

Bruno Estevam Amantéa

Desenvolvimento de catalisadores sem platina: estudos comparativos da oxidação de metanol em PdRu/C e PtRu/C em meio alcalino

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

Orientadora: Hebe de las Mercedes Villullas

Araraquara 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

A484d	<p>Amantéa, Bruno Estevam</p> <p>Desenvolvimento de catalisadores sem platina: estudos comparativos da oxidação de metanol em PdRu/C e PtRu/C em meio alcalino / Bruno Estevam Amantéa. – Araraquara : [s.n], 2015 73f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Hebe de las Mercedes Villullas</p> <p>1. Oxidação. 2. Metanol. 3. Catalisadores de paládio. 4. Grupo da platina. 5. Nanopartículas. I. Título</p>
-------	--

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

BRUNO ESTEVAM AMANTÉA

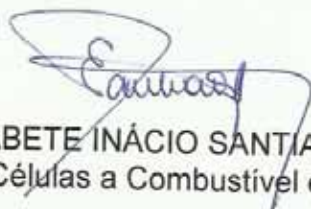
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 10 de fevereiro de 2015.


BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. HEBE DE LAS MERCEDES VILLULLAS - (Orientadora)
Instituto de Química /UNESP/ Araraquara - SP



Dr^a. ELISABETE INÁCIO SANTIAGO
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio - IPEN /USP/ São Paulo - SP



Prof^a. Dr^a. MARGARIDA JURI SAEKI
Instituto de Biociências /UNESP/ Botucatu - SP

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo gostaria de agradecer aos meus pais José Carlos Amantéa e Maria Aparecida Estevam Amantéa por tudo referente à minha educação.

Agradecimento em especial a Prof.^a Dr.^a Hebe de las Mercedes Villullas pela paciência, compreensão, dedicação, exemplo de excelência profissional e grande contribuição para finalização do trabalho.

Ao Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi pela colaboração no trabalho.

Aos meus queridos amigos Thiago, Mariana e Daniel.

Aos meus amigos do laboratório que contribuíram de alguma forma nesse trabalho: Fernanda, Irã, Felipe, Andressa, Ingrid, Gabriel, Renan e Muhammad.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, pela utilização das linhas XAFS-1 e SXS.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQSC-USP (LME-IQSC) pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Instituto de Química de Araraquara e a todos os professores e funcionários.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e financiamento.

À FAPESP pelo financiamento.

Resumo

Nesse trabalho foi realizado um estudo da atividade de catalisadores de PdRu suportados em carbono para a reação de oxidação de metanol em meio alcalino, fazendo-se uma comparação com materiais similares baseados em Pt (PtRu/C). Os catalisadores foram sintetizados pelo método do poliol modificado, com composições nominais Pd:Ru e Pt:Ru de 1:1. Os estudos foram realizados de modo comparativo utilizando os materiais como preparados e tratados termicamente em 200 °C e 400 °C em atmosfera de argônio. Os estudos por difratometria de raios X mostraram incorporação de Ru na rede do Pd que, pela sua vez, aumentou com o tratamento térmico. Diferentemente, a incorporação de Ru na rede da Pt foi observada somente após tratamento a 400 °C. As microscopias eletrônicas de transmissão mostraram tamanho médio de partículas próximo dos 3 nm para os materiais a base de Pd e 2 nm para os materiais a base de Pt. As medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) mostraram que para todos os materiais a adição de Ru aumenta a vacância da banda 4d do Pd ou 5d da Pt. A oxidação de metanol nos catalisadores de PdRu mostrou uma relação com a vacância da banda 4d do Pd, onde o material com a banda mais vazia foi o que mostrou a maior densidade de corrente. Os espectros na região do infravermelho mostraram que tanto para os materiais de Pd quanto para os de Pt os produtos majoritários são formiato, carbonato e dióxido de carbono, em proporção que varia com o potencial. Os dados indicam que os desempenhos dependem principalmente das propriedades eletrônicas, que pela sua vez determinariam a frequência de "turnover". Os catalisadores de Pt mostraram comportamentos similares, com correntes de oxidação um pouco maiores. As diferenças de desempenho, no entanto, não são muito marcantes e permitiriam substituir Pt por Pd.

Abstract

In this work, we present a study of the activity of carbon-supported PdRu catalysts for the methanol oxidation reaction in alkaline medium, as well as the comparison with similar materials based on Pt (PtRu/C). The catalysts were synthesized by a modified polyol method with nominal atomic composition Pd:Ru and Pt: Ru of 1:1. The studies were carried out in a comparative fashion for the as-prepared materials and those thermally treated at 200 ° C and 400 ° C in an argon atmosphere. X-ray diffraction (XRD) showed incorporation of Ru into the Pd lattice, which increased with heat treatment. In contrast, Ru incorporation in Pt network was observed only after treatment at 400 °C. Transmission electronic microscopy showed average particle sizes near 3 nm for Pd and near 2 nm for Pt-based materials. Measurements of X-ray absorption spectroscopy (XAS) showed that for all materials the addition of Ru increases the vacancy of the Pd 4d band or Pt 5d band. Methanol oxidation on PdRu catalysts showed a relation with the Pd 4d band vacancy, at the time that the material with the highest vacancy was the one that showed the largest current density. The infrared spectra showed that, for both Pd and Pt materials, formate and CO_3^{2-} / CO_2 are the main products, while their relative amounts change with applied potential. Data indicate that methanol oxidation activity depends mainly on the electronic properties, which determine the turnover frequency. Pt catalysts showed similar behavior, with slightly higher current densities. The differences in performances, however, are not very large and, thus, substitution of Pt by Pd would be feasible.

Lista de figuras

- Figura 1** - Diagrama do mecanismo de oxidação de metanol sobre Pt em meio ácido. 16
- Figura 2** - Diagrama do mecanismo de oxidação de metanol sobre Pt em meio básico. 17
- Figura 3** - Difratogramas de raios-X dos materiais contendo Pd: (a) varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e (b) Detalhe da região do pico de difração dos planos [220] do Pd e ajuste de uma função pseudo-Voigt. 29
- Figura 4** - Difratogramas de raios-X dos materiais contendo Pt: (a) varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e (b) Detalhe da região do pico de difração dos planos [220] da Pt e ajuste de uma função pseudo-Voigt. 32
- Figura 5** - Microscopias de transmissão eletrônica dos materiais contendo Pd. Os catalisadores estão indicados em cada imagem 33
- Figura 6** - Histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores de Pd, indicados na figura. 35
- Figura 7** - Microscopias de transmissão eletrônica dos materiais contendo Pt. Os catalisadores estão indicados em cada imagem. 36
- Figura 8** - Histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores de Pd, indicados na figura. 38
- Figura 9** - Comparação dos espectros de absorção de raios X dos catalisadores Pd/C e PdRu/C na região da borda L_3 do Pd.1 39
- Figura 10** - Espectros de absorção de raios X medidos na região da borda L_3 do Pd normalizados. Catalisadores indicados na figura. 40
- Figura 11** - Espectros de absorção de raios X medidos *in situ* na região da borda L_3 da Pt normalizados. Potencial aplicado: 0,5 V. Solução: KOH 0,1 mol L⁻¹ 41
- Figura 12** - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Catalisadores indicados na figura. 43
- Figura 13** - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pt obtidas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Catalisadores indicados na figura. 44
- Figura 14** - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais contendo Pd. Solução: H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. 45

- Figura 15** - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais contendo Pt. Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . **46**
- Figura 16** - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura. **48**
- Figura 17** - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura. **49**
- Figura 18** - Varreduras de potencial para os materiais baseados em Pd em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . **49**
- Figura 19** - Varreduras de potencial para os materiais baseados em Pt em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . Inserida: a curva completa para o catalisador Pt/C. **51**
- Figura 20** - (a) Curvas cronoamperometricas de oxidação de metanol em meio alcalino para os catalisadores com Pd. Solução: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial $0,5 \text{ V}$ vs. ERH (b) Comparação das densidades de corrente após uma hora de polarização. **52**
- Figura 21** - Gráficos para comparação da (a) densidade de corrente de oxidação de metanol após 1 hora em $0,5 \text{ V}$ e (b) área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro XAS. **53**
- Figura 22** - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais de PdRu. Solução: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . **54**
- Figura 23** - (a) Curvas cronoamperometricas de oxidação de metanol em meio alcalino para os catalisadores com Pt. Solução: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial $0,5 \text{ V}$ vs. ERH (b) Comparação das densidades de corrente após uma hora de polarização. **55**
- Figura 24** - Gráficos para comparação da (a) densidade de corrente de oxidação de metanol após 1 hora em $0,5 \text{ V}$ e (b) área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro XAS. **56**
- Figura 25** - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais de PtRu. Solução: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . **57**

- Figura 26** - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pd/C. Condições: Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100 **59**
- Figura 27** - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pd/C (a), PdRu/C (b), PdRu/C TT200 (c), e PdRu/C TT400 (d). Condições: Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100. **60**
- Figura 28** - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pt/C (a), PtRu/C (b), PtRu/C TT200 (c), e PtRu/C TT400 (d). Condições: Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100. **64**

Lista de tabelas

Tabela 1 -	Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito calculados a partir dos dados de DRX para os catalisadores contendo Pd.	30
Tabela 2 -	Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito calculados a partir dos dados de DRX para os catalisadores contendo Pt	31
Tabela 3 -	Áreas obtidas por integração das Lorentzianas ajustadas aos espectros XAS dos catalisadores contendo paládio.	40
Tabela 4 -	Áreas obtidas por integração das Lorentzianas ajustadas aos espectros XAS obtidos <i>in situ</i> em 0,5 V para catalisadores contendo Pt, em meio ácido e em meio alcalino.	42
Tabela 5 -	Áreas eletroquimicamente ativas de Pd e Pt calculadas a partir das curvas de oxidação de CO adsorvido.	47
Tabela 6 -	Potenciais de pico de oxidação de CO em meio alcalino.	57
Tabela 7 -	Atribuições das bandas dos espectros de FTIR.	59

Lista de abreviaturas e siglas

PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell

AFC - *Alkaline Fuel Cell*

AEM - *Anionic Exchange Membrane*

RRO - Reação de Redução de Oxigênio

DRX - Difractometria de raios X

TEM - *Transmission electron microscopy*

XAS - *X-Rays Absorption Spectroscopy*

SXS - *Soft X-Rays Spectroscopy*

FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*

MCT - *Mercury Cadmium Telluride (HgCdTe)*

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Oxidação de metanol	16
1.2	Catalisadores de PtRu e PdRu suportados em carbono	18
2	Objetivos	22
3	Metodologia.....	23
3.1	Síntese dos materiais	23
3.2	Caracterização	24
3.2.1	Difração de raios X	24
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	24
3.2.3	Espectroscopia de absorção de raios X	24
3.3	Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas	25
3.3.1	Voltametria cíclica.....	26
3.3.2	Oxidação de monóxido de carbono	26
3.3.3	Cronoamperometria.....	27
3.3.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho <i>in situ</i>	27
4	Resultados e discussão.....	28
4.1	Difratometria de raios X.....	28
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão	32
4.3	Avaliação das propriedades eletrônicas.....	38
4.4	Estudo das propriedades eletroquímicas em meio ácido	42
4.4	Estudo das propriedades eletroquímicas em meio alcalino	47
4.5	Atividade catalítica para a oxidação de metanol	49
4.6	Determinação dos produtos da oxidação de metanol	58
5	Conclusões.....	67
	Referências	68

1 Introdução

O desenvolvimento econômico e social depende fortemente da produção de energia, que até hoje é majoritariamente baseada no uso de fontes não renováveis como petróleo, gás natural e carvão. No entanto, os efeitos nocivos ao ambiente e à saúde da geração e consumo de energia tem-se tornado inegáveis e propiciado um aumento considerável do interesse em fontes de energias renováveis e em dispositivos de geração de energia limpa. Dentre os dispositivos mais promissores se destacam as células a combustível, que permitem que a energia química armazenada num combustível seja transformada em energia elétrica.^{1,2}

Uma célula a combustível é uma célula galvânica constituída por um anodo, onde ocorre a oxidação do combustível e um catodo, onde se reduz o oxidante (O_2), separados por um eletrólito que permite a condução iônica no interior da célula. Quando se utiliza H_2 como combustível, a célula gera eletricidade (e calor), mas a única substância química produzida é água. Como se trata de um dispositivo eletroquímico, a célula a combustível tem uma eficiência teórica máxima (ξ) que é dada pela razão entre as variações da energia de Gibbs e da entalpia de reação:

$$\xi = \Delta G^0 / \Delta H^0 \quad (1)$$

Há diversos tipos de células a combustível que são, geralmente, distinguidas pela sua temperatura de operação e pelo eletrólito que utilizam.³ Dependendo do tipo, as células a combustível são adequadas para a geração de energia em aplicações estacionárias, tanto em cidades quanto em locais afastados, ou em aplicações móveis, como veículos e aparelhos portáteis. As aplicações em veículos são extremamente importantes, uma vez que o setor de transportes é responsável pela maior parte das emissões de gases poluentes e de gases de efeito estufa como CO_2 . Obviamente, as células para este tipo de aplicações devem operar em baixas temperaturas.

Dentre as células que operam em baixas temperaturas, as chamadas PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) usam uma membrana de troca de prótons como eletrólito (tipicamente Nafion) e são alimentadas com H_2 . As PEMFCs são as que apresentam os melhores desempenhos e já estão sendo utilizadas em veículos recentemente introduzidos ao mercado.⁴

Células que utilizam uma membrana de troca de prótons como eletrólito também podem ser alimentadas com outros combustíveis como álcoois (*Direct Alcohol Fuel Cell* – DAFC). Álcoois como metanol, etanol, etileno glicol e glicerol apresentam uma capacidade energética superior e o transporte e armazenamento são mais simples em relação ao hidrogênio. Por estas razões, e pela possibilidade de gerar energia em dispositivos portáteis, atualmente se considera que as DAFCs apresentam vantagens se comparadas às células de eletrólitos poliméricos (PEMFCs) alimentadas com hidrogênio.⁵⁻⁸

Assim, o interesse pelas DAFCs tem aumentando consideravelmente ao longo das últimas décadas. Por outro lado, a cinética de oxidação de qualquer um destes álcoois é extremamente lenta quando comparada à cinética da oxidação do H₂ (que é uma reação rápida) de forma que células do tipo PEM exibem desempenho superior em relação às DAFCs.^{9,10} Por tanto, existe um crescente aumento nas pesquisas que buscam desenvolver anodos mais eficientes para serem aplicados em DAFCs.

A DAFC mais comum é a célula combustível de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell* - DMFC), sendo que já existem dispositivos comerciais com potências desde poucos watts até 100 W.^{11,12} As DMFCs operam em meio ácido utilizando catalisadores de Pt e eletrólitos sólidos constituídos por membranas de troca protônica da família do Nafion.¹³ No entanto, esse tipo de célula apresenta algumas desvantagens como o envenenamento da superfície da platina por monóxido de carbono, problemas com a permeação de metanol para o cátodo (*crossover*), degradação da membrana polimérica, corrosão dos componentes dos catalisadores e de outros componentes da célula.¹⁴

Além disso, como resultado da cinética lenta da reação de oxidação do álcool se observam altos sobrepotenciais e correntes relativamente baixas na região de potenciais de interesse em aplicações práticas. Para contornar estas limitações há muitos estudos de catalisadores baseados em Pt e um segundo metal. Sabe-se atualmente que a atividade catalítica para a oxidação de metanol e etanol pode ser aumentada utilizando platina formando liga metálica com rutênio ou estanho, respectivamente.¹⁵⁻¹⁸ Mesmo com os catalisadores mais ativos, para obter correntes razoavelmente altas é necessário utilizar quantidade relativamente alta de catalisador nos eletrodos.

A maioria das pesquisas voltadas ao desenvolvimento de catalisadores eficientes para as reações de oxidação de metanol e etanol foi realizada testando as atividades dos materiais e estudando os mecanismos de reação em meio ácido, em razão das reações que ocorrem nas células de membranas de troca protônica. Nessas condições, a platina e as ligas de platina com outros metais são os materiais que apresentam as maiores atividades eletroquímicas.

Dentre as células que operam em baixas temperaturas, a célula alcalina (*Alkaline Fuel Cell* – AFC) utiliza H_2 como combustível e O_2 como oxidante e alcançou um alto grau de desenvolvimento em razão de ter sido usada desde a década de 1960 no programa espacial da NASA.¹⁹ Esta célula tem alto desempenho porque a cinética das reações é mais rápida em meio alcalino, mas utiliza uma solução concentrada de KOH como eletrólito o que a torna inviável para aplicações que envolvam alimentar o catodo de ar, ou o anodo de H_2 de reforma ou de álcoois, uma vez que dióxido de carbono em meio alcalino geraria carbonato iniciando processo de precipitação de sais.²⁰ O interesse nas células alcalinas ressurgiu recentemente com o desenvolvimento de membranas de troca aniônica (*Anionic Exchange Membrane* – AEM) que podem ser usadas como eletrólito em lugar da solução de KOH.²¹⁻²⁵

O interesse pela utilização do meio alcalino para oxidação de álcoois em pesquisas ou em aplicações industriais também sofreu uma grande influência do desenvolvimento das AEMs, onde a carbonização do eletrólito é extremamente diminuída pelo uso desse tipo de membrana. Algumas vantagens do meio alcalino incluem: a maior estabilidade de metais nobres e não nobres, o aumento da cinética das reações de oxidação de álcoois e da reação de redução de oxigênio, a diminuição da difusão de metanol através da AEM (*crossover* de metanol), e a redução do risco de corrosão de catalisadores e de outros componentes da DAFC.^{21,25-30} Atualmente, estas vantagens estão direcionando as pesquisas ao desenvolvimento de catalisadores para anodos de DAFCs que não contenham platina ou que contenham uma quantidade mínima desse metal nobre, que sejam capazes de oxidar álcoois primários e secundários com cinética rápida e que apresentem tolerância ao envenenamento por monóxido de carbono.

O paládio é mais abundante na natureza e comercialmente mais barato em relação à platina.³⁰ Em meio ácido não tem atividade para oxidar metanol ou etanol, mas catalisadores de paládio apresentam uma boa atividade em meio alcalino, onde

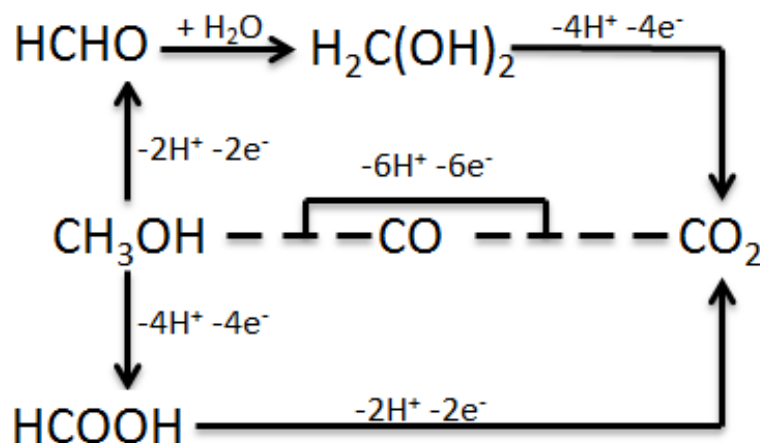
também é possível a utilização de ligas de paládio com outros metais que seriam suficientemente estáveis para aplicação em eletrocatalise.^{31,32}

1.1 Oxidação de metanol

A oxidação de metanol sobre Pt foi amplamente estudada em meio ácido nas últimas décadas.³³ Diversos estudos da eletrocatalise da oxidação de metanol contribuíram para a compreensão do mecanismo de reação. Hoje, o mecanismo mais aceito para a oxidação completa do metanol envolve os seguintes processos: eletrosorção de metanol sobre a Pt e dissociação do metanol (ativação da ligação C-H), adsorção de espécie fornecedora de grupo OH (em meio ácido normalmente ativação da água) e finalmente a adição do oxigênio do grupo OH para o grupo que contém o carbono para a formação de CO₂.³⁴

Embora os principais processos envolvidos na oxidação completa do metanol a CO₂ sejam conhecidos, o mecanismo de reação é complexo e envolve várias etapas e rotas paralelas. Na **Figura 1** é apresentado um diagrama simplificado do mecanismo de oxidação de metanol sobre a Pt em meio ácido, onde são mostrados três caminhos distintos para a oxidação: um que envolve a formação de CO, outro que envolve a formação de HCOOH e o último que envolve a formação de HCOH.

Figura 1 - Diagrama do mecanismo de oxidação de metanol sobre Pt em meio ácido.



