Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Instituto de Química – Araraquara

Ronan Farias Freire de Souza

Catalisadores trimetálicos nanoestruturados a base de PtRu para oxidação de metanol

Araraquara
2013

Ronan Farias Freire de Souza

Catalisadores trimetálicos nanoestruturados a base de PtRu para oxidação de metanol

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Profª. Drª. Hebe de las Mercedes Villullas

Co-Orientador: Profª. Drª. Elisete Aparecida Batista



Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Ronan Farias Freire de
S729c Catalisadores trimetálicos nanoestruturados a base de PtRu para oxidação de metanol /
Ronan Farias Freire de Souza. – Araraquara : [s.n], 2013
63 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas
Coorientador: Elisete Aparecida Batista

1. Físico-química. 2. Eletrocatálise.
3. Catalisadores trimetálicos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

RONAN FARIAS FREIRE DE SOUZA

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

Araraquara, 21 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Hebe de Las Mercedes Villullas (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP

Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Angelo
Faculdade de Ciências de Bauru – UNESP, Bauru - SP

Profª Drª Adalgisa Rodrigues de Andrade
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto - SP

DADOS CURRICULARES

Nome:	Ronan Farias Freire de Souza
Nascimento:	21 de Janeiro de 1989
Nacionalidade:	Brasileiro
Filiação:	Jessé Rodrigues de Souza e Maria Elza Farias Freire de Souza
Endereço Profissional:	Departamento de Físico-química – Instituto de Química – UNESP Araraquara. Rua Francisco Degni, 55 – Quitandinha. CEP: 14800-060 – Araraquara, SP – Brasil.
e-mail:	ronan_faria@hotmail.com

Formação Acadêmica:

- Mestrado em Química – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Cursando
- Bacharelado em Química – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Concluído 2010

... à quem fez A diferença

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais Elza e Jessé, pela dedicação e compreensão.

À minha irmã Renata pela presença impar em minha vida.

À Profª Drª Hebe de las Mercedes Villulas e à Profª Drª Elisete Aparecida Batista pela orientação, ensinamentos e auxílios ao longo desse trabalho.

Aos colegas de trabalho, Bruno, Denis, Fernanda, Irã, Nathalia, Ometto e Thiago pela amizade, convívio e colaborações.

Aos meus amigos que compartilharam comigo os momentos de alegria e tristeza.

Ao corpo docente que contribuiu para minha formação.

Ao pessoal da Seção de Pós-Graduação pela disposição e empenho.

Ao pessoal da biblioteca pela prontidão e auxílios.

A todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Química pelo suporte oferecido.

À CAPES pela bolsa concedida.

"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível."

Charles Chaplin

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

RESUMO

Células a combustível são dispositivos promissores devido a sua alta eficiência na conversão de energia química em energia elétrica com baixo ou nenhum impacto ambiental. O desempenho das células de baixa temperatura de operação depende, dentre outros fatores, do catalisador utilizado, composto geralmente de platina na forma de nanopartículas suportadas sobre carbono de alta área superficial. Metanol é um dos combustíveis que pode ser empregado nas células, no entanto sua eletro-oxidação gera espécies intermediárias, como o CO, que permanecem fortemente adsorvidas nos sítios da platina "envenenando" o catalisador, e que são oxidadas apenas em potenciais elevados. O presente trabalho consistiu na preparação de nanopartículas de PtRuM/C (M = Fe ou Sn) ancoradas sobre carbono de alta área superficial, analisando a influência do terceiro metal na atividade eletrocatalítica frente à reação de oxidação de metanol. Os catalisadores foram preparados pelo método de microemulsão e tratados termicamente em atmosfera inerte. A caracterização das propriedades físicas foi realizada por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS). O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores foi avaliado por voltametria cíclica em meio ácido e a atividade eletrocatalítica para a de oxidação de metanol foi estudada por varredura linear de potencial e cronoamperometria. A análise dos produtos e intermediários da oxidação de metanol foi realizada quantitativamente e qualitativamente por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *in-situ*. Os resultados para eletro-oxidação de metanol demonstram que a presença de Sn melhora a atividade catalítica dos materiais, enquanto que a presença de Fe prejudica essa atividade. Por outro lado, os dados revelaram que o tratamento térmico promove uma melhora na atividade catalítica dos materiais.

Palavras chave: Catalisadores trimetálicos. Nanopartículas de PtRu. Oxidação de metanol. Eletrocatálise.

ABSTRACT

Fuel cells are promising devices because of its high efficiency in converting chemical energy to electrical energy with low or no environmental impact. The cell performance depends, among other factors, on the catalysts used, usually consisting of platinum nanoparticles supported on high surface area carbon. Methanol is one of the fuels that can be used in a fuel cell. However, its electro-oxidation produces intermediate species, such as CO, which remain strongly adsorbed on the platinum sites, "poisoning" the catalyst surface because their oxidation takes place only in high potentials. In this work, PtRuM/C (M = Fe or Sn) nanoparticles supported on high surface area carbon were prepared and the influence of the third metal in the electrocatalytic activity toward methanol oxidation was analyzed. The catalysts were prepared in microemulsions and heat treated in an inert atmosphere. Characterization of physical properties was performed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and dispersive X-ray absorption spectroscopy (DXAS). The general electrochemical behavior of the catalysts was evaluated by cyclic voltammetry in acidic solution while the electrocatalytic activity for methanol oxidation was studied by linear potential sweeps and chronoamperometry. Analysis of the products of methanol oxidation was performed qualitatively and quantitatively by high performance liquid chromatography (HPLC) and *in-situ* Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results for the electro-oxidation of methanol demonstrate that addition of Sn improves the activity of the materials, while the presence of Fe is detrimental. Moreover, data also revealed that heat treatment promoted an improvement in the catalytic activity of the materials.

Key-words: Trimetallic catalysts. PtRu nanoparticles. Methanol oxidation. Electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível 17

Figura 2 - Representação da formação de micelas ao atingir a concentração micelar crítica 19

Figura 3 - Representação esquemática da organização das microemulsões **a)** gotículas água em óleo (W/O), **b)** bicontínua e **c)** gotículas de óleo em água (O/W) 20

Figura 4 - Mecanismos propostos para a formação de nanopartículas em microemulsões. **a)** Adição direta do agente redutor e **b)** mistura de microemulsões 20

Figura 5 - Esquema das vias de oxidação do metanol 23

Figura 6 - Fluxograma do método empregado na síntese dos catalisadores.....26

Figura 7 - **C**élula espectroeletroquímica empregada nas medidas de DXAS e suas respectivas partes em uma visão lateral **A** – Parafusos e porcas de aço para fechar a célula. **B** – Parte em acrílico. **C** – Contraeletrodo de Pt. **D** – Separador de Teflon®. **E** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **F** – Contato da pastilha da amostra de catalisador.....29

Figura 8 - **C**élula empregada nos experimentos para determinação dos produtos solúveis da oxidação de metanol por HPLC. **A** – Eletrodo de trabalho de carbono vítreo. **B** – Contato elétrico do eletrodo de trabalho. **C** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **D** – Contraeletrodo de Pt. **E** – Compartimento do contraeletrodo. **F** – Tampa de Teflon® com orifícios para os eletrodos e entrada e saída de gás. **G** – Base de Teflon® e vidro com entrada para o eletrodo de trabalho. 31

Figura 9 - Representação de célula espectroeletroquímica empregada nos experimentos de FTIR *in-situ*. **A** – Entrada de gás. **B** – Contato elétrico do eletrodo de trabalho. **C** – Suporte de Teflon® do eletrodo de trabalho. **D** – Contraeletrodo de ouro. **E** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **F** – Anel de Teflon®. **G** – Eletrodo de trabalho de ouro. **H** – Janela prismática 32

Figura 10 - Difratogramas de raios X para os catalisadores preparados **a-c)** sem tratamento térmico e **b-d)** com tratamento térmico 34

Figura 11 - Micrografias TEM obtidas para os catalisadores preparados por microemulsão com e sem tratamento térmico. Catalisador indicado na figura 37

Figura 12 - Espectros de XPS para os sinais da Pt 4f, Ru 3p e Fe 3p para as amostras de **a)** PtRu e **b)** PtRuFe sem tratamento térmico 39

Figura 13 - Espectro de absorção de raios X dispersivos em diferentes potenciais em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} **a, c, e)** catalisadores sem tratamento (PtRu/C, PtRuFe/C, PtRuSn/C, respectivamente) e **b, d, f)** catalisadores com tratamento (PtRu/C, PtRuFe/C, PtRuSn/C, respectivamente) 42

Figura 14 - **a, c)** Espectro de absorção de raios X dispersivos polarizados em 500 mV para os catalisadores sem e com tratamento térmico, respectivamente; **b, d)** intensidades integradas para os catalisadores sem e com tratamento térmico, respectivamente 43

Figura 15 - Voltametrias cíclicas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 50 mv s^{-1} em intervalos de potencial de **a-b)** 0,05 - 0,8 V e **c-d)** 0,05 - 1,0 V. Catalisadores indicados na figura 45

Figura 16 - **a-b)** Curvas corrente-potencial para oxidação de CO a 5 mV s^{-1}, após 20 minutos de adsorção. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura 46

Figura 17 - **a-c)** Varreduras de potencial a 10 mV s^{-1} em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} de metanol 0,5 mol L^{-1} e **b-d)** Curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol (condições: salto potenciostático de 0,05 a 0,60 V e solução eletrolítica de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,5 mol L^{-1}) para os materiais sem e com tratamento térmico, respectivamente 46

Figura 18 - Cromatogramas obtidos para **a)** ácido fórmico (detector ultravioleta) e **b)** formaldeído (detector de índice de refração – RID). **Condições de análise:** Coluna HPX-87H Bio-Rad. T_{forno} = 35 ºC. Fase móvel: H_2SO_4 100 μmol L^{-1}. Fluxo: 0,4 mL min^{-1} 50

Figura 19 - Curvas de calibração construídas a partir das áreas dos picos de **a)** ácido fórmico em 20,45 min e **b)** formaldeído em 16,15 min..... 51

Figura 20 - Distribuição dos produtos da oxidação de metanol para os catalisadores **a)** sem tratamento térmico e **b)** com tratamento térmico..... 52

Figura 21 - Espectros de Infravermelho coletados em diferentes potenciais de adsorção e oxidação de metanol. **Condições:** Solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + Metanol 0,5 mol L^{-1}; Espectro de Referência em 0,05 V; Número de Interferogramas coletados: 100. Catalisadores indicados na figura..... 53

Figura 22 - Intensidade integrada da banda de infravermelho em 2342 cm^{-1} (CO_2) em função do potencial para os catalisadores **a)** sem tratamento e **b)** com tratamento térmico 54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15

1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL 15

1.2 MATERIAIS NANOPARTÍCULADOS 18

1.2.1 MÉTODO DE MICROEMULSÃO 19

1.3 OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS 22

1.3.1 OXIDAÇÃO DE METANOL 23

2. OBJETIVOS 25

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 25

3. METODOLOGIA 26

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES: MÉTODO DE MICROEMULSÃO 26

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA 27

3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) 27

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) 27

3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) 28

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DISPERSIVOS (DXAS) 28

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA 29

3.3.1 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO 29

3.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA 30

3.3.3 CRONOAMPEROMETRIA 30

3.3.4 OXIDAÇÃO DE CO ADSORVIDO ("STRIPPING" DE CO) 30

3.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS SOLÚVEIS DA OXIDAÇÃO DE METANOL POR HPLC 30

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) IN-SITU 31

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA 33

4.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) 34

4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) 36

4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS) 38

4.1.4 Espectroscopia de Absorção de raios X Dispersivos (DXAS) 41
4.2 Caracterização Eletroquímica 44
4.2.1 Oxidação de CO Adsorvido – "Stripping" de CO 45
4.2.2 Oxidação de Metanol 47
4.3 Análise dos Produtos Solúveis da Oxidação de Metanol por HPLC 49
4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) in-situ 52
5. Conclusões 56
Referências 57

1. INTRODUÇÃO

Determinado a melhorar suas condições de vida, o ser humano sempre transformou a energia ao seu redor, de forma a construir uma sociedade cujo desenvolvimento econômico e tecnológico relacionam-se intrinsecamente com o consumo e a produção de energia elétrica.

A produção de energia seja pelo consumo desenfreado de combustíveis fósseis, ou pelo uso de outros recursos naturais, vem desencadeando uma série de impactos ambientais, como por exemplo, o aumento do efeito estufa decorrente da geração excessiva de gases como o CO_2. Nesse contexto, fontes de energia elétrica sustentável conquistaram nas últimas décadas seu espaço no cenário mundial, de modo que a produção de energia limpa tornou-se essencial para a qualidade de vida na sociedade atual.[1]

Dentre as diferentes formas para a geração sustentável de energia, as células a combustível destacam-se por sua elevada eficiência na conversão de energia química em elétrica, sendo considerados sistemas sem emissão de poluentes, cuja aplicação, não acarreta em prejuízos ambientais.[2]

1.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são classificadas, normalmente, de acordo com o tipo de eletrólito que utilizam, ou de acordo com a faixa de temperatura em que operam.[2]

O grupo de células a combustível que operam a baixas temperaturas é divido em três tipos: as células de ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*), as células alcalinas (AFC – *alkaline fuel cell*) e as células de eletrólito polimérico sólido (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*). O tipo PAFC é o mais desenvolvido atualmente e opera entre 160ºC – 220ºC utilizando como eletrólito uma solução de ácido fosfórico concentrado. O tipo AFC opera em torno de 80ºC e apresenta o melhor desempenho, porém por utilizar uma solução de hidróxido de potássio concentrado é afetada pelo CO_2 atmosférico, que reage com o eletrólito formando

carbonato. As PEFCs operam entre 60ºC – 120ºC e utilizam como eletrólito uma membrana polimérica, como o Nafion®.

Já o grupo de células a combustível que operam em altas temperaturas é dividido em dois tipos: as células de óxido sólido (SOFC – *solid oxide fuel cell*) e as células de carbonatos fundidos (MCFC – *molten carbonate fuel cell*). Nas SOFCs a temperatura de operação é em torno de 800ºC – 1000ºC e o eletrólito é um óxido condutor de íons, como a zircônia, cujo transportador de carga é o íon O^{2-}. Por fim, as MCFC operam em torno de 600ºC – 800ºC utilizando uma mistura de carbonatos de lítio, sódio e potássio.[2,3]

A tabela 1 reúne os diferentes tipos de células a combustível, assim como suas características principais.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e suas principais características.[2,3]

Tipo	Eletrólito (Espécie Transportadora de Carga)	Temperatura de Operação / ºC	Aplicações
PAFC	H_3PO_4 (H_3O^+)	160 – 220	• Unidades Estacionárias (100 kW a alguns MW) • Cogeração: eletricidade e calor
AFC	KOH (OH^-)	60 – 90	• Espaçonaves • Aplicações Militares
PEMFC	Polímero: Nafion® (H_3O^+)	60 – 90	• Automóveis • Dispositivos portáteis
SOFC	ZrO_2 (O^{2-})	800 – 900	• Unidades Estacionárias (10 kW a algumas centenas de kW) • Cogeração: eletricidade e calor
MCFC	Carbonatos Fundidos (CO_3^{2-})	650 – 700	• Unidades Estacionárias (algumas centenas de kW) • Cogeração: eletricidade e calor

Dentre os diversos tipos de células, a que utiliza como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (PEMFC - *proton exchange membrane fuel cell)* se destacam devido a sua elevada potencia associada à baixa emissão de poluentes.

