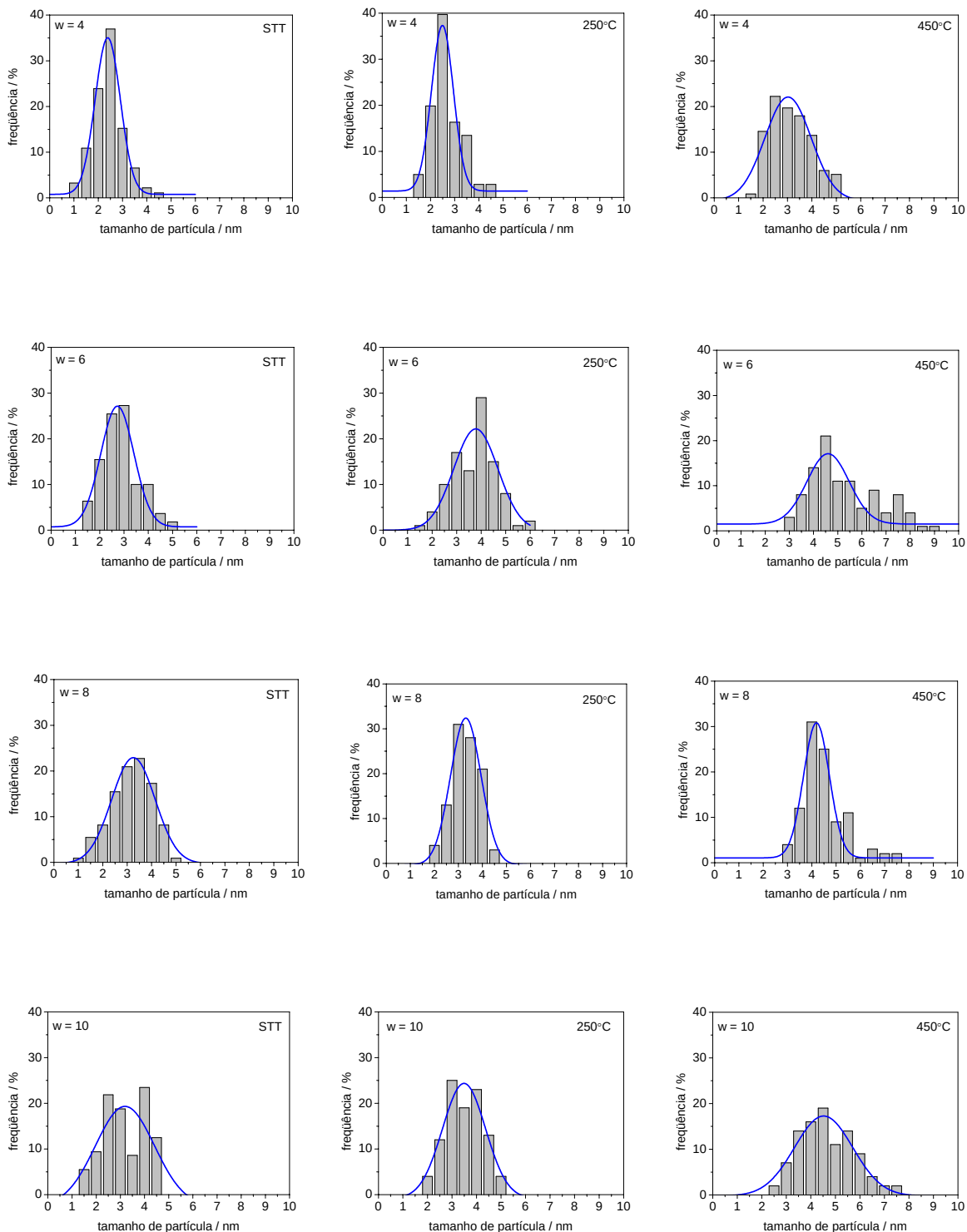


Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula obtido das imagens de TEM para os catalisadores sintetizados por microemulsão com diferentes valores de w , sem tratamento térmico e tratados termicamente a 250 °C e a 450 °C.

Observou-se que o tratamento térmico causa um deslocamento do valor médio de tamanho e um alargamento da distribuição. Assim, a análise por TEM confirmou o crescimento do tamanho médio das partículas durante os tratamentos térmicos a 250 °C e 450 °C. A Tabela 4 resume os resultados obtidos pelo estudo de TEM.

Em todos os casos, a concordância entre o tamanho de cristalito, calculado por DRX, e o tamanho da partícula, obtido das imagens adquiridas por TEM, foi muito boa. Além disso, os catalisadores preparados neste trabalho apresentaram tamanho médio de partícula próximo ao valor informado na literatura (3,2 nm) para o catalisador comercial Pt-Ru (50:50) E-TEK⁷⁵

Tabela 4. Resultados obtidos pelo estudo de TEM para as várias amostras de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão.

w	Tamanho de partícula (nm)		
	Como preparado	250 °C	450 °C
4	2,39	2,49	3,02
6	2,73	3,78	4,60
8	3,25	3,31	4,19
10	3,19	3,49	4,52

A análise por EDX mostrou uma relação Pt:Ru muito próxima à nominal para todos os catalisadores. A Figura 12 mostra, respectivamente, o espectro de EDX de um catalisador Pt/C e um típico espectro de nanopartículas de Pt-Ru suportadas. A composição média das nanopartículas foi de 1,1:1 (Pt:Ru, em átomos). A composição de Pt e Ru em diferentes regiões da amostra apresentou pequeno desvio e valores próximos ao nominal. A presença de picos de Cu nos espectros de EDX é devido à grade de cobre que suporta a amostra.

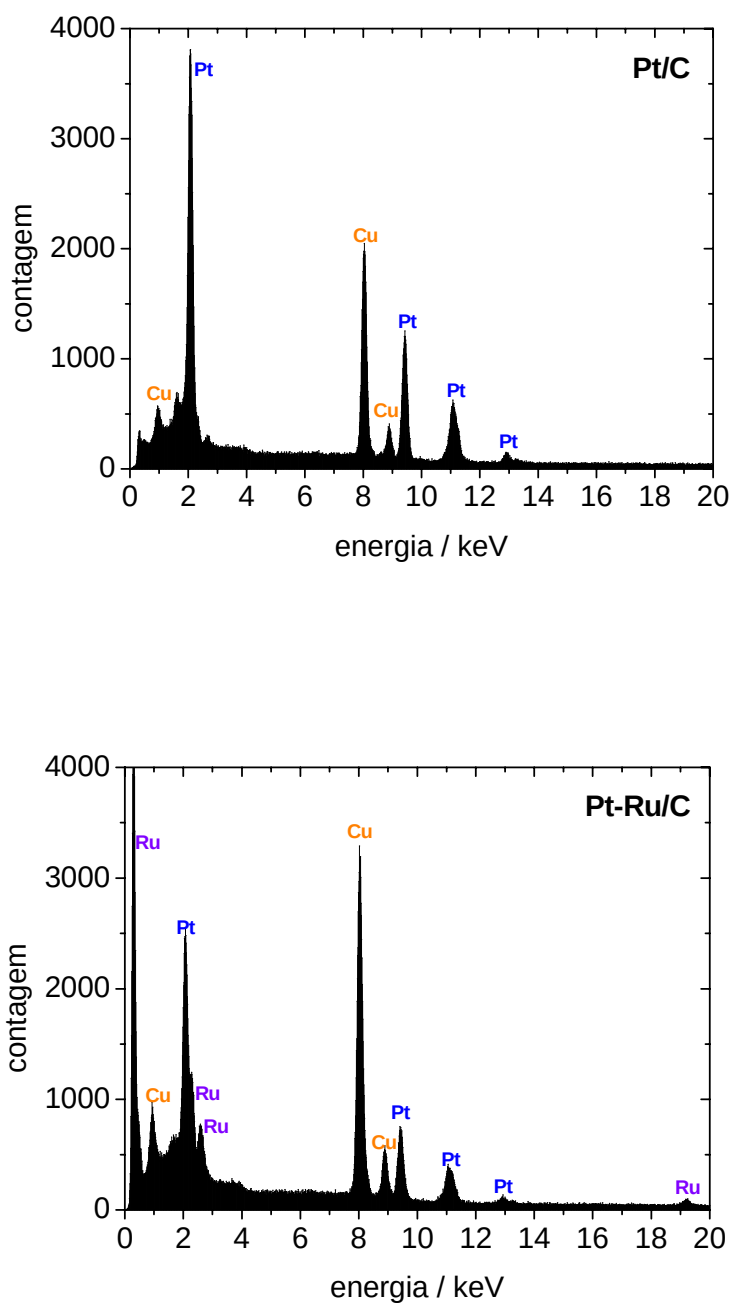


Figura 12. Espectros de EDX das amostras (a) Pt/C e (b) Pt-Ru/C preparadas com $w = 8$.