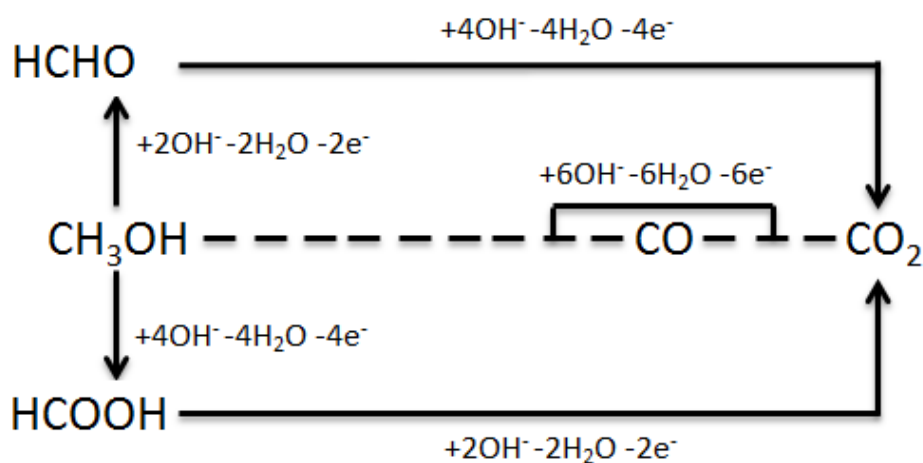
Adaptado da referência 34

As rotas que não envolvem a formação de CO são consideradas vias diretas de oxidação de metanol, uma vez que o CO é fortemente adsorvido sobre os sítios de Pt e os bloqueia, diminuindo a capacidade oxidativa do catalisador.³⁵ Deve-se

salientar que na **Figura 1** não se indica que as espécies podem estar adsorvidas sobre a platina.

O mecanismo de oxidação de metanol em meio básico é similar ao do meio ácido, porém durante as etapas reacionais existe um consumo contínuo da espécie OH^- . A **Figura 2** mostra um diagrama simplificado do mecanismo de oxidação de metanol em meio básico. O diagrama da **Figura 2** não considera a adsorção do metanol e das espécies intermediárias sobre a Pt. Na verdade, as espécies HCHO e HCOOH representam, respectivamente, $(\text{HCO})_{\text{ads}}$ e $(\text{HCOO})_{\text{ads}}$. Além disso, se estas espécies estiverem em solução sofrerão desprotonação devido ao pH do meio. Outra informação que o diagrama não considera é a reação $\text{Pt} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{e}^-$ que seria a principal reação para o fornecimento de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície (OH_{ads}). O objetivo do diagrama da **Figura 2** é apenas mostrar de forma simples a similaridade do mecanismo de oxidação em meio básico com o mecanismo simplificado aceito para a reação em meio ácido, onde ambos apresentam três rotas distintas de oxidação e pode existir uma via reacional envolvendo a formação de CO.³⁵

Figura 2 - Diagrama do mecanismo de oxidação de metanol sobre Pt em meio básico.



Dentre os metais da família da Pt, o Pd poderia ser considerado um ótimo substituto devido à semelhança de várias das suas propriedades. No entanto, como já mencionado, o Pd não apresenta atividade para a oxidação de metanol em meio ácido,³⁶ contudo, em meio básico, o Pd é ativo para a oxidação de metanol, etanol e outros álcoois.^{31,37}

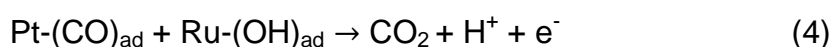
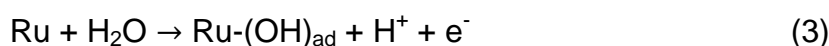
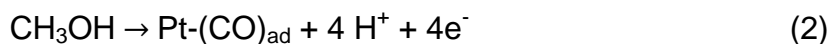
Tanto para os materiais de Pd ou Pt existe uma forte influência da concentração de OH^- em solução. Por ser uma espécie necessária ao longo de todo o processo de oxidação de metanol, em meio básico, é fundamental que exista uma quantidade suficiente para que ocorra sua adsorção em sítios de Pt e/ou Pd. Quando avaliadas as possibilidades para a melhor concentração encontram-se duas hipóteses distintas: uma que considera a altas concentrações de OH^- como ideais e outra hipótese que considera o excesso de OH^- como um problema para a catálise, pois esta espécie passaria a ocupar os sítios de Pt e/ou Pd evitando que o metanol se adsorva e possa ser oxidado.³⁸ Desse modo, neste trabalho foram utilizadas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para KOH e de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para metanol por duas razões: a primeira baseia-se na presença de Ru porque espera-se que seus óxidos desempenhem também o papel de formar espécies OH^- adsorvidas necessitando de menos OH^- em solução em relação ao metanol e a segunda seria tentar que não ocorra a competição pelos sítios de Pd (ou Pt) entre metanol e OH^- .^{39,40}

1.2 Catalisadores de PtRu e PdRu suportados em carbono

Os principais requisitos para o suporte de catalisadores com aplicações em células a combustível são alta área superficial, boa condutividade elétrica e térmica, alta porosidade para facilitar o fluxo de reagentes, e grande estabilidade no ambiente químico do dispositivo. O pó de carbono tem estas propriedades e um material barato, sendo o mais utilizado como suporte nos catalisadores para células de baixa temperatura, onde o mais difundido é o carbono do tipo Vulcan. No caso do catalisador, os metais são utilizados na forma de nanopartículas para garantir uma alta área de superfície.

A grande maioria dos catalisadores suportados em carbono é preparada pela redução de sais ou complexos metálicos quimicamente adsorvidos sobre carbono com auxílio de redutores como NaBH_4 , etileno glicol, hidrazina, ácido fórmico, gás hidrogênio.⁴¹⁻⁴⁵ Em outros casos, a preparação das nanopartículas se realiza em forma separada, sintetizando primeiramente as nanopartículas através de métodos coloidais e então suportando em carbono.^{18,41,46,47} Na maioria dos métodos, as nanopartículas obtidas têm usualmente tamanhos que se encontram entre 3 e 25 nm e apresentam alta dispersão no suporte.

Os materiais baseados em PtRu são atualmente os catalisadores mais eficientes para a oxidação de metanol em meio ácido e têm sido largamente estudados.⁴⁷ A alta atividade destes materiais tem sido associada especificamente às ligas de PtRu e atribuída à formação de espécies oxigenadas no Ru, que ocorre em potenciais mais baixos que em Pt, e que facilitaria a remoção do CO adsorvido através do mecanismo bifuncional:^{48,49}



Embora diversos estudos da oxidação de metanol em meio ácido tenham sido realizados para catalisadores de PtRu suportados em carbono (PtRu/C)⁵⁰, nem todos os autores concordam com a ideia de que a presença de uma liga de PtRu seja indispensável para que os materiais tenham boas atividades catalíticas. Por exemplo, a atividade para a oxidação de metanol de materiais de PtRu em meio ácido também foi associada à presença de óxidos hidratados de rutênio como RuO_xH_y. LONG et al. constataram que independente do método de síntese os materiais de PtRu dificilmente serão constituídos apenas por liga metálica entre Pt e Ru.⁵¹ De modo geral, segundo estes autores o material terá diversas fases contendo Pt metálica, óxido de Pt, Ru metálico, óxido de rutênio e uma fração de liga entre Pt e Ru.⁵² Eles também verificaram que materiais que apresentam maior quantidade de liga metálica entre Pt e Ru e menor quantidade de óxidos apresentam menor atividade para oxidar metanol. Em outros trabalhos, nanopartículas de Pt inseridas em matrizes de RuO₂ e em óxidos mistos RuO₂-IrO₂ mostraram altas atividades para oxidar metanol em meio ácido, que foi atribuída às espécies oxigenadas fornecidas pela matriz de óxido e que promoveriam a remoção do CO adsorvido.^{53,54}

Estudos realizados no nosso grupo visando correlacionar a atividade para a oxidação de metanol com o tamanho das nanopartículas, mostraram que apesar do tamanho das partículas poder ser bem controlado pelo método de síntese, outras propriedades como parâmetro de rede, grau de liga entre Pt e Ru e quantidade de óxido na superfície são dependentes do tamanho.¹⁶ GODOI, PEREZ e VILLULLAS também realizaram estudos da oxidação de metanol utilizando nanopartículas de

PtRu suportadas em carbono com tamanho controlado, possibilitando verificar como a composição da superfície influenciava a atividade para a oxidação de metanol.¹⁶ Estes autores verificaram que modificações da superfície obtidas com tratamento térmicos em atmosferas de N₂ e H₂ influenciam diretamente na atividade para a oxidação de metanol e de CO, pois essas reações são fortemente dependentes da quantidade de óxidos e liga metálica na superfície. A amostra tratada em N₂ apresentou a maior atividade para oxidar metanol enquanto a amostra tratada em H₂ mostrou a maior atividade para oxidar CO, demonstrando que nem sempre o melhor material para oxidar metanol será o melhor material para oxidar CO. A análise das propriedades eletrônicas, através de medidas de absorção de raios X *in situ*, mostrou que os óxidos de Ru esvaziam a banda 5d da Pt em maior intensidade do que o Ru metálico incorporado na rede da Pt.¹⁶ GODOI e VILLULLAS também estudaram como as propriedades eletrônicas de modificam a oxidação completa do metanol em meio ácido. Analisando as quantidades produzidas de HCOOH, HCHO e CO₂ os autores verificaram que a formação de CO₂ ocorre principalmente pela via do formaldeído. Ao mesmo tempo, estes autores mostraram uma correlação entre a produção de CO₂ e a vacância da banda 5d da Pt que evidenciou que o efeito eletrônico tem um papel fundamental no mecanismo de reação.⁵⁵

Em relação ao meio alcalino, catalisadores PtRu têm sido ainda pouco estudados. Estudos da reação de oxidação de metanol envolvendo estes catalisadores geralmente só relataram uma alta atividade para oxidar metanol e CO. TRIPOVIC et al. estudaram a reação de oxidação de metanol em PtRu em meio ácido e em meio básico e verificaram que em meio básico a reação era aproximadamente 20 vezes mais rápida do que em meio ácido, o que foi interpretado como a facilidade de remoção de CO da superfície.^{40,56}

Outras reações foram estudadas em PtRu em meio alcalino. Por exemplo, a reação de oxidação de etanol foi estudada em diferentes temperaturas e em DAFCs.^{57,58} A reação de redução de oxigênio (RRO) foi estudada em catalisadores de Pt e PtRu suportados em carbono em ausência e presença de etanol e de ácido fórmico na solução.⁵⁹ MOJOVIC et al. utilizaram zeolitas para suporte de nanopartículas de PtRu para a reação de redução de oxigênio (RRO) baseado no princípio de que Ru esvazia a banda 5d da Pt e de que isso auxiliaria a atividade para a RRO.⁶⁰

Quanto ao catalisador PdRu, ainda menos estudado, existem apenas alguns trabalhos relatando boa atividade para a oxidação de metanol e de CO. FISHER et al. estudaram a reação de oxidação de metanol em PdRu (1:1) e verificaram que este material era muito menos ativo que PtRu.⁶¹ De modo similar, AWASHI e SINGH relataram altas atividades catalíticas de materiais de PdRu suportados em grafeno para oxidar metanol e CO em meio básico.³⁹

Ainda, cabe salientar que não há na literatura estudos envolvendo qualquer correlação com efeitos eletrônicos das atividades de catalisadores de PtRu e PdRu.

Portanto, estudos que incrementem o conhecimento das atividades catalíticas de materiais PdRu e PtRu em meio básico são necessários.

2 Objetivos

O presente trabalho visa contribuir ao desenvolvimento de catalisadores sem Pt através do estudo comparativo das atividades catalíticas para a oxidação de metanol em meio alcalino de nanopartículas de PdRu e PtRu suportadas em carbono, bem como a sua relação com efeitos eletrônicos e os produtos e intermediários de reação formados.

3 Metodologia

3.1 Síntese dos materiais

As nanopartículas de Pd, PdRu, Pt e PtRu foram preparadas inicialmente em estado coloidal pelo método do poliol,⁴⁵ com algumas mudanças em relação ao método original.^{41,46,47} Quantidades adequadas dos precursores metálicos (acetilacetonato de platina (II), acetilacetonato de rutênio (II) e do redutor 1,2-hexadecanodiol foram adicionados em um balão de três bocas, acoplado a um sistema de refluxo. Adicionou-se o solvente (dioctiléter) ao sistema e a mistura foi agitada sob fluxo de argônio. A temperatura do sistema foi elevada a 110 °C por 20 minutos e adicionaram-se os agentes protetores (ácido oleico e oleilamina). Em seguida, a mistura foi novamente aquecida até 220 °C para a adição de trietilboridreto de lítio. O sistema permaneceu em refluxo (298 °C) por 30 min e finalmente foi resfriado até a temperatura ambiente. Os materiais bimetálicos foram sintetizados com composição atômica nominal 50:50 para maior incorporação de Ru em liga metálica.

As nanopartículas foram separadas da mistura reacional (centrifugação em hexano e etanol) e em seguida foram ancoradas em carbono Vulcan XC-72 (tratado termicamente), previamente disperso em isopropanol. A mistura foi então mantida sob agitação magnética por 24 horas para garantir a ancoragem das nanopartículas sobre o suporte. Por fim, os catalisadores suportados foram filtrados e lavados com água, etanol e acetona. O processo de lavagem e filtração foi repetido três vezes. A razão nominal metal/carbono dos catalisadores suportados foi mantida igual a 20/80 em massa.

Os materiais PtRu/C e PdRu/C foram submetidos a tratamentos térmicos. Os materiais foram tratados termicamente em recipientes de quartzo em atmosfera de argônio durante quatro horas em 200 °C e 400 °C. Os tratamentos térmicos foram realizados visando promover a difusão do segundo metal (Ru) na rede cristalina do Pd ou da Pt, e/ou modificar a distribuição dos átomos na superfície das partículas (por exemplo, promovendo segregação de um deles para a superfície). Escolheram-se duas temperaturas, visando ter uma condição que permitisse evitar ou minimizar o crescimento das nanopartículas (200 °C) e outra que pudesse produzir mudanças no grau de liga e/ou na estrutura superficial mais pronunciadas (400 °C).

Para facilitar a discussão, os materiais tratados termicamente (TT) serão denominados indicando a temperatura do tratamento, por exemplo, PdRu/C TT200.

Finalmente, todos os catalisadores já suportados em carbono (tratados ou não) foram suspensos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ e etanol 0,1 mol L⁻¹ em banho ultrassônico por 30 minutos e filtrados novamente com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e água ultrapura quente (80 °C).

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios X

O estudo das características estruturais dos catalisadores foi realizado por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D Max 2500 PC. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 1° min⁻¹ e comprimento de onda da radiação incidente de 1,5406 Å (K α do Cu). Na região em torno aos sinais de difração dos planos [220] do Pd e da Pt foram realizadas varreduras ponto a ponto a cada 0,02 graus e coletando cada ponto durante 5 segundos.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Um equipamento JEOL JEM2100 LaB₆ - 200 kV foi utilizado para o estudo de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram construídos estimando-se o tamanho de todas as partículas em uma região previamente determinada da imagem TEM (cerca de 100 partículas por micrografia).

3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X

Os estudos utilizando a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o objetivo de

determinar as propriedades eletrônicas do metal ativo (Pd ou Pt) dos catalisadores. Em ambos os casos, as medidas foram realizadas em torno da borda L_3 com o intuito de estimar a vacância da banda 4d do Pd e da banda 5d da Pt.

A energia da borda L_3 do Pd (3173 eV) é inferior ao menor valor de energia que pode ser utilizado nas linhas de luz onde podem ser realizados experimentos convencionais de varredura de energia. Assim, para os catalisadores contendo Pd foi necessário utilizar raios X moles e realizar os experimentos em condições de alto vácuo na linha SXS (Soft X-Rays Spectroscopy) onde é possível trabalhar entre 900 e 5500 eV. Para fazer os experimentos, os catalisadores foram utilizados na forma de pó seco aderido a uma fita de carbono colada num porta amostras de alumínio. Como não é possível controlar a massa de catalisador que se coloca na fita de carbono, antes de serem normalizados todos os espectros coletados foram corrigidos multiplicando por um valor comum para corrigir as diferenças em absorção resultantes das diferenças de massa de Pd.

Os estudos por espectroscopia de absorção de raios X dos catalisadores baseados em Pt foram realizados *in situ* na linha XAFS-1 do LNLS, em torno da borda L_3 da Pt (11564 eV). Os catalisadores foram utilizados na forma de pastilhas prensadas sobre um tecido de carbono e mantendo a mesma quantidade de Pt ($6,0 \text{ mg cm}^{-2}$) para todos os materiais. As medidas foram realizadas em uma célula espectro-eletrólítica de acrílico, utilizando um eletrodo reversível de hidrogênio como referência, e uma rede de Pt como eletrodo auxiliar. As medidas foram realizadas em diferentes potenciais (0,5 a 0,7 V) em solução de KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Com fins comparativos foram realizadas algumas medidas em meio ácido utilizando H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

3.3 Propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas

Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando os catalisadores na forma de uma camada ultrafina depositada sobre um eletrodo de carbono vítreo. Para formar as camadas foram preparadas suspensões dos catalisadores numa mistura de isopropanol e solução de Nafion (*Sigma-Aldrich*). O volume de suspensão utilizado para formar a camada ultrafina foi o calculado para ter $28 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de metais

no eletrodo. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de Pt. Um eletrodo reversível de hidrogênio foi usado como referência.

3.3.1 Voltametria cíclica

Os estudos utilizando a técnica de voltametria cíclica foram realizados em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH para avaliar o comportamento eletroquímico dos catalisadores durante a polarização na ausência de espécies orgânicas. A varredura de potencial foi feita de $0,05 \text{ V}$ até $1,00 \text{ V}$ versus eletrodo reversível de hidrogênio, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Para estudar as características gerais da oxidação de metanol foram realizadas medidas de voltametria cíclica em solução de metanol $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em ambos os casos, a varredura foi feita de $0,05 \text{ V}$ até $1,00 \text{ V}$ versus eletrodo reversível de hidrogênio, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

3.3.2 Oxidação de monóxido de carbono

Com o intuito de avaliar as características da superfície dos catalisadores e para estimar a área eletroquimicamente ativa dos metais onde ocorre a reação de oxidação de metanol (Pd e Pt) foram realizados experimentos de oxidação de monóxido de carbono adsorvido. Para a formação de uma monocamada de CO adsorvido, o eletrodo coberto com a camada ultrafina de catalisador foi introduzido na solução eletrolítica saturada com CO aplicando-se um potencial constante ($0,150 \text{ V}$ para os catalisadores de Pt e de $0,350 \text{ V}$ para os materiais de Pd). O eletrodo foi mantido neste potencial durante 10 minutos enquanto o CO continuou sendo borbulhado na solução. Após este tempo, a solução foi borbulhada com argônio (10 min) para remover o CO dissolvido no eletrólito. O CO adsorvido na superfície do eletrodo foi oxidado realizando uma varredura de potencial com velocidade de 10 mV s^{-1} .

As medidas foram realizadas em meio ácido (solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e em meio básico (solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3.3 Cronoamperometria

Para os experimentos de cronoamperometria foi utilizada uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Aplicou-se um potencial de $0,5 \text{ V}$ versus eletrodo reversível de hidrogênio, registrando-se a corrente em função do tempo durante 1 hora.

3.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho *in situ*

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para o estudo dos produtos e intermediários de reação. Os experimentos espectro-eletróquímicos de FTIR *in situ* foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com configuração específica para a técnica. De maneira sucinta, a célula tem uma entrada central para o eletrodo de trabalho e entradas laterais para os eletrodos de referência e auxiliar, e para um borbulhador de gás. Na parte inferior da célula, que é aberta, se coloca a janela de infravermelho e um anel de Teflon que serve para vedar a região de contato entre a célula e a janela. As medidas foram feitas com uma janela de CaF_2 e utilizando um aparelho Nicolet 6700 com detector MCT resfriado por nitrogênio líquido. A camada de catalisador ($11,6 \text{ } \mu\text{g}$) foi depositada sobre um eletrodo de ouro polido. Os experimentos foram realizados em solução desoxigenada de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Primeiramente, um espectro de referência (R_0) foi coletado em 300 mV . Os espectros coletados nos potenciais subsequentes foram então normalizados a partir da relação $(R-R_0)/R$, onde R é o espectro coletado em um determinado potencial. O espectro coletado em cada potencial é a média de 100 interferogramas.

4 Resultados e discussão

4.1 Difractometria de raios X

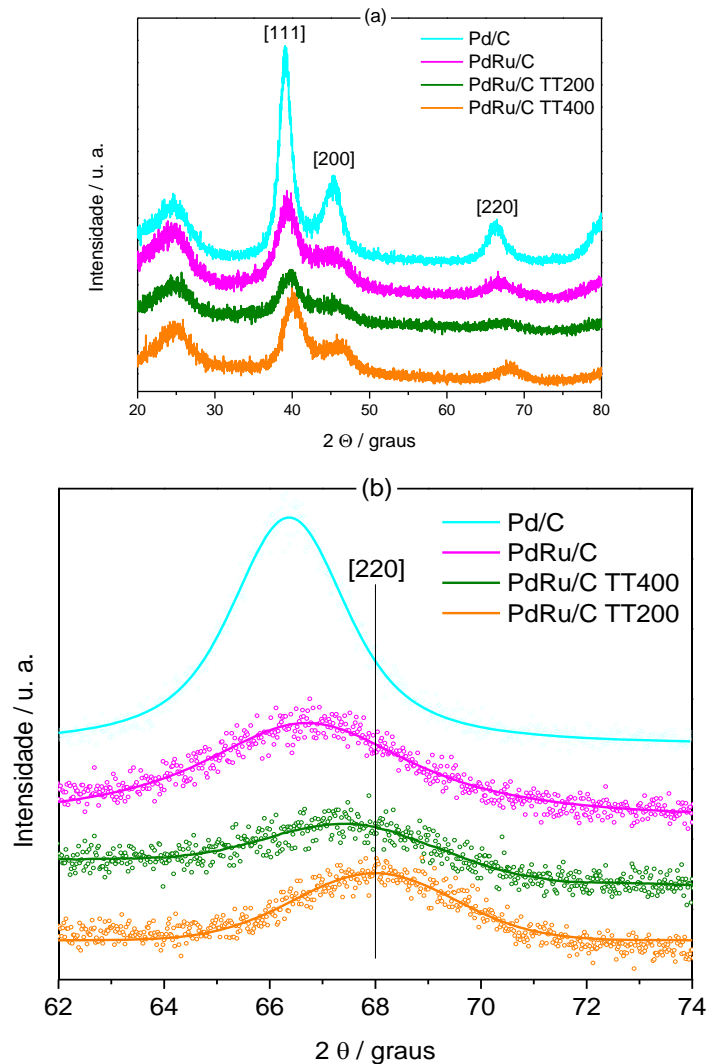
A análise por difratometria de raios X (DRX) permite avaliar as características estruturais dos catalisadores. A **Figura 3** mostra os difratogramas obtidos para os catalisadores baseados em Pd preparados neste trabalho.