Nesse tipo de célula, os eletrodos de difusão de gás são impregnados com catalisadores. No anodo a oxidação do combustível, usualmente hidrogênio, libera elétrons que por um circuito externo chega ao catodo e com os prótons que atravessaram a membrana, reduzem o oxigênio produzindo assim uma corrente elétrica. No catodo, os elétrons e os prótons reagem com o oxigênio formando moléculas de água e liberando calor.[4]

Entretanto, as dificuldades no transporte e armazenagem de hidrogênio fizeram com que novos combustíveis fossem pesquisados e as células denominadas de células a combustível de álcool direto (DAFC – *direct alcohol fuel cell*), nas quais o combustível oxidado no anodo é um álcool como metanol ou etanol, ganhassem destaque devido à facilidade na produção, transporte e armazenamento desses combustíveis.[2,4]

A figura 1 representa um esquema do funcionamento das células do tipo PEMFC

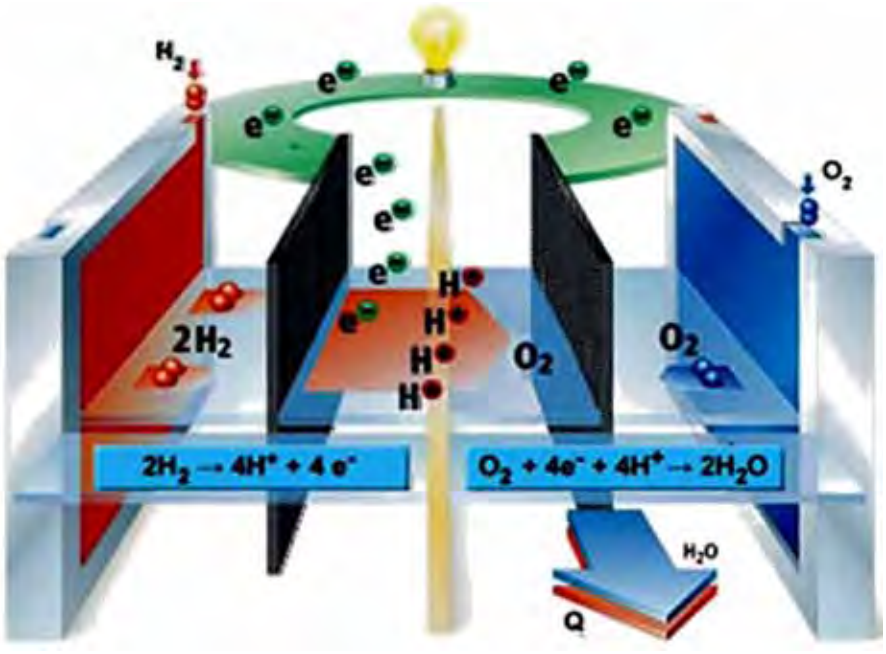


Figura 1 – Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível.[5]

Dentre outros fatores, o desempenho das células a combustível relaciona-se ao material responsável pela conversão da energia química em energia elétrica (catalisador), que para aplicações práticas deve apresentar elevada atividade catalítica a fim de que o desempenho do anodo e do catodo permita a obtenção de densidades de correntes apropriadas para aplicações práticas.

1.2 MATERIAIS NANOPARTICULADOS

Pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados tem ganhado destaque nos últimos anos, uma vez que as propriedades conferidas a esses materiais, devido ao seu tamanho, são de grande interesse em diferentes áreas tecnológicas.

Para a eletrocatálise o uso de nanopartículas aumenta a área superficial do catalisador proporcionando um aumento dos sítios de reação no material ao mesmo tempo em que possibilita a redução da quantidade de metal nobre necessária para catalisar as reações que ocorrem nos eletrodos.

Em células do tipo PEMFC, o metal mais ativo para catalisar as reações que ocorrem tanto no anodo quanto no catodo é a platina, comumente empregada na forma de nanopartículas dispersas sobre carbono de alta área superficial. Contudo, as condições de preparo das partículas exercem grande influência nas suas propriedades, de modo que sua atividade eletrocatalítica depende de fatores como a dispersão e a homogeneidade da forma e do tamanho das partículas.[6,7]

Nesse sentido, diferentes metodologias de síntese são empregadas no preparo de nanopartículas. Dentre elas as microemulsões destacaram-se como metodologia alternativa no preparado de catalisadores para células a combustível. [8,9]

1.2.1 MÉTODO DE MICROEMULSÃO

As microemulsões são dispersões de dois líquidos imiscíveis, comumente água e óleo, que apresentam estruturas de dimensões nanométricas, estabilizadas por moléculas de surfactante na forma de um filme interfacial. São sistemas isotrópicos, transparentes e estáveis termodinamicamente.[10,11]

Os surfactantes são substâncias anfifílicas, ou seja, substâncias que apresentam uma parte polar e outra apolar em sua estrutura, possibilitando que eles atuem na superfície ou na interface de dois líquidos imiscíveis. São classificados como não iônicos (por exemplo, Triton X-100), aniônicos (Dioctil Sulfosuccinato de Sódio – AOT), catiônicos (Brometo de Dodeciltrimetilamônio – DTAB) e anfóteros (3-dodecildimetilamoniopropano1-sulfato). Em soluções diluídas permanecem dispersos por todo o sistema, porém acima de certa concentração (concentração micelar crítica) há a formação de estruturas organizadas denominadas de micelas, figura 2, que podem ser esféricas, cilíndricas ou laminares, característica dependente do meio de dispersão.[11,12]

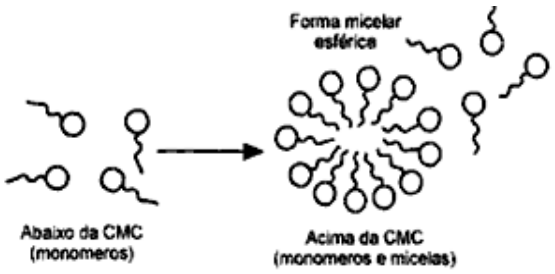


Figura 2 – Representação da formação de micelas ao atingir a concentração micelar crítica.[11]

De acordo com a quantidade dos seus constituintes, as microemulsões são classificadas em três tipos: óleo em água (O/W), constituída por gotículas de óleo dispersas em um meio hidrofílico, água em óleo (W/O), constituída por gotículas de água em um meio hidrofóbico[10] e bicontínuas que podem surgir na transição entre as duas estruturas mencionadas anteriormente, figura 3.



a) **b)** **c)**

Figura 3 – Representação esquemática da organização das microemulsões **a)** gotículas água em óleo (W/O), **b)** bicontínua[10] e **c)** gotículas de óleo em água (O/W).

Em microemulsões do tipo (W/O), em que a fase água é uma solução aquosa de precursores metálicos, as micelas podem ser utilizadas como "reatores" para síntese de nanopartículas, de modo que a etapa de redução pode ocorrer adicionando-se diretamente o agente redutor ($NaBH_4$, HCHO, etc.) ao sistema ou adicionando uma nova microemulsão que o contenha, nesse caso, a reação ocorre formando dímeros resultantes das colisões de duas micelas.[13,14] A figura 4 apresenta os esquemas dos mecanismos para formação de nanopartículas.

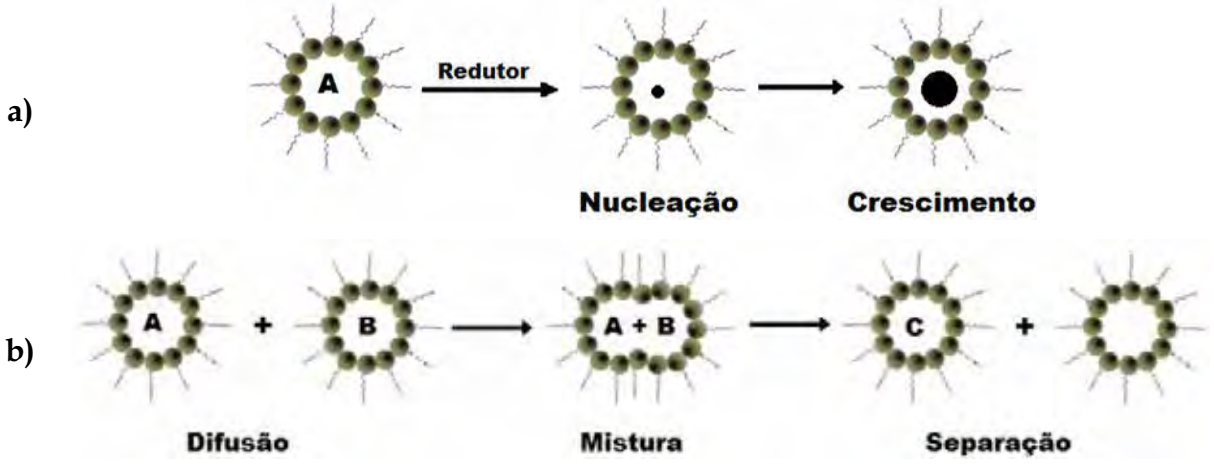


Figura 4 – Esquemas dos mecanismos propostos para a formação de nanopartículas em microemulsões. **a)** Adição direta do agente redutor e **b)** mistura de microemulsões.[8-10]

O crescimento das partículas é limitado pelas moléculas de surfactante, que se adsorvem sobre a superfície do material o que previne a aglomeração à medida que elas atingem o tamanho da micela. Como a reação se processa exclusivamente no

interior da gotícula de solução aquosa o tamanho das partículas pode ser facilmente controlado ajustando a razão molar entre a água e o surfactante.[8] Além disso o método apresenta outras vantagem como a simplicidade da técnica assim como a ausência de condições extremas de temperatura e pressão.

As microemulsões são sistemas de grande aplicação em diferentes áreas. São utilizadas como nanoreatores de algumas reações químicas, são empregadas em estudos de cinética enzimática, em indústrias farmacêuticas e de combustíveis, assim como no preparo de materiais nanoestruturados.[15,16]

O método proposto por Friberg e Gault mostrou-se adequado para obtenção de partículas com bom controle de composição, forma e tamanho,[10] fazendo com que essa metodologia fosse empregada para o preparo de partículas coloidais metálicas e bimetálicas.

O método de microemulsão foi utilizado pela primeira fez por Boutonnet e colaboradores na síntese de partículas de Pt, Pd, Rh e Ir, a partir da redução dos seus sais.[14] Posteriormente a metodologia foi empregada na síntese de partículas de Pt,[17,18] Pd,[19-21] Cu,[22-24] Ni[25] e Au,[26] assim como na síntese de nanopartículas bimetálicas como PtFe,[27-30] PtAu,[31] PtNi,[32] PtCo,[30,33] CuAu,[34] e AuPd.[35]

Nos últimos anos, foram publicados trabalhos envolvendo a síntese de nanopartículas bimetálicas por microemulsão para aplicação em células a combustível,[36-43] envolvendo o emprego de uma ou duas microemulsões no preparo dos nanocatalisadores. Em todos os casos, o método mostrou-se eficiente para obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanho, assim como, resultou em materiais com maior eficiência para reações de oxidação de metanol (PtRu[41-44]) e redução de oxigênio (PtFe,[29,30] PtNi,[32] PtCo[332]).

A fim de estudar o efeito da concentração dos precursores metálicos Zhang e Chan[39] constataram que mantendo o tamanho da micela constante o tamanho de partículas de PtRu dependia da concentração dos precursores metálicos na fase aquosa.

Em estudos do efeito da variação do tamanho das micelas na síntese de nanopartículas de PtRu Xiong e Manthiram[41] demonstraram que o tamanho das partículas está diretamente ligado ao tamanho da micela ao tempo que concluíram

que a atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol dependeria do tamanho dessas partículas. No entanto, estudos realizados pelo nosso grupo demonstraram que a quantidade de metal e óxido presente nas partículas de PtRu variavam em relação ao tamanho das partículas, e a relação entre essas quantidades acarretava em mudanças nas propriedades do catalisador e, consequentemente, a atividade catalítica frente à reação de oxidação de metanol não pode ser diretamente ligada apenas ao tamanho das partículas.[43,44]

Em síntese, pode-se dizer que o método de microemulsão tem se mostrado eficaz para obter nanopartículas com propriedades de interesse para aplicação em eletrocatálise, tais como homogeneidade de forma e tamanho e alta dispersão sobre o material suporte.

1.3 OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS

Sabe-se que a oxidação de alcoóis envolve duas etapas distintas, que correspondem à adsorção das moléculas em solução e a oxidação das espécies adsorvidas, gerando produtos intermediários, como CO, que são levados a CO_2 ou permanecem adsorvidos fortemente sobre o eletrodo. No caso da platina pura, as espécies que permanecem adsorvidas na superfície são oxidadas apenas em altos potenciais, bloqueando os sítios de adsorção ("envenenando" o catalisador) o que prejudica substancialmente o potencial de operação da célula.[45-48]

Por consequência, ao longo das últimas décadas muita pesquisa direcionou-se ao desenvolvimento de eletrocatalisadores bimetálicos com o intuito de encontrar materiais tolerantes a CO.[48-51] Nos catalisadores em que a platina forma liga com um segundo metal, como Ru[52.53] ou Sn,[54] a maior facilidade para oxidar CO atribui-se a efeitos superficiais (presença de grupos OH sobre o segundo metal em potenciais menores) e a efeitos eletrônicos. As interações da platina com o suporte[55-58] também podem produzir efeitos eletrônicos que alterem as energias de adsorção das espécies envenenadoras, sendo as interações da Pt com o carbono, diferentes das esperadas para eletrocatalisadores suportados sobre matrizes de óxido, como RuO_2.[58,59]

Logo, os estudos de eletrocatalisadores capazes de maximizar o aproveitamento do combustível, elevando a eficiência de conversão do álcool em CO_2 e H_2O, tornam-se cruciais para a viabilização do emprego de células do tipo DAFC.

1.3.1 OXIDAÇÃO DE METANOL

O metanol é uma alternativa para as células a combustível, pois comparado ao hidrogênio é de fácil transporte e armazenamento.

Entretanto, a oxidação de metanol se processa por vias que envolvem reações paralelas[47] que ocorrem dependendo de alguns fatores como a estrutura da superfície do eletrodo. Além disso, a sua eletro-oxidação é muito lenta quando comparada à do hidrogênio e sua aplicação em células a combustível ainda é prejudicada por essa questão.

A oxidação completa pode ocorrer por uma via que envolve 6 elétrons, porém, em potenciais de interesse para aplicação tecnológica (0,5 – 0,6V), as reações de oxidação paralelas do metanol envolvem a formação de formaldeído e ácido fórmico, que podem permanecer na solução ou se adsorverem sobre a superfície do catalisador prejudicando o potencial de operação da célula. A figura 5 representa um esquema do das vias de oxidação do metanol.