4.1.3 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Amostras dos catalisadores Pt-Ru/C foram analisadas por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) em atmosfera oxidante para se avaliar a quantidade de metal suportado sobre o carbono de alta área superficial e se verificar a presença de espécies oxidadas. A análise TG do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$, mostrada na Figura 13, revelou uma perda de massa pouco significativa do início da rampa de aquecimento até aproximadamente 320 °C, quando a reação de combustão do carbono passa a ocorrer com velocidade considerável.

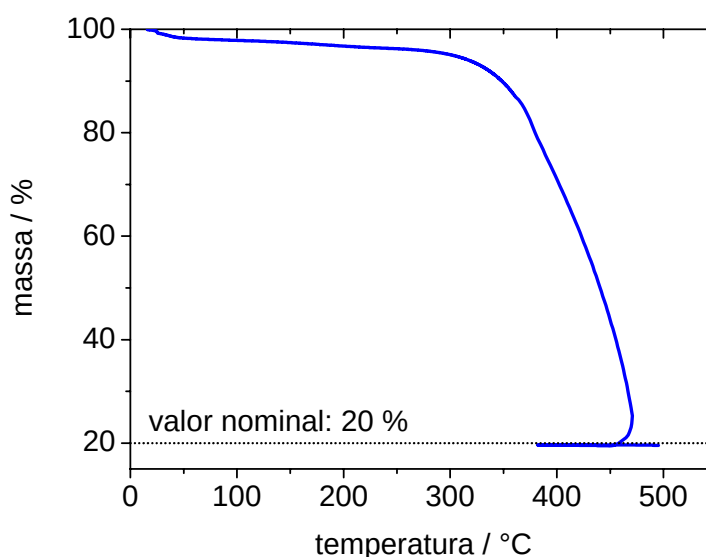


Figura 13. Termogravimetria (TG) em atmosfera oxidante do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$.

Acima de 450 °C, a curva TG retrocede para menores valores de temperatura. Esse comportamento é típico de reações exotérmicas com liberação rápida e intensa de calor. A reação de combustão do carbono eleva a temperatura da amostra que ultrapassa a temperatura do forno, de modo que o equipamento interrompe o aquecimento e o forno se resfria. Ao igualarem-se novamente as temperaturas do forno e da amostra, o programa de aquecimento é então levado a cabo. Em aproximadamente 470 °C, todo o carbono de alta área superficial foi eliminado na forma de gases de modo que a massa residual corresponde à Pt metálica, estável nesta temperatura, e aos óxidos de Ru. Como a oxidação do Ru para formar óxido (RuO_2) não pode ser descartada, admitiu-se o mesmo que foi totalmente oxidado para a simplificação do

cálculo da quantidade de metal suportado. Com os dados de perda de massa, estima-se que aproximadamente 18 % da massa total do catalisador correspondem aos metais. O desvio em relação ao valor nominal de 20 % é considerado aceitável.

A Figura 14 mostra uma curva DTA típica de um catalisador de Pt-Ru/C preparado por microemulsão. A presença de um pico exotérmico por volta de 200 °C é observada nas curvas dos catalisadores Pt-Ru/C sem tratamento térmico. A análise TG do carbono Vulcan XC-72 puro e de catalisadores Pt/C não apresenta esse pico e pode-se interpretar que o mesmo se relaciona com a oxidação do Ru metálico.

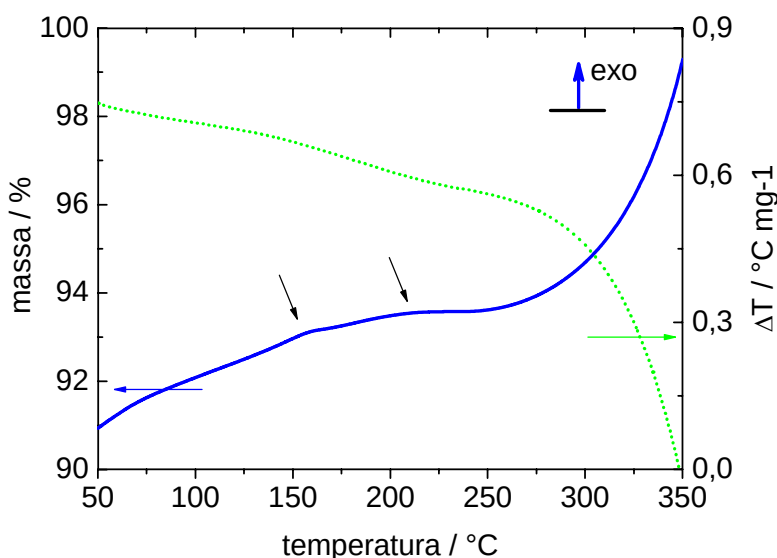


Figura 14. Termogravimetria (TG) em atmosfera oxidante do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$. Detalhe das curvas TG (.....) e DTA (—) do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$, sem tratamento térmico.

Na Figura 15, é apresentada uma curva TG obtida em atmosfera inerte (N_2) para o catalisador Pt-Ru/C preparado com $w = 6$. O aquecimento foi realizado a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com uma isoterma de 30 min em $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a eliminação da umidade. Pode-se observar que, após uma pequena perda de massa devido à remoção de água fisiossorvida, há uma perda de massa de aproximadamente 3 % (até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esse fato pode estar relacionado com a perda de água estrutural de fases de óxidos hidratados, sendo um forte indício da existência das mesmas nos materiais como preparados. Esta perda não é observada para o suporte carbono⁷⁶.

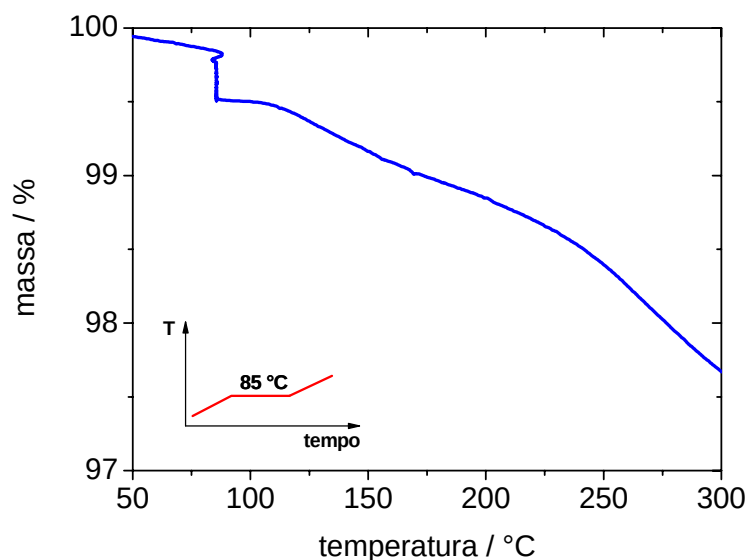


Figura 15. Termogravimetria (TG) em atmosfera de nitrogênio do catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 6$. Isoterma de 30 min em 85 °C.

4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera inerte (N_2) apresentaram um processo endotérmico entre a temperatura ambiente e 100 °C, seguido de uma transição exotérmica irreversível que se completou em torno de 150 °C como mostra a Figura 16.

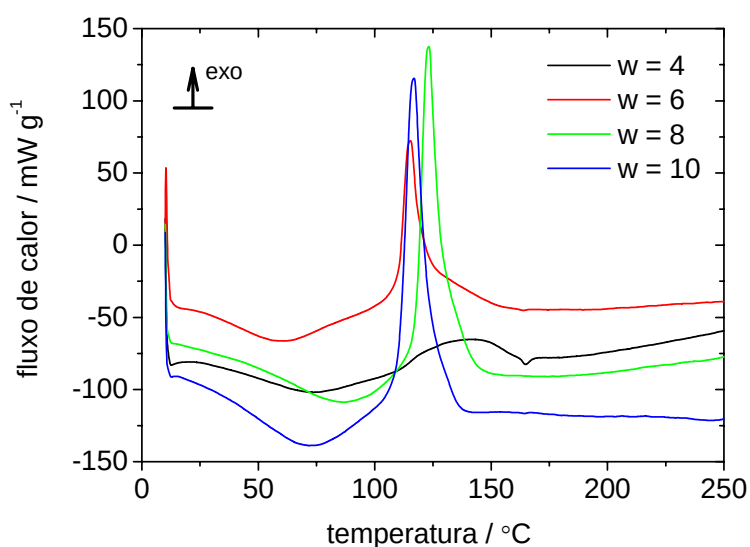


Figura 16. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com diferentes valores de w , como indicados.