Os difratogramas indicam que catalisadores apresentam a estrutura cúbica de face centrada típica do metal base (Pd), observando-se em alguns casos pequenos deslocamentos em 2θ . É interessante notar que a razão de intensidades entre os picos de difração não é a mesma para PdRu/C e para PdRu/C TT200. Para estes materiais os sinais de difração em $2\theta \approx 68^\circ$ e $2\theta \approx 81^\circ$ aparecem menos definidos e suas intensidades são comparativamente menores que para Pd/C. Este efeito pode ser causado por um tamanho de partícula muito pequeno (até $\approx 2\text{nm}$) e tem sido observado, por exemplo, para catalisadores de PtCo/C preparados pelo mesmo método.⁴¹

Na **Figura 3b** também se observa claramente que o pico de difração dos catalisadores contendo Ru está deslocado para maiores valores de 2θ e que o deslocamento aumenta conforme aumenta a temperatura do tratamento térmico. De acordo com a lei de Vegard, ocorre contração ou expansão da rede cristalina se o material formar uma solução sólida com átomos de menor ou maior raio, respectivamente. Este deslocamento evidencia a incorporação de Ru na estrutura do Pd e indica que o parâmetro de rede é menor que para Pd/C.

Para o cálculo dos parâmetros de rede dos materiais contendo Pd escolheu-se o pico em $2\theta \approx 68^\circ$ que corresponde à difração pelos planos [220] do Pd pois esses picos não sofrem influência do carbono suporte.

Figura 3 - Difratoogramas de raios-X dos materiais contendo Pd: (a) varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e (b) Detalhe da região do pico de difração dos planos [220] do Pd e ajuste de uma função pseudo-Voigt.



O parâmetro de rede, a , foi estimado a partir da posição angular do máximo do pico de difração, utilizando-se a equação:

$$a = \sqrt{2} \lambda / \text{sen } \theta_B \quad (5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação ($1,5406 \text{ \AA}$), B é a largura do pico, em radianos onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima, e θ_B o ângulo que corresponde à máxima intensidade. Antes de realizar o cálculo de parâmetro de rede, a posição do pico de difração foi determinada ajustando-se aos dados uma curva pseudo-Voigt.

Os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 1**. De modo geral, para os materiais bimetálicos baseados em Pd se observou uma diminuição do parâmetro de rede com relação ao valor obtido para o catalisador Pd/C. Essa diminuição é um indício de que Ru está incorporando na rede do Pd, uma vez que Ru possui raio atômico menor que Pd e, naturalmente, sua inserção provoca diminuição da distância entre os átomos de Pd. A diminuição do parâmetro de rede foi mais marcante para os materiais tratados termicamente, pois o tratamento provoca movimentação dos átomos da superfície de tal forma a permitir uma maior inserção de Ru na rede de Pd. O menor parâmetro de rede foi obtido para o material tratado na temperatura de 400 °C.

Tabela 1 - Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito calculados a partir dos dados de DRX para os catalisadores contendo Pd.

Catalisador	Parâmetro de rede / nm	Tamanho médio de cristalito / nm
Pd/C	0,3981	3,6
PdRu/C	0,3963	2,0
PdRu/C TT200	0,3922	2,5
PdRu/C TT400	0,3897	2,7

Por outro lado, o parâmetro de rede experimental do catalisador Pd/C (0,3981 nm) é maior que o parâmetro de rede do Pd metálico (0,3890 nm). Diferenças deste tipo já foram observadas em outros trabalhos⁶²⁻⁶⁴ como, por exemplo, para Pd/C e catalisadores de Pd com adição de um segundo metal (Fe, Ni, Co) preparados utilizando o método de poliol modificado.⁴⁷ Um parâmetro de rede maior que o esperado é usualmente atribuído a uma distensão uniforme da rede cristalina denominada *lattice strain*, que provoca uma expansão da célula unitária do Pd.⁶⁵ Infelizmente, quando se observa *lattice strain* não é possível utilizar a lei de Vegard para estimar a composição da liga por falta de um valor de referência.

O tamanho médio de cristalito dos materiais preparados foi calculado através da equação de Scherrer:

$$d = 0,9\lambda/B \cos \theta \quad (6)$$

onde d é o tamanho médio do cristalito, λ o comprimento de onda da radiação utilizada (0,15406 nm), B a largura do pico correspondente a metade da intensidade máxima (radianos) e θ o ângulo da intensidade máxima. O fator 0,9 reflete que se considera que as partículas são esféricas. Os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 1**. Observa-se que o catalisador Pd/C tem tamanho médio de cristalito maior que os catalisadores PdRu, para os quais o tamanho médio de cristalito cresce com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

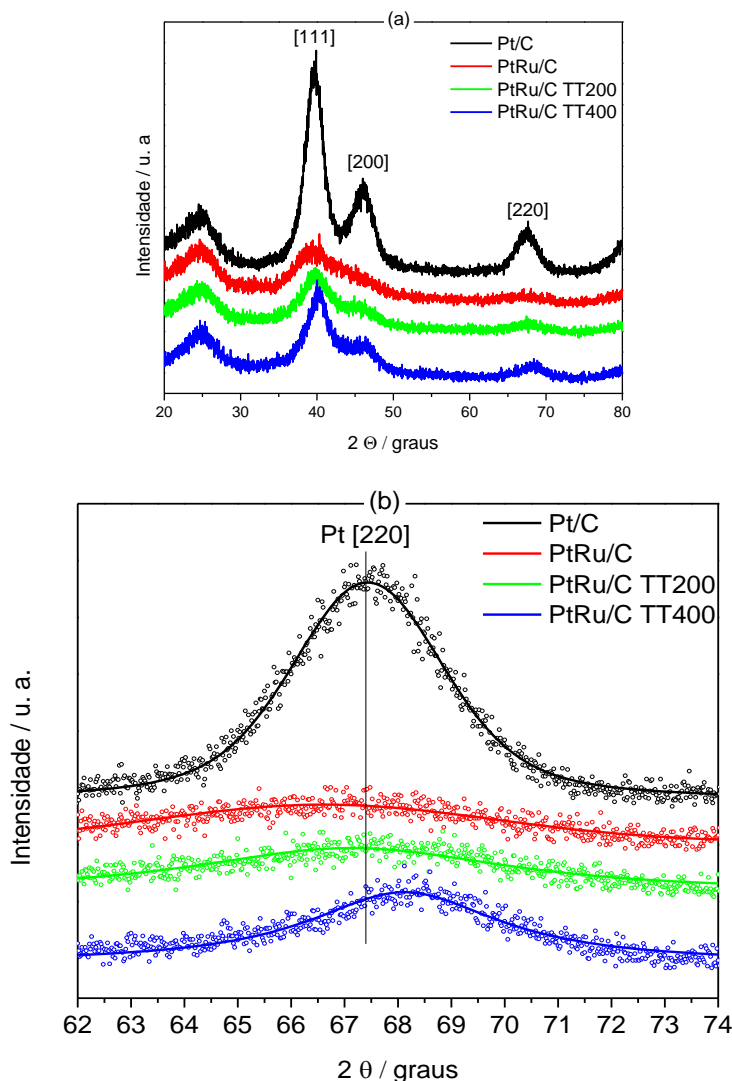
A **Figura 4** mostra os difratogramas obtidos para os catalisadores contendo Pt. Observa-se que, como no caso dos materiais baseados em Pt, os difratogramas para PtRu/C e PtRu/C TT200, os picos em $2\theta \approx 68^\circ$ e $2\theta \approx 81^\circ$ são pouco definidos e suas intensidades são comparativamente menores que para Pt/C. Os dados de DRX foram tratados como descrito acima. Os parâmetros de rede e tamanhos médios de cristalito calculados estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Parâmetros de rede e tamanhos de cristalito calculados a partir dos dados de DRX para os catalisadores contendo Pt.

Catalisador	Parâmetro de rede / nm	Tamanho médio de cristalito / nm
Pt/C	0,3926	2,8
PtRu/C	0,3968	1,2
PtRu/C TT200	0,3940	1,3
PtRu/C TT400	0,3890	2,2

Os parâmetros de rede dos materiais PtRu/C e PtRu/C TT200 são maiores do que da Pt/C, mas esse fenômeno pode ter origem no tamanho reduzido das partículas, pois partículas muito pequenas apresentam baixa cristalinidade e há maior influência do alargamento dos picos associados ao instrumento de medida, o que dificulta análises de DRX. O material PtRu/C TT400 apresentou uma parâmetro de rede que indica que houve incorporação de Ru, que pode ser atribuída a temperatura do tratamento térmico.

Figura 4 - Difratoogramas de raios-X dos materiais contendo Pt: (a) varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° e (b) Detalhe da região do pico de difração dos planos [220] da Pt e ajuste de uma função pseudo-Voigt.

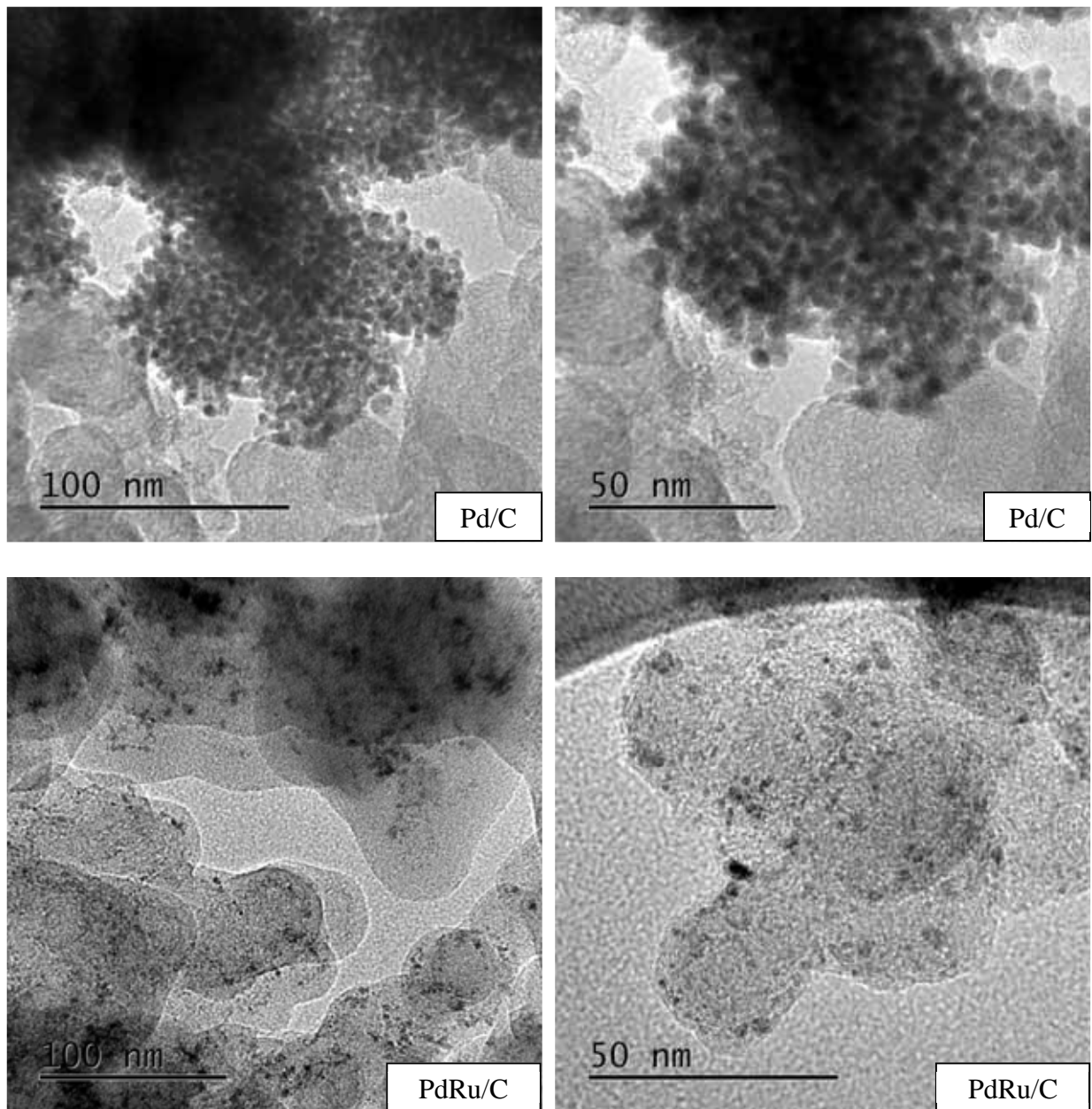


Pelas **Tabelas 1 e 2** observa-se que o tamanho médio de cristalito aumenta em função do tratamento térmico e que a presença de Ru faz com que os cristalitos tornem-se menores em relação aos materiais puros de Pd e Pt. Os catalisadores de Pd apresentaram um tamanho médio de cristalito maior que os materiais de Pt.

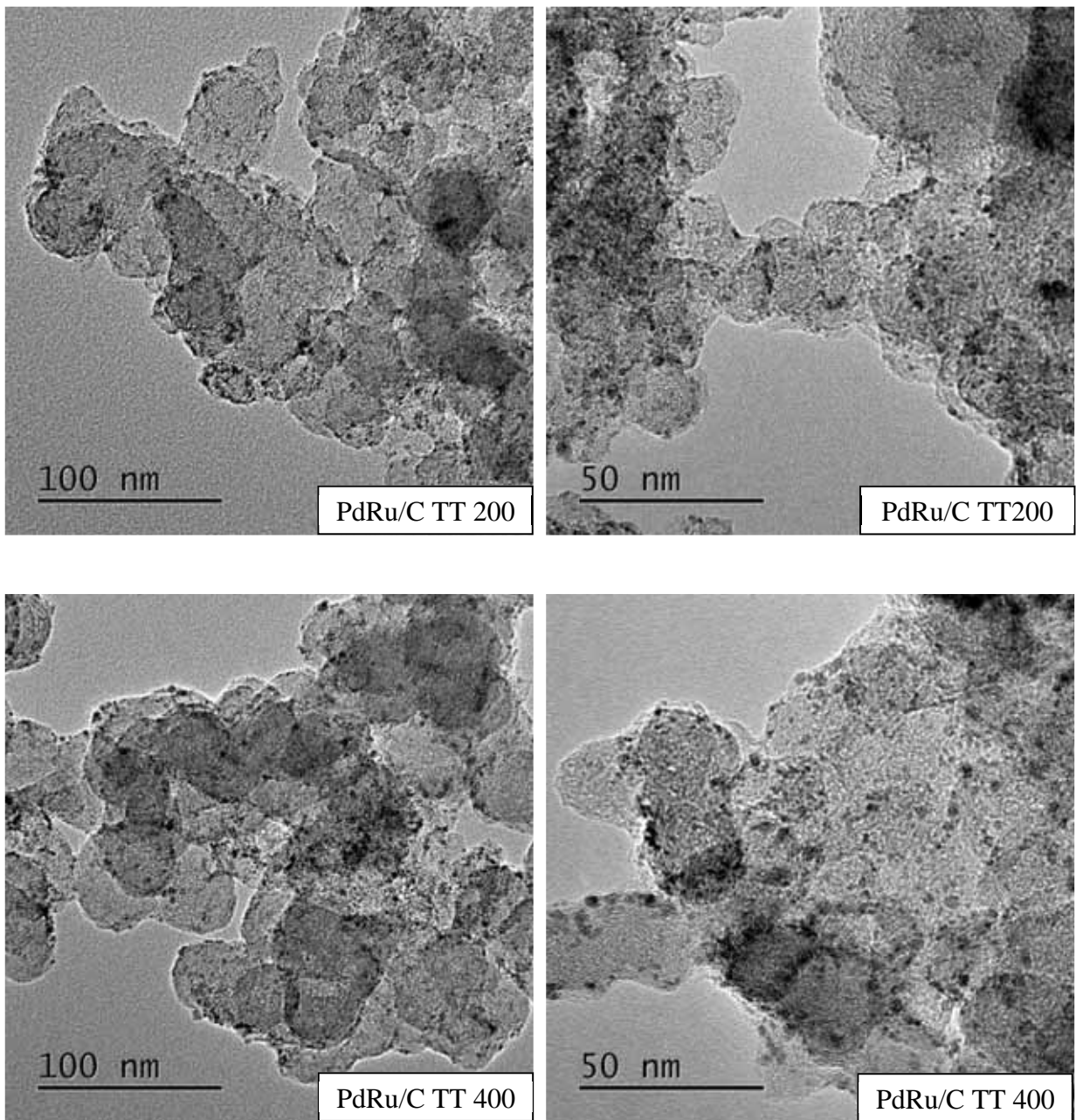
4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi empregada para a determinação do tamanho médio das nanopartículas e para a análise da dispersão das partículas no suporte de carbono. A **Figura 5** mostra as microscopias de transmissão eletrônica dos materiais contendo Pd sintetizados.

Figura 5 - Microscopias de transmissão eletrônica dos materiais contendo Pd. Os catalisadores estão indicados em cada imagem.

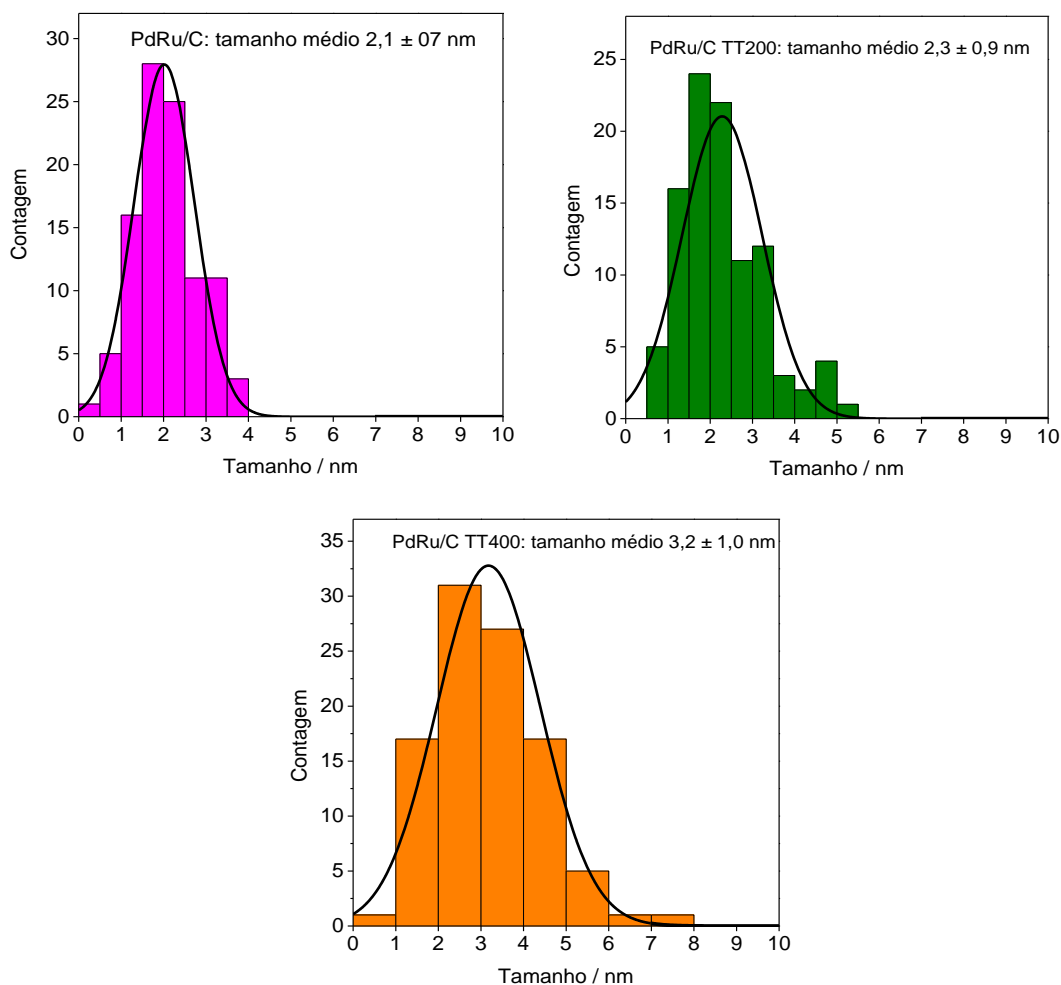


Continuação da figura 5



A **Figura 5** mostra que com exceção do material Pd/C todos os outros catalisadores contendo Pd apresentaram as nanopartículas bem dispersas no carbono suporte. Os materiais de PdRu apresentaram poucos aglomerados e para eles foi possível calcular o tamanho médio da partícula construindo histogramas de distribuição de tamanho mostrados na **Figura 6**. Os histogramas foram construídos contando-se pelo menos 100 partículas. A aglomeração das nanopartículas para o material Pd/C impediu o cálculo do tamanho médio de partícula para este catalisador.