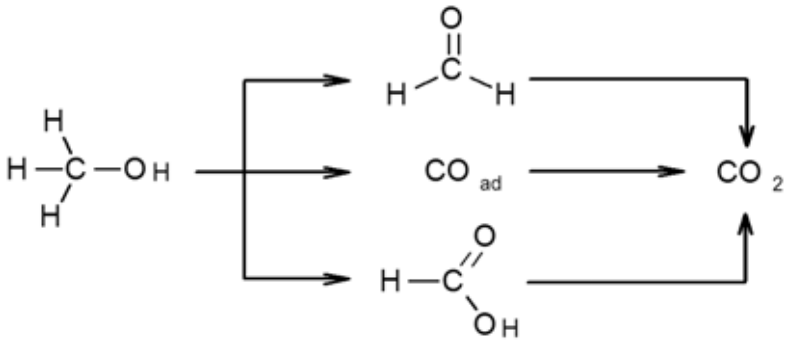


Figura 5: Esquema das vias de oxidação do metanol.[46]

Dessa forma materiais binários e ternários[60,61] são estudados com o intuito de melhorar a eletrocatálise da oxidação de metanol. De modo geral, são materiais que combinam Pt com um outro metal capaz de formar espécies oxigenadas em baixos

potenciais que ajudariam a promover a oxidação do CO adsorvido, ao mesmo tempo em que se almeja que sejam suficientemente estáveis para uso a longo prazo.

Os catalisadores de PtRu apresentam atualmente as melhores atividades para reação de eletro-oxidação de metanol, o que é geralmente explicado pelo mecanismo bifuncional, em que ocorre a adsorção de metanol sobre os sítios ativos da Pt e a geração de espécies oxigenadas, em baixos potenciais, sobre o Ru. Dessa maneira, existem diferentes espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador que podem estar envolvidas nos processos de oxidação.[62-64]

Outra explicação para o efeito benéfico do Ru considera que efeitos eletrônicos podem reduzir a energia de ligação do CO sobre a sítios da Pt, contribuindo para melhorar a atividade frente à oxidação de metanol dos catalisadores de PtRu quando comparados aos de Pt.[65] Alguns trabalhos também demonstram que a interação de nanopartículas de Pt com os óxidos de Ru são benéficos para oxidação de metanol.[58,59,66]

No entanto, trabalhos recentes do nosso grupo demonstraram que a atividade catalítica para a oxidação de CO está associada à quantidade de Ru incorporada na rede da Pt (fase liga) enquanto a atividade para a oxidação de metanol segue uma tendência oposta, sendo determinada principalmente pelo esvaziamento da banda 5d da Pt.[67]

Entretanto, a atividade catalítica dos catalisadores de PtRu requer melhorias para atingir desempenhos que permitam a comercialização em larga escala de células do tipo DMFC.[68-70] Muitos estudos teóricos, que combinam diferentes estratégias computacionais e práticas,[70] têm mostrado que a adição de um terceiro metal, como Ni[71] e Ir[72] em eletrocatalisadores a base de PtRu, melhora o desempenho desses materiais para oxidação de metanol, o que foi interpretado com base na ideia de que estes materiais seriam mais resistentes ao envenenamento por espécies adsorvidas na superfície da platina. Em razão destes resultados, acredita-se que catalisadores ternários poderiam fornecer atividades eletrocatalíticas superiores ao PtRu.[69,70]

Por essas razões, materiais a base de PtRu como, por exemplo, catalisadores de ligas ternárias PtRuM (M = Ir, Sn e outros)[73] e catalisadores com óxidos metálicos, como $PtRuWO_x$[74] estão sendo atualmente investigados.

2. OBJETIVOS

Preparar catalisadores trimetálicos de PtRuM/C (M = Fe e Sn) com alta homogeneidade de forma e tamanho, analisando a influência do terceiro metal na atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Preparar nanopartículas de PtRu, PtRuFe e PtRuSn suportadas sobre carbono de elevada área superficial.
II. Caracterizar os materiais por Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e outras técnicas;
III. Analisar de maneira comparativa a atividade eletrocatalítica dos catalisadores obtidos em relação à reação de oxidação de metanol;
IV. Determinar a distribuição dos produtos da reação de oxidação de metanol por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC);
V. Analisar os produtos e intermediários da reação de oxidação de metanol por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) *in-situ.*

3. METODOLOGIA

As nanopartículas foram preparadas primeiramente em estado coloidal e ancoradas sobre quantidades adequadas de carbono de alta área superficial. A rota de microemulsão[43] foi utilizada na obtenção das nanopartículas metálicas.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES: MÉTODO DE MICROEMULSÃO

Foi preparada uma mistura de dioctil-sulfosuccinato de sódio, AOT (surfactante) e n-heptano (fase óleo). Uma solução aquosa dos precursores metálicos (H_2PtCl_6 e cloretos de Ru e/ou Fe ou Sn) foi adicionada à mistura que foi mantida sobre agitação magnética durante duas horas. A razão molar entre a água e o surfactante (w) foi mantida em 8.

Em seguida adicionou-se ao sistema um agente redutor ($NaBH_4$), mantendo-se a agitação magnética por mais duas horas. Após a formação das nanopartículas, uma quantidade adequada de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot Brasil) foi adicionada diretamente à microemulsão, mantendo a agitação magnética por 12 horas. A figura 6 apresenta o fluxograma do método empregado na síntese dos catalisadores.

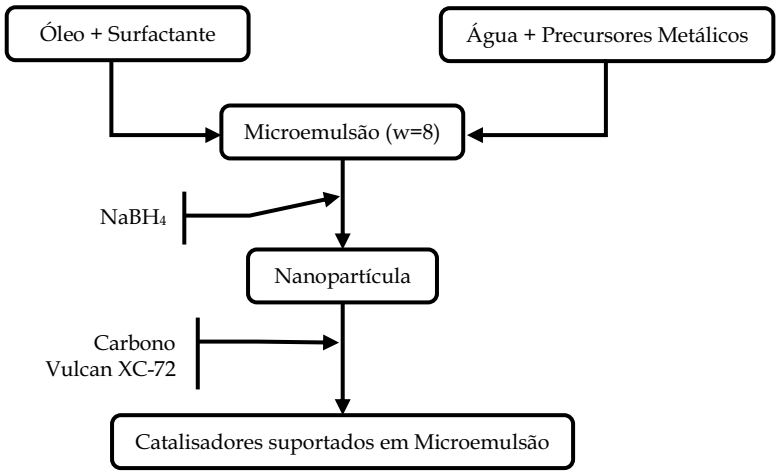


Figura 6 – Fluxograma do método empregado na síntese dos catalisadores.

Os catalisadores suportados foram filtrados e lavados com etanol, acetona e água ultrapura, e secos em uma estufa a 80°C. Todos os catalisadores foram preparados de modo de obter 20% de metais em relação à massa total do catalisador.

Com o intuito de aumentar a cristalinidade, os materiais foram tratados termicamente em atmosfera de argônio, a 150 ºC durante uma hora. Essas condições foram baseadas em estudos realizados pelo grupo, que demonstraram que em torno de 150 ºC ocorre uma transição cristalina nos materiais.[44]

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS).

3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X de alta resolução utilizando a linha D10-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncronton (LNLS), Brasil. O feixe de raios X operou a 8050,6 eV utilizando-se como monocromador um cristal de Si (111).

Os espectros foram obtidos numa razão de 350 mil fótons por ponto e comprimento de onda da radiação incidente de 1,53969 Å (equivalente à radiação Cu Kα).

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

As imagens de microscopia foram obtidas por meio de um microscópio Philips CM 200 operando a 200 kV. As amostras para análise foram preparadas dispersando os materiais em etanol, com o auxílio de um ultrassom, e depositando uma gota

dessa suspensão em uma grade de cobre revestida em carbono. As grades, então, foram secas ao ar.

3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi realizada utilizando a linha D04A-SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncronton (LNLS), Brasil. O feixe de raios X operou empregando a energia da linha Kα do Mg (hν = 1253,6 eV), ajustando o passo de energia do analisador em 10 eV.

O ruído de fundo dos espectros, com origem no espalhamento inelástico dos elétrons do caroço, foi subtraído empregando o método de Shirley. Os espectros foram deconvoluidos empregando perfis Voigt múltiplos sem restrição nas variáveis. A largura a meia altura (FWHM) variou entre 1,6 e 2,0 eV, a precisão das posições dos picos foi de ± 0,1 eV e a composição dos materiais foi determinada a partir da relação entre as áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DISPERSIVOS (DXAS)

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção de raios X dispersivos utilizando a linha D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncronton (LNLS), Brasil. O feixe de raios X operou com largura de banda em torno da borda L_3 da Pt (11564,25 eV) e foi selecionado utilizando-se um monocromador de cristal de Si (111).[75]

Os eletrodos de trabalho foram pastilhas confeccionadas prensando uma mistura do catalisador com Nafion (40% em massa) sobre um tecido de grafite, mantendo a quantidade de Pt constante (6 mg Pt cm^{-2}).

Os espectros foram coletados em potenciais aplicados de 400, 500, 600, 800 e 1000 mV vs. ERH em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Um eletrodo reversível de hidrogênio foi utilizado como referência e uma tela de platina, com uma cavidade

central para passagem do feixe, como contraeletrodo. A figura 7 apresenta a célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de DXAS.

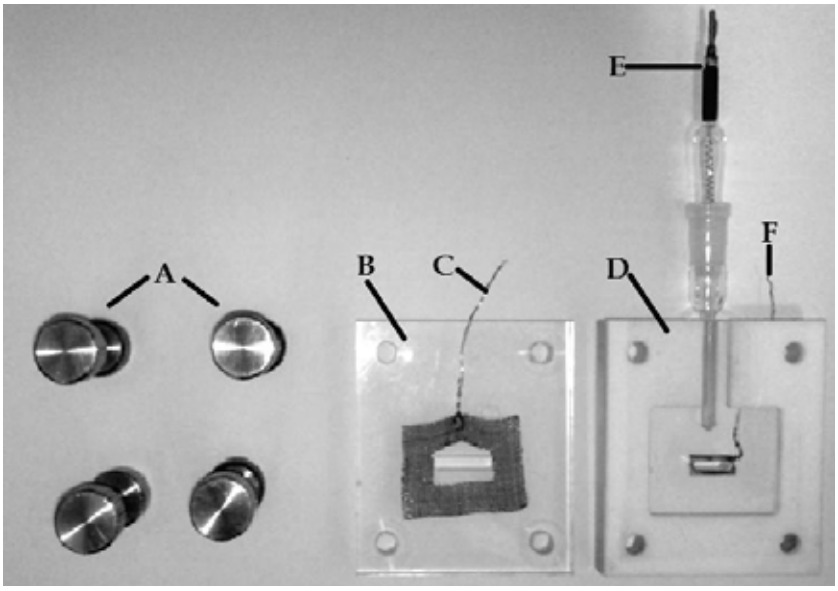


Figura 7 – Célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de DXAS e suas respectivas partes em uma visão lateral **A** – Parafusos e porcas de aço para fechar a célula. **B** – Parte em acrílico. **C** – Contraeletrodo de Pt. **D** – Separador de Teflon®. **E** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **F** – Contato da pastilha da amostra de catalisador.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os nanocatalisadores foram avaliados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional, com eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência.

Todos os experimentos foram realizados a 25ºC em soluções preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, saturadas com argônio.

3.3.1 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Os catalisadores preparados foram aplicados na forma de camada ultrafina sobre eletrodos de carbono vítreo de 5,0 mm de diâmetro (área geométrica: 0,196 cm^2).

As camadas foram obtidas a partir de suspensões preparadas pela adição de uma massa do material em Nafion (*Aldrich*, *5%* em massa) e isopropanol, de modo que a relação massa de metal por área geométrica do eletrodo foi de 28 $\mu g/cm^2$. As suspensões foram mantidas em banho de ultrassom até completa homogeneização.

3.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

O comportamento eletroquímico geral foi avaliado por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1}, entre os intervalos de potencias de 0,05 – 0,8 V e 0,05 – 1,0 V. As propriedades eletrocatalíticas para oxidação de metanol foram avaliadas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo o álcool a 0,5 mol L^{-1}, entre os potencias de 0,05 e 1,0 V a 10 mV s^{-1}.

3.3.3 CRONOAMPEROMETRIA

A atividade eletrocatalítica dos materiais para oxidação de metanol foi avaliada por cronoamperometria em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,5 mol L^{-1} aplicando um salto potenciostático de 0,05 a 0,6 V. O potencial de 0,6 V foi mantido por 1 hora.

3.3.4 OXIDAÇÃO DE CO ADSORVIDO ("STRIPPING" DE CO)

Para a oxidação de CO adsorvido utilizou-se uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada de CO. Aplicou-se um potencial de 0,15 V por 20 minutos para a adsorção de CO. Após, eliminou-se o CO da solução borbulhando argônio, e o CO adsorvido foi oxidado realizando uma varredura de potencial a 5 mV s^{-1}.

3.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS SOLÚVEIS DA OXIDAÇÃO DE METANOL POR HPLC

Os produtos solúveis gerados pela oxidação de metanol foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os catalisadores preparados foram aplicados na foram de camada ultrafina sobre eletrodos de carbono vítreo e

utilizados para eletrolisar 1 mL de uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,5 mol L^{-1} em um potencial de 0,6 V por 20 minutos. A célula empregada nos experimentos está representada na figura 8.

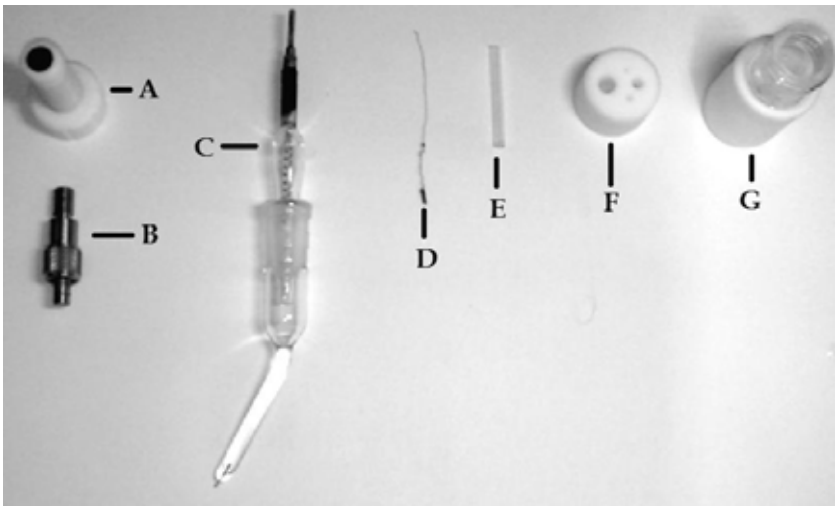


Figura 8 – Célula empregada nos experimentos para determinação dos produtos solúveis da oxidação de metanol por HPLC. **A** – Eletrodo de trabalho de carbono vítreo. **B** – Contato elétrico do eletrodo de trabalho **C** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **D** – Contraeletrodo de Pt. **E** – Compartimento do contraeletrodo. **F** – Tampa de Teflon® com orifícios para os eletrodos e entrada e saída de gás. **G** – Base de Teflon® e vidro com entrada para o eletrodo de trabalho.

Após a eletrólise 20 μL da solução eletrolisada foi injetada em um sistema HPLC da marca Shimadzu® equipado com um controlador CBM-20A, uma bomba LC-20AT, um desgaseificador DGU-$20A_3$, um forno CTO-20A e detectores ultravioleta SPD-20A e de índice de refração RID-10A acoplados em série. A coluna empregada foi de troca iônica e específica para análise em meio ácido (HPX-87H, Bio-Rad).