Um estudo de DSC mais detalhado realizado por Rolison et al.⁷⁷ revelou que o óxido de Ru hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) apresenta inicialmente um processo endotérmico que seria devido à perda de água fracamente ligada. Este evento é seguido de uma perda de água inerente à estrutura que causa uma acomodação estrutural que se evidencia numa transição exotérmica em torno de 150 °C. Outros estudos de TG/DTA e DSC mostraram ainda que em catalisadores bimetálicos de Pt-Ru, o Ru pode se apresentar em diferentes fases, uma delas na forma de óxido hidratado do tipo RuO_xH_y .⁷⁸

A curva obtida para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com $w = 4$ (Figura 17) é quase idêntica à curva obtida para o óxido de Ru hidratado publicada por Rolison et al.⁷⁷.

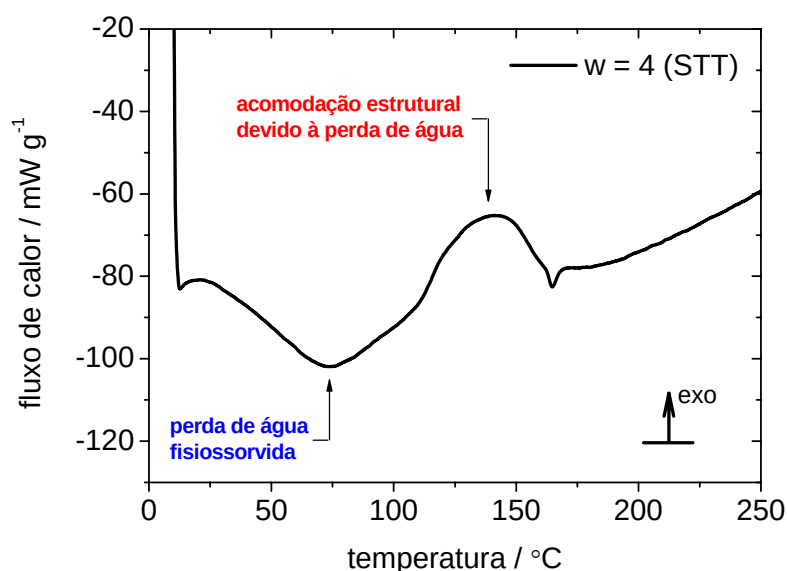


Figura 17. Curva DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador Pt-Ru/C preparado por microemulsão com $w = 4$.

Para os catalisadores preparados com outros valores de w , o tipo de transição exotérmica parece envolver dois processos que se sobrepõem. Um primeiro, similar àquele observado para o catalisador preparado com $w = 4$, e um segundo, muito similar ao observado para catalisadores Pt/C sob as mesmas condições (Figura 18). Este segundo processo torna-se mais definido com o aumento de w . Como a análise TG/DTA em atmosfera de nitrogênio mostrou uma perda contínua de massa no intervalo de temperatura das transições observadas nas medidas de DSC, a formação de óxidos durante a medida de DSC pode ser descartada,

devendo-se concluir que os fenômenos que podem ser associados à presença de óxidos envolvem espécies presentes no catalisador como preparado.

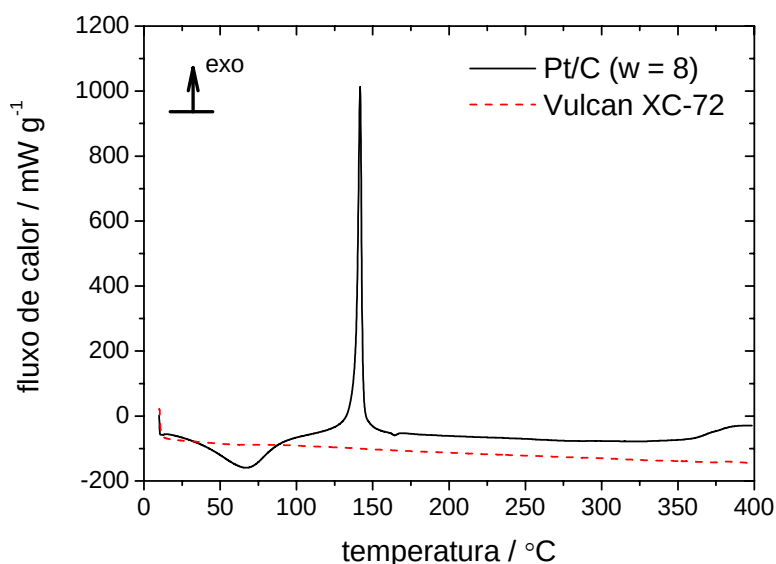


Figura 18. Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio para o catalisador Pt/C preparado por microemulsão com $w = 8$ e para o suporte carbono Vulcan XC-72.

4.2 Medidas eletroquímicas

4.2.1 Voltametria cíclica em meio ácido

O estudo do comportamento geral dos catalisadores de Pt-Ru por voltametria cíclica em meio ácido permite a avaliação qualitativa de alguns processos - adsorção-dessorção de hidrogênio, carregamento da dupla camada e oxidação-redução dos metais - que influenciam diretamente a reação de oxidação de metanol. As curvas voltamétricas para os catalisadores Pt-Ru/C - como preparados e tratados termicamente - foram obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ no intervalo de potencial de 0,05 a 0,8 V e estão apresentadas na Figura 19.

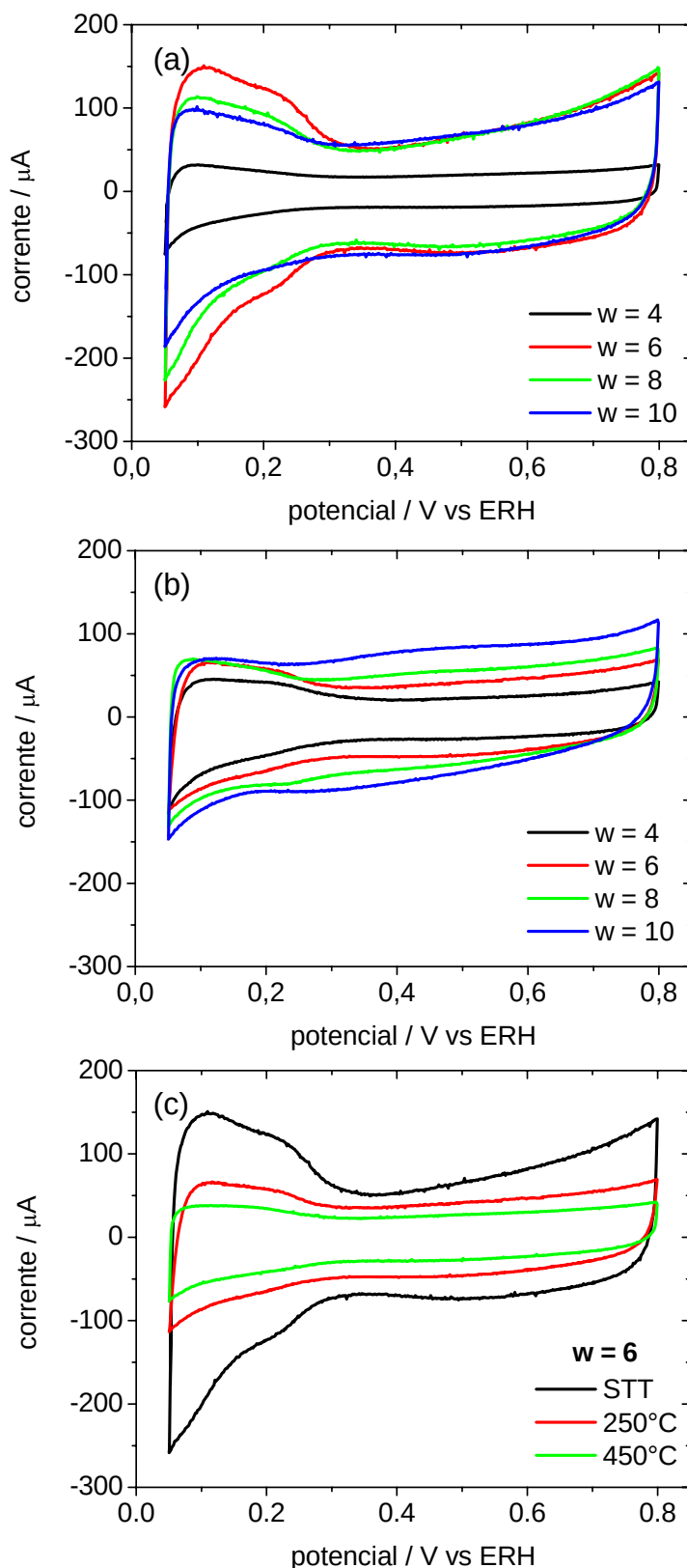


Figura 19. Voltametrias cíclicas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,8 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para catalisadores Pt-Ru/C (a) sem tratamento térmico, (b) tratados a 250°C e (c) efeito da temperatura de tratamento térmico. Os valores de w empregados para a preparação estão indicados nas figuras.