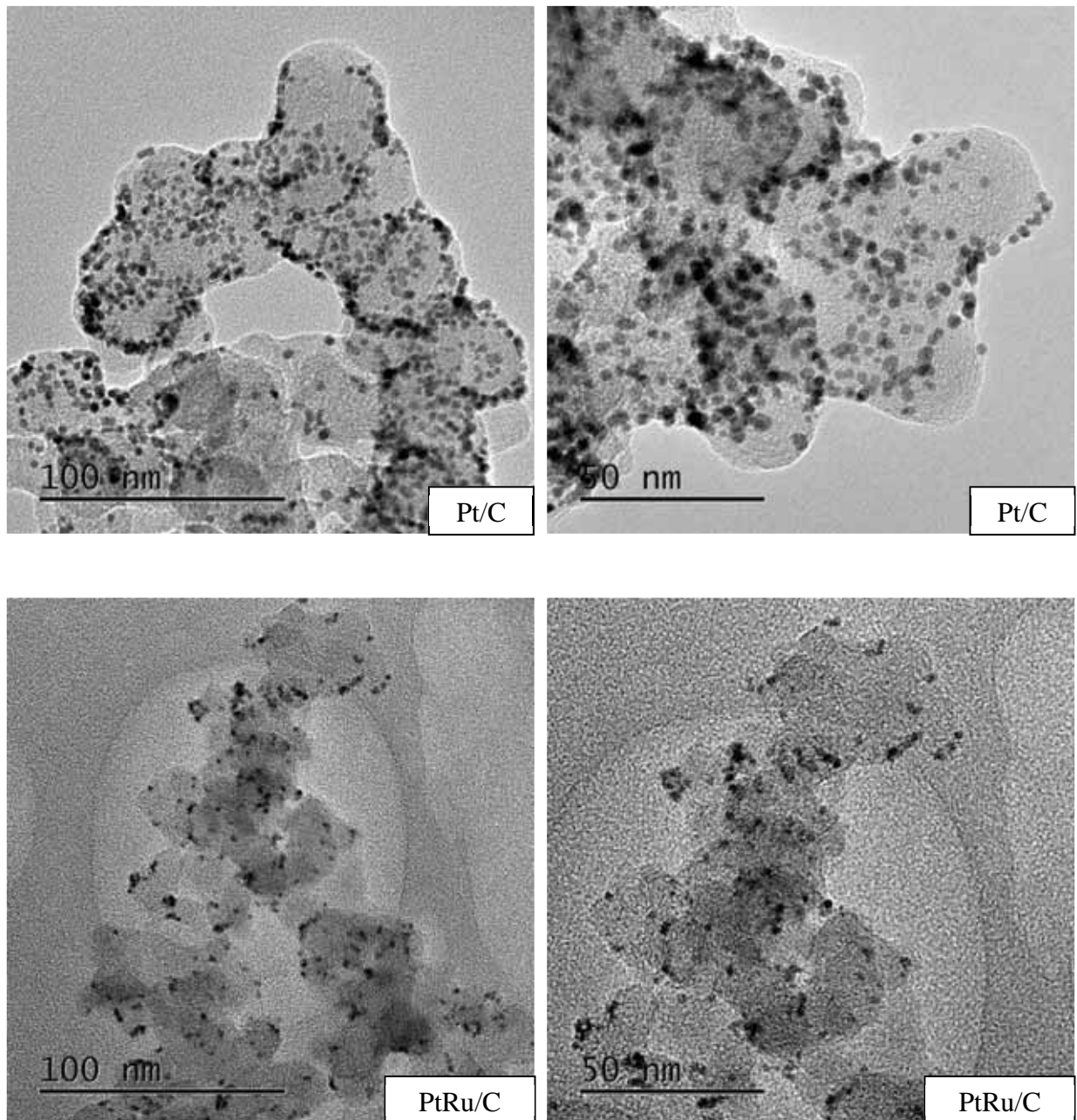
Figura 6 - Histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores de Pd, indicados na figura.



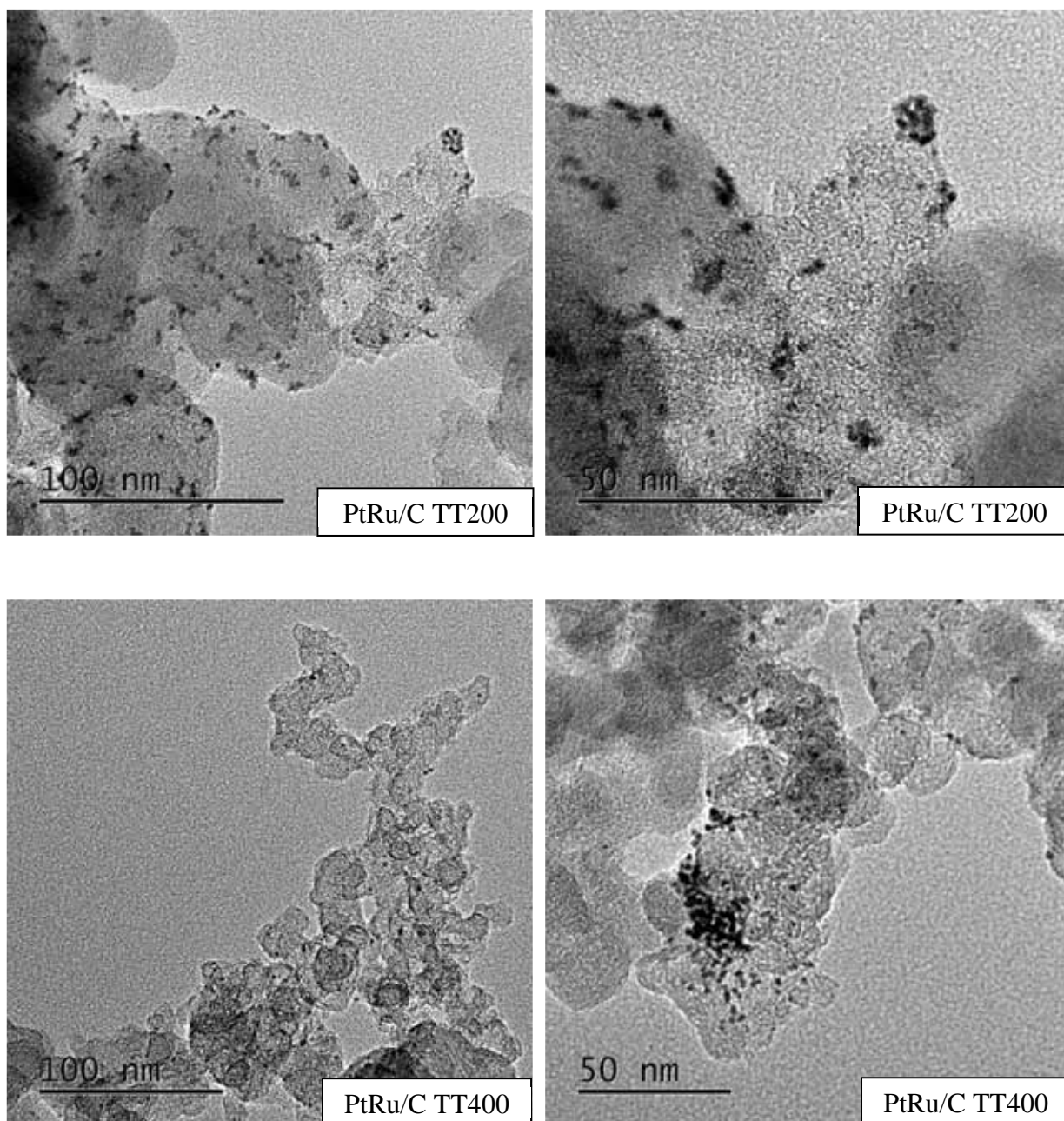
As nanopartículas apresentaram tamanhos médios de $2,1 \pm 0,7$ nm; $2,3 \pm 0,9$ nm; e $3,2 \pm 1,0$ nm para PdRu/C, PdRu/C TT200 e PdRu/C TT400, respectivamente. Observa-se também que o aumento na temperatura do tratamento térmico aumenta o tamanho médio das nanopartículas. Os dados de tamanho de cristalito mostrados na **Tabela 1** são muito próximos ao tamanho médio de partícula, indicando que as partículas são monocristalinas.

A **Figura 7** mostra as microscopias de transmissão eletrônica para os catalisadores contendo Pt. Nota-se que todos os materiais apresentaram boa dispersão, sendo evidentes pequenas regiões aglomeradas para o catalisador PdRu/C TT400.

Figura 7 - Microscopias de transmissão eletrônica dos materiais contendo Pt. Os catalisadores estão indicados em cada imagem.



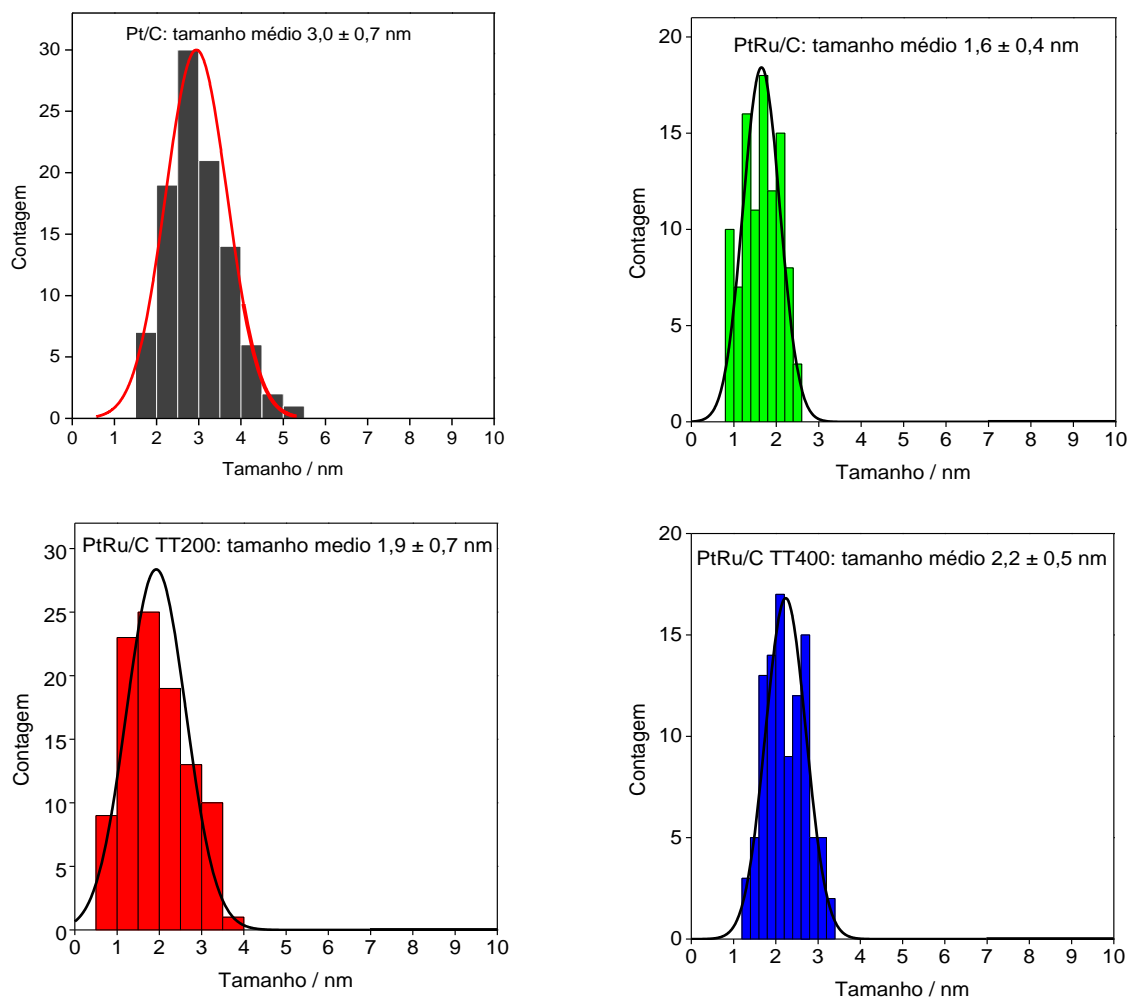
Continuação da **figura 7**



Os histogramas de distribuição de tamanho para estes materiais estão apresentados na **Figura 8**. Os histogramas de distribuição de tamanho mostraram que os tamanhos médios das nanopartículas são $3,0 \pm 0,7$ nm, $1,6 \pm 0,4$ nm, $1,9 \pm 0,7$ nm, e $2,2 \pm 0,5$ nm, para Pt/C, PtRu/C, PtRu/C TT200 e PtRu/C TT400, respectivamente. Nota-se que os tamanhos médios de partícula estão de acordo com os tamanhos médios de cristalito da **Tabela 2**. Observa-se também que, semelhante aos materiais de Pd, o tamanho médio das nanopartículas que contém Ru é menor que o das partículas de Pt e que o tamanho médio aumenta com o

tratamento térmico. Outro aspecto interessante é que as nanopartículas contendo Pt têm tamanhos menores que as análogas contendo Pd.

Figura 8 - Histogramas da distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores de Pd, indicados na figura.

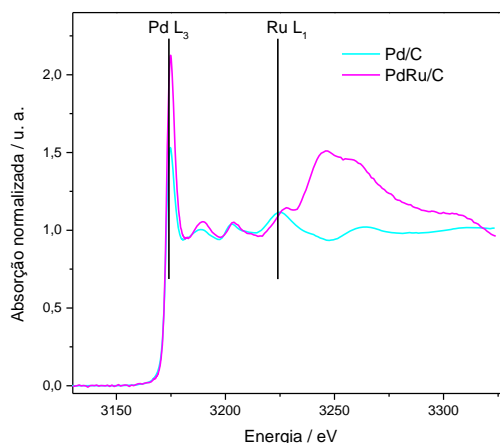


4.3 Avaliação das propriedades eletrônicas

Para a avaliação das características eletrônicas dos catalisadores baseados em Pd foram realizadas medidas de espectroscopias de absorção de raios X (XAS). Como já mencionado, baixa energia da borda de absorção L_3 do Pd (3173 eV) impossibilitou a análise *in situ*, mas foi possível obter os espectros utilizando raios X moles e em condições de vácuo. A **Figura 9** mostra uma comparação dos espectros de absorção de raios X para Pd/C e PdRu/C, onde é possível observar um sinal

devido ao Ru. A energia da borda L_1 do Ru é de 3224 eV e, assim, o sinal de Ru aparece na região pós-borda do Pd.

Figura 9 - Comparação dos espectros de absorção de raios X dos catalisadores Pd/C e PdRu/C na região da borda L_3 do Pd.



Em razão do aparecimento do sinal da borda L_1 do Ru na região da pós-borda do espectro de absorção do Pd, foi necessário efetuar a normalização considerando uma região de pós-borda estreita e limitada ao intervalo de energias anterior ao início do sinal de absorção do Ru. Assim, a normalização foi realizada até 3220 eV. Os espectros foram normalizados com o auxílio do software Athena (versão 0.9.20). A **Figura 10** mostra os espectros de absorção normalizados para todos os catalisadores contendo Pd.

A análise dos dados de XAS na região XANES foi realizada utilizando-se o método de SHUKLA et al.,⁶⁶ que consiste em ajustar aos dados uma curva teórica composta por uma Lorentziana, que representa as transições para os estados ligados, sobreposta a uma função arco-tangente, que representa a transição para o contínuo. A área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro fornece informações sobre a vacância da banda 4d do Pd, sendo que um aumento na área integrada é associado ao esvaziamento da banda. Os valores das áreas obtidos por integração das curvas Lorentzianas estão apresentados na **Tabela 3**.

Figura 10 - Espectros de absorção de raios X medidos na região da borda L3 do Pd normalizados. Catalisadores indicados na figura.

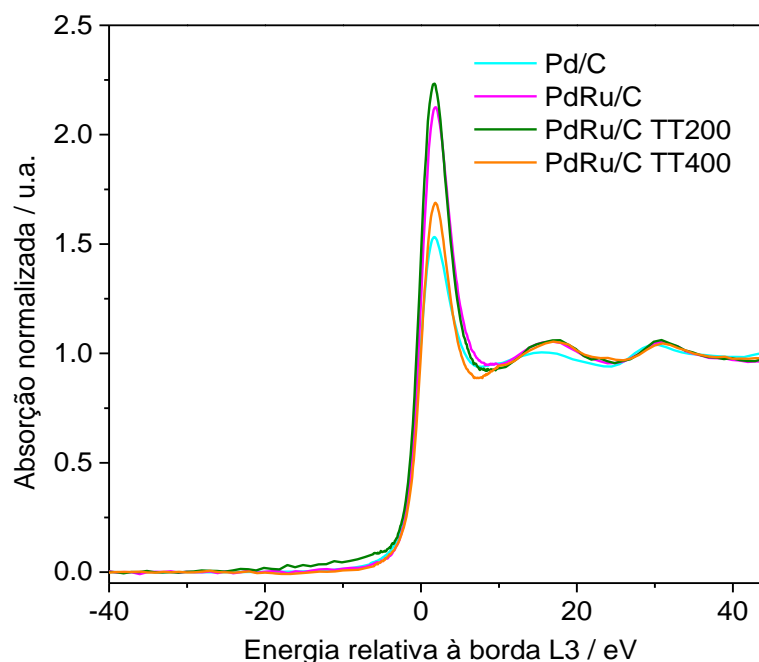


Tabela 3 - Áreas obtidas por integração das Lorentzianas ajustadas aos espectros XAS dos catalisadores contendo paládio.

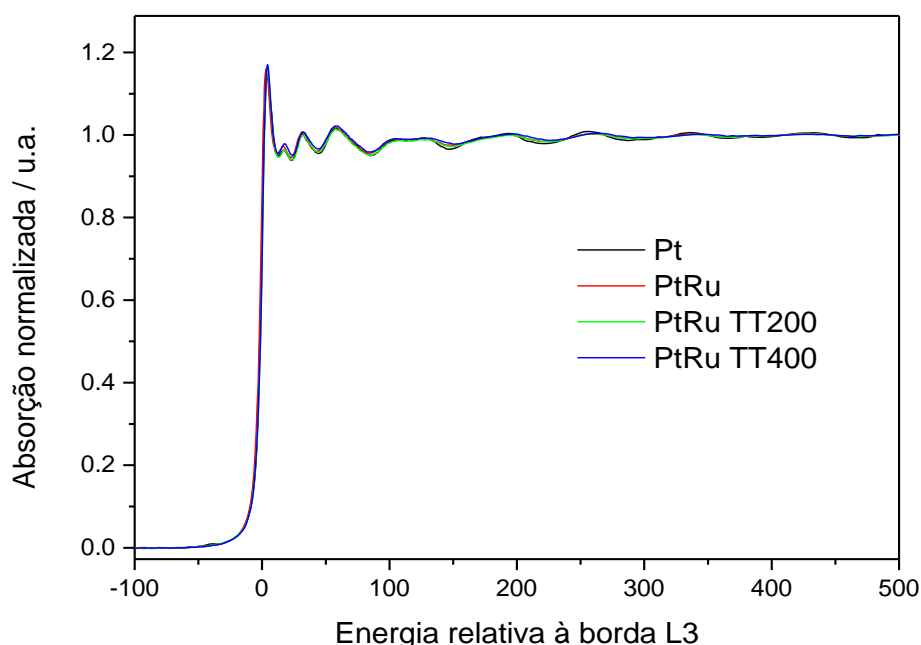
Catalisador	Área integrada da Lorentziana / u.a.
Pd/C	5,9
PdRu/C	9,3
PdRu/C TT200	10,2
PdRu/C TT400	6,1

Lembrando que o valor resultante da integração da curva Lorentziana ajustada a um espectro é proporcional à vacância da banda 4d do Pd, os dados da **tabela 3** revelam que todos materiais que contém Ru apresentam a banda 4d do Pd mais vazia que para o catalisador Pd/C. Ainda não há na literatura nenhum um estudo sobre a estrutura eletrônica do Pd em relação à adição de Ru, mas percebe-se que existe uma tendência similar à observada em medidas *in situ* em meio ácido para materiais de PtRu, para os quais se observa que o Ru e seus óxidos esvaziam a banda 5d da Pt. Os estudos realizados com catalisadores de PtRu mostram que o esvaziamento da banda 5d da Pt produzido pelos óxidos de Ru é maior que o esvaziamento provocado pelo Ru metálico que forma liga com a Pt.⁵⁵ Os dados

evidenciam que a presença de Ru provoca um aumento na vacância da banda 4d do Pd. O pequeno aumento na vacância da banda 4d do Pd para o catalisador PdRu/TT200 é consistente com um pequeno aumento do grau de liga, evidenciado nas medidas de DRX (**Tabela 1**). A queda na vacância da banda 4d do Pd produzido pelo tratamento térmico em 400 °C pode ser atribuído ao aumento mais significativo do grau de liga, que necessariamente acarreta uma diminuição mais pronunciada da quantidade de óxidos de Ru.

