Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina,
rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de
pequenas moléculas orgânicas”.**

Luciene Paula Roberto Profeti

Tese apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina,
rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de
pequenas moléculas orgânicas”.**

Luciene Paula Roberto Profeti

Tese apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

Este trabalho é dedicado...

*ao Demetrius pelo amor, apoio, dedicação,
carinho....*

Enfim, por todos os momentos

*ao Giuliano por presentear-me com
seu doce sorriso todos os dias*

*aos meus pais, Antonio e Zeni, e à minha
irmã, Leticia, pelo apoio e torcida .*

Agradecimentos

.... ao Prof. Dr. Paulo Olivi pela orientação e contribuição na minha formação enquanto pesquisadora e, também, pela amizade;

...aos Professores Jean Michel Léger e Claude Lamy pela acolhida no “Laboratoire de Chimie 1” da Universidade de Poitiers;

... aos amigos e Professores do “Laboratoire de Chimie 1”, Boniface, Christophe, Françoise e Karine pela grande ajuda, discussões e sugestões que muito contribuíram para este trabalho;

... à Professora Adalgisa pelo auxílio em vários momentos deste trabalho ;

.... aos amigos do laboratório, Luiza, Roberta, Josimar, Fernando Teruel, Fernando Carmona, Marlene, Dane, Helder, Alexandre, André e Regina pela amizade, companheirismo, discussões e ajuda em todos os momentos;

.... aos amigos do laboratório "vizinho", Fernando Grine, Adriano, Jorge, Valdir e Leandro pelas longas conversas e momentos de reflexão;

... aos funcionários do Departamento de Química e da Secretaria de Pós-Graduação;

... à minha sogra Shirley e à tia Cida pelo apoio;

... ao Demetrius pelas coisas que não temos palavras para agradecer;

... ao Giuliano pelas agradáveis interrupções do meu trabalho;

... aos meus pais que me apoiaram e me incentivaram não apenas para a realização deste trabalho, mas também durante toda a minha formação;

... à CAPES pela bolsa concedida para o estágio no exterior;

... à FAPESP pela bolsa concedida e apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	<i>i</i>
Índice de Tabelas.....	<i>xv</i>
Resumo.....	<i>xvii</i>
Abstract.....	<i>xviii</i>

<u>Preâmbulo</u>	<i>xix</i>
------------------------	------------

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 - Métodos de Preparação.....	8
1.3 - Caracterização dos materiais.....	12
1.3.1 - Composição Química e Morfologia.....	12
1.3.2 - Potencial em circuito aberto.....	13
1.3.3 Caracterização eletroquímica.....	13
1.3.4 - Determinação da área eletroquimicamente ativa.....	17
1.4 - Oxidação de moléculas orgânicas.....	19
1.5 - Conceitos sobre células a combustível.....	22

CAPÍTULO II

2. Parte Experimental.....	25
2.1 - Preparo das soluções precursoras e dos catalisadores.....	25
2.1.1 - Preparo das soluções precursoras.....	25

2.1.2 - Preparação dos eletrodos para os estudos de oxidação das moléculas orgânicas em meia célula.....	27
2.1.3 - Preparação do catalisador para os estudos de oxidação de metanol em célula a combustível.....	28
2.1.4 - Preparação dos eletrodos para aplicação em células a combustível.....	29
2.2 – Análises	30
2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	30
2.2.2 - Difractometria de Raios-X (DRX).....	30
2.2.3 - Experimentos eletroquímicos.....	31
2.2.3.1 - Estudo da superfície eletródica.....	31
2.2.3.2 – Estudo da atividade eletrocatalítica dos eletrodos.....	32
2.2.3.3 - Experimentos de Infra Vermelho por Reflectância.....	33
2.2.3.4 - Experimentos e montagem da célula a combustível...	34