A boa definição na região de hidrogênio atesta que o método de preparação produz partículas limpas, sem haver a necessidade de um tratamento para a eliminação de resíduos após a síntese do catalisador. Quando comparado ao da platina, o perfil voltamétrico dos catalisadores Pt-Ru mostra uma inibição dos picos de hidrogênio devido à presença de Ru no material e à formação de espécies RuOH em baixos potenciais.

É interessante perceber que as cargas envolvidas nestas curvas variam com os diferentes valores de w utilizados para a preparação dos catalisadores. Resultados similares foram obtidos para os catalisadores termicamente tratados, porém, neste caso, as cargas envolvidas são ligeiramente menores provavelmente devido ao aumento do tamanho das partículas e mudanças na composição e estrutura superficial causadas pela atmosfera redutora e a alta temperatura.

O contrário do que se verifica para catalisadores do tipo Pt/C, os catalisadores a base de Pt-Ru apresentam a região de dupla camada mais larga que pode ser explicada pela presença de liga (Ru na superfície), e/ou pela presença de Ru segregado (na forma metálica ou como óxido). Na região de potenciais da dupla camada elétrica, a superfície do metal está coberta por uma camada de água adsorvida ou dissociada pelo fato do Ru favorecer a adsorção de espécies oxigenadas. Isso se torna mais dramático com a diminuição do tamanho das partículas, como será discutido posteriormente.

A presença de óxidos de Ru hidratados, RuO_xH_y , em catalisadores de Pt-Ru foi recentemente verificada^{77,79} e foi sugerido que teria implicações importantes no mecanismo de oxidação direta do metanol^{77,80}. Embora o papel e a natureza das espécies de Ru oxidado ainda sejam controvertidos, Rolison et al.⁷⁷ e Lasch et al.⁸¹ verificaram que a presença de uma fase Pt-Ru na forma de liga e outra contendo óxidos de Ru hidratados e amorfos é favorável à oxidação de metanol.

Apesar de, usualmente, reflexões correspondentes ao Ru ou aos seus óxidos nos dados de DRX de catalisadores Pt-Ru não serem observadas, a presença dos mesmos na forma amorfa pode depender do método de preparação. É possível então que o Ru também se apresente na forma de óxido nas amostras desse estudo.

O RuO_xH_y tem valência mista⁸²⁻⁸⁴ e a especiação das espécies oxigenadas de Ru presentes na superfície pode ser expressa pela equação^{85,86}:



De acordo com a equação (10), na presença de espécies de Ru oxidado, por exemplo RuO_xH_y , a pseudocapacitância, inserção de elétron e a incorporação do próton, domina o perfil das voltametrias realizadas em meio ácido. A presença dessas espécies nos catalisadores estudados é fortemente sugerida da análise dos dados TG/DTA e DSC. O tratamento térmico dos catalisadores em atmosfera redutora elimina o RuO_xH_y causando uma drástica diminuição do efeito pseudocapacitivo como pode ser comprovado pelas voltametrias em meio ácido da Figura 19c. As voltametrias em meio ácido dos materiais como preparados revelam que a região de dupla camada exhibe cargas semelhantes para partículas de diferentes tamanhos. O fato sugere que esse efeito não sofre influência direta do tamanho de partícula e parece estar intimamente relacionado apenas com a composição superficial dos catalisadores a qual, devido à presença de espécies oxidadas, poderia ser diferente da composição do seio da nanopartícula. As voltametrias em meio ácido dos materiais tratados termicamente revelam ainda que, nesse caso, o efeito capacitivo passa a depender do tamanho de partícula após o tratamento térmico (Figura 19b), fato provavelmente associado à redução dos óxidos e ao aumento da fração de Ru na liga que, como mostrado na Tabela 3, varia com o tamanho da partícula.

4.2.2 “Stripping” de CO

O método geralmente utilizado para a determinação da área superficial ativa de eletrodos de Pt é a medida da carga de dessorção de hidrogênio adsorvido em subpotencial (H_{upd}), já que se conhece que a uma camada de H_{upd} envolve uma carga de $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. No entanto, este tipo de medida é inadequado para eletrodos de Pt-Ru devido à sobreposição da dessorção de H_{upd} dos sítios da Pt com processos de adsorção de OH que ocorrem sobre o Ru^{87,88}. 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 Pt¹⁰ ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Os resultados de “stripping” de CO obtidos a 5 mV s^{-1} no eletrólito suporte em temperatura ambiente para os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão estão apresentados na Figura 20.

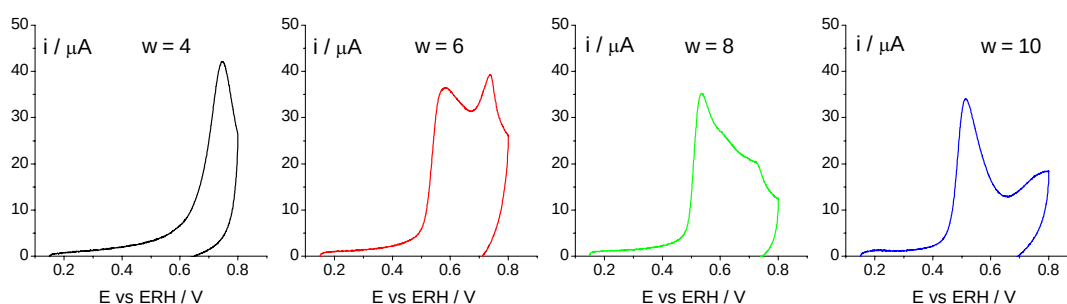


Figura 20. Voltametrias de oxidação de CO a 5 mV s^{-1} , entre 0,15 e 0,8 V, após 20 min de adsorção, para os catalisadores Pt-Ru/C com diferentes valores de w .

Como se pode observar, a forma das curvas e o potencial de início da reação de oxidação de CO variam significativamente dependendo do valor de w . Somente um pico em aproximadamente 0,75V é observado para o catalisador Pt-Ru/C preparado com $w = 4$. Para os outros catalisadores verifica-se uma diminuição gradual desse pico e um deslocamento para potenciais menores. Simultaneamente, observa-se o aparecimento de um outro pico de oxidação de CO em menores valores de potencial, cuja posição se desloca de aproximadamente 0,58 V, para o catalisador preparado com $w = 6$, para 0,50 V, para o catalisador preparado com $w = 10$.

Já é bem conhecido e se encontra amplamente descrito na literatura que a associação entre o Ru e a Pt causa um deslocamento para menores valores dos potenciais de oxidação do CO. Solla-Gullón et al.⁶¹ verificaram que nas medidas de “stripping” de CO com catalisadores preparados por microemulsão, a Pt/C apresentou dois picos de oxidação de CO em 0,72 e 0,76 V vs ERH e atribuíram a duplicidade a diferentes orientações cristalográficas. Com 20 % de Ru no catalisador, os autores verificaram um deslocamento do pico, da ordem de 0,2 V, para valores mais negativos.

De maneira geral, o efeito promotor do Ru tem duas origens possíveis. Uma primeira hipótese envolveria uma perturbação eletrônica da molécula de CO causada pelo Ru, o que a tornaria mais susceptível à oxidação, resultando no aumento da velocidade da reação entre o oxidante adsorvido e o CO na superfície. A segunda hipótese, a mais aceita, é que o efeito causado pelo Ru estaria associado à capacidade desse metal promover a ativação das moléculas de água, produzindo espécies oxidantes na superfície. De acordo com o mecanismo bifuncional proposto por Watanabe e Motoo⁶⁷, a oxidação do CO ocorreria em duas zonas distintas: na borda de um grupo de átomos de Ru (Zona I) ou em regiões da Pt mais distantes do grupo de átomos de Ru (Zona II).