Para a avaliação das características eletrônicas dos catalisadores baseados em Pt foram realizadas medidas de espectroscopias de absorção de raios X (XAS) *in situ*. Os materiais foram previamente preparados na forma de pastilhas contendo exatamente 6 mg de Pt por cm². Como as medidas de absorção de raios X foram realizadas *in situ*, foram feitas em meio alcalino. Os espectros foram normalizados utilizando o programa Athena (0.9.20). A **Figura 11** mostra os espectros normalizados de todos os materiais que contém Pt obtidos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ e aplicando um potencial de 0,5 V versus eletrodo reversível de hidrogênio.

Figura 11 - Espectros de absorção de raios X medidos *in situ* na região da borda L₃ da Pt normalizados. Potencial aplicado: 0,5 V. Solução: KOH 0,1 mol L⁻¹.



Assim como no caso anterior, os espectros de absorção foram tratados pelo método de SHUKLA et al.⁶⁶ Os valores das áreas integradas das curvas Lorentzianas ajustadas aos espectros estão representados na **Tabela 4**. Os valores

obtidos parecem mostrar uma tendência inconsistente. No entanto, a comparação direta dos valores não é válida em razão do pequeno tamanho das nanopartículas^{67,68} e pelo fato da variação do tamanho com o tratamento térmico. Apesar das dificuldades envolvidas na análise dos dados, estes são consistentes com o fato do Ru e/ou seus óxidos aumentarem a vacância da banda 5d da Pt, já que os valores obtidos para os materiais PtRu são, em todos os casos, maiores que os da Pt/C.

Tabela 4 - Áreas obtidas por integração das Lorentzianas ajustadas aos espectros XAS obtidos *in situ* em 0,5 V para catalisadores contendo Pt, em meio ácido e em meio alcalino.

Catalisador	Área da integrada da Lorentziana / u.a.
Pt/C	6,1
PtRu/C	6,5
PtRu/C TT200	7,2
PtRu/C TT400	6,9

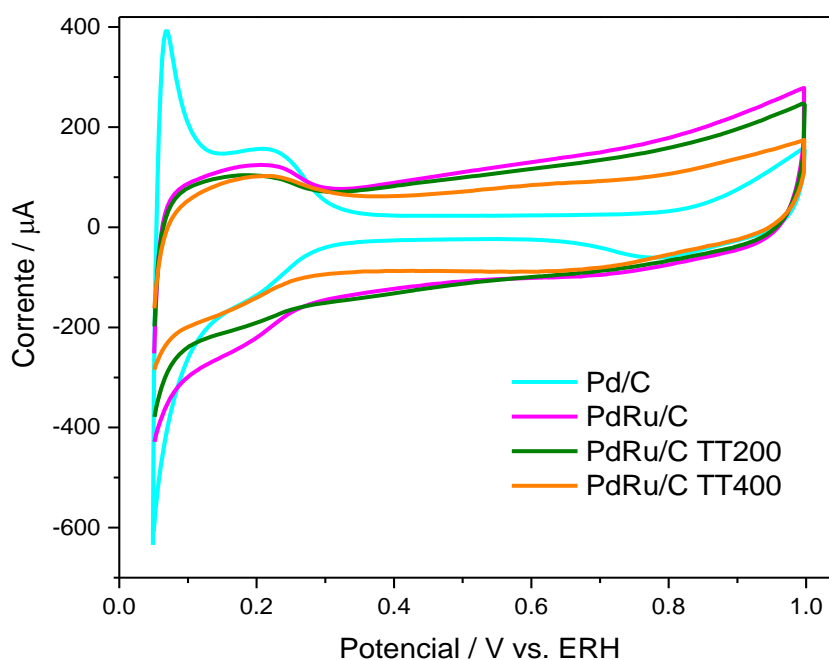
4.4 Estudo das propriedades eletroquímicas em meio ácido

Para os ensaios eletroquímicos, que foram realizados em célula eletroquímica convencional de três eletrodos, o eletrodo de trabalho foi preparado depositando a suspensão do catalisador em mistura de isopropanol e solução de Nafion na superfície do eletrodo de carbono vítreo de modo que a camada de catalisador depositada contivesse 28 μg de metal por cm^2 .

A **Figura 12** mostra as voltametrias cíclicas obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para os materiais a base de Pd. Para Pd/ C podem-se observar na região entre 0,05 V e 0,3 V os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Acima de 0,3 V e até aproximadamente 0,7 V, a corrente é devida unicamente ao carregamento da dupla camada. Nos catalisadores com Ru a região de adsorção/dessorção de hidrogênio é menos definida e a região da dupla camada é larga, evidenciando a presença de óxidos de Ru,^{16,53} que se comportam de forma similar a um capacitor.⁵² Esse aumento na carga pode ser atribuído à presença de óxidos hidratados de Ru do tipo RuO_xH_y . A variação com o potencial pode ainda

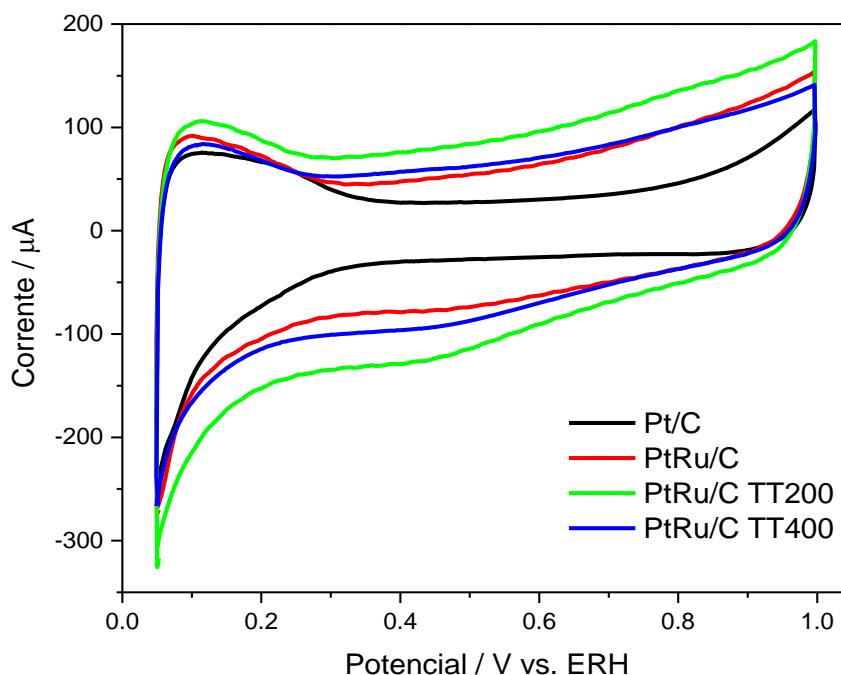
envolver variação no estado de oxidação do Ru, pois dependendo do potencial aplicado este pode estar como Ru^{3+} ou Ru^{4+} . As curvas da **figura 12** mostram ainda que para o catalisador PdRu/C TT400 toda a curva envolve menores cargas, o que pode ser atribuído ao aumento de tamanho de partícula. Para este catalisador, observa-se também que a região da dupla camada é, proporcionalmente, bem menos larga, indicando uma menor quantidade de espécies oxidadas de Ru. Uma redução na quantidade de espécies oxidadas é compatível com o aumento da incorporação de Ru na rede do Pd evidenciado na diminuição do parâmetro de rede (**tabela 1**).

Figura 12 - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura.



A **Figura 13** mostra as voltametrias cíclicas obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os materiais contendo Pt. Pode-se observar para o catalisador Pt/C que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, entre $0,05 \text{ V}$ e $0,3 \text{ V}$, é tipicamente o perfil observado para catalisadores suportados com pequeno tamanho partícula, onde não aparecem definidos os picos usualmente observados para eletrodos de Pt lisa.

Figura 13 - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pt obtidas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Catalisadores indicados na figura.



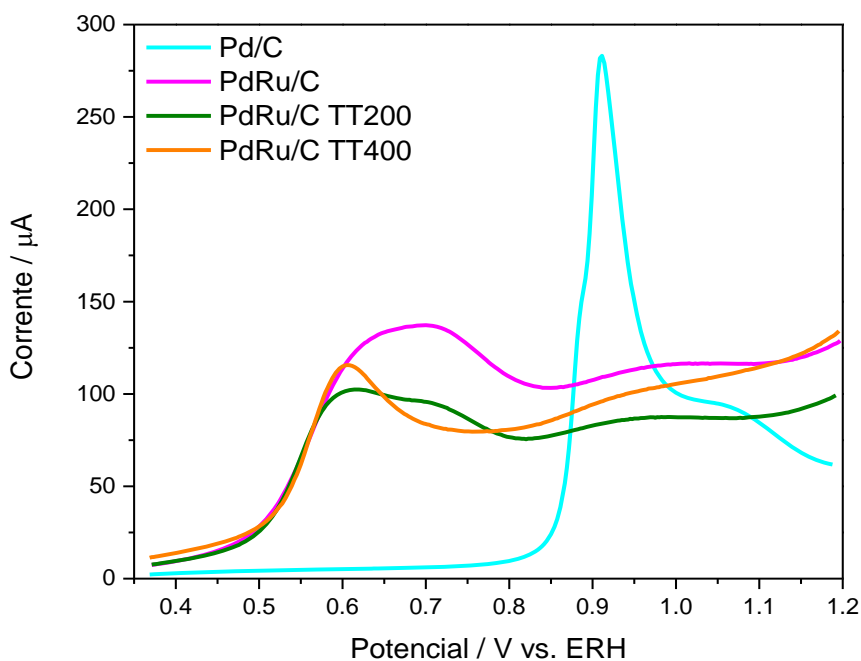
Para os materiais de PtRu se observa o mesmo efeito de aumento da carga na região de dupla camada encontrado nos materiais de Pd devido à presença de óxidos de Ru. No entanto, há diferenças significativas na largura na região da dupla camada que indicariam que a quantidade de óxidos de Ru seria maior para os catalisadores tratados termicamente.

Embora as condições de síntese devessem favorecer a formação de liga, todos os materiais contendo Ru, tanto os baseados em Pd quanto os que contem Pt, mostram a presença de quantidades consideráveis de óxidos de rutênio.

A comparação dos voltamogramas mostra claramente que todos os materiais apresentam variações das cargas envolvidas nas curvas que refletem a combinação de mudanças na área eletroativa do metal base (Pd ou Ru) e das quantidades de óxidos de Ru produzidas pelo tratamento térmico. A voltametria cíclica não permite determinar as áreas eletroquimicamente ativas de Pd ou Pt para estes materiais e, portanto, tal análise será efetuada a partir de medidas de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido (stripping de CO). Para o cálculo da área de Pd (ou Pt) eletroquimicamente ativa as medidas de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido foram realizadas em meio ácido.

As **Figuras 14 e 15** mostram as varreduras de oxidação de CO adsorvido em meio ácido para os materiais contendo Pd e Pt, respectivamente.

Figura 14 - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais contendo Pd. Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

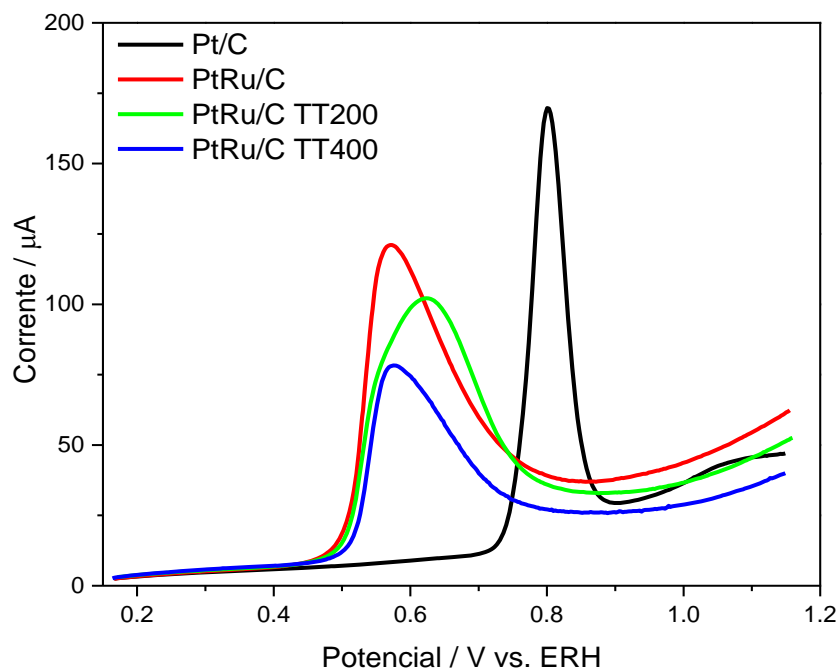


As curvas da **Figura 14** mostram que para todos os materiais PdRu a reação de oxidação do CO adsorvido começa em potenciais consideravelmente menores que para o Pd/C e que há uma significativa redução do valor do potencial do pico. Observa-se também que a forma das curvas dos catalisadores PdRu/C e PdRu/C TT200 são similares, e que na região do máximo de corrente parece haver dois processos sobrepostos que poderiam resultar da falta de homogeneidade da superfície das nanopartículas. Já no caso do catalisador PdRu/ TT400 se observa que a oxidação do CO adsorvido envolve somente um processo que gera um pico de corrente em aproximadamente 0,6 V.

Nas curvas para os materiais contendo Pt da **Figura 15** pode-se observar que os diferentes materiais com Ru mostram picos de oxidação de CO adsorvido em potenciais entre 0,56 e 0,63 V, enquanto para Pt/C o pico aparece em 0,8 V. O catalisador PtRu/C TT200 mostra uma região de máxima corrente mais larga que aparenta envolver dois processos: um que estaria ocorrendo em aproximadamente no mesmo potencial onde se observa o pico de oxidação de CO nos outros dois

materiais que têm Ru e um outro em um potencial maior. Novamente, isso pode ser considerado indício de uma superfície não homogênea.

Figura 15 - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais contendo Pt. Solução: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



De modo geral, a boa atividade catalítica dos materiais de PtRu para a oxidação de metanol tem sido associada à boa atividade destes materiais para oxidar CO. Em consequência, muitos estudos da oxidação de CO adsorvido foram realizados em catalisadores de PtRu, sendo a alta atividade para esta reação explicada em função da proximidade de sítios de Pt e Ru.⁶⁹ Essa interpretação se baseia no mecanismo bifuncional e, assim, a maior ou menor proximidade dos sítios de Ru onde estariam as espécies $\text{OH}_{(\text{ads})}$ e dos sítios da Pt onde se encontrariam adsorvidas as moléculas de CO afetaria sua remoção. Nas zonas com sítios de Pt e Ru bem próximos (zonas tipo I) o mecanismo bifuncional seria facilitado em relação aos sítios menos próximos (zonas tipo II).⁶⁹

Para o cálculo das áreas de Pd e Pt eletroquimicamente ativas foram integrados os picos de oxidação das **Figuras 14 e 15**. Para a integração, uma varredura de potencial obtida sem monóxido de carbono foi subtraída da varredura das Figura 14 e 15 e o pico resultante foi integrado. As integrais foram relacionadas com a velocidade de varredura para obtenção da carga. A área de Pt ativa foi obtida

considerando que a oxidação de CO adsorvido em 1 cm² de Pt envolve uma carga de 420 µC. O cálculo da área de Pd exige um processo diferente, pois a carga obtida pela integração do pico corresponde apenas 70% da área total.⁷⁰ As áreas calculadas são mostradas na **Tabela 5**. Estes valores serão fundamentais para a normalização das correntes medidas nos experimentos oxidação de metanol, tanto nos que foram realizados com varreduras de potencial quanto nos efetuados por cronoamperometria.

Tabela 5 - Áreas eletroquimicamente ativas de Pd e Pt calculadas a partir das curvas de oxidação de CO adsorvido.

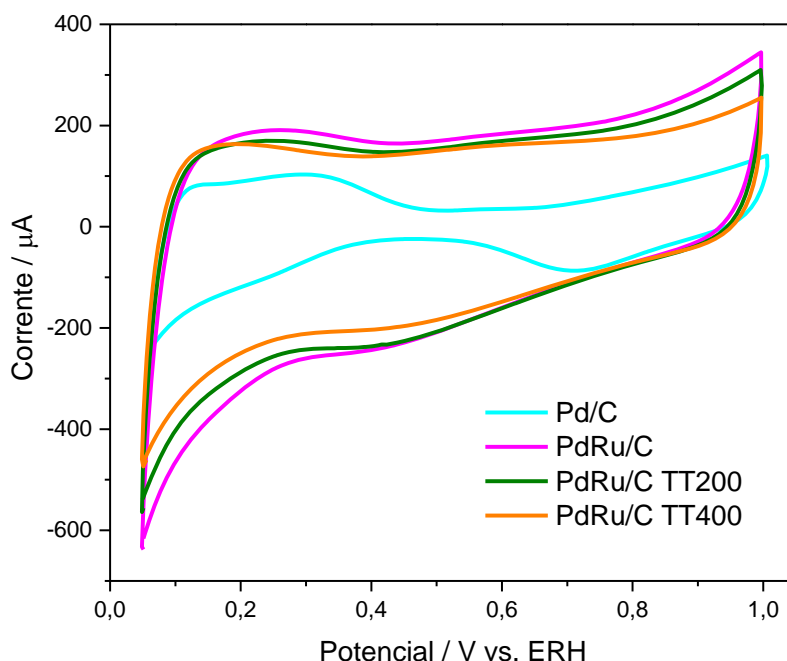
Catalisador	Área / cm ²	Catalisador	Área / cm ²
Pd/C	5,2	Pt/C	2,2
PdRu/C	4,9	PtRu/C	3,8
PdRu/C TT200	3,5	PtRu/C TT200	3,6
PdRu/C TT400	2,6	PtRu/C TT400	2,3

Da comparação dos dados apresentados na **Tabela 5** é possível observar que o tratamento térmico produz uma diminuição da área, que pode ser atribuída, em princípio, ao aumento do tamanho da partícula combinado com uma mudança na distribuição dos metais na superfície resultante do aumento do grau de liga.

4.4 Estudo das propriedades eletroquímicas em meio alcalino

O comportamento eletroquímico geral dos catalisadores também foi avaliado utilizando como eletrólito solução de KOH. Curvas de voltametria cíclica são mostradas nas **Figuras 16 e 17** para os catalisadores baseados em Pd e Pt, respectivamente.

Figura 16 - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Catalisadores indicados na figura.

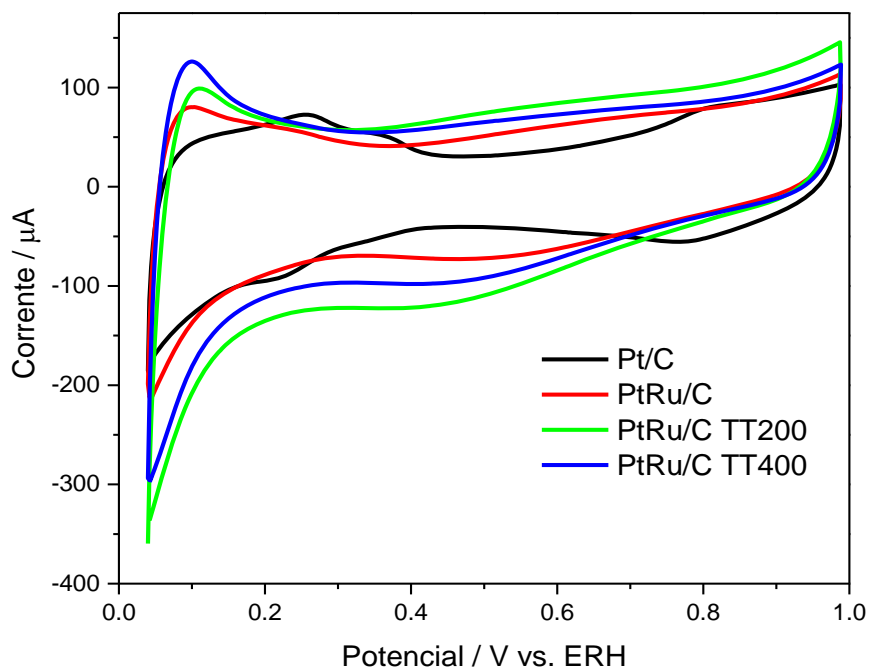


Na **Figura 16**, observa-se que a curva do catalisador Pd/C mostra uma região de dupla camada envolvendo um intervalo estreito de potenciais, em razão de que o início dos processos de oxidação do Pd ocorrem em potenciais mais baixos em meio básico. Dessa forma, estes processos aparecem mais próximos à região de adsorção/dessorção de hidrogênio. A diferença nas cargas envolvidas nas curvas dos materiais com Ru em relação à curva do Pd/C é mais pronunciada que em meio ácido, provavelmente porque o meio alcalino favorece a oxidação do Ru na superfície das partículas.