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) IN-SITU

Os experimentos espectroeletroquímicos de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) *in-situ* foram realizados em uma célula eletroquímica com uma entrada central para o eletrodo de trabalho de ouro polido e entradas laterais para um eletrodo auxiliar de Au e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como

referência. A parte inferior da célula é aberta e o contato entre a célula e a janela de IR (CaF_2) é vedada por um anel de Teflon.

Sobre o eletrodo de trabalho depositou-se 4 μL da suspensão dos materiais e aplicou-se, como o auxílio de um potenciostato da marca AUTOLAB modelo 128N, potenciais de 0,1 - 1,2 V, registrando espectros de IR em intervalos de 0,1 V. A figura 9 representa a célula espectroeletroquímica utilizada nos experimentos de FTIR *in situ*.[76]

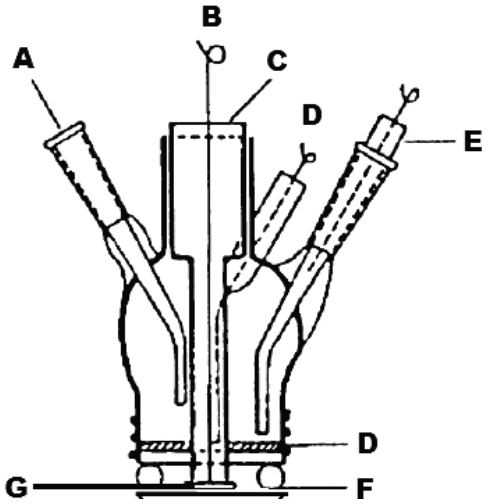


Figura 9 – Representação de célula espectroeletroquímica empregada nos experimentos de FTIR *in-situ*. **A** – Entrada de gás. **B** – Contato elétrico do eletrodo de trabalho. **C** – Suporte de Teflon® do eletrodo de trabalho. **D** – Contraeletrodo de ouro. **E** – Eletrodo de referência de hidrogênio. **F** – Anel de Teflon®. **G** – Eletrodo de trabalho de ouro.[76]

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais foram preparados com as composições nominais indicadas na tabela 2.

Tabela 2 – Composição nominal dos catalisadores preparados

Catalisadores	% em átomos			
	Pt	Ru	Fe	Sn
PtRu/C	50	50	- // -	- // -
PtRu/C TT*	50	50	- // -	- // -
PtRuFe/C	50	30	20	- // -
PtRuFe/C TT*	50	30	20	- // -
PtRuSn/C	50	30	- // -	20
PtRuSn/C TT*	50	30	- // -	20

*Materiais tratados em Argônio a 150ºC durante 1 hora

Os resultados das caracterizações físicas e eletroquímicas dos materiais obtidos são analisados e discutidos a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os materiais preparados foram caracterizados por Difratometria de raios X (DRX) de alta resolução que permitiu avaliar a estrutura e a cristalinidade das partículas, por Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que possibilitou avaliar a homogeneidade na distribuição das partículas, por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) permitindo avaliar a porcentagem e os estados de oxidação dos metais e por Espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) que permitiu avaliar os efeitos da adição do segundo e terceiro metal no preenchimento da banda 5d da platina.

4.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X para os catalisadores são mostrados na figura 10.

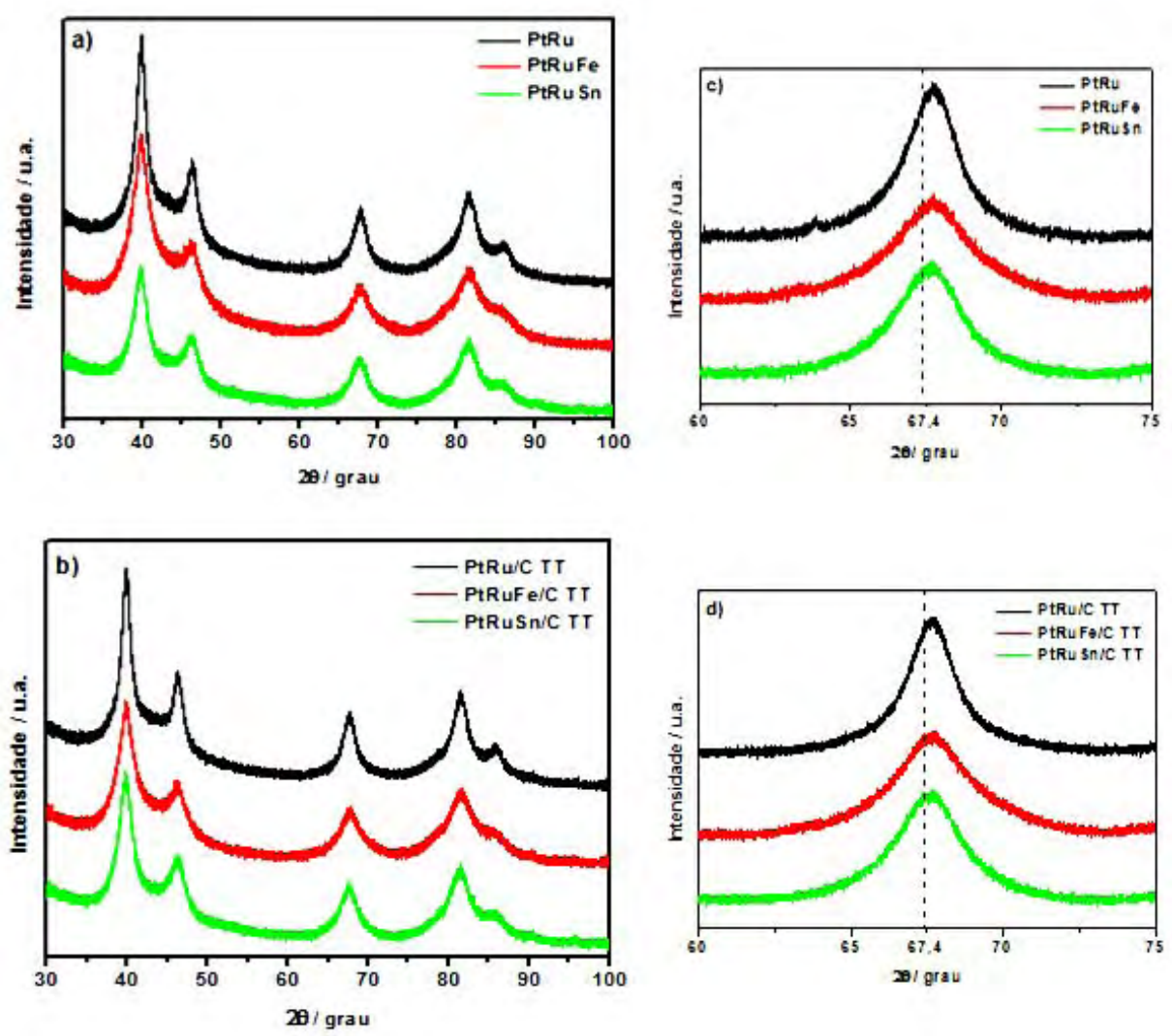


Figura 10 – Difratogramas de raios X para os catalisadores preparados **a, c)** sem tratamento térmico e **b, d)** com tratamento térmico.

Em todos os casos, os sinais de difração observados correspondem à estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt (PDS 4-802). De modo geral, todos os picos encontram-se alargados e deslocados para maiores valores de 2θ em relação a Pt.

Não foram observados sinais referentes a Ru, Fe e Sn metálico ou na forma de óxidos, porém, a presença dessas espécies não pode ser descartada, pois podem estar na forma amorfa.

As figuras 10c e 10d apresentam os sinais de difração dos planos [220] da Pt em 2θ ~ 67,4º. O deslocamento dos picos dos planos [220] da Pt para valores maiores de 2θ pode ser interpretado como resultado da contração da rede cristalina devida à incorporação de átomos de menor raio, como Ru e Fe. Entretanto, os resultados não excluem, necessariamente, a incorporação de Sn (átomo maior raio) na rede cristalina da Pt. Desse modo, o deslocamento dos picos pode indicar a formação de liga nas amostras.

Empregando a equação de Scherrer (1) e os picos dos planos [220] da Pt foi possível estimar o tamanho médio de cristalito das nanopartículas.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

em que, D é o tamanho de cristalito; k é uma constante cujo valor, considerando que as partículas formadas sejam esféricas, é de 0,89; θ é o ângulo de difração; λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,53969 Å) e B é a largura do pico a meia altura.

Para os catalisadores preparados é possível estimar o parâmetro de rede, *a*, a partir do ângulo correspondente ao máximo do pico de difração dos planos [220] da Pt empregando a seguinte equação:

$$a_{\exp} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{sen\theta} \quad (2)$$

Com esse valor, foi possivel estimar a distância entre dois átomos de Pt através da equação:

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (3)$$

As características físicas determinadas por DRX para catalisadores são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Características físicas determinadas por DRX para os catalisadores

Catalisadores	2θ [220]	Parâmetro de rede / Å	Distância Pt-Pt / Å	Tamanho do Cristalito / nm
PtRu/C	67,69	3,909	2,764	3,8
PtRuFe/C	67,66	3,911	2,765	3,0
PtRuSn/C	67,56	3,916	2,769	3,6
PtRu/C TT	67,64	3,912	2,766	3,9
PtRuFe/C TT	67,67	3,911	2,765	3,1
PtRuSn/C TT	67,55	3,917	2,769	3,8

Os catalisadores tratados termicamente em argônio, comparados aos sem tratamento térmico, apresentaram um aumento no tamanho médio de cristalito.

Todos os materiais apresentaram parâmetro de rede inferior ao da Pt suportada em carbono (3,927 Å) e menores distâncias interatômicas que a Pt, o que evidencia a contração da rede devido a substituição parcial da Pt pelo segundo e/ou terceiro metal em sua estrutura.

4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

As micrografias obtidas para os catalisadores preparados por microemulsão com e sem tratamento térmico são apresentadas na figura 11.

As figuras mostram alguns aglomerados de partículas, tanto para os materiais de PtRu, quanto para os materiais com a adição de Fe ou Sn, sendo que o catalisadores trimetálicos apresentam-se mais aglomerados em relação aos bimetálicos.

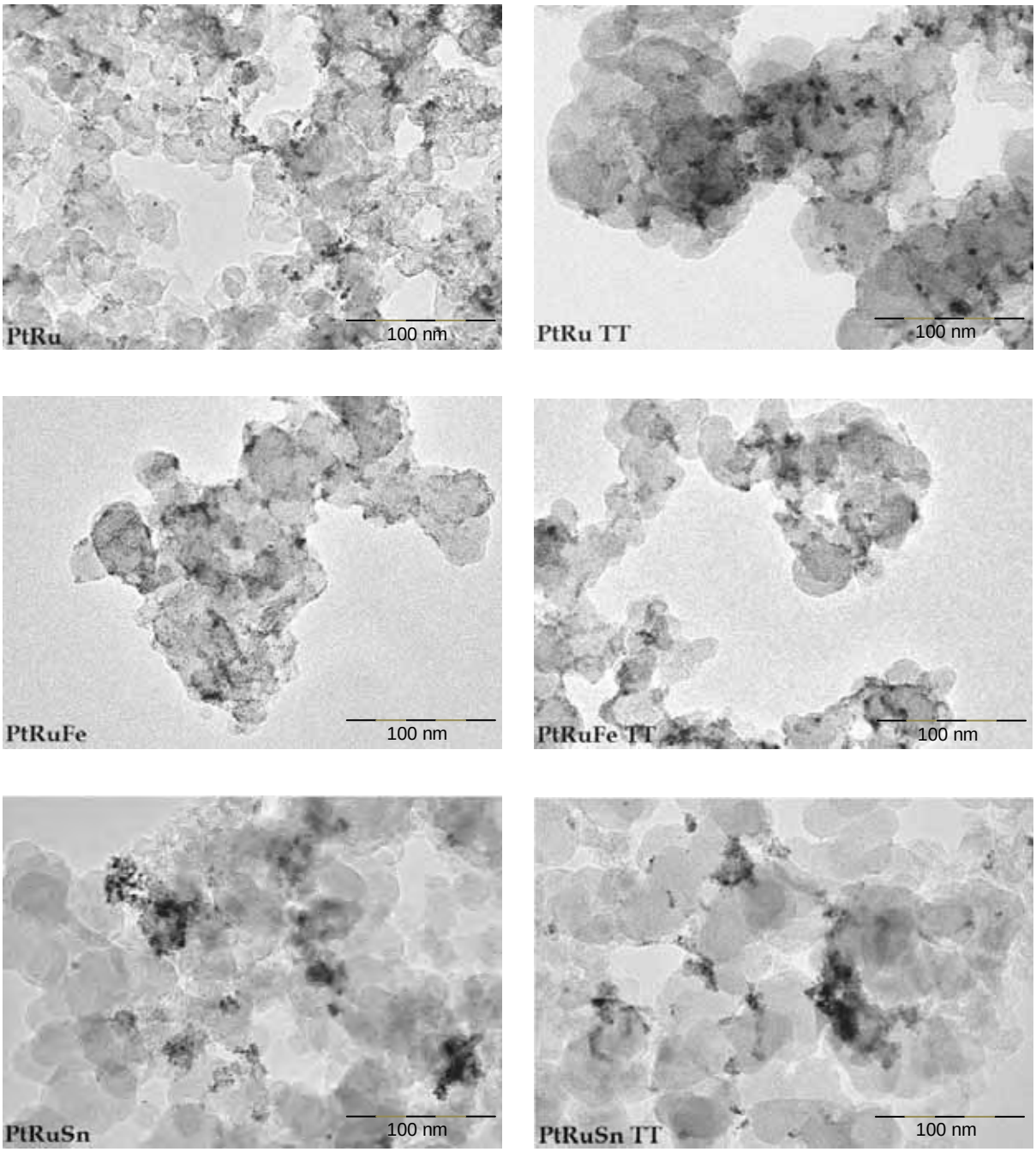


Figura 11 – Micrografias TEM obtidas para os catalisadores preparados por microemulsão com e sem tratamento térmico. Catalisador indicado na figura.

De modo geral, é possível observar que embora aglomerados os materiais apresentam-se relativamente dispersos pela matriz de carbono. Não foi possível estimar o tamanho das partículas, devido às aglomerações observadas.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas considerando as posições das linhas espectrais de cada elemento da amostra, de acordo com a tabela 4.[77]

Tabela 4 – Posição das linhas espectrais para os elementos presente nos catalisadores preparados por microemulsão. Linhas utilizadas em destaque.[77]

Elemento	Posição da Linha / eV								
Pt	4s	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	5s	**$4f_{5/2}$**	**$4f_{3/2}$**	5p
	725	609	520	332	315	103	**74**	**71**	52
Ru	3s	$3p_{1/2}$	**$3p_{3/2}$**	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	4s	4p		
	586	484	**462**	284	280	75	43		
Sn	3s	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	4s	4p	4d	
	885	757	715	493	485	137	89	25	
Fe	2s	$2p_{1/2}$	**$2p_{3/2}$**	3s	4p				
	845	720	**707**	92	53				
O	1s	2s							
	531	23							
C	1s								
	285								

Como é possível observar as linhas do Sn são muito próximas às energias de ligação dos outros elementos, o que dificultaria realizar uma análise desse elemento sem a interferência dos demais. Consequentemente, as análises de XPS foram focadas nos materiais de PtRu e PtRuFe, sendo que deles, apenas os sem tratamento térmico foram analisados.