Davies et al.⁸⁹ estudaram a oxidação de CO em Pt(111) modificada com submonocamadas de Ru depositadas por vapor de metal (MVD) e verificaram a presença de dois picos de oxidação de CO cujas cargas variam proporcionalmente com a composição superficial de Ru. Ainda foi verificado que o potencial dos picos se desloca para menores valores conforme se aumenta a quantidade superficial de Ru. O aparecimento dos dois picos pode estar relacionado com a existência das duas zonas na superfície do eletrodo. Na Zona I (pico de menor potencial), a oxidação do CO ocorreria com cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) rápida, entretanto, na Zona II (pico de maior potencial) a cinética de Langmuir-Hinshelwood seria lenta. Uma vez que a diferença entre as zonas é a distância entre os átomos de Pt e de Ru, o aumento da quantidade superficial de Ru se traduz na diminuição do número de zonas do tipo II, o que diminui a corrente do pico de maior potencial.

As curvas mostradas na Figura 20 são muito similares àquelas observadas no trabalho de Davies et al.⁸⁹. Os dados de DRX (Tabela 3) mostraram que a fração de Ru na liga, estimada pela lei de Vegard, aumenta com o aumento de w , o que poderia ser interpretado como uma diminuição do número de Zonas II, causando a diminuição do pico de maior potencial com o aumento de w . É interessante perceber que, segundo essa lógica, as medidas de oxidação de CO permitem avaliar as condições de segregação superficial da partícula. No caso do catalisador preparado com $w = 4$, o pico de menor potencial não aparece no voltamograma de modo que todo o CO parece ser oxidado em zonas de cinética L-H lenta (Zona II). Esse resultado se mostra perfeitamente concordante com um grau de liga extremamente baixo e com o fato das partículas serem muito pequenas, e portanto, mais oxofílicas, de modo que os metais se apresentam mais segregados e a superfície ativa mais oxidada.

4.2.3 Oxidação de metanol

4.2.3.1 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos da oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C foram obtidos no intervalo de potencial entre 0,05 e 1 V, a 50 mV s^{-1} , em soluções contendo metanol e ácido sulfúrico, ambos com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O estudo da oxidação de

metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C por voltametria cíclica envolveu varreduras de potenciais acima de 0,7 V, pois, apesar de elevados quando se trata dos processos que interessam para células a combustível, podem revelar algumas informações sobre a natureza dos catalisadores bimetálicos como será mostrado a seguir. Algumas curvas obtidas a 50 mV s^{-1} para os catalisadores sem tratamento térmico estão mostradas na Figura 21. Como se pode verificar, durante a varredura anódica, a corrente aumenta rapidamente até que se observa um pico. Após a reversão da varredura, observa-se uma reativação em todos os eletrodos, evidenciando o caráter irreversível do processo. Apesar das características gerais das curvas voltamétricas serem similares, fica evidente que as propriedades físicas dos catalisadores influenciam significativamente o comportamento dos mesmos frente à oxidação de metanol. O potencial de início da reação de oxidação é aproximadamente igual para todos os eletrocatalisadores testados, porém verificam-se variações consideráveis de corrente.

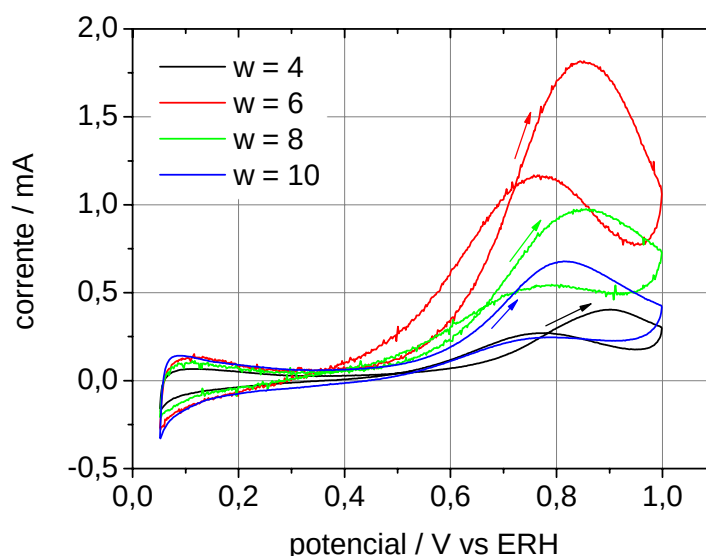


Figura 21. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,0 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C sem tratamento térmico.

Na varredura positiva de potencial, observa-se apenas a corrente de fundo no intervalo de potencial entre 0,05 e 0,4 V e não há oxidação de metanol. Após 0,4 V, observa-se um aumento na corrente que, de acordo com dados obtidos por Jusys et al.⁹⁰ para eletrodos de Pt-Ru por espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS), vai de encontro com o início da produção de CO_2 . Por outro lado, para eletrodos de Pt, o potencial no qual se inicia a reação de oxidação de metanol é aproximadamente 0,2 V mais positivo, em torno de

0,6 V. Em potenciais acima de 0,75 V, iniciam-se os processos de oxidação superficial do eletrodo, inicialmente relacionados com a adsorção de espécies oxigenadas, resultantes da oxidação da água e seguida da formação de uma monocamada de óxidos de Pt hidratados. Assume-se que os mesmos sejam a fonte de oxigênio para a reação de oxidação nesta região.

A Figura 22 apresenta uma comparação das curvas voltamétricas em presença e ausência de metanol para o catalisador Pt-Ru/C preparado com $w = 8$. Como se pode observar, a região de hidrogênio (0 - 0,3 V) mostra que a adsorção de hidrogênio é inibida na presença de metanol devido à forte adsorção dos produtos do processo de adsorção dissociativa do metanol nos sítios da platina.

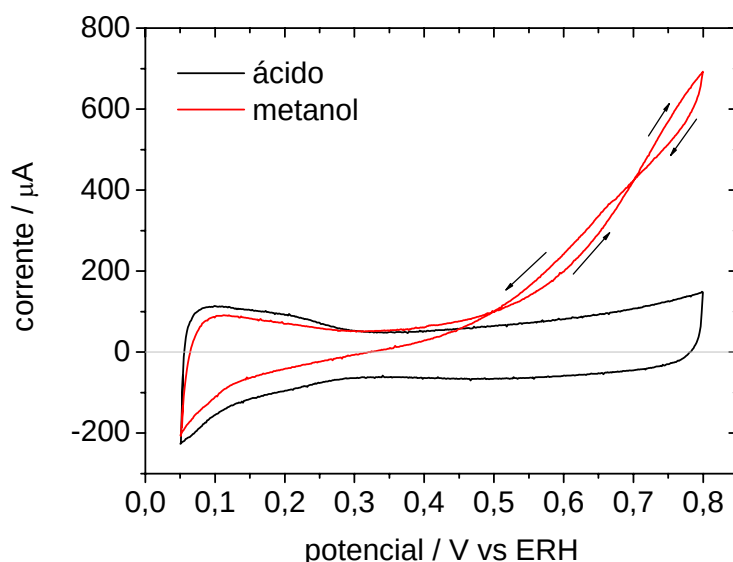


Figura 22. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,8 V em — H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e — H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para o catalisador Pt-Ru/C sem tratamento térmico preparado por microemulsão com $w = 8$.

Assume-se que a fonte de oxigênio nesta região de potencial seja a água adsorvida ou dissociada. Experimentos utilizando-se técnicas de infravermelho^{91,92} revelaram que, em Pt policristalina e monocristalina, as coberturas calculadas, obtidas das bandas de absorção do CO, não eram suficientes para justificar a alta inibição observada nos picos de hidrogênio. Apesar do CO ter sido identificado como o principal intermediário adsorvido, COH e outras espécies com maior conteúdo de hidrogênio também foram identificadas. A espécie OH_{ads} , necessária para a oxidação do CO, forma-se como um intermediário de reação durante a

oxidação do metanol em potenciais mais negativos devido à alta afinidade dos átomos superficiais de Ru à formação de espécies oxigenadas.

A diminuição da corrente de oxidação em potenciais acima de 0,85 V observada na Figura 21 corresponde à presença de um filme de óxido superficial mais extenso, o qual inibe substancialmente a adsorção dissociativa de metanol e, conseqüentemente, a oxidação. Ao reverter a direção da varredura, a corrente diminui e se mantém anódica por certo período. Em potenciais ligeiramente mais negativos em relação ao pico de oxidação da varredura positiva, verifica-se então o aparecimento de um pico de re-oxidação na varredura reversa. O aparecimento do último é devido à redução do filme de óxido e a conseqüente liberação dos sítios para a adsorção de metanol, permitindo que a oxidação volte a ocorrer. A formação de CO fortemente adsorvido bloqueia os sítios de reação, inibindo a oxidação do metanol, fazendo com que a corrente decresça novamente.