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
3.1 - Eletrodos de $Pt_xRu_{(1-x)}O_y$	36
3.1.1 Caracterização <i>ex situ</i> dos catalisadores de $Pt_xRu_{(1-x)}O_y$	36
3.1.1.1 - Análise da morfologia e composição dos eletrodos de $Pt_xRu_{(1-x)}O_y$	36
3.1.1.2 - Análise da estrutura dos catalisadores.....	40
3.1.2 - Caracterização <i>in situ</i>	43
3.1.2.1 - Potencial em Circuito Aberto.....	43
3.1.2.2 - Caracterização por Voltametria Cíclica.....	44
3.1.2.3 - Determinação da área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio.....	51
3.1.2.4 – Determinação da capacitância da dupla camada.....	53
3.1.3 - Oxidação de metanol.....	56
3.1.3.1 – Eletrooxidação de metanol por Voltametria Cíclica....	56

3.1.3.2 – Eletrooxidação de metanol por Cronoamperometria..	65
3.1.3.2.1 – Comparação dos resultados de oxidação de metanol obtidos por Cronoamperometria para todas as composições eletródicas de Pt e RuO ₂	69
3.1.3.3 - Cronopotenciometria com eletrodos de Pt e RuO ₂	72
3.1.3.4 - Determinação da % da área superficial ocupada pela molécula orgânica.....	75
3.1.3.5 - Eletrólises com eletrodos de Pt _{0,6} Ru _{0,4} O _x	80
3.1.3.6 - Experimentos de FTIR <i>in situ</i>	84
3.1.3.7 – Oxidação de metanol em Célula a combustível.....	91
3.1.4 - Oxidação de ácido fórmico e formaldeído.....	97
3.1.4.1 - Oxidação de ácido fórmico.....	97
3.1.4.2- Oxidação de formaldeído.....	104
3.2 - Eletrodos de Pt-RuO ₂ -SnO ₂ e Pt-SnO ₂	110
3.2.1 - Caracterização <i>in situ</i> e <i>ex situ</i>	111
3.2.1.1- Análise da morfologia e composição dos eletrodos...	111
3.2.1.2 - Caracterização eletroquímica.....	112
3.2.2 - Oxidação de moléculas orgânicas.....	116
3.2.2.1 - Eletrooxidação de metanol.....	116
3.2.2.2 - Eletrooxidação de ácido fórmico.....	122
3.2.2.3 - Eletrooxidação de formaldeído.....	125
3.3 - Comparação entre os eletrodos contendo Pt-RuO ₂ , Pt-RuO ₂ -SnO ₂ , e Pt-SnO ₂	129
<u>CAPÍTULO IV</u>	
4. CONCLUSÕES.....	135
<u>CAPÍTULO V</u>	
5. REFERÊNCIAS.....	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da rota de preparação do método de precursores poliméricos [40].	10
Figura 2: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de RuO_2 em solução de HClO_4 1,0 mol L^{-1} a velocidade de varredura de 40 mVs^{-1} [46].	14
Figura 3: Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com antimônio obtido pelo método de spray pirólise, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} [47].	16
Figura 4: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de $\text{Pt}(42\%)\text{-TiO}_2(52\%)$ em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} a velocidade de varredura de 200 mVs^{-1} [33].	17
Figura 5: Esquema da célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de caracterização eletroquímica e eletrooxidação do metanol.	32
Figura 6: Célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de espectroscopia no Infra-Vermelho <i>in situ</i>	34
Figura 7: Desenho esquemático mostrando os componentes da célula a combustível de eletrólito sólido utilizada nos experimentos: 1 - Coletores de corrente (cobre), 2 - Placas de grafite para a fornecimento de combustível, 3 – Juntas, 4 - cátodo/membrana/ânodo, 5- aquecedores, 6 - termopar.	35
Figura 8: Micrografias obtidas por MEV dos eletrodos (a) $\text{Pt}_0\text{Ru}_1\text{O}_y$, (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_y$, (c) $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_y$, (d) $\text{Pt}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_y$ e (e) $\text{Pt}_1\text{Ru}_0\text{O}_y$, ampliação de 2000x.	38