A figura 12 apresenta os espectros de XPS alta resolução da Pt 4f, Ru 3p e Fe 2p para as amostras de PtRu e PtRuFe sem tratamento térmico.

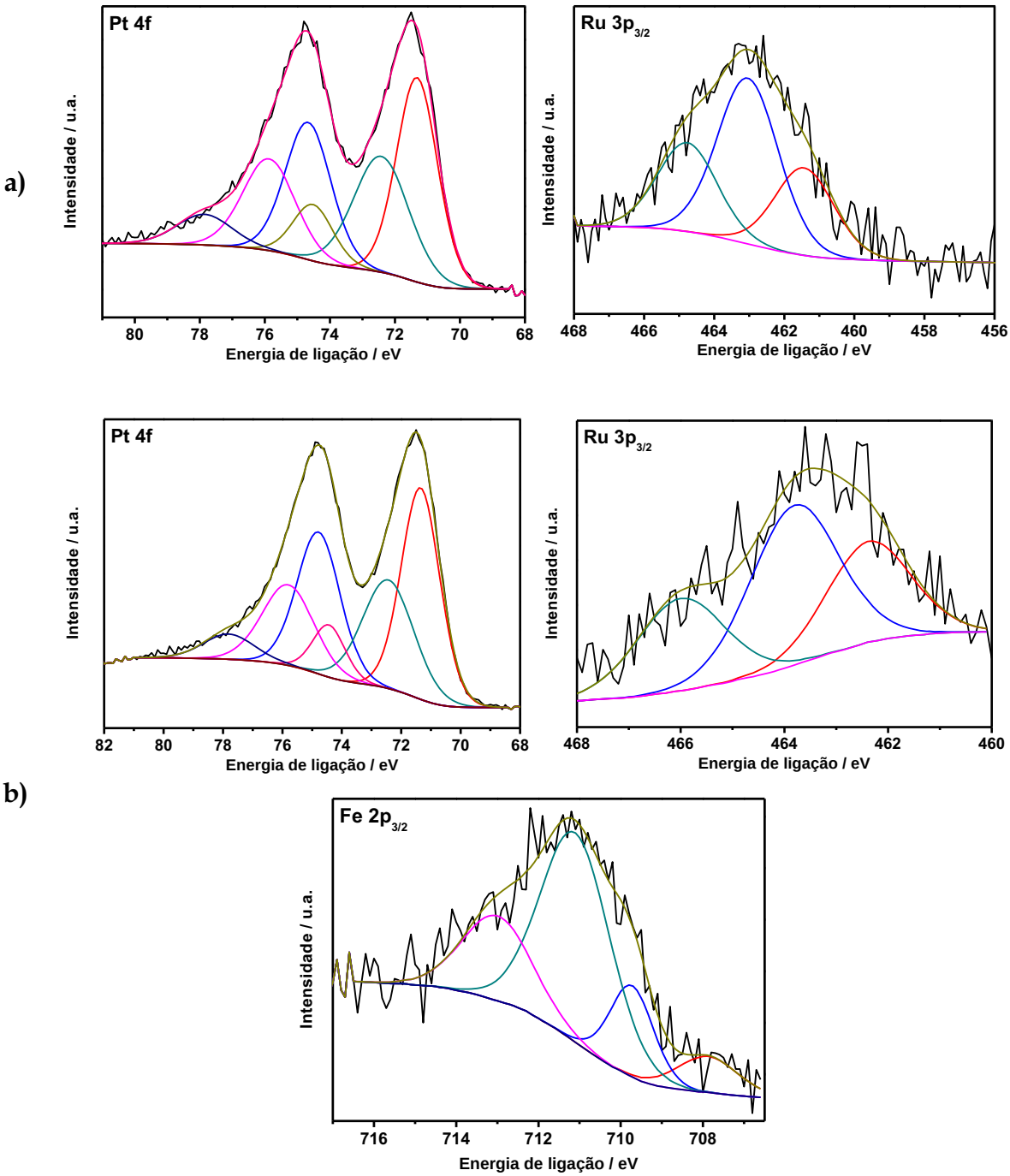


Figura 12 – Espectros de XPS para os sinais da Pt 4f, Ru 3p e Fe 2p para as amostras de **a)** PtRu e **b)** PtRuFe sem tratamento térmico.

Os espectros da Pt 4f foram deconvoluídos em três dubletes referentes a separação spin-orbita da Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ dos seus diferentes estados de oxidação. O sinal de maior intensidade centrado em 71,3 eV pode ser atribuído à Pt metálica. Já os sinas das componentes da Pt $4f_{7/2}$ localizados entre 72,4 – 72,9 eV e 74,5 – 75,9 eV podem ser atribuídos à Pt(II) e Pt(IV) respectivamente.[77,78] As energias de ligação

obtidas para as componentes da Pt $4f_{7/2}$ e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Energia de ligação das componentes da Pt $4f_{7/2}$ e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisadores PtRu e PtRuFe sem tratamento térmico

PtRu	PtRuFe	Atribuições
71.3 (49 %)	71.3 (53 %)	Pt(0)
72.4 (38 %)	72.4 (36 %)	$Pt(II) \rightarrow Pt(OH)_2$
74.5 (13 %)	74,4 (11 %)	$Pt(IV) \rightarrow PtO_2$; $PtO_2.nH_2O$

De modo geral, os dados mostram que a Pt pode ser encontrada na forma metálica e na forma oxidada como $Pt(OH)_2$ e PtO_2, e que no catalisador trimetálico houve uma redução na quantidade dos óxidos de Pt.

A energia de ligação da linha 3d do Ru (284,3 eV) é muito próxima da 1s do carbono, fazendo com que fosse utilizado os espectros do Ru 3p para determinar seus estados de oxidação.[77,79] O espectro 3p do Ru foi deconvoluído em três componentes referentes aos seus estados de oxidação. A tabela 6 apresenta as energias de ligação obtidas para as componentes do Ru $3p_{3/2}$ e as respectivas porcentagens atômicas de cada sinal.

Tabela 6 – Energia de ligação das componentes do Ru $3p_{3/2}$ e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisadores PtRu e PtRuFe sem tratamento térmico

PtRu	PtRuFe	Atribuições
461,4 (25 %)	462,3 (28 %)	Ru(0)
463,0 (49 %)	463,8 (46 %)	$Ru(IV) \rightarrow RuO_2$
464,8 (26 %)	465,8 (26 %)	RuO_xH_y (óxidos hidratados)

O sinal centrado entre 461,2 – 462,4 eV pode ser atribuído ao Ru metálico. Já o sinal localizado entre 463,0 – 464,0 eV pode ser atribuído ao Ru(IV), enquanto que o terceiro sinal da componente do Ru $3p_{3/2}$ pode ser atribuído aos óxidos de Ru hidratados.[79]

Os dados de XPS mostram que a adição de Fe aumentou a quantidade de Ru metálico diminuindo a quantidade de espécies Ru (IV) no catalisador.

O espectro 2p do Fe foi deconvoluído em quatro componentes referentes a forma metálica e aos seus óxidos. As energias de ligação obtidas para as componentes do Fe $2p_{3/2}$ e suas respectivas porcentagens atômicas são mostradas na tabela 7.[77,80]

Tabela 7 – Energia de ligação das componentes do Fe $2p_{3/2}$ e suas respectivas porcentagens atômicas para os catalisadores PtRuFe sem tratamento térmico

PtRuFe	Atribuições
707,8 (8 %)	Fe(0)
709,7 (15 %)	Fe (II) $\rightarrow$ FeO
711,1 (55 %)	Fe(III) $\rightarrow$ Fe_2O_3
713,0 (22 %)	FeO_xH_y (óxidos hidratados)

O Fe apresenta-se, principalmente, na forma de espécies Fe(II), Fe (III) e de óxidos hidratados, sendo sua componente metálica muito pequena quando comparada às demais.

4.1.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X DISPERSIVOS (DXAS)

A partir da técnica de espectroscopia de absorção de raios-X dispersivos (DXAS), foi possível verificar as variações no preenchimento da banda 5d da Pt a fim de correlacionar a atividade catalítica frente a reação de oxidação de metanol com os efeitos eletrônicos que a adição de um segundo e/ou terceiro metal provocam na Pt.

A figura 13 apresenta os espectros de DXAS obtidos para os catalisadores em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, após 5 minutos de polarização nos potenciais de 500, 800 e 1000 mV.

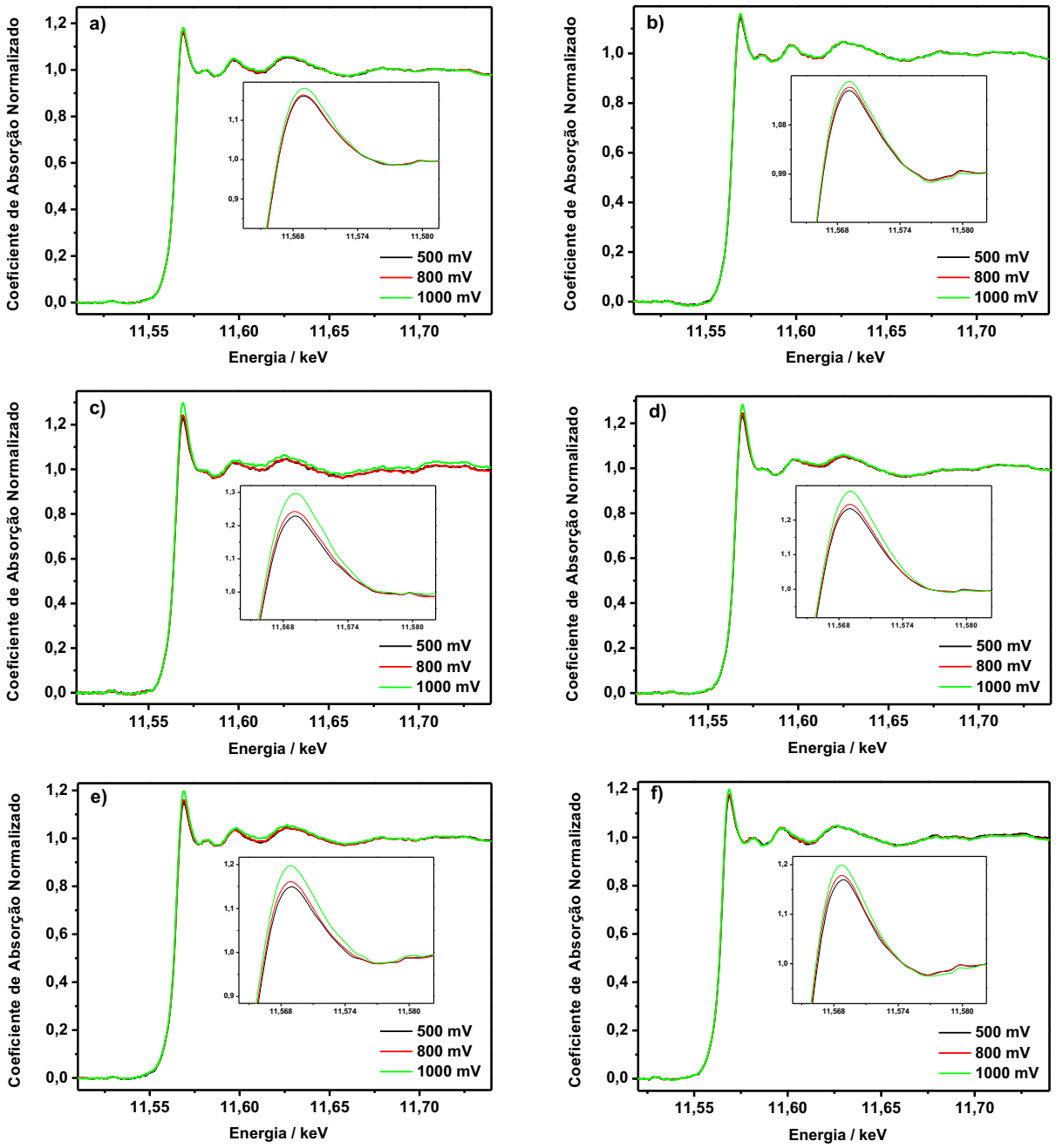


Figura 13 – Espectro de absorção de raios-X dispersivos em diferentes potenciais em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} **a, c, e)** catalisadores sem tratamento (PtRu/C, PtRuFe/C, PtRuSn/C, respectivamente) e **b, d, f)** catalisadores com tratamento (PtRu/C, PtRuFe/C, PtRuSn/C, respectivamente).

Os espectros de DXAS mostram um aumento da intensidade da linha branca em função do potencial aplicado. Esse aumento é esperado e interpretado como um esvaziamento da banda 5d da Pt decorrente do aumento de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a superfície do material.

A partir dos espectros de DXAS foi possível realizar uma análise quantitativa da ocupação da banda 5d da Pt, ajustando uma função composta por um arco tangente e uma lorentziana à curva experimental. A área calculada integrando a lorentziana pode, então, ser correlacionada ao preenchimento/esvaziamento da banda 5d da Pt.[81,82] A figura 14 apresenta os espectros de DXAS e as intensidades integradas para os catalisadores preparados.

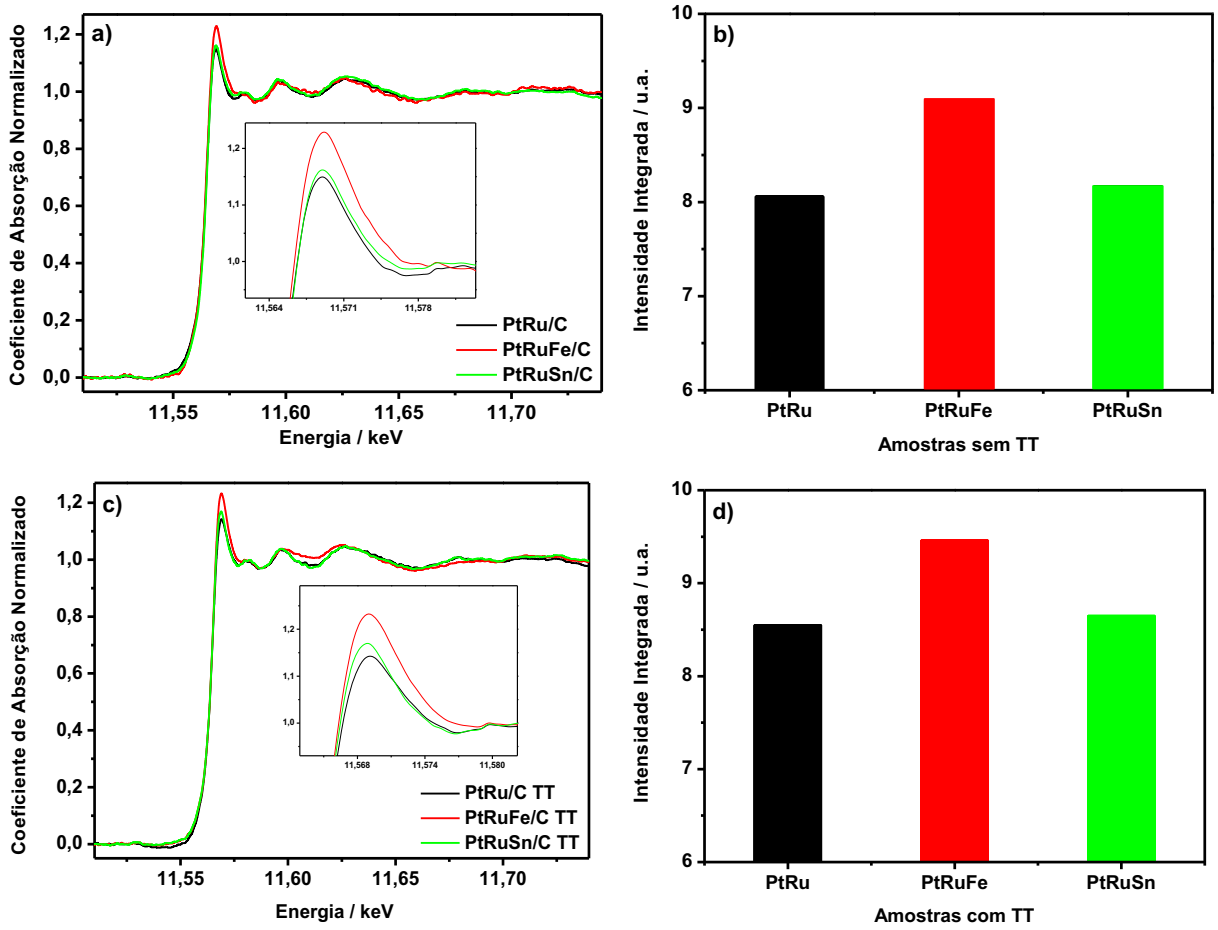


Figura 14 – a, c) Espectro de absorção de raios X dispersivos dos catalisadores sem e com tratamento térmico, respectivamente, polarizados em 500 mV; **b, d)** intensidades integradas para os catalisadores sem e com tratamento térmico, respectivamente.