A Figura 23 mostra os efeitos do tratamento térmico nas curvas voltamétricas para a oxidação de metanol sobre catalisadores Pt-Ru/C preparados com $w = 6$. Efeitos similares foram observados para todos os catalisadores estudados. Como se observa, o tratamento térmico em atmosfera redutora causa uma drástica diminuição das correntes de oxidação do metanol. Esse efeito pode estar relacionado com a eliminação de espécies oxidadas de Ru favoráveis à oxidação de metanol e a modificação estrutural da superfície do catalisador.

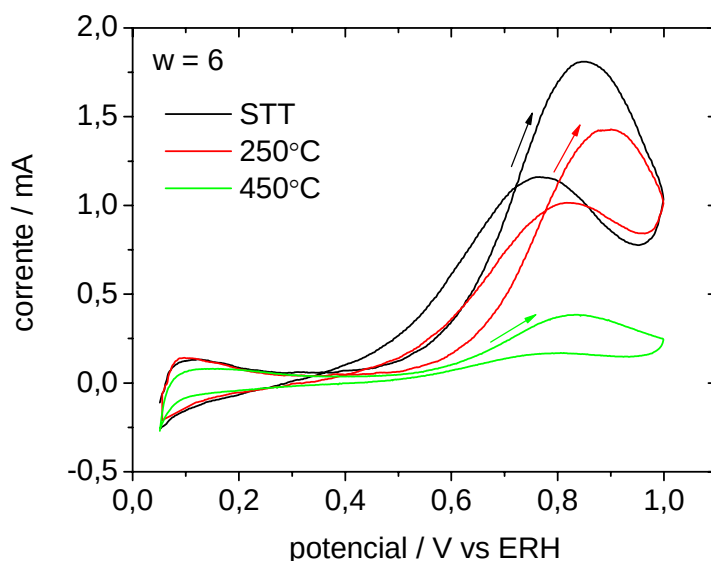


Figura 23. Curvas voltamétricas obtidas a 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,0 V em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os catalisadores Pt-Ru/C tratados termicamente.

4.2.3.2 Cronoamperometria

A Figura 24 mostra as curvas corrente-tempo para a oxidação de metanol a 0,5 V. Embora as curvas voltamétricas apresentadas na Figura 21 mostrem que a diferença de corrente no potencial de 0,5 V é pequena quando se comparam catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com $w = 6$ e com $w = 8$, as curvas cronoamperométricas, apresentadas na Figura 24, mostram que as correntes obtidas a potencial constante são significativamente superiores para o catalisador preparado com $w = 8$. Adicionalmente, as curvas cronoamperométricas revelam uma perda de atividade catalítica para a amostra com $w = 6$, enquanto que a amostra sintetizada com $w = 8$ apresenta resposta com significativa estabilidade.

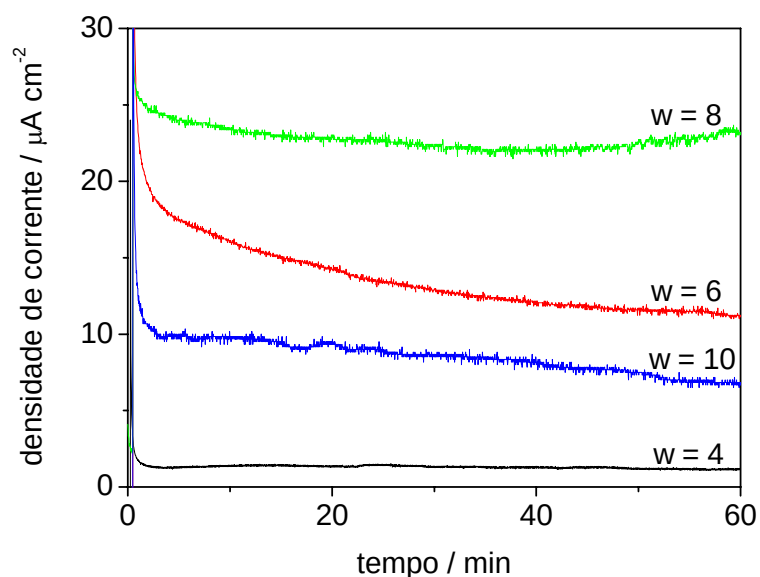


Figura 24. Cronoamperometrias de oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C sem tratamento térmico. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

A Figura 25 mostra o efeito do tratamento térmico em atmosfera redutora de hidrogênio a 250 e 450 °C nas curvas corrente-tempo de oxidação de metanol em potencial constante. Os efeitos do tratamento térmico observados nas respostas corrente-tempo são coerentes com os resultados mostrados na Figura 23.

Como pode ser verificado, o tratamento térmico diminui a atividade catalítica dos catalisadores Pt-Ru/C frente à oxidação de metanol. Xiong e Manthiram⁶² também

verificaram uma diminuição da atividade de catalisadores de Pt-Ru/C preparados por microemulsão com o tratamento térmico. Estes autores atribuíram essa diminuição ao ligeiro aumento no tamanho das partículas.

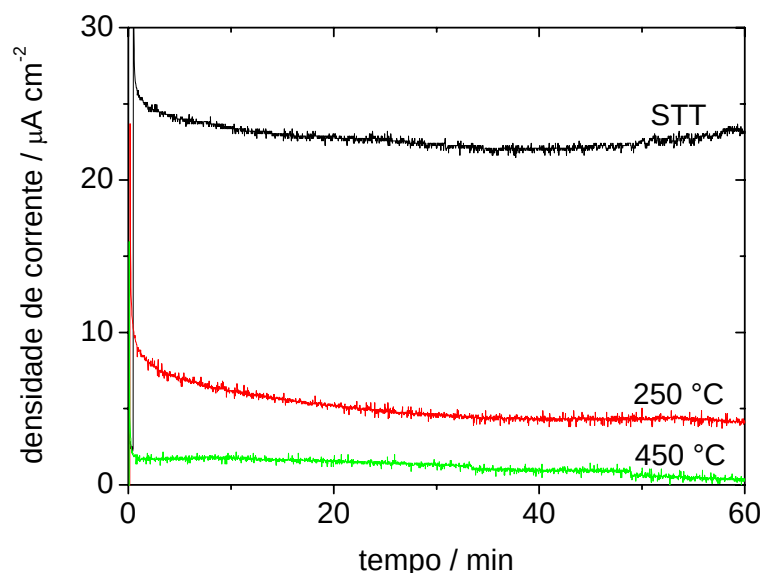


Figura 25. Cronoamperometrias de oxidação de metanol sobre os catalisadores Pt-Ru/C preparados por microemulsão com $w = 8$, tratados termicamente. Salto potencioestático de 0,05 V a 0,5 V. Solução eletrolítica: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Trabalhos da literatura têm abordado os efeitos do tamanho de partícula na oxidação de metanol sobre catalisadores de Pt^{93,94}. Para partículas menores que aproximadamente 5 nm a atividade específica para a oxidação de metanol decresce a medida que o tamanho das partículas diminui. Uma possível explicação para a baixa atividade verificada nos catalisadores com tamanho de partículas muito pequeno é a forte ativação da água pelas partículas menores em baixos potenciais, o que dificultaria a reação de adsorção do metanol⁹³. No entanto, sob a ótica do mecanismo bifuncional, seria esperado um aumento da atividade catalítica com a diminuição do tamanho da partícula devido ao aumento consequente da quantidade de espécies oxigenadas na superfície. Frelink et al.⁹⁴ verificaram que, em meio ácido, a repetição de ciclos de oxidação e redução, em catalisadores de Pt suportada em carbono, promove o aumento do tamanho de partícula acompanhado de um deslocamento dos potenciais dos picos de redução do óxido de Pt e de início da oxidação para valores maiores. Esse efeito indicaria que partículas maiores apresentam uma menor afinidade entre a Pt e o

oxigênio, sugerindo que, quanto menor o tamanho, maior a habilidade de ativar as moléculas de água, isto é, quebrar a ligação H-O-H para formar espécies oxigenadas em potenciais mais baixos. Assim, partículas menores, com maior capacidade de ativar a água, ofereceriam menor número de sítios ativos para a oxidação do metanol. Em síntese, abaixo de aproximadamente 5 nm, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a extensão da reação de dissociação da água, o que diminui o número de sítios para a reação de oxidação do álcool. Mukerjee e McBreen realizaram um estudo sobre o papel dos parâmetros geométricos e as mudanças na estrutura eletrônica causadas pelos adsorvatos na oxidação de metanol. A partir de medidas de XAS, estes autores concluíram que os efeitos combinados do CO e o OH fortemente adsorvidos nestas partículas pequenas inibem a oxidação de metanol⁹⁴.