Na **Figura 17** pode-se observar que a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 V e 0,3 V) do material Pt/C está mais definida em comparação às curvas obtidas em meio ácido, provavelmente devido à ausência de espécies que se adsorvam nessa região de potencial (em meio ácido ocorre adsorção de HSO₄⁻). Novamente, a região de dupla camada envolve um intervalo de potenciais mais estreito que em meio ácido, como esperado. As correntes para os materiais contendo Ru são bem superiores que as medidas para Pt/C e a região de carregamento da dupla camada é larga. Esse efeito também está associado à presença de espécies oxidadas de Ru do tipo RuO_xH_y como já discutido. Em relação ao tratamento térmico, o comportamento dos materiais nos experimentos de voltametria cíclica não mostrou mudanças em relação à tendência observada em

meio ácido. A principal modificação observada é em relação às cargas dos voltamogramas, sendo que não ocorreu mudança na forma geral das curvas.

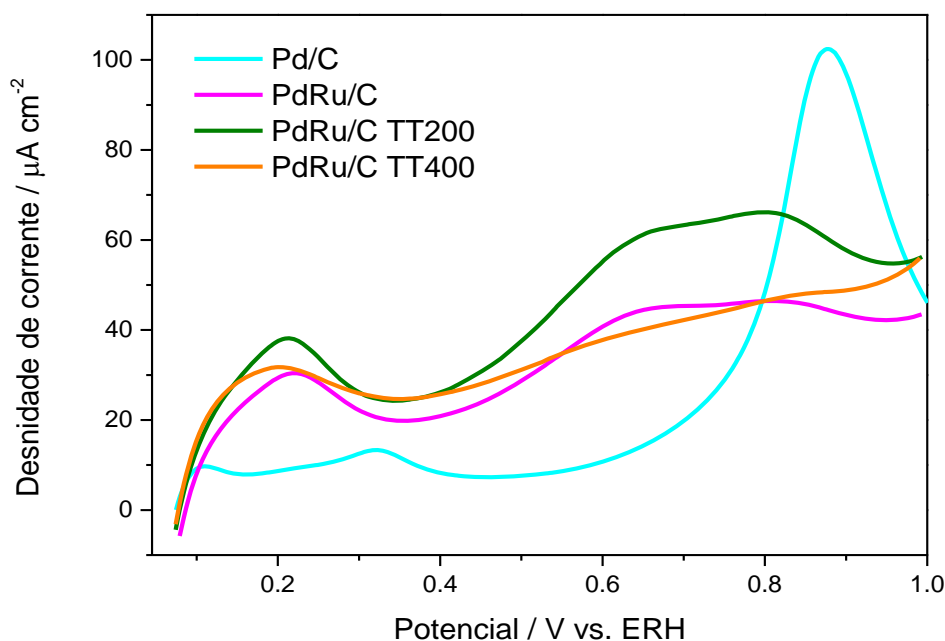
Figura 17 - Voltametrias cíclicas dos materiais contendo Pd obtidas em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Catalisadores indicados na figura.



4.5 Atividade catalítica para a oxidação de metanol

A atividade para a oxidação de metanol foi investigada de maneira comparativa em meio alcalino em razão de que neste meio o Pd é completamente inativo para esta reação. A **Figura 18** mostra as curvas obtidas por varredura de potencial para os materiais de Pd em solução de metanol em KOH.

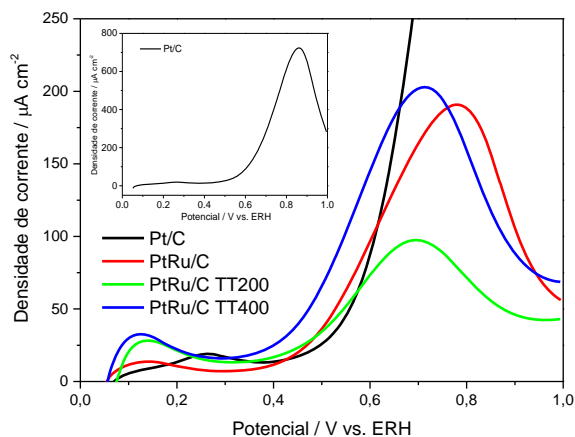
Figura 18 - Varreduras de potencial para os materiais baseados em Pd em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .



Pode-se observar na **Figura 18** que entre 0,05 V e 0,4 V existe uma baixa variação da corrente para o material de Pd devido à adsorção de metanol na superfície que inibe os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio. Outra observação importante é que há uma diferença significativa nas correntes em todo o intervalo de potenciais abaixo de aproximadamente 0,8 V. No entanto, isso não pode ser considerado um indício de uma melhora na atividade para a oxidação de metanol porque as correntes medidas em uma varredura de potencial são sempre a soma da corrente dos processos faradaicos (neste caso a oxidação de metanol) e da corrente de carregamento da dupla camada. Estas duas contribuições à corrente total não podem ser separadas. Por outro lado, as curvas de voltametria na ausência de metanol na solução (**Figura 16**) mostram claras diferenças de corrente na região da dupla camada. De tal forma, a maneira adequada de determinar se existe uma diferença na atividade catalítica para a oxidação de metanol é a comparação de curvas cronoamperométricas.

A **Figura 19** mostra as varreduras de potencial para os materiais de Pt em solução de metanol em KOH.

Figura 19 - Varreduras de potencial para os materiais baseados em Pt em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} . Inserida: a curva completa para o catalisador Pt/C.

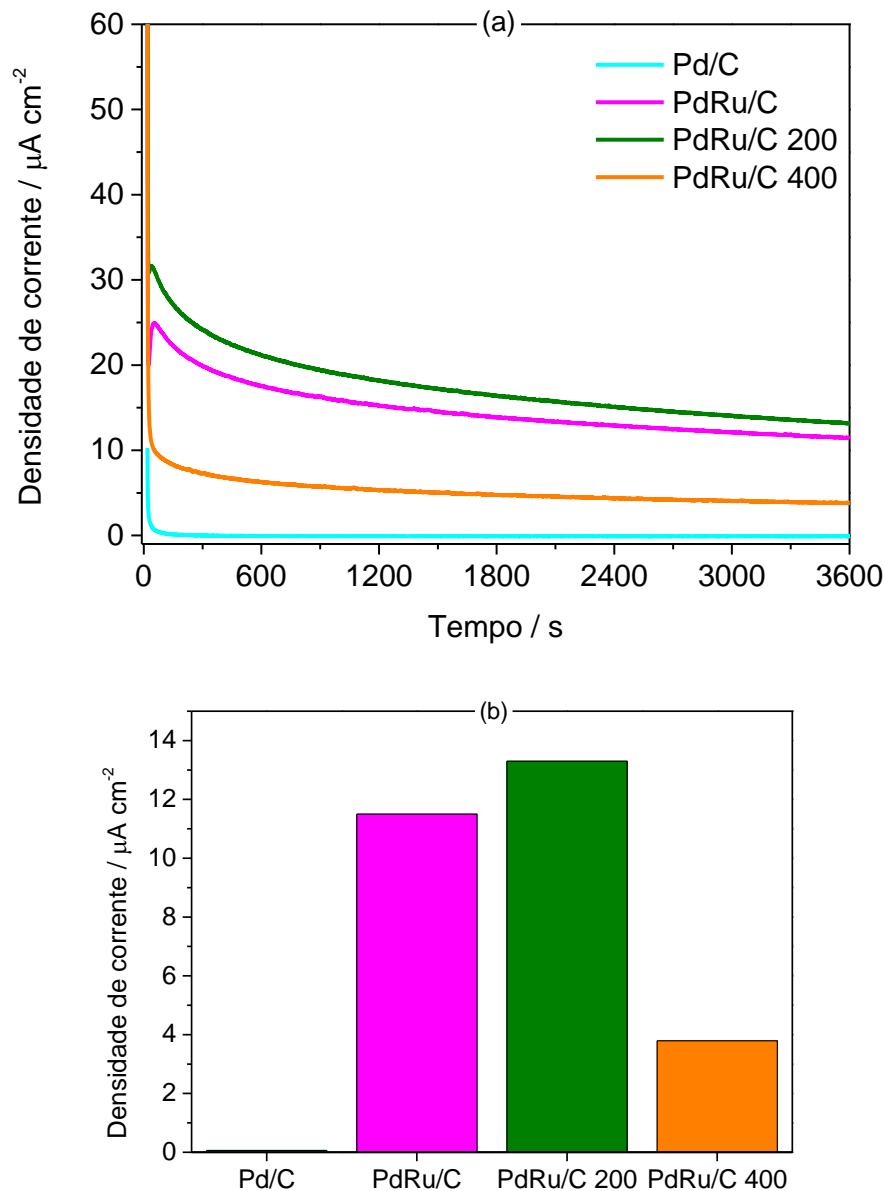


Novamente, observa-se a diminuição da carga na região de dessorção de hidrogênio para Pt/C, uma vez que a solução contém metanol e este se adsorve na superfície da Pt em baixos potenciais. Apesar de não ser possível avaliar a atividade pela comparação das correntes medidas nas curvas voltamétricas, as curvas da **Figura 19** indicam que a reação de oxidação de metanol se inicia em potenciais mais baixos nos catalisadores que tem Ru.

A **Figura 20** mostra as cronoamperometrias de oxidação de metanol em $0,5 \text{ V}$ em meio básico para os materiais baseados em Pd e uma comparação das correntes após uma hora de polarização.

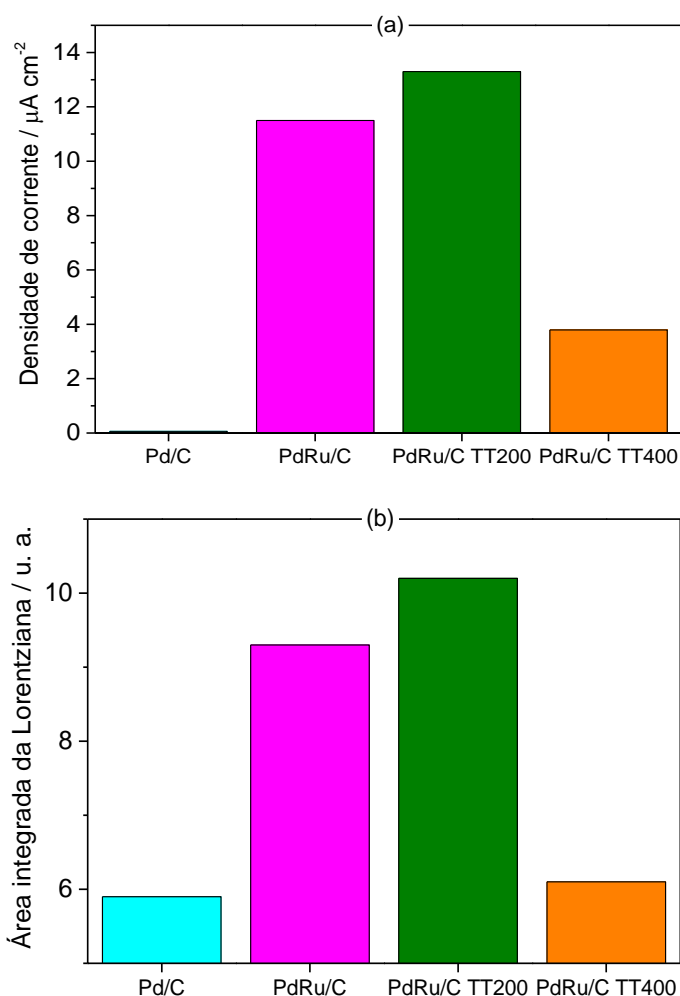
Observa-se na **Figura 20** que os materiais com Ru têm um desempenho catalítico muito superior ao material Pd/C. Nota-se também que o tratamento térmico em $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ provocou um aumento da atividade para a oxidação de metanol enquanto para catalisador PdRu/C TT400 se observa atividade menor que para PdRu/C. Estes efeitos poderiam estar associados às diferentes quantidades de Ru na forma de liga com Pd e de óxidos de Ru.

Figura 20 - (a) Curvas cronoamperometricas de oxidação de metanol em meio alcalino para os catalisadores com Pd. Solução: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial $0,5 \text{ V vs. ERH}$ (b) Comparação das densidades de corrente após uma hora de polarização.



Estas variações afetam, como mostrado anteriormente, as propriedades eletrônicas. A **Figura 21** apresenta uma comparação entre a densidade de corrente e a área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro de absorção de raios X, que como já mencionado é proporcional à vacância da banda 4d do Pd.

Figura 21 - Gráficos para comparação da (a) densidade de corrente de oxidação de metanol após 1 hora em 0,5 V e (b) área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro XAS.



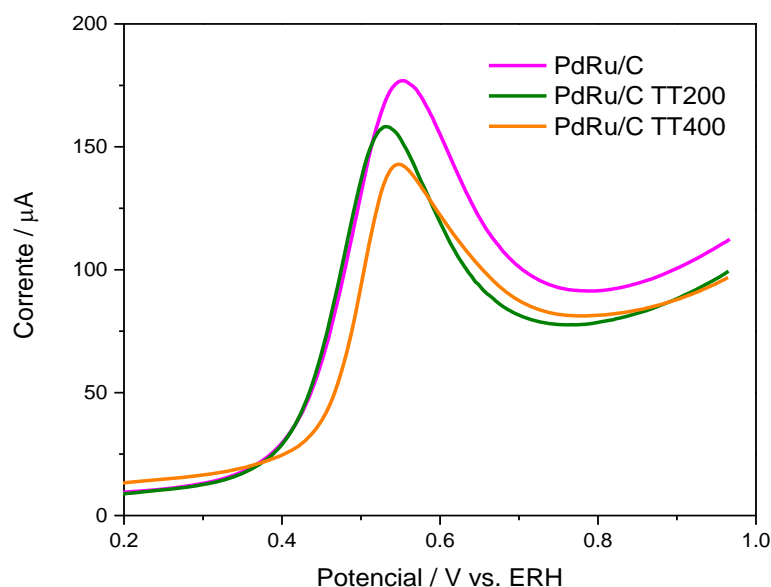
A **Figura 21** mostra claramente a correlação existente para os materiais com Pd entre a densidade de corrente de oxidação de metanol e a vacância da banda 4d do Pd. Percebe-se que as correntes de oxidação de metanol são maiores a medida que aumenta a vacância da banda 4d do Pd (maior área integrada da Lorentziana). Assim, pode-se dizer que os catalisadores com a banda 4d do Pd mais vazia são mais ativos para a oxidação de metanol em meio básico. Esta tendência concorda com os resultados de estudos da oxidação de metanol em meio ácido para catalisadores PtRu/C com o mesmo tamanho de partícula.^{16,55} Estes estudos mostraram que uma maior vacância da banda 5d da Pt promove um aumento da corrente de oxidação de metanol e um aumento na produção de CO_2 .

Medidas de oxidação de CO em meio básico foram realizadas visando determinar se as diferenças de corrente observadas para os distintos catalisadores

de PdRu poderiam também estar associadas a uma diferença nas atividade para oxidar CO.

As curvas de oxidação em meio básico de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido para os catalisadores de PdRu estão mostradas na **figura 22**. Nota-se que os picos de oxidação de CO aparecem em potenciais inferiores comparados aos observados em meio ácido, provavelmente devido à presença de espécies OH^- na solução que facilitam o processo de oxidação. O catalisador PdRu/C TT200 mostra um pico de oxidação de CO em um potencial menor que os materiais PdRu/C e PdRu/C TT 400. Por outro lado, o potencial de pico para PdRu/C TT 400 é ligeiramente menor que para PdRu/C, mostrando que não há uma correlação direta entre a oxidação de CO e os desempenhos para a oxidação de metanol. Essa observação também concorda com estudos realizados com catalisadores de PtRu que mostraram que o material mais ativo para oxidar metanol em meio ácido não é necessariamente o mais ativo para a remoção do CO da superfície.^{16,55}

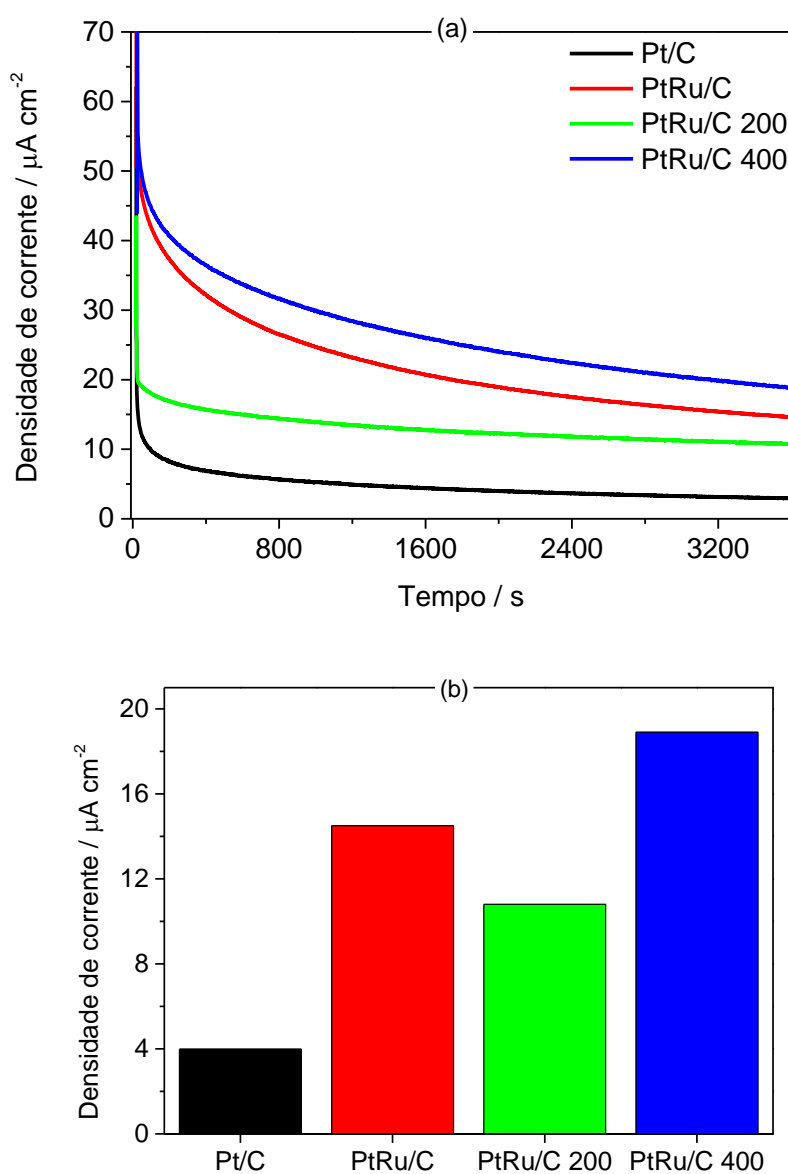
Figura 22 - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais de PdRu. Solução: KOH 0,1 mol L⁻¹; velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.



Medidas similares às descritas para os catalisadores com Pd foram realizadas para os materiais com Pt e os resultados são apresentados a seguir. A **Figura 23** mostra as cronoamperometrias de oxidação de metanol em meio básico em 0,5 V e uma comparação das densidades de corrente após uma hora de polarização.

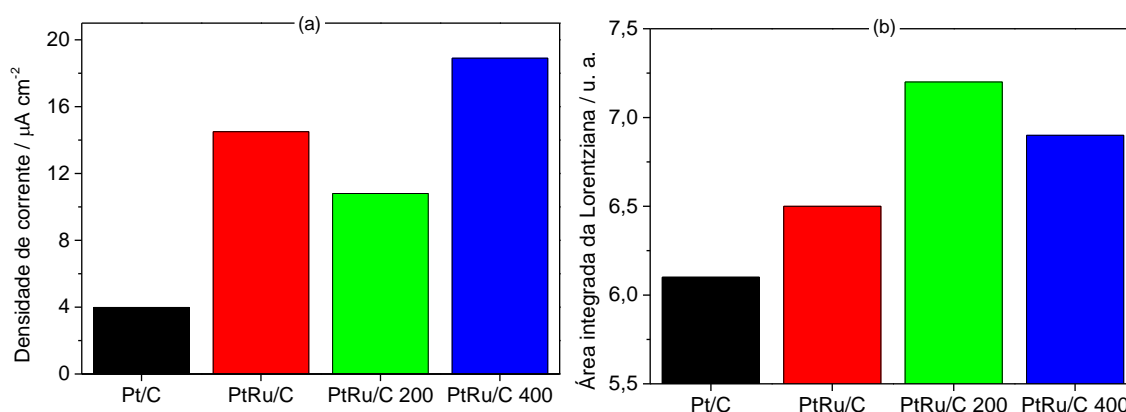
Observa-se que, como esperado, a atividade para a oxidação de metanol dos materiais com Ru é superior que para Pt/C. As densidades de corrente de oxidação de metanol após 1 hora de polarização não mostram a mesma tendência que a observada para os materiais com Pd, sendo o melhor desempenho obtido para o catalisador PtRu/C TT 400.

Figura 23 - (a) Curvas cronoamperometricas de oxidação de metanol em meio alcalino para os catalisadores com Pt. Solução: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial $0,5 \text{ V vs. ERH}$ (b) Comparação das densidades de corrente após uma hora de polarização.