Os materiais tratados termicamente em argônio apresentaram maior intensidade integrada quando comparados aos sem tratamento térmico, o que pode estar associado ao aumento da cristalinidade promovido pelo tratamento, ou seja, pode ser correlacionado à incorporação do segundo e/ou terceiro metal à rede da Pt, uma vez que o esvaziamento da banda 5d da Pt está associado ao aumento do grau de liga.[67]

Por outro lado, o aumento da intensidade integrada, à medida que se aumenta o potencial aplicado, estaria associado ao aumento de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a superfície do material.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A figura 15 apresenta o perfil das voltametrias cíclicas obtidas em solução ácida, para os catalisadores com e sem tratamento térmico.

Todos os catalisadores apresentam um perfil típico de materiais a base de Pt suportados em carbono. Em geral, quando comparados ao perfil da Pt, os catalisadores preparados apresentam uma inibição dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio, o que evidencia a presença de rutênio e/ou do terceiro metal na superfície do material, o que é um possível indicativo da incorporação desses elementos à estrutura da Pt.

As figuras 15a e 15b mostram que a região de adsorção e dessorção de hidrogênio apresenta-se pouco definida e mesmo após a abertura do intervalo de potencial para 1,0 V (figuras 15c e 15d) não se observaram mudanças significativas. Como a carga dessa região é proporcional à área eletroquimicamente ativa da Pt os valores obtidos indicariam que as nanopartículas apresentam-se encobertas pelo segundo e/ou terceiro metal e podem ser também influenciados pelo fato de que as partículas encontram-se aglomeradas. Também se observa que a região de carregamento da dupla camada é larga devido a presença de óxido de rutênio nos materiais.[58,59] A contribuição dos óxidos de rutênio ao alargamento das curvas voltamétricas nesta região é evidentemente menor quando uma parte do rutênio é substituída por Fe ou Sn.

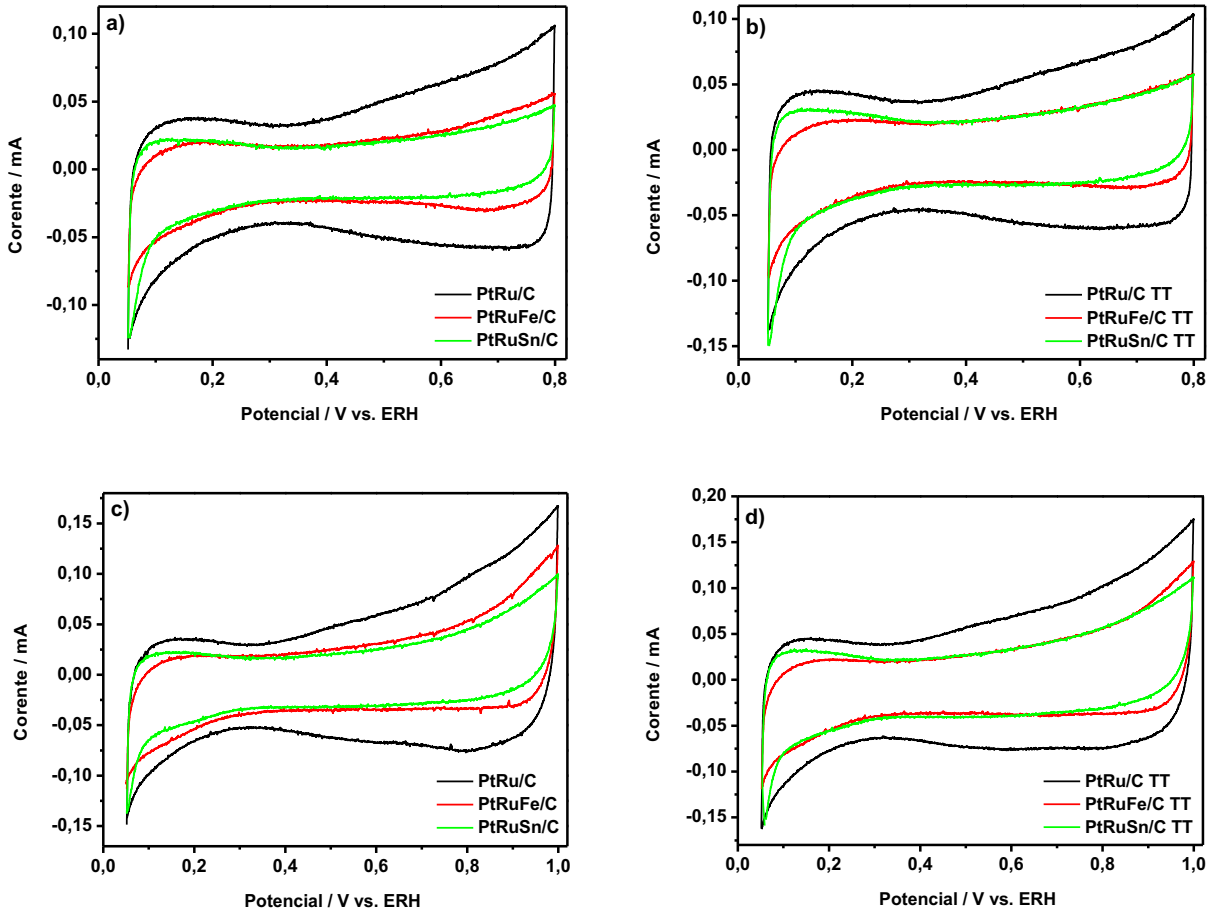


Figura 15 – Voltametrias cíclicas em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 50 mv s^{-1} em intervalos de potencial de **a-b)** 0,05 - 0,8 V e **c-d)** 0,05 - 1,0 V. Catalisadores indicados na figura.

4.2.1 Oxidação de CO Adsorvido – "Stripping" de CO

O "stripping" de CO é empregado na determinação da área superficial ativa de certos materiais. Para a platina policristalina essa área pode ser determinada pela região de adsorção e dessorção de hidrogênio, pois, sabe-se que a cobertura de uma camada de hidrogênio corresponde a uma carga de 210 µC cm^{-2}. No entanto, em materiais a base de PtRu ocorrem na mesma região processos de adsorção de OH sobre o Ru.

Por esse motivo a área eletroquimicamente ativa de todos os materiais foi determinada pela oxidação de CO adsorvido, considerando que a cobertura da camada de CO sobre esse materiais é idêntica à observada em Pt e corresponde a 420 µC cm^{-2}. Os resultados encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Área eletroquimicamente ativa de Pt determinada por oxidação de CO adsorvido

Catalisadores	Área eletroativa de Pt / cm^2
PtRu/C	1,61
PtRuFe/C	1,28
PtRuSn/C	1,07
PtRu/C TT	1,60
PtRuFe/C TT	1,25
PtRuSn/C TT	1,06

A figura 16 apresenta os dados da oxidação de CO para os catalisadores preparados.

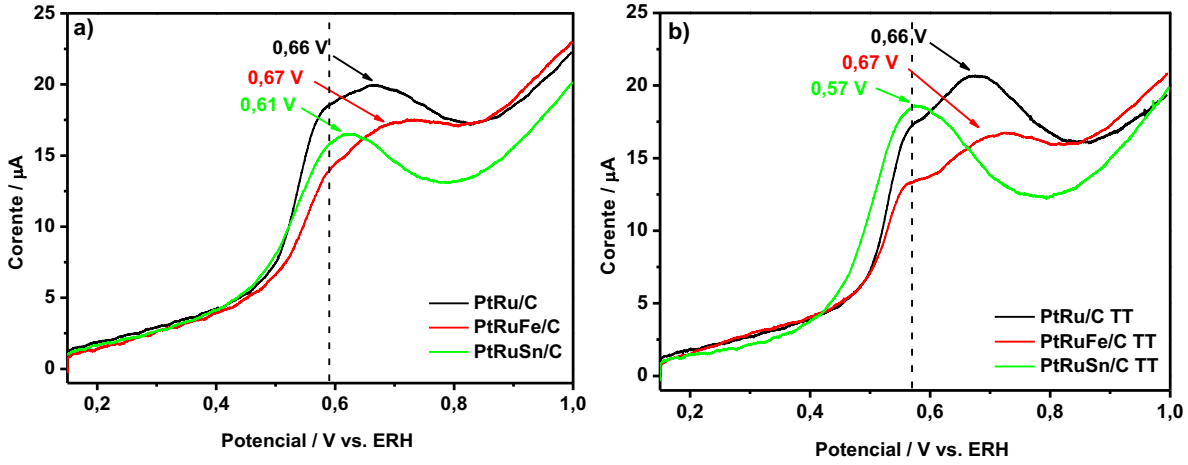


Figura 16 – a,b) Curvas corrente-potencial para oxidação de CO a 5 mV s^{-1}, após 20 minutos de adsorção. Potenciais de pico de oxidação indicados na figura.

Para os catalisadores sem tratamento térmico (figura 16a), a oxidação de CO adsorvido ocorreu em potenciais maiores que 0,60 V, sendo o catalisador PtRuSn o que apresentou o menor potencial de pico de oxidação de CO. Já para os catalisadores tratados termicamente (figura 16b) observou-se que os materiais PtRu e PtRuFe não apresentaram mudanças significativas no potencial de pico de oxidação quando comparados aos sem tratamento térmico.

Para todos os catalisadores, exceto o PtRuSn/C tratado termicamente, é possível observar uma convolução de dois picos (em torno de 0,58 V), o que pode

estar associado ao enriquecimento da superfície com Pt. A associação de Pt e Ru desloca os potenciais de oxidação de CO para menores valores,[67] pois o Ru promove a ativação de espécies oxigenadas na superfície do material. Desse modo, a oxidação de CO ocorre de acordo com o mecanismo bifuncional e processa-se em duas regiões distintas (regiões de Pt próximas a grupos de átomos de Ru e regiões de Pt distantes do grupo de átomos de Ru).[83]

Para os materiais trimetálicos a presença do terceiro metal pode contribuir com o mecanismo bifuncional. Como se observou, a adição de Sn deslocou o potencial de pico de oxidação de CO para menores valores, sendo o catalisador PtRuSn/C TT o que apresentou o melhor resultado.

4.2.2 *OXIDAÇÃO DE METANOL*

A reação de oxidação de metanol foi analisada por voltametria cíclica e cronoamperometria. As curvas em solução ácida de metanol 0,5 mol L^{-1} para os materiais são mostradas na figura 17.

O perfil geral dos catalisadores com e sem tratamento térmico frente à oxidação de metanol é semelhante. As varreduras de potencial (figuras 17a e 17c) mostram que a oxidação de metanol sobre os catalisadores se inicia em potenciais menores que 0,4 V.

As curvas cronoamperométricas (figuras 17b e 17d) mostram que a resposta em corrente, dos materiais, tende a se estabilizar em tempos inferiores aos 60 minutos. A adição Sn às nanopartículas de PtRu proveu uma melhora na atividade eletrocatalítica, enquanto que a adição de Fe prejudicou a resposta desses catalisadores frente à eletro-oxidação de metanol, desse modo, é possível observar que a adição do terceiro metal pode contribuir ou não com o Ru para mecanismo bifuncional, nesse caso, a adição de Sn parece favorecer o mecanismo enquanto que a adição de Fe não.

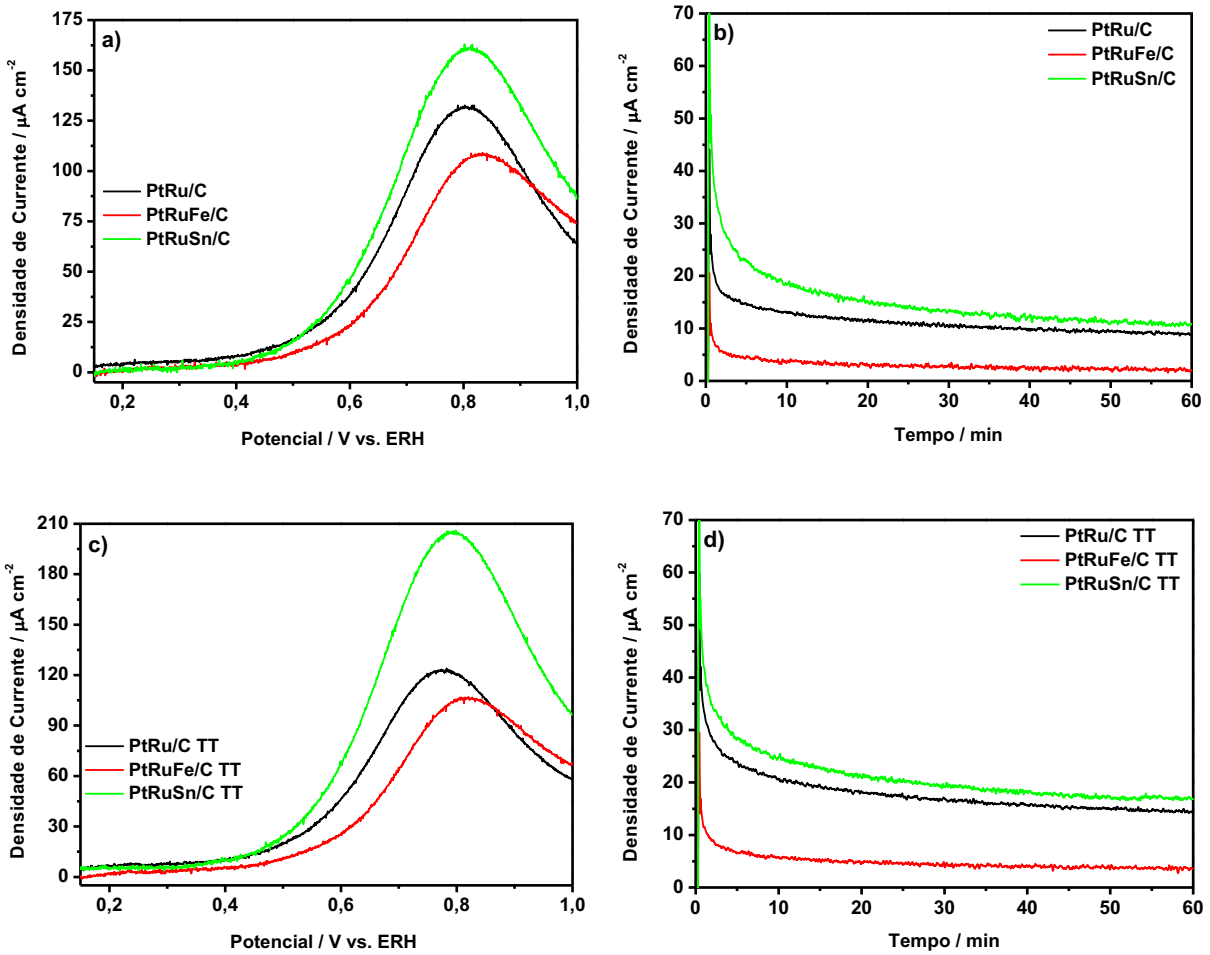


Figura 17 – a,c) Varreduras de potencial a 10 mV s^{-1} em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,5 mol L^{-1} e **b,d)** Curvas cronoamperométricas para a oxidação de metanol (condições: salto potenciostático de 0,05 a 0,60 V e solução eletrolítica de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e metanol 0,5 mol L^{-1}) para os materiais sem e com tratamento térmico, respectivamente

Estudos realizados recentemente apontam que a oxidação de metanol é determinada, principalmente, pelo esvaziamento da banda 5d da Pt.[67] Os dados de DXAS demonstram que os materiais tratados termicamente apresentam um maior esvaziamento da banda 5d da Pt quando comparados aos materiais sem tratamento. Dessa forma, ao comparar as atividades eletrocatalíticas de materiais da mesma composição, observa-se que os materiais com tratamento térmico apresentaram uma melhor resposta catalítica frente à reação de oxidação de metanol em relação aos materiais sem tratamento, o que está de acordo com o que foi observado anteriormente na literatura.