Em relação aos efeitos do tratamento térmico sobre a atividade catalítica, a perda de atividade catalítica para a oxidação de metanol sobre catalisadores Pt-Ru/C observada por Xiong e Manthiram⁶² foi atribuída ao aumento de tamanho de partícula, enquanto que outros autores que verificaram efeitos similares interpretaram a perda de atividade como causada pela formação de uma superfície enriquecida em Pt, resultando em um comportamento catalítico similar ao da Pt⁹⁶. Tem sido sugerido também que o tratamento térmico poderia causar uma separação de fases de Pt e Ru e, conseqüentemente, diminuir a atividade catalítica⁹⁷.

Uma correlação entre as observações realizadas com catalisadores de Pt descritas com os comportamentos observados para eletrodos de Pt-Ru não pode ser estabelecida de maneira direta. Diferentes aspectos podem ser analisados a partir do conjunto dos dados obtidos neste trabalho sobre catalisadores de Pt-Ru/C preparados em microemulsões com diferentes valores de *w*. Como discutido anteriormente, os dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 mostram que o tamanho das partículas não é a única propriedade que varia para os diferentes valores de *w*. Conforme o tamanho de partícula aumenta, diminui o parâmetro de rede ao aumentar a fração de Ru na liga. O Ru segregado parece estar, ao menos parcialmente, na forma de óxidos, como evidenciado pelas medidas de TG/DTA e DSC. As medidas de oxidação de CO mostraram claramente que o estado da superfície não é o mesmo para os diferentes catalisadores preparados. A atividade catalítica para a oxidação de metanol é maior para o catalisador preparado com *w* = 8, que em potencial constante, apresenta também respostas corrente-tempo mais estáveis. Finalmente, o tratamento térmico em atmosfera redutora provoca uma perda considerável da atividade catalítica para a oxidação de metanol.

Os dados obtidos neste trabalho, de fato, mostram que as variações da atividade catalítica observadas não podem ser correlacionadas somente com a variação do tamanho de

partícula já que varias outras propriedades variam simultaneamente. Uma forte evidência das diferenças nas características da superfície são os dados de “stripping” de CO mostrados na Figura 20.

A perda de atividade com o tratamento térmico (Figura 25), por exemplo, é muito maior que o esperado para o aumento de tamanhos de partícula verificado (Tabela 4). Nesse caso, a eliminação dos óxidos de rutênio hidratados, reduzidos no tratamento em H_2 , também poderia estar contribuindo à perda de atividade observada.

5. Conclusão

- Foram sintetizados catalisadores de Pt-Ru/C por um método de microemulsão e seus respectivos tamanhos de partículas puderam ser variados controlando-se a razão molar, w , entre a água e o surfactante AOT.

- As micrografias obtidas por TEM mostraram que as partículas metálicas foram suportadas de maneira uniforme sobre a superfície do carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72) e apresentaram uma estreita distribuição de tamanho.

- Todos os catalisadores preparados mostraram picos de difração característicos pertencentes à estrutura fcc da Pt, deslocados para maiores valores de 2θ em relação à platina, sugerindo a formação de liga.

- Conforme o tamanho de partícula aumenta, diminui o parâmetro de rede ao aumentar a fração de Ru na liga.

- As medidas de TG/DTA e DSC sugerem que o Ru segregado estaria, ao menos parcialmente, na forma de óxidos.

- As medidas de oxidação de CO revelaram que o estado da superfície não é o mesmo para os diferentes catalisadores preparados.

- A atividade catalítica para a oxidação de metanol é maior para o catalisador preparado com $w = 8$. Em potencial constante, este catalisador também apresenta as respostas corrente-tempo mais estáveis.

- O tratamento térmico em atmosfera redutora provoca uma perda considerável da atividade catalítica para a oxidação de metanol.

- Estabelecer correlações diretas entre tamanho de partícula e atividade catalítica para a oxidação de metanol pode levar a equívocos, a menos que se verifique criteriosamente que todas as outras propriedades relevantes sejam as mesmas.

- Este estudo demonstra que a atividade catalítica dos materiais Pt-Ru/C poderá ser melhorada pela otimização das condições de síntese, somente quando se tenha uma maior compreensão do papel das diferentes propriedades na atividade eletrocatalítica.

6. Referências

- 1 VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. 2690 p.
- 2 SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006. 691 p.
- 3 LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. -M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **J. Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- 4 KELLEY, S. C.; DELUGA, G. A.; SMYRL, W. H. A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 3, p. 407-409, 2000.
- 5 IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W. F.; VIELSTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. **Langmuir**, v. 16, p. 522-529, 2000.
- 6 HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGÄRTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt–Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: influence of structure and composition on the reactivity. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 337-346, 2001.
- 7 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
- 8 LASCH, K.; JÖRISSEN, L.; FRIEDRICH, K. A.; GARCHE, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 619-625, 2003.
- 9 SEILER, 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. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3927-3936, 2004.
- 10 BOCK, C.; MACDOUGALL, B.; LEPAGE, Y. Dependence of CH₃OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A1269-A1278, 2004.

- 11 WANG, K.; GASTEIGER, H. A.; MARKOVIĆ, N. M.; ROSS JR., P. N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochim. Acta**, v. 41, p. 2587-2593, 1996.
- 12 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. **Electrochim. Acta**, v. 43, p. 3637-3644, 1998.
- 13 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. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 1869-1877, 2002.
- 14 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. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, p. A973-A978, 2003.
- 15 OLIVEIRA-NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt:Mo dispersed catalysts. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, p. 39-43, 2000.
- 16 MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, p. A1094-A1103, 2004.
- 17 WATANABE, M.; UCHIDA, M.; MOTOO, S. Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. **J. Electroanal. Chem.**, v. 229, p. 395-406, 1987.
- 18 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIĆ, N.; ROSS JR., P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 12020-12029, 1993.
- 19 KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **J. Electroanal. Chem.**, v. 379, p. 307-314, 1994.
- 20 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. **Surf. Sci.**, v. 463, p. 66-80, 2000.

- 21 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIĆ, N.; ROSS JR., P. N.; CAIRNS, E. J. Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, p. 1795-1803, 1994.
- 22 MARKOVIĆ, N.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR., P. N. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. **Electrochim. Acta**, v. 40, p. 91-98, 1995.
- 23 ARICÒ, A. S.; POLTARZEWSKI, Z.; KIM, H.; MORANA, A.; GIORDANO, N.; ANTONUCCI, V. Investigation of a carbon-supported quaternary Pt—Ru—Sn—W catalyst for direct methanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 55, p. 159-166, 1995.
- 24 CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v. 14, p. 1967-1970, 1998.
- 25 CHRZANOWSKI, W.; KIM, H.; WIECKOWSKI, A. Enhancement in methanol oxidation by spontaneously deposited ruthenium on low-index platinum electrodes. **Catal. Lett.**, v. 50, p. 69-75, 1998.
- 26 KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, J. -M.; LAMY, C. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum–ruthenium bulk alloy electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 444, p. 41-53, 1998.
- 27 KARDASH, D.; KORZENIEWSKI, C.; MARKOVIĆ, N. Effects of thermal activation on the oxidation pathways of methanol at bulk Pt–Ru alloy electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 500, p. 518-523, 2001.
- 28 BÖNNEMAN, H.; BRINKMANN, R.; BRITZ, P.; ENDRUSCHAT, U.; MÖRTEL, R.; PAULUS, U. A.; FLEDMEYER, G. W.; SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. **J. New Mat. Electrochem. Systems**, v. 3, p. 199-206, 2000.
- 29 ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, p. 563-573, 2003.
- 30 YANG, B.; LU, Q.; WANG, Y.; ZHUANG, L.; LU, J.; LIU, P. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 3552-3557, 2003.