No caso dos catalisadores de Pt, não se observou uma correlação direta entre as correntes de oxidação de metanol e a vacância da banda 5d da Pt, como mostrado na **figura 24**. O catalisador PtRu/C TT200 mostrou a menor corrente de oxidação de metanol apesar de ter, aparentemente, uma maior vacância da banda 5d da Pt. Até o presente momento, em nenhum outro trabalho foram estudadas as características eletrônicas de catalisadores de PtRu em meio básico. Um efeito do meio nas características dos óxidos de Ru poderia, eventualmente, afetar de modo diferente a vacância da banda da Pt. Deve-se lembrar, no entanto, que os dados de absorção de raios X foram medidos *in situ* e, neste caso, uma comparação direta só pode ser feita para materiais com tamanhos de partícula similares. Por outro lado, partículas muito pequenas resultam numa maior área de Pt exposta à solução e que pode formar óxidos que aumentam o esvaziamento da banda. As diferenças nas quantidades de óxidos de Ru observadas nas voltametrias cíclicas em solução sem álcool combinadas com as mudanças na estrutura da superfície e os pequenos tamanhos das nanopartículas, discutidas anteriormente, inviabilizam uma análise das propriedades eletrônicas, cuja variação seria o resultado de uma combinação de diferentes efeitos.

Figura 24 - Gráficos para comparação da (a) densidade de corrente de oxidação de metanol após 1 hora em 0,5 V e (b) área integrada da Lorentziana ajustada ao espectro XAS.



Na **figura 25** estão mostradas as curvas de oxidação em meio básico de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido para os catalisadores de PtRu. Nota-se que para o catalisador PtRu/C o pico de oxidação de CO aparece em potencial menor que para outros materiais. Este material, que pode ser considerado mais eficiente para oxidar o CO, não é o que mostra a maior corrente de oxidação de

metanol concordando com dados da literatura^{16,55} e com os resultados obtidos para os materiais com Pd. Também deve-se mencionar a falta de correlação direta entre a oxidação de CO e as propriedades eletrônicas dos catalisadores. A **Tabela 6** resume todos os valores de potencial do pico de oxidação de CO adsorvido obtidos em meio básico.

Figura 25 - Curvas de oxidação de monóxido de carbono adsorvido para os materiais de PtRu. Solução: KOH 0,1 mol L⁻¹; velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

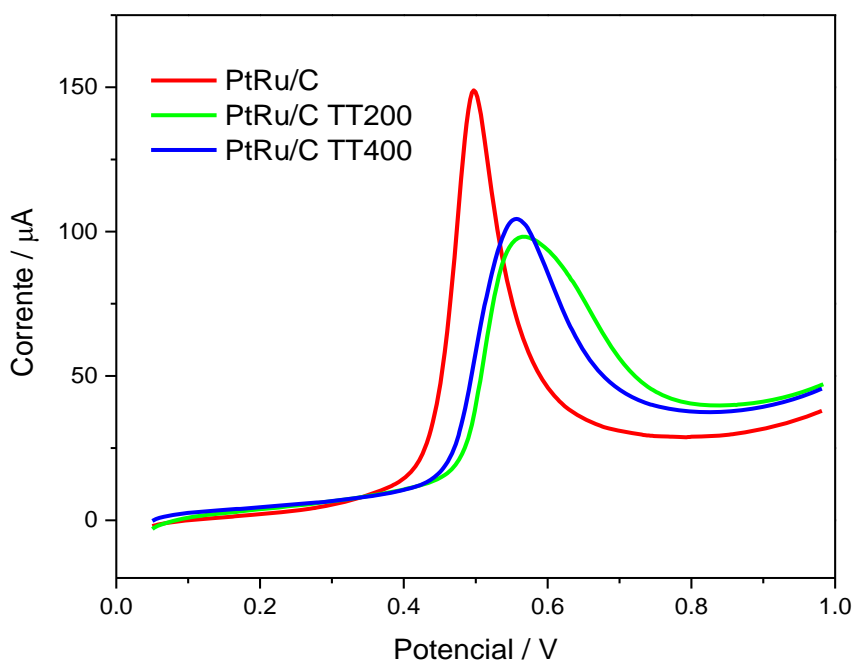


Tabela 6 - Potenciais de pico de oxidação de CO em meio alcalino.

Catalisador	Potencial de pico de oxidação de CO / V	Catalisador	Potencial de pico de oxidação de CO / V
Pd/C	0,81	Pt/C	0,65
PdRu/C	0,55	PtRu/C	0,49
PdRu/C TT200	0,53	PtRu/C TT200	0,56
PdRu/C TT400	0,54	PtRu/C TT400	0,55

De acordo com a **Tabela 6**, a presença de Ru desloca o pico de oxidação de CO para valores menores de potencial em relação aos metais puros (Pd ou Ru). Esse efeito já foi relatado inúmeras vezes para materiais de PtRu e meio ácido^{52,53,69} enquanto outro estudo aponta o mesmo efeito em meio básico.⁴⁰ Para os materiais

que contém Pd e Ru o potencial de pico de oxidação de CO não sofreu mudanças significativas em relação ao tratamento térmico indicando que provavelmente existe um outro fator que contribui para oxidação de CO que não seja a aproximação de sítios de Pd e Ru. Em meio alcalino, Pd e Pt se oxidam em potenciais mais baixos e isso pode gerar as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do CO tanto nos sítios de Ru quanto nos sítios do metal ativo (Pd ou Pt). Por outro lado, os materiais de Pt e Ru mostraram aumento do potencial de pico de oxidação de CO com o tratamento térmico, que não pode ser explicado com os dados disponíveis.

As cronoamperometrias de oxidação de metanol nos materiais com Ru mostram que os catalisadores baseados em Pd apresentam densidades de corrente menores que os baseados em Pt. Comparando-se os materiais com melhor desempenho de cada conjunto observa-se uma queda em torno de um terço de PtRu/C TT400 ($19 \mu\text{A cm}^{-2}$) para PdRu/C TT200 ($13 \mu\text{A cm}^{-2}$). No entanto, a queda em desempenho poderia ser compensada pela queda do custo envolvida na substituição da Pt por Pd.

4.6 Determinação dos produtos da oxidação de metanol

Os dados de cronoamperometria mostram claras diferenças nas atividades catalíticas para a oxidação de metanol dos distintos materiais preparados. No entanto, informações importantes que ajudem a compreender a origem dos diferentes desempenhos podem ser obtidas estudando os produtos formados durante a reação. Estas informações podem contribuir a elucidar quais são as vias de reação predominantes e quais os produtos principais da oxidação de metanol.

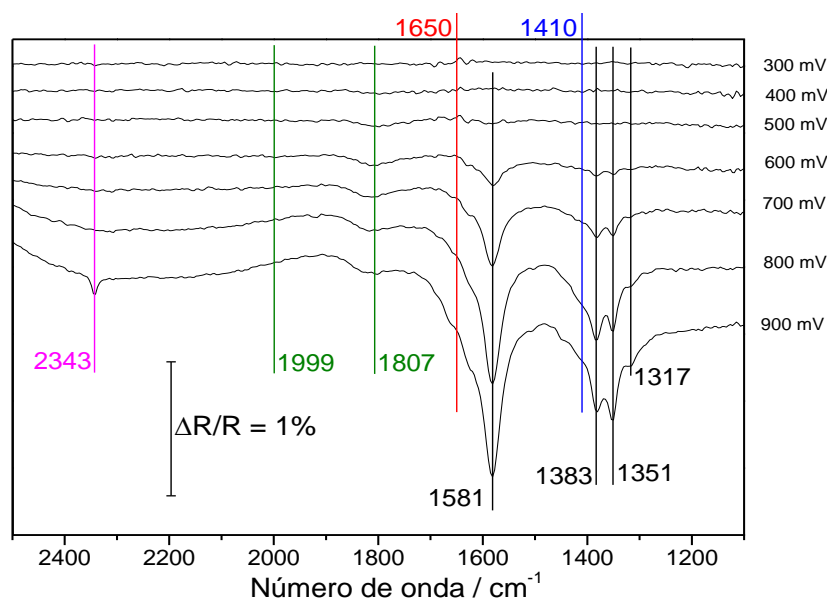
Assim, foram feitas medidas de espectroscopia na região do infravermelho *in situ* com transformada de Fourier (FTIR *in situ*) para análise das espécies formadas na reação de oxidação de metanol nos diferentes potenciais.

Para facilitar a análise dos dados tomou-se como exemplo o espectro de Pd/Ce listaram-se todas as bandas que são possíveis de ser encontradas em conjunto com a tabela das vibrações. A Tabela 7 mostra a correlação das vibrações com seus respectivos comprimentos de onda e a Figura 26 mostra o espectro do material de Pd/C com todas as bandas atribuídas.

Tabela 7: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR.

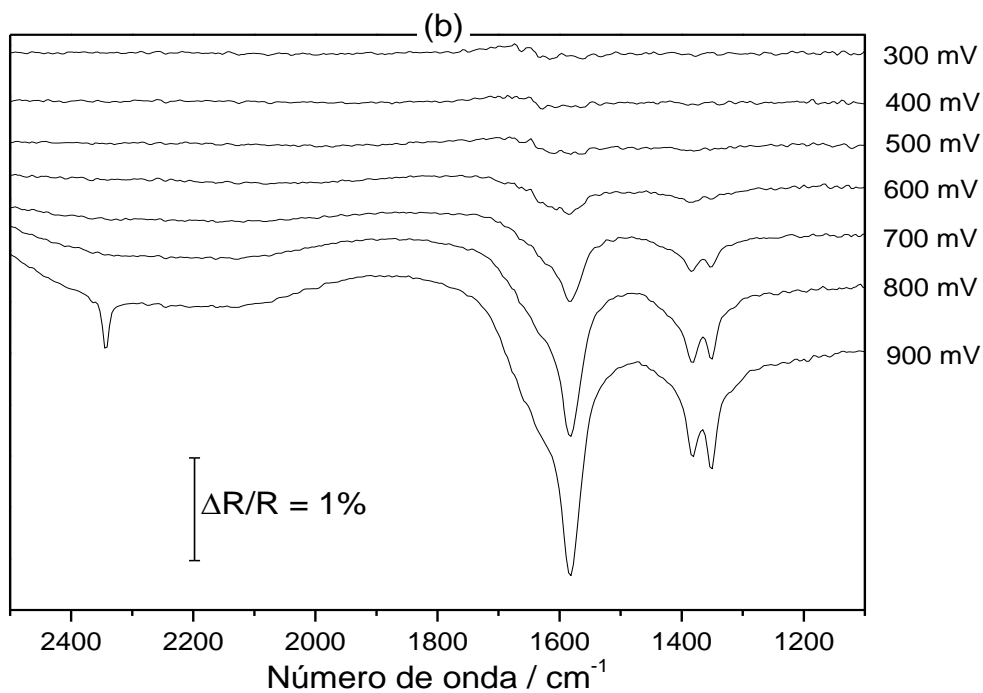
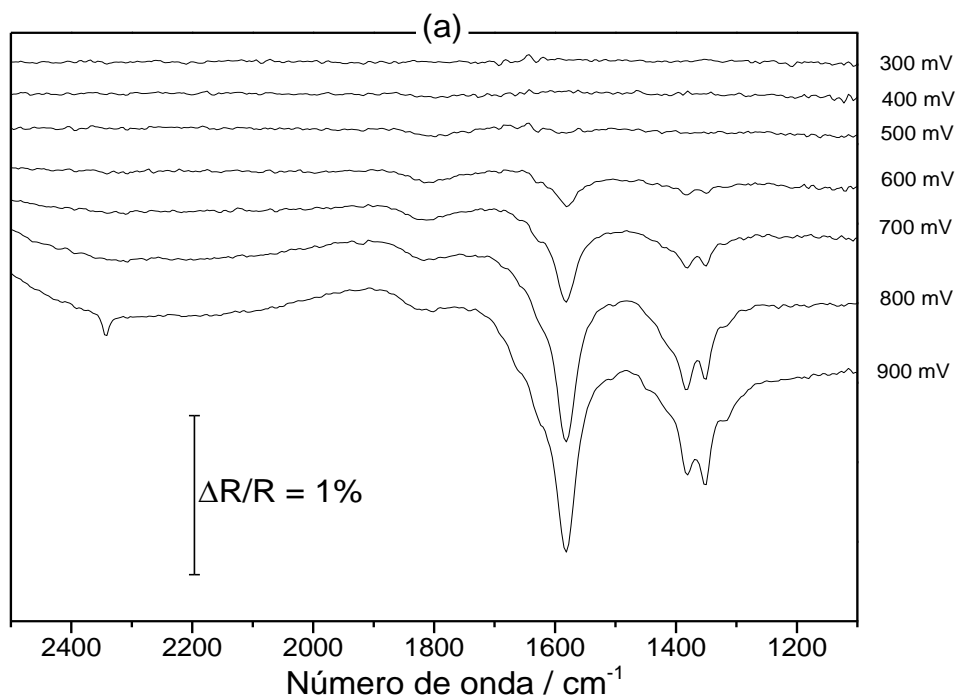
Número de onda / cm^{-1}	Atribuições
1317	Estiramento C-H formiato adsorvido
1351	Vibração simétrica O-C-O do formiato em solução
1383	Vibração assimétrica O-C-O do formiato em solução
1410	Estiramento simétrico do CO_3^{2-}
1581	Estiramento C=O do formiato0
1650	H_2O
1807	CO adsorvido em ponte
1999	CO adsorvido na forma linear
2343	CO_2 em solução

Figura 26 - Espectro de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pd/C. Condições: Solução: metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100.

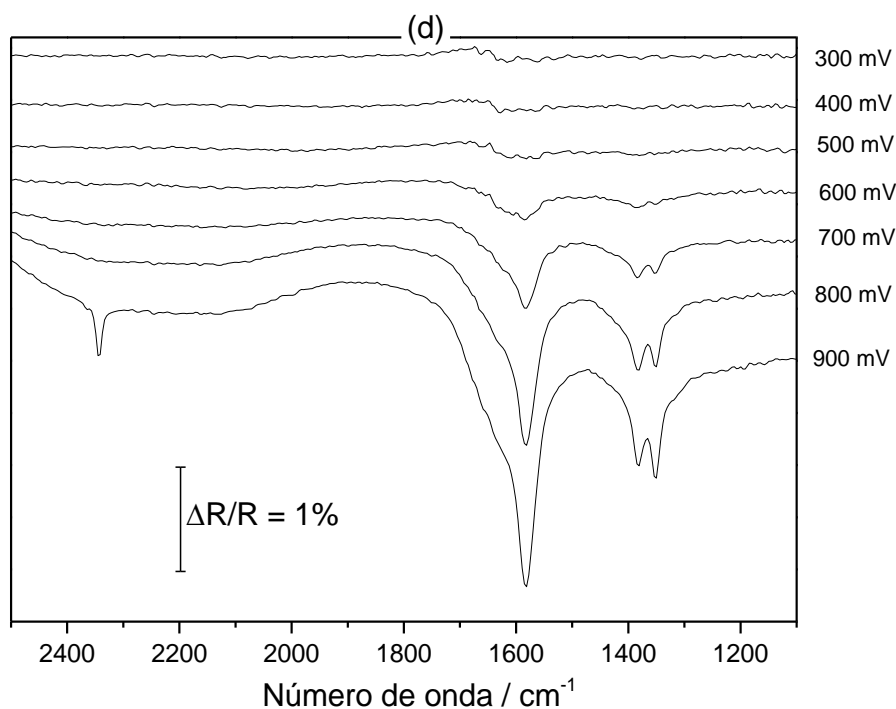
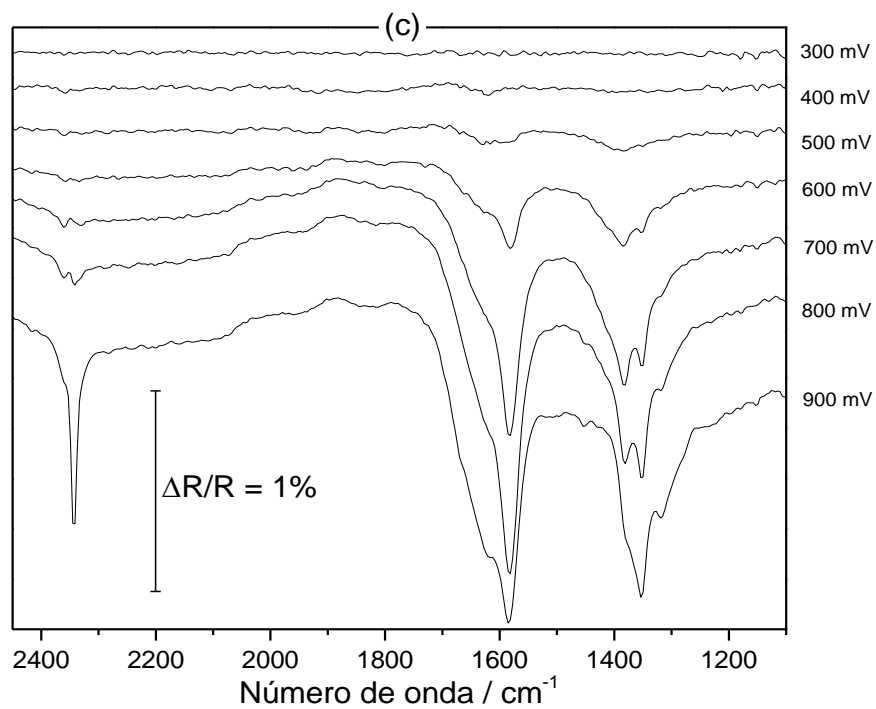


A **Figura 27** mostra uma série de espectros coletados em solução básica contendo metanol para os diferentes catalisadores baseados em Pd no intervalo de 0,3 V a 0,9 V.

Figura 27 - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pd/C (a), PdRu/C (b), PdRu/C TT200 (c), e PdRu/C TT400 (d). Condições: Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100.



Continuação da **Figura 27**



Com aumento do potencial aplicado, verifica-se o aparecimento simultâneo de algumas características espectrais para todos os materiais. Com base nos dados da literatura⁷¹⁻⁷⁵, as bandas positivas que aparecem em aproximadamente 1581, 1383 e 1351 cm^{-1} podem ser atribuídas a formiato em solução. Estas bandas corresponderiam, respectivamente, ao estiramento C=O, à vibração assimétrica O-C-O e à vibração simétrica O-C-O. A banda positiva em 1317 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do formiato adsorvido na superfície pelos dois átomos de

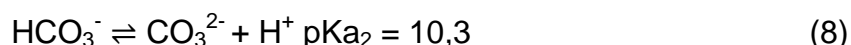
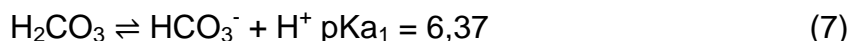
oxigênio. Há ainda um sinal observado em aproximadamente 1650 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao aumento da quantidade de água na camada fina de eletrólito.⁷²⁻⁷⁵

A análise das bandas em 1383 e 1351 cm^{-1} , atribuídas a formiato em solução, revela que as intensidades relativas não são constantes. Essa mudança na proporção das bandas pode ser interpretada como resultado da aparição em torno a 1410 cm^{-1} de uma banda que pode ser atribuída ao estiramento simétrico do CO_3^{2-} .

Em $0,9\text{ V}$, aparece em todos os espectros uma banda em 2343 cm^{-1} que evidencia a formação de CO_2 , uma vez que acima desse potencial a reação de oxidação de metanol promove a diminuição do pH da camada fina e então essas espécies podem ser formadas.