Figura 9: Micrografia da seção transversal, obtida por MEV dos eletrodos (a) $Pt_{0,3}Ru_{0,7}O_y$ (ampliação de 5000x e no modo BSE) (b) $Pt_{0,3}Ru_{0,7}O_y$ (ampliação de 10000x e no modo SE).	39
Figura 10: Difrátogramas de raio-X para os eletrodos $Pt_xRu_{(1-x)}O_y$ depositados sobre Ti.	40
Figura 11: Difrátogramas de raios-X para os catalisadores de platina e óxido de rutênio em pó nas diferentes composições não suportados (A) e suportados (B) em carbono.	42
Figura 12: Dependência do potencial em circuito aberto com a composição do eletrodo em solução de eletrólito suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, para eletrodos calcinados a 400 e 500 °C.	45
Figura 13: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dos eletrodos (—) $Ru O_2$, (—) Pt e (—) $Pt_{0,5}Ru_{0,5}O_x$, calcinados a 400^0 C	46
Figura 14: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura dos óxidos, calcinados a 400^0 C . ..	46
Figura 15: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura dos óxidos, calcinados a 500^0 C . ..	48
Figura 16: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 50% de cada óxido e dos eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 500^0 C	49

Figura 17: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 50% de cada óxido, calcinados a 400°C e calcinados a 500°C	50
Figura 18: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 70% de óxido de platina, calcinados a 500°C	51
Figura 19: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 70% de óxido de platina, calcinados a 400°C , após diferentes ciclos de varredura de potenciais.	51
Figura 20: Gráfico dos valores de área real dos eletrodos de óxidos relacionados com os picos de dessorção de hidrogênio em função da composição do eletrodo para cada temperatura de calcinação.	53
Figura 21: Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de $0,4 \text{ V}$ (ERH), para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos e para os eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 500°C	56
Figura 22: Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de $0,4 \text{ V}$ (ERH), para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos e para os eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 400°C	56
Figura 23: Gráfico da Capacitância da dupla camada em função da % de Pt para os eletrodos calcinados a 400 e 500°C	57

Figura 24: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 400°C , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	59
Figura 25: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para eletrodos calcinados a 400°C	62
Figura 26: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C	62
Figura 27: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de metanol normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400°C	63
Figura 28: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para eletrodos calcinados a 500°C	65
Figura 29: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 500°C	65
Figura 30: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de metanol normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 500°C	66

Figura 31: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	68
Figura 32: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	69
Figura 33: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.	69
Figura 34: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.	70
Figura 35: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do metanol a 400 mV (A) e a 600 mV (B) no tempo de 5 minutos de experimento.	72
Figura 36: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do metanol a 400 mV (A) e a 600 mV (B) no tempo de 5 minutos de experimento.	73

Figura 37: Cronopotenciogramas obtidos para os eletrodos de Pt 100% e Pt 60% calcinados a 400 (A) e 500 °C (B) a 5 mA cm ⁻² em solução 1,0 mol L ⁻¹ da adição de metanol.	75
Figura 38: Gráfico do potencial atingido pelo eletrodo durante os experimentos de cronopotenciometria a 5 mA cm ⁻² em função da % de Pt nas duas temperaturas de calcinação.	76
Figura 39: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s ⁻¹ do eletrodo de 80% Pt e RuO ₂ em eletrólito suporte antes (—) e depois (—) de metanol.	77
Figura 40: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s ⁻¹ do eletrodo de 80% Pt em eletrólito suporte sem a adsorção e após diferentes maneiras de adsorção da metanol.	78
Figura 41: Gráfico da % de área superficial ocupada pelo intermediário adsorvido em função da % de Pt.	79
Figura 42: Representação das estruturas dos “clusters” e a espécie CO adsorvida em visão lateral, exceto (b) a qual é uma visão de topo: (a) Pt ₁₀ CO, (b) Pt ₁₀ CO, (c) Pt ₈ Ru ₂ CO, (d) Pt ₇ Ru ₃ CO isômero I, (e) Pt ₇ Ru ₃ CO isômero II e (f) Pt ₆ Ru ₄ CO, extraído da referência acima citada.	81
Figura 43: Cromatogramas obtidos por CLAE durante as eletrólises a 400 mV (A) e 600 mV (B) de 5 mmol L ⁻¹ de metanol em eletrólito suporte. O cromatograma (C) é referente a produção e consumo de ácido fórmico na eletrólise a 600 mV.	83
Figura 44: Gráficos do consumo de metanol e produção de CO ₂ (A) e produção de ácido fórmico (B) em função do tempo de eletrólise a 600 mV. .	84