- 31 OLIVEIRA-NETO, A.; VASCONCELOS, T. R. R.; DA SILVA, R. W. R. V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **J. Appl. Electrochem.**, v. 35, p. 193-198, 2004.
- 32 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. **J. Power Sources**, v. 142, p. 169-176, 2005.
- 33 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. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3733-3739, 2002.
- 34 BÖNNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; JOUBEN, T.; KORALL, B.; DINJUS, E. Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 30, p. 1312-1314, 1991.
- 35 GANGULI, D. E.; GANGULI, M. Particle formation from microemulsions: a survey. In: _____. **Inorganic particle synthesis via macro- and microemulsions: a micrometer to nanometer landscape**. New York: Kluwer Academic, 2003. cap. 5, p. 97-170.
- 36 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bull.**, v. 14, p. 29-40, 1989.
- 37 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. **Colloids Surf.**, v. 5, p. 209-225, 1982.
- 38 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 110, p. 49-74, 2004.
- 39 ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Appl. Catal., A**, v. 265, p. 207-219, 2004.
- 40 CHEN, D. H.; YEH, J. J.; HUANG, T. C. Synthesis of platinum ultrafine particles in AOT reverse micelles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 215, p. 159-166, 1999.
- 41 SOLLA-GULLÓN, J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Electrochemical characterization of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure. **J. Electroanal. Chem.**, v. 491, p. 69-77, 2000.

- 42 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. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 241, p. 104-111, 2001.
- 43 INGELSTEN, H. H.; BEZIAT, J. C.; BERGKVIST, K.; PALMQVIST, A.; SKOGLUNDH, M.; HU, Q.; FALK, L. K. L.; HOLMBERG, K.; Deposition of platinum nanoparticles, synthesized in water-in-oil microemulsions, on alumina supports. **Langmuir**, v. 18, p. 1811-1818, 2002.
- 44 CHEN, D. H.; WANG, C. C.; HUANG, T. C. Preparation of palladium ultrafine particles in reverse micelles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 210, p. 123-129, 1999.
- 45 DE JESUS, D. M.; SPIRO, M. Catalysis by palladium nanoparticles in microemulsions. **Langmuir**, v. 16, p. 4896-4900, 2000.
- 46 WANG, C. C.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Colloids Surf., A**, v. 189, p. 145-154, 2001.
- 47 ARCOLEO, V.; LIVERI, V. T. AFM investigation of gold nanoparticles synthesized in water/AOT/n-heptane microemulsions. **Chem. Phys. Lett.**, v. 258, p. 223-227, 1996.
- 48 CHIANG, C. L. Controlled growth of gold nanoparticles in aerosol-OT/sorbitan monooleate/isooctane mixed reverse micelles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 230, p. 60-66, 2000.
- 49 CHIANG, C. L. Controlled growth of gold nanoparticles in AOT/C12E4/isooctane mixed reverse micelles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 239, p. 334-341, 2001.
- 50 PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M.; SCARI, G. Synthesis of Au(0) nanoparticles from W/O microemulsions. **Colloids Surf., A**, v. 211, p. 43-48, 2002.
- 51 CHEN, D. H.; WU, S. H. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 1354-1360, 2000.
- 52 QI, L. M.; MA, J. M.; SHEN, J. L. Synthesis of copper nanoparticles in nonionic water-in-oil microemulsions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 186, p. 498-500, 1997.

- 53 QIU, S. Q.; DONG, J. X.; CHEN, G. X. Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 216, p. 230-234, 1999.
- 54 FILANKEMBO, A.; PILENI, M. P. Shape control of copper nanocrystals. **Appl. Surf. Sci.**, v. 164, p. 260-267, 2000.
- 55 CASON, J. P.; MILLER, M. E.; THOMPSON, J. B.; ROBERTS, C. B. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 2297-2302, 2001.
- 56 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. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 20, p. 1569-1579, 1999.
- 57 PILENI, M. P. Fabrication and physical properties of self-organized silver nanocrystals. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, p. 53-65, 2000.
- 58 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. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 2453-2458, 2002.
- 59 LIU, Y.; QIU, X.; CHEN, Z.; ZHU, W. A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method. **Electrochem. Commun.**, v. 4, p. 550-553, 2002.
- 60 ZHANG, X.; CHAN, K. Y. Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 451-459, 2003.
- 61 SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 5079-5088, 2004.
- 62 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, p. 385-392, 2005.
- 63 ROJAS, S.; GARCÍA-GARCÍA, F. J.; JÄRAS, S.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; FIERRO, J. L. G.; BOUTONNET, M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications. **Appl. Catal., A**, v. 285, p. 24-35, 2005.

- 64 BREITER, M. W. On the nature of reduced carbon dioxide. **Electrochim. Acta**, v. 12, p. 1213-1218, 1967.
- 65 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **J. Electroanal. Chem.**, v. 571, p. 273-282, 2004.
- 66 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. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 787-790, 2004.
- 67 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, p. 267-273, 1975.
- 68 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. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 5522-5529, 1999.
- 69 PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **J. New Mat. Electrochem. Systems**, v. 6, p. 1-8, 2003.
- 70 VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H. A.; LAMM, A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p. 316-332.
- 71 ARICÒ, A. S.; CRETÌ, 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. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 3950-3959, 1996.
- 72 WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1984. p. 734.
- 73 BEARD, B. C.; ROSS JR., P. N. The structure and activity of Pt-Co alloys as oxygen reduction electrocatalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, p. 3368-3374, 1990.
- 74 VILLARS, P.; CALVERT, L. D. (Ed.). **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1985. p. 3046.

75 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; SOUZA, A.; PAGANIN, V. A.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; GONZALEZ, E. R. Performance of a DMFC using Pt-Ru/C catalysts prepared by reduction with formic acid. **Fuel Cells**, v. 2, p. 159-165, 2002.

76 BATURINA, O. A.; AUBUCHON, S. R.; WYNNE, K. J. Thermal stability in air of Pt/C catalysts and PEM fuel cell catalyst layers. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 1498-1504, 2006.

77 ROLISON, D. R.; HAGANS, P. L.; SWIDER, K. E.; LONG, J. W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, p. 774-779, 1999.

78 LONG, J. W.; STROUD, R. M.; SWIDER, K. E.; ROLISON, D. R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation-avoid PtRu bimetallic alloys! **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 9772 – 9776, 2000.

79 GURAU, B.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.; LAFRENZ, T. J.; LEY, K. L.; SMOTKIN, E. S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B. C.; MALLOUK, T. E.; SARANGAPANI, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation¹. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 9997-10003, 1998.

80 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 12898-12903, 2004.

81 LASCH, K.; JÖRISSEN, L.; FRIEDRICH, K. A.; GARCHE, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 619-625, 2003.

82 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochim. Acta**, v. 36, p. 225-241, 1991.

83 TICIANELLI, E. A.; BEERY, J. G.; PAFFET, M. T.; GOTTESFELD, S. An electrochemical, ellipsometric, and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface. **J. Electroanal. Chem.**, v. 258, p. 61-77, 1989.

84 SWIDER, K. E.; MERZBACHER, C. I.; HAGANS, P. L.; ROLISON, D. R. Aerogels as a tool to study the electrical properties of ruthenium dioxide. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 225, p. 348-352, 1998.

- 85 TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **J. Electroanal. Chem.**, v. 29, p. A1-A5, 1971.
- 86 YAMADA, A.; GOODENOUGH, J. B. Keggin-type heteropolyacids as electrode materials for electrochemical supercapacitors. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 737-743, 1998.
- 87 HADZI-JORDANOV, S.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; VUKOVIĆ, M.; CONWAY, B. E. The state of electrodeposited hydrogen at ruthenium electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 81, p. 2271-2279, 1977.
- 88 HADZI-JORDANOV, S.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; VUKOVIĆ, M.; CONWAY, B. E. Reversibility and growth behavior of surface oxide films at ruthenium electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 125, p. 1471-1480, 1978.
- 89 DAVIES, J. C.; HAYDEN, B. E.; PEGG, D. J.; RENDALL, M. E. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(1 1 1). **Surf. Sci.**, v. 496, p. 110-120, 2002.
- 90 JUSYS, Z.; KAISER, J.; BEHM, R. J. Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation — A DEMS study. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3693-3706, 2002.
- 91 WILHELM, S.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum. **J. Electroanal. Chem.**, v. 238, p. 383-391, 1987.
- 92 BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A.; KUNIMATSU, K. Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species. **J. Electroanal. Chem.**, v. 121, p. 343-347, 1981.
- 93 FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surf. Sci.**, v. 335, p. 353-360, 1995.
- 94 FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. **J. Electroanal. Chem.**, v. 335, p. 353-360, 1995.
- 95 MUKERJEE, S.; MCBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. **J. Electroanal. Chem.**, v. 448, p. 163-171, 1998.

96 MCNICOL, B. D.; SHORT, R. T. The influence of activation conditions on the performance of platinum/ruthenium methanol electro-oxidation catalysts surface enrichment phenomena. **J. Electroanal. Chem.**, v. 81, p. 249-260, 1977.

97 BOCK, C.; PAQUET, C.; COUILLARD, M.; BOTTON, G. A.; MACDOUGALL, B. R. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 8028-8037, 2004.