4.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS SOLÚVEIS DA OXIDAÇÃO DE METANOL POR HPLC

Para melhor compreender o efeito da adição de Fe e Sn frente à reação de oxidação de metanol em catalisadores de PtRu, estudos da distribuição dos produtos solúveis de oxidação foram realizados por HPLC. Para isso, considerou-se que todo metanol consumido durante a eletrólise foi convertido em formaldeído, ácido fórmico ou CO_2, com a transferência de 2, 4 ou 6 elétrons, respectivamente. A tabela 9 resume essas informações.

Tabela 9 – Variáveis utilizadas para estimar os produtos da oxidação de metanol por HPLC

	Produtos Solúveis da Oxidação	**Nº de elétrons**	**Carga / C**	**Quantidade / mol**
CH_3OH	HCOH	$z_1 = 2$	q_1	n_1
	HCOOH	$z_2 = 4$	q_2	n_2
	CO_2	$z_3 = 6$	q_3	n_3

A quantidade de carga consumida na eletrólise (Q) pode ser determinada por meio da integração das curvas cronoamperométricas e resulta da soma das cargas envolvidas na formação de cada produto da oxidação de metanol. Desse modo considerando a Lei de Faraday $q_1 = z_1 n_1 F$ e substituindo os valores de z para cada produto tem-se:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 \quad (4)$$

$$Q = z_1 n_1 F + z_2 n_2 F + z_3 n_3 F \quad (5)$$

$$Q = 2F(n_1 + 2n_2 + 3n_3) \quad (6)$$

Desse modo, determinando por HPLC as quantidades de formaldeído (n_1) e ácido fórmico (n_2) é possível determinar a quantidade de CO_2 (n_3) gerado durante a eletrólise, e consequentemente, a distribuição dos produtos.

$$n_3 = \frac{1}{3}\left(\frac{Q}{2F} - n_1 - n_2\right) \quad (7)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n} \qquad x_3 = \frac{n_3}{n} \quad (8)$$

em que, x é a fração molar do produto analisado e n a quantidade de mol de metanol eletrolisado.

Foi utilizado um detector de índice de refração (RID) para determinação de formaldeído e um detector ultravioleta operando em 206 nm para determinação de ácido fórmico, ressaltando que nesse comprimento de onda a absorção do formaldeído é desprezível.

Soluções padrões de formaldeído e ácido fórmico foram empregadas para obter cromatogramas em diferentes condições de análise. A figura 18 apresenta dois cromatogramas obtidos em uma mesma condição de análise, em que é possível verificar uma boa separação dos picos dos analitos de interesse.

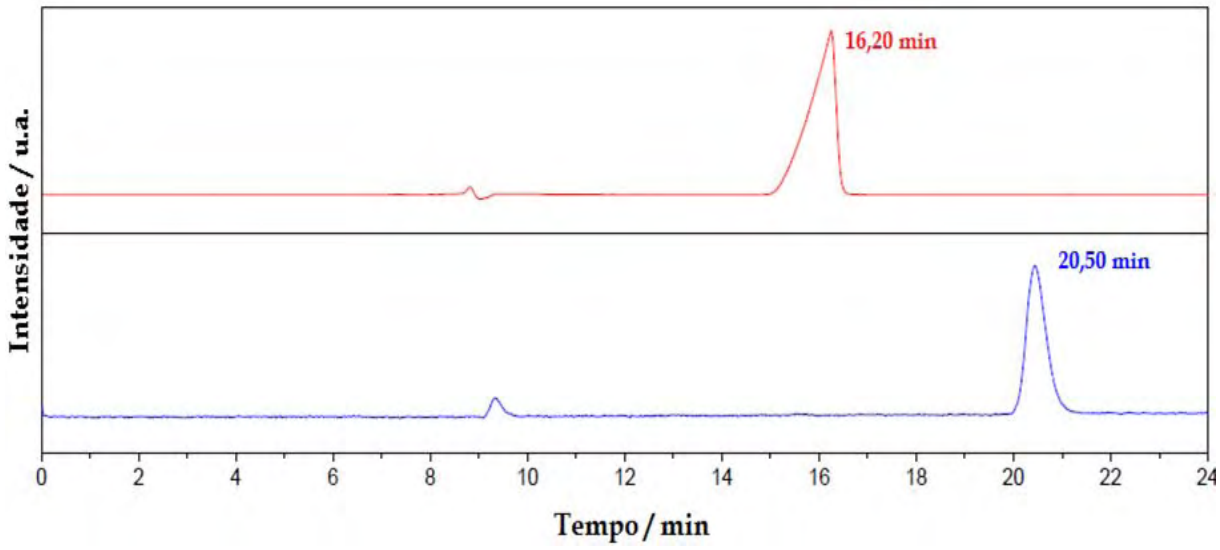


Figura 18 – Cromatogramas obtidos para ácido fórmico (detector ultravioleta) e formaldeído (detector de índice de refração – RID), respectivamente. **Condições de análise:** Coluna HPX-87H Bio-Rad. T_{forno} = 35 °C. Fase móvel: H_2SO_4 100 µmol L^{-1}. Fluxo: 0,4 mL min^{-1}.

Desse modo, o sistema foi calibrado injetando 7 padrões com concentrações entre 0,05 e 1,00 mmol L^{-1} possibilitando traçar curvas de calibração, mostradas na figura 19, para cada analito.

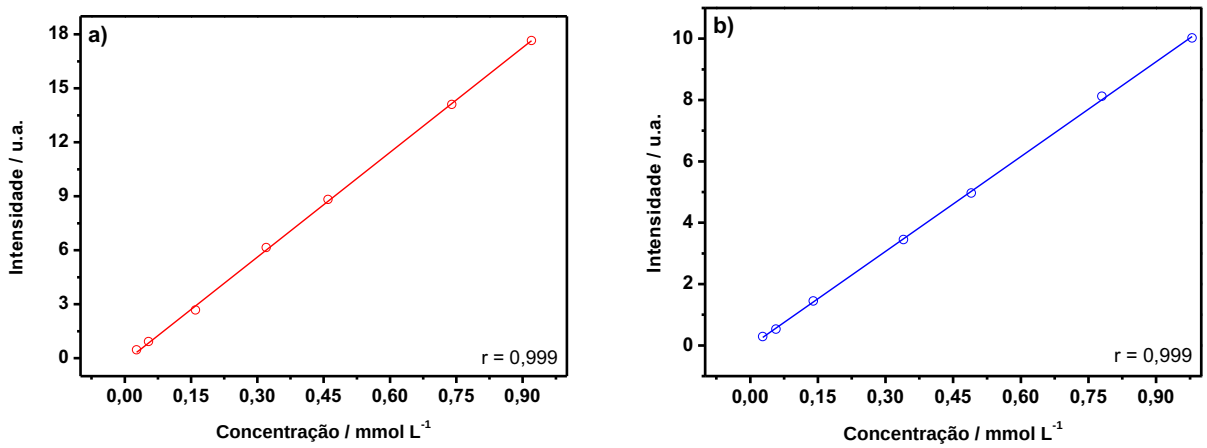


Figura 19 – Curvas de calibração construídas a partir das áreas dos picos de **a)** ácido fórmico em 20,45 min e **b)** formaldeído em 16,15 min.

Sendo assim, determinou-se a distribuição dos produtos da oxidação de metanol para os catalisadores preparados por microemulsão. Os resultados são indicados na tabela 10.

Tabela 10 – Distribuição dos produtos da oxidação de metanol para os catalisadores preparados por microemulsão**.**

Catalisadores	x_{HCHO} / %	x_{HCOOH} / %	x_{CO_2} / %
PtRu/C	**50,1**	**25,2**	**24,7**
PtRuFe/C	**65,7**	**32,5**	**1,8**
PtRuSn/C	**43,8**	**27,3**	**28,9**
PtRu/C TT	**44,5**	**29,7**	**25,8**
PtRuFe/C TT	**60,5**	**31,8**	**7,7**
PtRuSn/C TT	**36,3**	**31,4**	**32,3**

Para melhor visualizar a distribuição dos produtos da oxidação de metanol, os dados da tabela 10 foram plotados e os resultados encontram-se na figura 20.

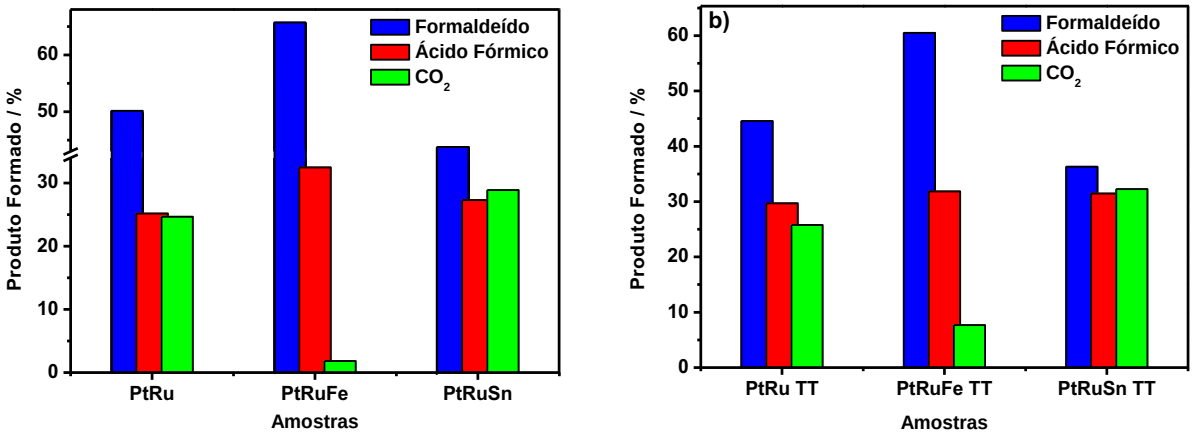


Figura 20 – Distribuição dos produtos da oxidação de metanol para os catalisadores **a)** sem tratamento térmico e **b)** com tratamento térmico.

Os dados mostram que a oxidação de metanol gera mais formaldeído que outros produtos em todos os catalisadores. De modo geral, ao se comparar um material sem e com tratamento térmico observa-se que o tratamento térmico produz um esvaziamento da banda 5d da Pt, favorecendo a atividade eletrocatalítica, o que está associado ao aumento na geração de CO_2. Essas observações são concordantes com estudos realizados para catalisadores de PtRu, que mostraram que quanto mais se esvazia a banda 5d da Pt maior a quantidade de CO_2 produzida.[67]

No entanto, os dados desse trabalho mostram que apesar da importância da vacância da banda 5d da Pt, também é necessário que haja espécies oxigenadas suficientes para a remoção do CO da superfície, através do mecanismo bifuncional. Os dados mostram que a adição de Sn favorece a atividade para a oxidação de metanol, sugerindo que as espécies oxigenadas que se formam no Sn participam do mecanismo bifuncional envolvido na oxidação de CO a CO_2. Diferentemente, os dados revelaram que a adição de Fe prejudica a atividade catalítica, o que estaria indicando que o Fe não forneceria as espécies oxigenadas necessárias e teria assim um efeito desfavorável no mecanismo bifuncional.

4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) in-situ

Espectros de infravermelho *in situ* foram coletados após a aplicação sucessiva de saltos de potencial. A figura 21 apresenta os espectros dos materiais preparados.