Figura 45: Gráficos do consumo de metanol e produção de CO ₂ (A) e produção de ácido fórmico (B) em função do tempo de eletrólise a 400 mV. .	85
Figura 46: Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos pelo método de SNIFTIRS para os eletrodos de Pt e RuO ₂	89
Figura 47: Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos pelo método de SPAIRS para os eletrodos de Pt e RuO ₂	90
Figura 48: Gráfico de intensidade da banda referente ao CO ₂ em função do potencial aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR (método de SPAIRS).	91
Figura 49: Gráfico de intensidade da banda referente ao CO _L em função do potencial médio aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR (método de SNIFTIRS).	91
Figura 50: Gráfico do número de onda da banda referente ao CO _L em função do potencial médio aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR.	92
Figura 51: Comportamento da curva de potencial em função da corrente aplicada em uma célula a combustível.	93
Figura 52: Curvas de potencial vs. densidade de corrente para a célula combustível de metanol utilizando os catalisadores de Pt e RuO ₂ preparados na forma de pó não suportados (A) e suportados em carbono (B).	95

Figura 53: Curvas de densidade de potência vs. densidade de corrente para a célula combustível de metanol utilizando os catalisadores de Pt e RuO ₂ preparados na forma de pó não suportados (A) e suportados em carbono (B).	97
Figura 54: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs ⁻¹ dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 500 °C, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + ácido fórmico 0,1 mol L ⁻¹	99
Figura 55: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.	100
Figura 56: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico em 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.	100
Figura 57: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico e no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 500°C.	101
Figura 58: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de ácido fórmico normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400°C.	102
Figura 59: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de ácido fórmico normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 500°C.	102

Figura 60: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	103
Figura 61: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	104
Figura 62: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do ácido fórmico a 400 mV no tempo de 5 minutos de experimento.	105
Figura 63: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 500°C , em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + formaldeído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	106
Figura 64: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído e no potencial de 550 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C	107
Figura 65: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído e no potencial de 550 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C	108

Figura 66: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de formaldeído normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400 ^o C.	109
Figura 67: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de formaldeído normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 500 ^o C.	109
Figura 68: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L ⁻¹ de formaldeído para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400 ^o C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	110
Figura 69: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L ⁻¹ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500 ^o C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.	111
Figura 70: Micrografias obtidas por MEV para os eletrodos (a) Pt _{0,7} Ru _{0,15} Sn _{0,15} , (b) Pt _{0,6} Ru _{0,2} Sn _{0,2} e (c) SnO ₂ , com ampliação de 500x.	113
Figura 71: Voltamograms cíclicos a 20 mV s ⁻¹ do eletrodo ternário contendo 60% de Pt e dos óxidos puros em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	114
Figura 72: Voltamograms cíclicos a 20 mV s ⁻¹ dos eletrodos ternários em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	115
Figura 73: Voltamograms cíclicos a 20 mV s ⁻¹ dos eletrodos binários contendo Pt e SnO ₂ comparados aos óxidos puros em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	116

- Figura 74:** Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 400°C , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 118
- Figura 75:** Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt- RuO_2 - SnO_2 e Pt- SnO_2 calcinados a 400°C 119
- Figura 76:** Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos Pt- RuO_2 - SnO_2 , calcinados a 400°C 119
- Figura 77:** Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos Pt- SnO_2 , calcinados a 400°C 120
- Figura 78:** Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo Pt- RuO_2 - SnO_2 e Pt- SnO_2 , calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV 122
- Figura 79:** Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo Pt- RuO_2 - SnO_2 e Pt- SnO_2 , calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV 123