Para os espectros da **Figura 27** também foi possível identificar bandas pouco intensas em 1807 cm^{-1} associadas à presença de CO_{ads} em ponte e em 1999 cm^{-1} associadas à presença de CO_{ads} na forma linear (CO_{L}).⁷⁵

De modo geral a **Figura 27** mostra que os principais produtos de reação são formiato e $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$. A comparação dos espectros dos diferentes materiais mostra que em todos os casos se observa formação de CO_2 em $0,9\text{ V}$. Em relação à formação das espécies carbonato (CO_3^{2-}) e dióxido de carbono (CO_2) devem-se levar em consideração os seguintes equilíbrios:

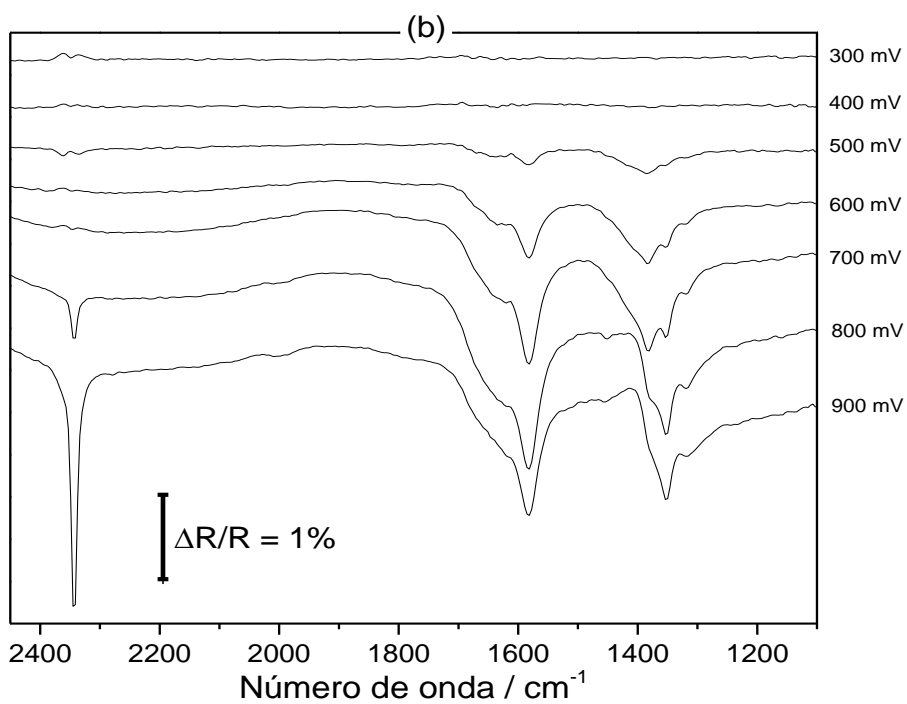
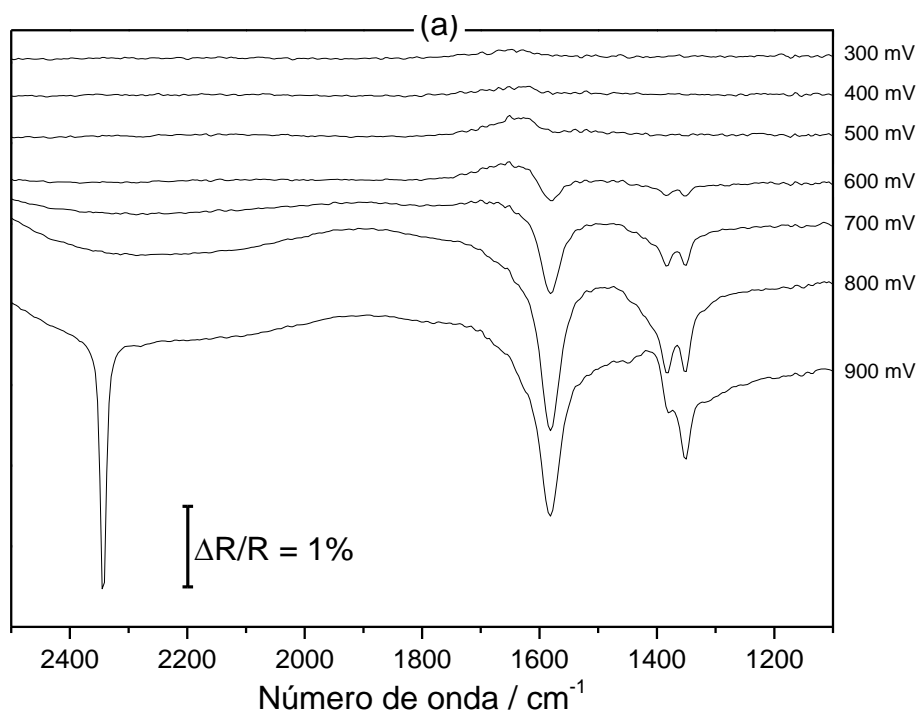


Observa-se claramente pelo pKa da formação do carbonato⁷⁶ que a sua presença em quantidades significativas só é possível com um pH alto, ou seja, em baixos potenciais ($0,4\text{ V} - 0,5\text{ V}$). O aumento do potencial e a consequente diminuição do pH faz com que a banda em 1383 cm^{-1} sofra variações devido ao desaparecimento de carbonato (1410 cm^{-1}). Uma vez que a solução da camada fina se torna suficientemente ácida, é possível verificar a presença de CO_2 . Essa informação é válida, pois se percebe grande variação na intensidade da banda em 1383 cm^{-1} em função da sobreposição da banda de carbonato (1410 cm^{-1}), ou seja, existe uma evidência clara da capacidade da oxidação completa do metanol mostrando a eficiência dos catalisadores estudados. Nota-se que a intensidade relativa da banda de CO_2 em 2343 cm^{-1} é muito maior no espectro do catalisador PdRu/C TT200 que nos espectros dos outros materiais.

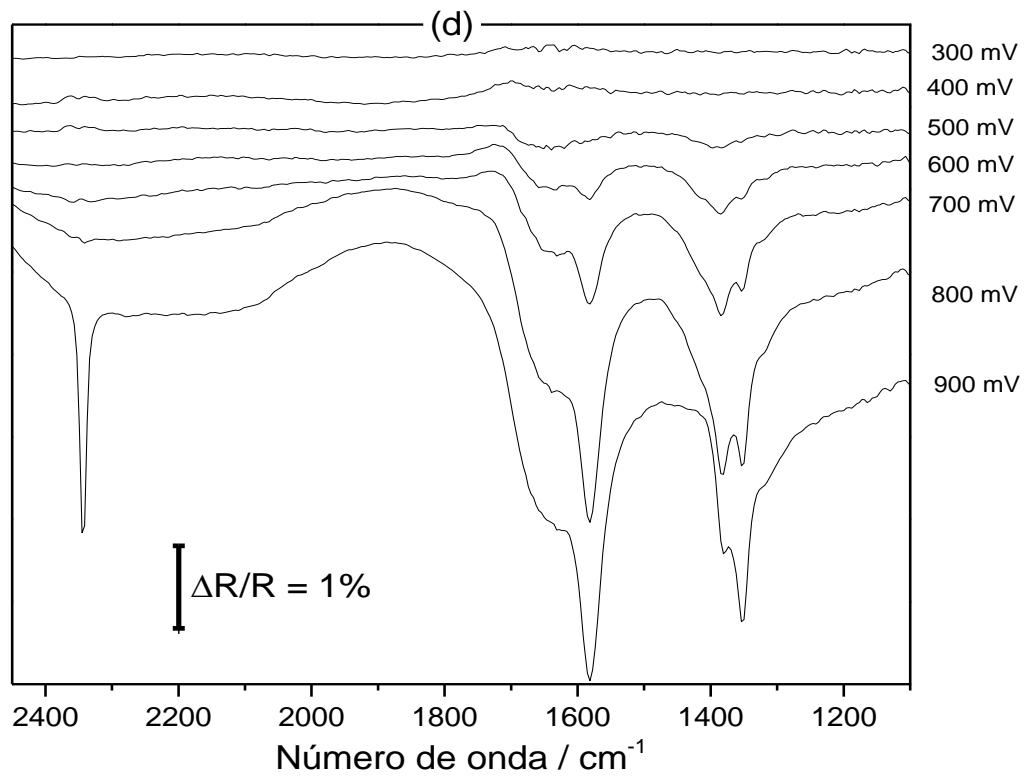
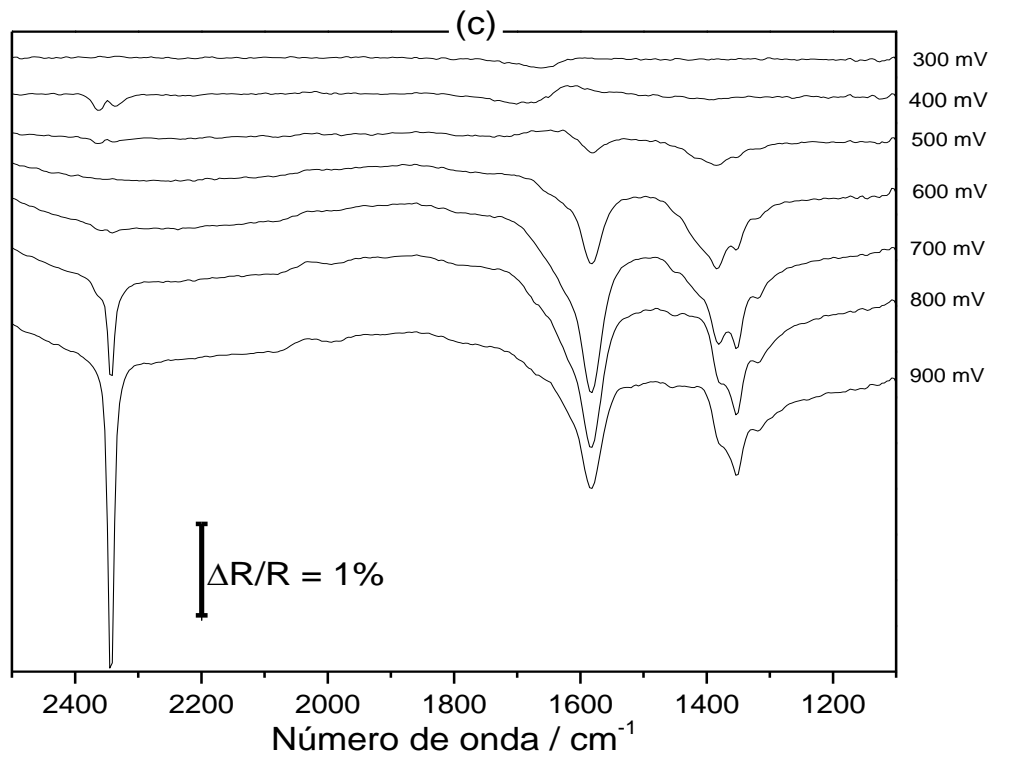
A **Figura 28** mostra os espectros coletados em solução básica contendo metanol para os diferentes catalisadores a base de Pt no intervalo de 300 mV a 900 mV. De modo geral, observa-se que as características gerais dos espectros são similares. São observadas as bandas positivas em 1581, 1383 e 1351 cm^{-1} atribuídas a formiato em solução, a banda em 1317 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do formiato adsorvido na superfície e em altos potenciais a banda em 2343 cm^{-1} atribuída a CO_2 . Também foi possível identificar bandas pouco intensas em 1999 cm^{-1} que correspondem ao CO_{ads} na forma linear e em 1807 cm^{-1} associadas à espécie CO_{ads} em ponte. Novamente, as intensidades relativas das bandas atribuídas ao formiato em solução variam, indicando a sobreposição com as bandas em 1650 cm^{-1} , (aumento de água na camada fina) e em 1410 cm^{-1} atribuída a CO_3^{2-} .

No entanto, algumas diferenças relevantes podem ser apontadas. Por um lado, a comparação dos espectros obtidos para os metais puros (**figuras 27 (a)** e **28 (a)**) evidencia que a formação de CO_2 é maior para Pt que para Pd. Nos catalisadores PtRu/C e PtRu/C TT200 o sinal em 2343 cm^{-1} já se observa nos espectros coletados em 800 mV. Para estes materiais em 900 mV, a intensidade da banda de CO_2 é consideravelmente maior que as intensidades das outras bandas.

Figura 28 - Espectros de FTIR *in situ* coletados em diferentes potenciais para Pt/C (a), PtRu/C (b), PtRu/C TT200 (c), e PtRu/C TT400 (d). Condições: Solução: metanol 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹; espectro de referência em 300 mV; interferogramas coletados: 100.



Continuação da **figura 28**



Analisando o conjunto dos resultados, não é possível estabelecer uma relação direta entre as correntes de oxidação de metanol medidas nas cronoamperometrias e os produtos formados. Por outro lado, as diferenças nos

potenciais de pico da oxidação de CO adsorvido não são significativas o suficiente para explicar os resultados. Portanto, os distintos desempenhos em corrente de oxidação de metanol parecem estar determinados predominantemente pelas diferenças nas propriedades eletrônicas.

Assim, os resultados parecem indicar que as diferenças na vacância da banda 4d do Pd ou 5d da Pt estariam afetando a energia de adsorção do formiato, que é o produto majoritário em baixos potenciais, alterando a frequência de *turnover* (TOF). Uma diminuição da energia de adsorção favoreceria a liberação dos sítios ativos (Pd ou Pt), permitindo que mais moléculas de álcool se adsorvam e se oxidem. Ou seja, se a adsorção de formiato for mais fraca, este passaria mais facilmente para a solução. Deste modo, o aumento na TOF teria como consequência um aumento na corrente. Diferentemente, um aumento na força da adsorção dificultaria a liberação dos sítios, dando como resultado uma baixa TOF e, conseqüentemente, uma menor corrente.

5 Conclusões

✓ Os materiais baseados em Pd mostraram: i) parâmetros de rede que indicam expansão uniforme da rede cristalina; ii) incorporação de Ru formando liga, que aumenta com o tratamento térmico; iii) tamanhos médios de partículas em torno de 3 nm; iv) a presença de Ru produz um aumento na vacância da banda 4d do Pd.

✓ A corrente de oxidação de metanol em catalisadores PdRu segue a mesma tendência que a vacância da banda 4d do Pd. Não se observou correlação com a oxidação de CO adsorvido, indicando que os efeitos eletrônicos seriam dominantes.

✓ Os produtos majoritários da oxidação de metanol são formiato e $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$, sendo as quantidades relativas dependentes do potencial. Não há relação direta evidente entre a formação de $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ e o mecanismo bifuncional, indicando que os efeitos eletrônicos seriam dominantes e que as diferenças em corrente seriam devidas a distintas TOFs.

✓ As atividades para a oxidação de metanol dos catalisadores de PtRu e PdRu meio básico são comparáveis indicando a possibilidade da substituição de Pt por Pd em catalisadores contendo Ru como segundo metal.

✓ Os materiais baseados em Pt mostraram incorporação de Ru formando liga somente após tratamento em 400 °C e tamanhos médios de partículas menores. Não foi possível estabelecer uma correlação com vacância da banda 5d da Pt em razão da variação simultânea de outras propriedades.

✓ Como no caso anterior, a corrente de oxidação de metanol não parece determinada pelo mecanismo bifuncional, mas provavelmente pelo efeito eletrônico. Os produtos de reação também são majoritariamente formiato e $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ e as diferenças em corrente também parecem associadas a variações na TOF.

✓ Os catalisadores baseados em Pd mostram correntes de oxidação inferiores comparadas com materiais com Pt, mas a queda de desempenho não é muito pronunciada e a substituição de Pt por Pd seria viável.

Referências

- 1 SRINIVASAN, S. **Fuel cells: from fundamentals to applications**. New York: Springer, 2006.
- 2 LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- 3 SPIEGEL, C. **Designing and building fuel cells**. New York: McGraw-Hill, 2007.
- 4 TOYOTA MOTOR CORPORATION. **A vehicle running on hydrogen**. Disponível em:
<http://www.toyotaglobal.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/>
> Acesso em: 5 jan. 2015.
- 5 LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.
- 6 VIGIER, F. et al. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, p. 111-121, 2006.
- 7 ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- 8 VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications**. Chichester: Wiley, 2003. v. 4.
- 9 BORUP, R. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3904-3951, 2007.
- 10 CHENG, X. B. et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Powers Sources**, v. 165, p. 739-756, 2007.
- 11 O'HAYRE, R. P. et al. **Fuel cell fundamentals**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2009.
- 12 MEMBRANES push boundary of power density for DMFC stacks. **Membrane Technology**, v. 2007, n.11, p. 8-9, nov. 2007.
- 13 MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of understanding of nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4535-4586, 2004.
- 14 DILLON, R. et al. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 112-126, 2004.
- 15 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, p. 66-80, 2000.
- 16 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8518-8525, 2009.

- 17 JIANG, L. et al. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365-372, 2010.
- 18 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3394-3401, 2010.
- 19 NASA. **Space applications of hydrogen and fuel cells**. Disponível em: <http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html>. Acesso em: 5 jan. 2015.
- 20 KORDESCH, K. et al. Alkaline fuel cells applications. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 162-165, 2000.
- 21 MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, p. 1-35, 2011.
- 22 COUTURE, G. et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1521-1557, 2011.
- 23 ZHOU, J. et al. Impacts of anion-exchange-membranes with various ionic exchange capacities on the performance of H₂/O₂ fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 272-279, 2012.
- 24 SUN, L. et al. Novel nanostructured high-performance anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 202, p. 70-77, 2012.
- 25 JOHN, R. et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 3135-3191, 2014.
- 26 HOU, H. et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 95-99, 2008.
- 27 XIONG, Y. et al. Performance of organic–inorganic hybrid anion-exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 186, p. 328-333, 2009.
- 28 BUNAWAZA, H.; YAMAZAKI, Y. Influence of anion ionomer content and silver cathode catalyst on the performance of alkaline membrane electrode assemblies (MEAs) for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 48-51, 2008.
- 29 LU, F. et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA**, v. 105, p. 20611-20614, 2008.
- 30 COWNLEY, A. Palladium supply and demand. In: _____. **Platinum 2013: interim review**. Royston: Johnson Matthey, 2013. p. 32-33.

- 31 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 11185-11194, 2012.
- 32 MAKSIC, A. et al. Methanol oxidation on Pd/Pt(poly) in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 724-734, 2015.
- 33 LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, p. 95-110, 2006.
- 34 TIWANI, J. N. et al. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. **Nano Energy**, v. 2, p. 553-578, 2013.
- 35 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, p. 1499-1528, 2010.
- 36 BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4183-4206, 2009.
- 37 WANG, D. Y. et al. Electrooxidation of methanol, ethanol and 1-propanol on Pd electrode in alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 882-888, 2011.
- 38 PRABHURAM, J.; MANOHARAN, R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. **Journal of Power Sources**, v. 74, p. 54-61, 1998.
- 39 AWASTHI, R.; SINGH, R. N. Graphene-supported Pd–Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity. **Carbon**, v. 51, p. 282-289, 2013.
- 40 TRIPOVIC, A. V. et al. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3707-3714, 2002.
- 41 SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C.; VILLULLAS, H. M. Carbon-supported Pt-Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3146-3151, 2007.
- 42 PATTABIRAMAN, R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 153, p. 9-20, 1997.
- 43 ZHENG, H. T. et al. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 163, p. 371-375, 2006.
- 44 SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 184-186, 2006.
- 45 SUN, S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 1999.

46 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, p. 3111-3118, 2010.

47 PIRES, F. I.; VILLULLAS H. M. Pd-based catalysts: influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 17052-17059, 2012.

48 WATANABE, M.; UCHIDA, M.; MOTOO, S. Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 229, p. 395-406, 1987.

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

50 BASRI, S. et al. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7957-7970, 2010.

51 LONG, J. W. et al. How to make electrocatalysts more active for methanol oxidation-avoid PtRu bimetallic alloys! **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9772-9776, 2000.

52 ROLISON, D. R. et al. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, p. 774-779, 1999.

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

54 VILLULLAS, H. M. et al. Sol-gel prepared Pt-modified oxide layers: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 5563-5570, 2006.

55 GODOI, D. R. M.; VILLULLAS, H. M. Relevance of electronic effects on the yield of CO₂ from methanol oxidation. **Langmuir**, v. 28, p. 1064-1067, 2012.

56 LOVIC, J. The kinetics and mechanism of methanol oxidation on Pt and PtRu catalysts in alkaline and acid media. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 484-490, 2003.

57 SUN, S.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 122-133, 2013.

58 SANTASALO-AARNIO, A. et al. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acid and alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 730-738, 2013.

- 59 JIANG, L. et al. Oxygen reduction on carbon supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 629, p. 87-93, 2009.
- 60 MOJOVIC, Z. et. al. The electrochemical behavior of PtRu- and Pt-modified zeolite X in alkaline solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1207-1214, 2013.
- 61 FISHER, J. M. et. al. Methanol oxidation activity of PdRu alloy nanoparticles in direct methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 12, p. B77-B81, 2009.
- 62 WALTER, E. C.; FAVIER, F.; PENNER, R. M. Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 1546-1553, 2002.
- 63 LI, X. W. et al. Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6662-6667, 2008.
- 64 GRDEN, M.; KOTOWSKI, J.; CZERWINSKI, A. The study of electrochemical palladium behavior using the quartz crystal microbalance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 4, p. 273-278, 2000.
- 65 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- 66 SHUKLA, A. K. et al. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 2, v. 563, p. 181-190, 2004.
- 67 HWANG, B. J. et al. In situ EXAFS investigation of carbon-supported Pt clusters under potential control. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 484-486, 2001.
- 68 YOSHITAKE, H.; IWASAWA, Y. Electronic metal support interaction in platinum catalysts under deuterium-ethene reaction conditions and the microscopic nature of the active sites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 1329-1334, 1992.
- 69 DAVIES, J. C. et al. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111). **Surface Science**, v. 496, p. 110-120, 2002.
- 70 FANG, L. et al. Determination of the real surface area of palladium electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 543-548, 2010.
- 71 CHRISTENSEN, P. A.; LINARES-MOYA, D. The role of adsorbed formate and oxygen in the oxidation of methanol at a polycrystalline Pt electrode in 0.1 m KOH: an in situ Fourier transform infrared study. **Journal Physical Chemistry C**, v. 114, p. 1094-1101, 2010.
- 72 ROUSSEAU, S. et al. Investigation of methanol oxidation over Au/catalysts using operando IR spectroscopy: determination of the active sites, intermediate/spectator

species, and reaction mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 10832-10841, 2010.

73 CHANGWEI, X. et al. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 997-1001, 2007.

74 WANG, J. Y. et al. From HCOOH to CO at Pd electrodes: a surface-enhanced infrared spectroscopy study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 14876-14879, 2011.

75 YANG, Y. et al. Infrared spectroelectrochemical study of dissociation and oxidation of methanol at a palladium electrode in alkaline solution. **Langmuir**, v. 29, p. 1709-1716, 2013.

76 HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 94th ed. Boca Raton: CRC, 2013.