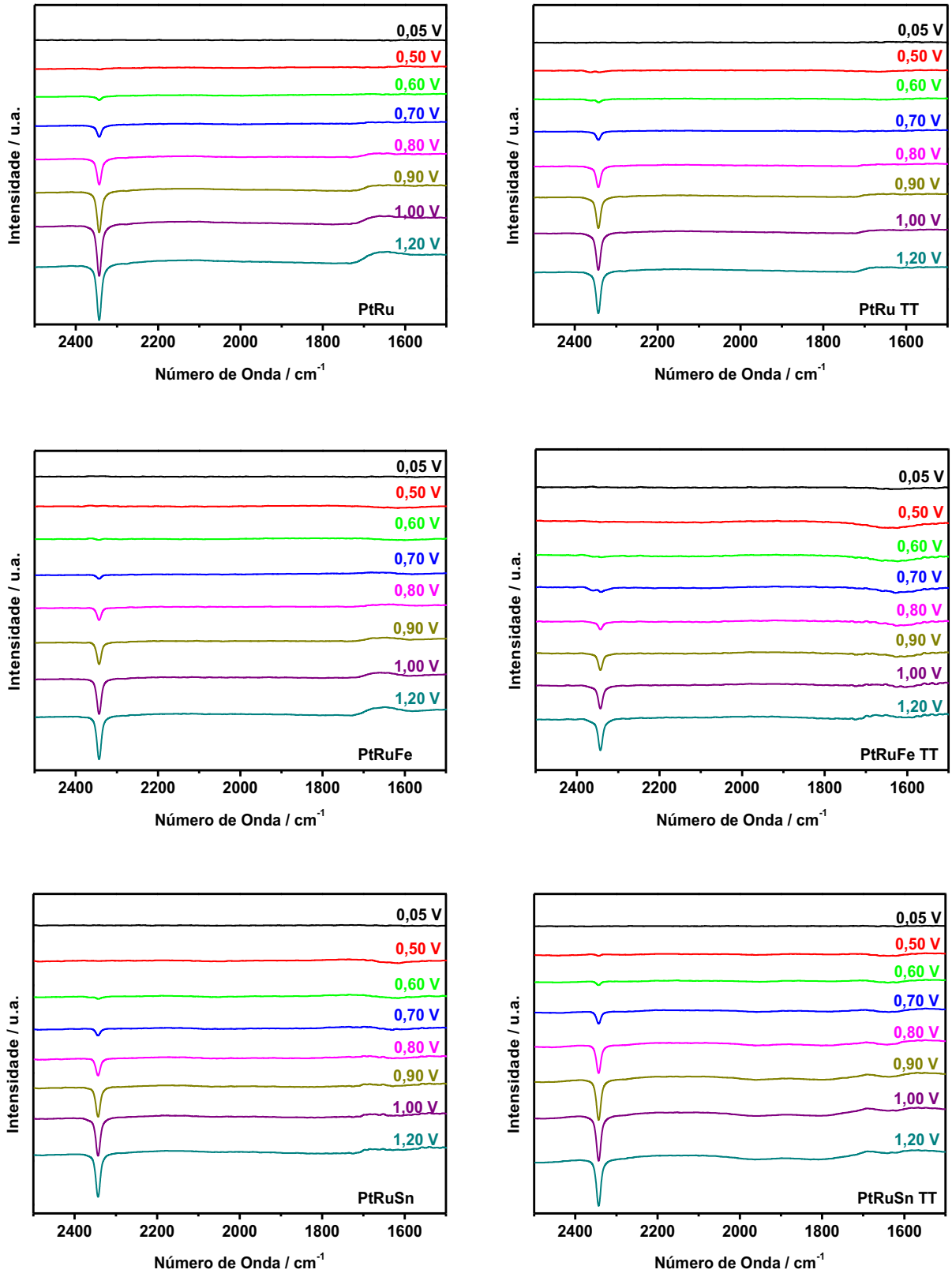


Figura 21 – Espectros de Infravermelho coletados em diferentes potenciais de adsorção e oxidação de metanol. **Condições:** Solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + metanol 0,5 mol L^{-1}; Espectro de Referência em 0,05 V; Número de interferogramas coletados: 100. Catalisadores indicados na figura.

Nesse experimento o metanol foi adicionado à célula com o eletrodo polarizado em 0,05 V para então coletar-se um espectro de referência para obtenção dos demais. Após cada salto, o potencial foi mantido fixo e cada espectro foi coletado com 100 interferogramas.

De modo geral, observou-se apenas a formação de CO_2 em 2342 cm^{-1}, sendo que para todos os materiais, esse processo mostrou-se expressivo a partir de 0,60 V.

Não foram observadas bandas de CO adsorvido em torno de 2040 cm^{-1}, referentes a ácido fórmico, o que pode estar associado ao curto intervalo de tempo em que os espectros foram adquiridos (aproximadamente 60 segundos), e consequentemente a presença de uma pequena quantidade desse intermediário.

A variação da intensidade da banda de CO_2 em função do potencial para os materiais preparados é mostrada na figura 22.

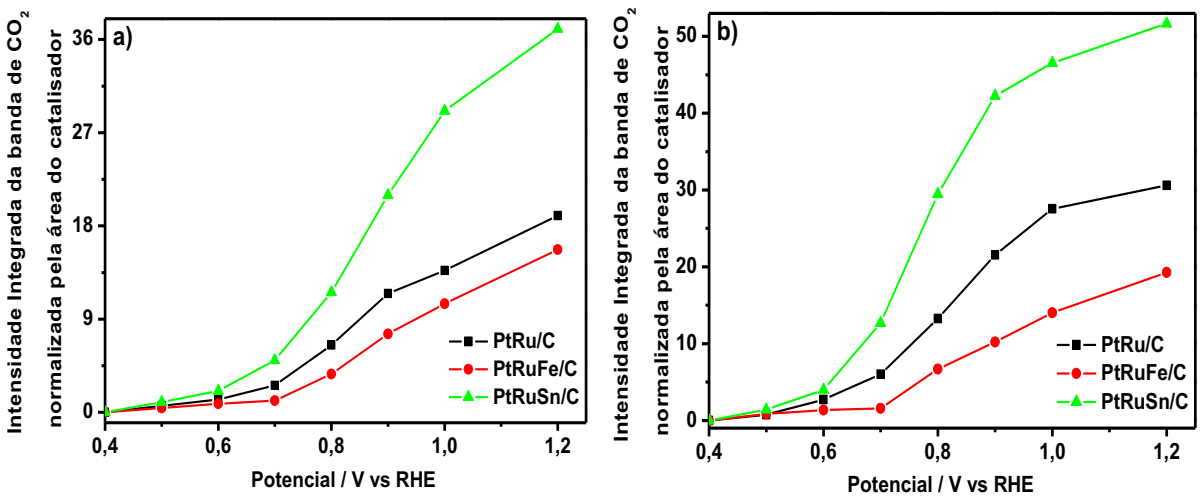


Figura 22 – Intensidade integrada da banda de infravermelho em 2342 cm^{-1} (CO_2) em função do potencial para os catalisadores **a)** sem tratamento e **b)** com tratamento térmico.

Apesar da formação de CO_2 iniciar aproximadamente no mesmo potencial (0,50 V) a reação se processa mais rápido para o catalisador de PtRuSn seguida do PtRu e PtRuFe com e sem tratamento térmico.

A produção de CO_2 quando comparada a oxidação de metanol mostra que há uma mesma tendência nos materiais, de modo que o catalisador com melhor atividade catalítica para oxidação de metanol é o que apresenta maior formação de

CO_2. Necessariamente, não é preciso observar a mesma tendência, pois ao longo da oxidação de metanol outras vias com intermediários como ácido fórmico e formaldeído podem ser favorecidas.

Dados da literatura mostram que o aumento da quantidade de Ru no eletrodo favorecem uma maior seletividade para a via de formação de CO_2,[84] e, consequentemente, a adição de um terceiro metal desfavoreceria essa via, o que está de acordo com o que foi observado para os materiais de PtRuFe. No entanto, observa-se que a adição de Sn ao catalisador de PtRu promoveu um aumento na geração de CO_2, evidenciando o efeito positivo que a adição desse metal tem sobre a reação de oxidação de metanol.

Os dados sugerem que no processo de oxidação de metanol, tantos os efeitos eletrônicos quanto os efeitos de superfície são relevantes na atividade eletrocatalítica dos materiais. No entanto, a predominância de cada efeito parece variar com a composição de cada catalisador.

5. CONCLUSÕES

A análise das propriedades físicas dos catalisadores mostraram que houve a incorporação do segundo e/ou terceiro metal à estrutura fcc da platina e que os catalisadores tratados termicamente apresentaram um tamanho médio de cristalito maior em relação aos sem tratamento. As imagens de microscopia de transmissão revelaram que as nanopartículas de todos os catalisadores apresentam-se aglomeradas. Por DXAS, observou-se que o aumento de potencial esvazia a banda 5d da Pt, o que pode estar associada ao aumento de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a superfície do material.

O comportamento eletroquímico geral indicam a presença do rutênio e/ou terceiro metal na estrutura da Pt e as baixas áreas apresentadas nas voltametrias cíclicas em meio ácido, podem estar associadas à aglomeração das nanopartículas, como foi observado por TEM, já que carga de adsorção e dessorção de hidrogênio é proporcional à área eletroquimicamente ativa da Pt.

A avaliação da atividade catalítica revelou que os materiais tratados termicamente apresentaram respostas melhores quando comparados aos sem tratamento térmico, o que pode ser correlacionado ao aumento da cristalinidade promovido pelo tratamento e à incorporação do segundo e/ou terceiro metal à rede da platina, que seriam responsáveis pelo maior esvaziamento da banda 5d da Pt observado para esses materiais. Por outro lado, sabe-se que o Ru colabora com o mecanismo bifuncional e a adição de um terceiro metal pode favorecer ou não esse efeito. Desse modo, a adição de Sn às nanopartículas de PtRu promoveu uma melhora na atividade enquanto que a adição de Fe prejudicou, mostrando que o Sn favorece o mecanismo bifuncional enquanto que o Fe não.

Os estudos das distribuições dos produtos da oxidação de metanol mostram que o formaldeído é o produto majoritário em todos os catalisadores. As análises de infravermelho concordaram com o que foi observado pelas outras técnicas. De modo geral os dados mostram os efeitos positivos que o tratamento térmico e a adição de Sn tiveram sobre os catalisadores de PtRu.

REFERÊNCIAS

1 GONZÁLEZ, E. R. Eletrocatálise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 264-268, 2000.

2 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.

3 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.

4 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; MACAGNO, V. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Electroquímica**: fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba, 2000. 300 p.

5 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. **Centro de células a combustível e hidrogênio**. Disponível em: <http://www.ipen.br/sitio/index.php?idm=59 >. Acesso em: 12 dez. 2012.

6 ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 14, p. 2995-3005, 2003.

7 TIAN, J. H.; WANG, F. B.; SHAN, Z. H. Q.; WANG, R. J.; ZHANG, J. Y. Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 5, p. 461-467, 2004.

8 CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n.1/2, p. 49-74, 2004.

9 ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsion and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis, A**: General, v. 265, n. 2 p. 207-219, 2004.

10 KUMAR, P.; MITTAL, K. L. **Handbook of microemulsion science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1999. 842 p.

11 MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

12 SHINODA, K.; LINDMAN, B. Organized surfactant systems: microemulsions. **Langmuir**, v. 3, n. 2, p. 135-149, 1987.

13 EASTOE, J.; HOLLAMBY, M. J.; HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128/131, p. 5-15, 2006.

14 BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS, P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 5, n. 3, p. 209-225, 1982.

15 SCHWUGER, M. J.; STICKDORN, K.; SCHOMAECKER, R. Microemulsions in technical processes. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 4, p. 849-864, 1995.

16 BOUTONNET, M.; LOGDBERG, S.; SVENSSON, E. E. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, n. 4, p. 270-286, 2008.

17 CHEN, D. H.; YEH, J. J.; HUANG, T. C. Synthesis of platinum ultrafine particles in AOT reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 215, n. 1, p. 159-166, 1999.

18 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1/2, p. 69-77, 2000.

19 CHEN, D. H.; WANG, C. C.; HUANG, T. C. Preparation of palladium ultrafine particles in reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, n. 1, p. 123-129, 1999.

20 JESUS, D. M.; SPIRO, M. Catalysis by palladium nanoparticles in microemulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 11, p. 4896-4900, 2000.

21 WANG, C. C.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 189, n. 1/3, p. 145-154, 2001.

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

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

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

25 CHEN, D. H.; WU, S. H. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 5, p. 1354-1360, 2000.

26 PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M.; SCARI, G. Synthesis of Au(0) nanoparticles from w/o microemulsions. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 211, n. 1, p. 43-48, 2002.

27 MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. The aerosol OT + n-butanol + n-heptane + water wystem: phase behavior, structure characterization, and application to $Pt_{70}Fe_{30}$ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.

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

29 MALHEIRO, A. R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3111-3118, 2010.

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

31 WU, M. L.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Preparation of Au/Pt bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsion. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 599-606, 2001.

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

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

34 SANGREGORIO, C.; GALEOTTI, M.; BARDI, U.; BAGLIONI, P. Synthesis of Cu_3Au nanocluster alloy in reverse micelles. **Langmuir**, v. 12, n. 24, p. 5800-5802, 1996.

35 WU, M. L.; CHEN, D. H.; HUANG, T. C. Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles. **Langmuir**, v. 17, n. 13, p. 3877-3883, 2001.

36 ESCUDERO, M. J.; HONTAÑÓN, E.; SCHWARTZ, S.; BOUTONNET, M.; DAZA, L. Development and performance characterization of new electrocalysts for PEMFC. **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1/2, p. 206-214, 2002.

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

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

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

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

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

42 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. **Applied Catalysis A**: General, v. 285, n. 1/2, p. 24-35, 2005.

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

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

45 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of metanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843-846, 2003.

46 BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
47 IWASITA, T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 401-409, 2002.

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

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

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

51 TSIOUVARAS, N.; MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; MOLINER, F.; LÁZARO, M. J.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. CO tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles supported on carbón nanofibers for direct metanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 2, p. 299-304, 2009.

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

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

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

55 YUAN, H.; GUO, D.; QIU, X.; ZHU, W.; CHEN, L. Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electro-oxidation using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 8-13, 2009.

56 MELLO, R. L. S.; MATTOS-COSTA, F. I.; VILLULLAS, H. M.; BULHÕES, L. O. S. Preparation and electrochemical characterization of Pt nanoparticles dispersed on niobium oxide. **Ecletica Química**, v. 28, n. 2, p. 69-76, 2003.

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

58 VILLULLAS, H. M.; MATTOS-COSTA, F. I.; BULHÕES, L. O. S. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO_2. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12898-12903, 2004.

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

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

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

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

63 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 12020-12029, 1993.

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

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

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

67 GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M. Relevance of electronic effects on the yield of CO_2 from methanol oxidation. **Langmuir**, v. 28, n. 2, p. 1064-1067, 2012.

68 HUANG, T.; LIU, J.; LI, R.; CAI, W.; YU, A. A novel route for preparation of PtRuMe (Me = Fe, Co, Ni) and their catalytic perfomance for methanol electro-oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 3, p. 643-646, 2009.

69 KANG, D. K.; NOH, C. S.; KIM, N. H.; CHO, S. H.; SOHN, J. M.; KIM, T. J.; PARK, Y. K. Effect of transition metals (Ni, Sn and Mo) in Pt_5Ru_4M alloy ternary electrocatalyst on methanol electro-oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 385-389, 2010.

70 STRASSER, P.; FAN, Q.; DEVENNEY, M.; WEINBERG, W. H.; LIU, P.; NORSKOV, J. K. High throughput experimental and theoretical predictive screening of materials – a comparative study of search strategies for new fuel cell anode catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 40, p. 11013-11021, 2003.

71 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 electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 8, p. 1869-1877, 2002.

72 SIVAKUMAR, P.; TRICOLI, V. Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 3, p. A167-A170, 2006.

73 NEBURCHILOV, V.; WANG, H. J.; ZHANG, J. J. Low Pt content Pt–Ru–Ir–Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1788-1792, 2007.

74 JUSYS, Z.; SCHMIDT, T. J.; DUBAU, L.; LASCH, L.; JÖRISSEN, L.; GARCHE, J.; BEHM, R. J. Activity of PtRuMeOx (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization. **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 297-304, 2002.

75 TOLENTINO, H. C. N.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N.; PIAMONTEZE, C.; SOUZA NETO, N. M.; TAMURA, E.; RAMOS, A.; NEUESCHWANDER, R. The dispersive X-ray absorption spectroscopy beamline at LNLS. **Physica Scripta**, v. T115, p. 977-979, 2005.

76 LIMA, R. B. **Estudo da eletro-oxidação de etileno glicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu**. 2006. 99 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

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

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

80 GROSVENOR, A. P.; KOBE, B. A.; BIESINGER, M. C.; McINTYRE, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1564-1574, 2004.

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

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

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

84 WANG, H.; WINGENDER, C.; BALTRUSCHAT, H.; LOPEZ, M.; REETZ, M. T. Methanol oxidation on Pt, PtRu and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 309, p. 163-169, 2001.