- Figura 80:** Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 124
- Figura 81:** Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400°C 125
- Figura 82:** Gráficos de densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400°C 125
- Figura 83:** Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV. 126
- Figura 84:** Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 127
- Figura 85:** Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400°C 127

- Figura 86:** Gráficos de densidades de corrente de oxidação de formaldeído no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400 °C. 128
- Figura 87:** Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de formaldeído para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica (A) e pela área real (B). Potencial constante de 400 mV. 129
- Figura 88:** Gráfico das áreas obtidas através dos picos de dessorção de hidrogênio em função da % de Pt para os eletrodos compostos por Pt-RuO₂, Pt-SnO₂ e Pt-RuO₂-SnO₂. 130
- Figura 89:** Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs⁻¹ dos eletrodos contendo 60% de Pt , em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + metanol 0,1 mol L⁻¹. 133
- Figura 90:** Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs⁻¹ dos eletrodos contendo 80% de Pt , em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + metanol 0,1 mol L⁻¹. 133
- Figura 91:** Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 60% de Pt, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV. 134
- Figura 92:** Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 60% de Pt, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV. 134

Figura 93: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 80% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV. **135**

Figura 94: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 80% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV. **135**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Tipos de células a combustível [65].	24
Tabela II: % atômicas obtidas por EDX para os eletrodos de composição $Pt_xRu_{(1-x)}O_y$	39
Tabela III: Tamanho médio das partículas determinadas pela equação de Scherrer através da medida da largura do pico a meia altura do difratograma de raios-X dos catalisadores na forma de pó.....	43
Tabela IV: Área determinada a partir dos picos de dessorção de H em função da composição do eletrodo para cada temperatura de calcinação.	52
Tabela V: Capacitância da dupla camada em função da % de Pt para cada temperatura de calcinação.	57
Tabela VI: Potencial de oxidação de metanol para $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$	61
Tabela VII: Valores da máxima densidade de potência obtida para cada catalisador e sua respectiva densidade de corrente.	96
Tabela VIII: Potencial de oxidação de ácido fórmico em 10 mA cm^{-2}	99
Tabela IX: Potencial de oxidação de formaldeído em 10 mA cm^{-2}	106
Tabela X: % atômica dos eletrodos obtidas por EDX.	112
Tabela XI: Área real em função da composição do eletrodo.	116

Tabela XII: Potencial de oxidação de metanol em função da composição do eletrodo.	121
---	------------

RESUMO

No presente trabalho foram preparados eletrodos recobertos com filmes contendo Pt, Ru e Sn pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos sobre um substrato de Ti. Este método permitiu a obtenção de filmes homogêneos e com estequiometria controlada. Foram avaliadas as variáveis relacionadas ao processo de preparação dos eletrodos tais como, temperatura de calcinação e proporções entre os óxidos. As caracterizações estrutural e morfológica dos eletrodos foram feitas pelas técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos foi avaliada pelas técnicas de Voltametria Cíclica, Cronoamperometria, Espectroscopia de Infra-Vermelho *in situ* e aplicação dos eletrocatalisadores em célula a combustível.

Os resultados obtidos indicaram que o método utilizado proporcionou a preparação de eletrodos com alta área superficial devido a formação de uma morfologia contendo poros e trincas. Os eletrodos preparados com a adição de rutênio e estanho à platina apresentaram maior eficiência catalítica para a oxidação das moléculas em estudo em relação aos eletrodos contendo somente platina.

Através dos espectros obtidos por FTIR *in situ* foi possível observar a formação espécies de CO adsorvido à superfície eletródica no potencial a partir de 100 mV (ERH) e CO₂ foi produzido a partir de 400 mV (ERH). Estes valores de potencial observados são inferiores aos valores para os eletrodos de Pt pura e confirmam a contribuição do Ru para a oxidação das espécies adsorvidas que bloqueiam a superfície.

Para a aplicação em células a combustível, foram preparados dois tipos de catalisadores (suportados e não suportados em pó de carbono), sendo que os catalisadores suportados apresentaram maior densidade de potência em relação aos não suportados. A composição contendo 60 % de Pt apresentou maior desempenho, confirmando os resultados obtidos em meia célula.

O método de preparação do catalisador utilizado permitiu, portanto, a síntese de materiais possíveis de serem utilizados em células a combustível de metanol.

Abstract

In this work we prepared electrodes containing Pt, Ru and Sn on the Ti substrate by thermal decomposition of polymeric precursors. This method yielded homogeneous films with controlled stoichiometry. The parameters of the preparation process like temperature and oxide composition were investigated. The structural and morphological material characterization were performed by X-ray Diffractometry and Scanning Electronic Microscopy. The electrocatalytic activity was investigated by Cyclic Voltammetry, Chronopotentiometry, in situ Infra-Red Spectroscopy and Fuel Cell tests.

The obtained results showed that the preparation method lead to electrodes with a high surface area due to the formation of a cracked and porous morphology. The electrodes containing Ru, Sn and Pt presented the higher catalytic efficiency for the oxidation of small organic molecules than the electrodes of pure platinum.

The FTIR spectra allow us to observe the formation of adsorbed CO species in potentials from 0.1 V vs RHE potential values and CO₂ for potentials ranging from 0.4 V vs RHE. These values are lower than the expected for pure Pt and confirm the role of Ru in the oxidation of strongly adsorbed intermediates.

In the Fuel Cell tests, it were prepared two types of catalysts (carbon supported and non supported catalysts). The carbon supported catalysts presented higher power density than the non-supported catalysts. The electrodes containing 60 % mol of Pt showed the high performance which confirms the results obtained in half cell experiments.

The employed preparation method permitted the synthesis of materials that presented good possibilities for the application in Direct Methanol Fuel Cells.

PREÂMBULO

Há um grande interesse na produção de eletrocatalisadores que atuem com eficiência na oxidação de pequenas moléculas orgânicas como, por exemplo, ácido fórmico, metanol e formaldeído. Estas moléculas podem substituir o hidrogênio gasoso utilizado como combustível em células a combustível.

Dentre os materiais de eletrodos já investigados, os metais nobres apresentaram maior eficiência eletrocatalítica na oxidação de moléculas orgânicas, porém, estes metais sofrem uma perda progressiva da atividade catalítica devido a forte absorção de espécies intermediárias da reação na superfície do eletrodo. Estas espécies são desorvidas do eletrodo somente em potenciais mais elevados, acarretando em um alto sobrepotencial de operação da célula.

Com o objetivo de desenvolver materiais de eletrodos capazes de oxidar pequenas moléculas orgânicas com eficiência, no presente trabalho foi investigada a atividade catalítica de eletrodos binários constituídos pela mistura de Pt e Ru e eletrodos ternários compostos por Pt, Ru e Sn pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos sobre um substrato de Ti.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Eletrocatalise de Ribeirão Preto do Departamento de Química da FFCLRP-USP, sendo parte de uma linha de pesquisa que envolve a investigação das propriedades físico-químicas de diferentes materiais de eletrodos visando suas aplicações como eletrocatalisadores.

Parte deste trabalho, como os experimentos de Espectroscopia no Infra-Vermelho *in situ* e os experimentos utilizando a célula a combustível, foi realizado no Laboratório de Química 1 da Universidade de Poitiers na França (*Equipe Electrocatalyse, UMR 6503 CNRS-Université de Poitiers*).

Esta tese está dividida em cinco capítulos, sendo que, o Capítulo I mostra alguns conceitos e a importância da investigação de materiais catalisadores para a reação de eletrooxidação de moléculas orgânicas bem como uma revisão bibliográfica.

O Capítulo II descreve a metodologia de preparação dos eletrodos bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos.

No Capítulo III são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos eletrodos e aplicação para a reação de eletrooxidação de metanol, ácido fórmico e formaldeído.

No Capítulo IV são apresentadas as conclusões deste trabalho e no Capítulo V constam as referências bibliográficas utilizadas neste estudo.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O conteúdo deste capítulo descreve, primeiramente, alguns conceitos e a relevância da investigação de materiais catalisadores para a reação de eletrooxidação de metanol e, posteriormente, mostra algumas características de eletrodos compostos por óxidos descritas na literatura, bem como os conceitos e a aplicação na oxidação de moléculas orgânicas.

1.1 – Aspectos Gerais

A superfície eletródica pode atuar como um catalisador eficiente na transferência eletrônica nas reações de oxi-redução, diminuindo o sobrepotencial necessário para que elas ocorram. O estudo da utilização das superfícies eletródicas como catalisadores de reações redox compreende uma importante área da eletroquímica: a eletrocatalise.

Diversos materiais de eletrodo já foram utilizados como catalisadores de reações de oxi-redução como, por exemplo, metais nobres, semicondutores, polímeros, óxidos metálicos, entre outros. Quando o material do eletrodo não atua com eficiência como catalisador para determinada reação, a superfície eletródica pode ser modificada com substâncias específicas que possibilitem a diminuição na energia necessária para a transferência de elétrons durante a reação.

Há um grande interesse na produção de eletrocatalisadores que atuem com eficiência na oxidação de pequenas moléculas orgânicas como, por exemplo, ácido fórmico, metanol e formaldeído. Tal interesse é justificado pela intensa procura de substâncias que possam substituir o hidrogênio gasoso utilizado como combustível em dispositivos eletroquímicos chamados células a combustível.

As células a combustível são dispositivos que possibilitam a transformação de energia química em energia elétrica sem produzir substâncias poluentes e operam utilizando o oxigênio gasoso (reduzido no cátodo) e o hidrogênio gasoso (oxidado no ânodo) [1]. A utilização do hidrogênio gasoso como combustível para a operação da célula apresenta algumas desvantagens quanto a praticidade, isto é, há uma dificuldade em se armazenar grandes quantidades de hidrogênio gasoso, além do fato de ser explosivo. Dentre as substâncias possíveis de serem utilizadas como combustível para substituir o hidrogênio nestes dispositivos eletroquímicos, o metanol vem se destacando como uma substância promissora, pois a sua oxidação completa a CO_2 envolve a transferência de seis elétrons [2].

Células a combustível que utilizam metanol como combustível alternativo ao hidrogênio são sistemas promissores para a geração de energia, pois, o metanol é de fácil manipulação e armazenamento. Entretanto, ainda existem limitações que inviabilizam a utilização deste sistema. O metanol é muito mais difícil de ser oxidado que o hidrogênio, sendo que esta reação é altamente irreversível, mesmo utilizando os melhores eletrocatalisadores, e, conseqüentemente, um maior sobrepotencial é requerido para que a reação ocorra com velocidade significativa.

Devido a dificuldade em oxidar o metanol, é fundamental a escolha de eletrocatalisadores adequados para a que reação ocorra com eficiência. A alta atividade catalítica pode ser alcançada por materiais com alta condutividade eletrônica. Além disso, devem ser estáveis química e estruturalmente em presença de soluções ácidas, ou seja, resistentes a processos de corrosão. Os materiais que apresentam essas características são principalmente os metais nobres como, por exemplo, Pt e Pd, entre outros.

Dentre os metais nobres já estudados como material de eletrodo para catalisar a eletrooxidação de metanol, a Pt apresentou boa atividade catalítica na transferência dos elétrons envolvidos na reação, porém, há algumas limitações que impossibilitam a sua utilização como material de eletrodo.

Uma destas limitações está relacionado a perda da atividade catalítica apresentada pelo material do eletrodo durante a reação de eletrooxidação das moléculas orgânicas. Esta perda da atividade eletrocatalítica ocorre devido a um processo onde espécies intermediárias da reação de oxidação, difíceis de serem oxidadas, adsorvem-se fortemente à superfície do eletrodo ocupando sítios ativos,

impedindo, assim, que outras espécies, mais facilmente oxidáveis, se adsorvam e sejam oxidadas, o que leva a uma perda progressiva da atividade catalítica do eletrodo.

A espécie responsável pelo bloqueio da superfície do eletrodo tem sido identificada como sendo a espécie monóxido de carbono, formada durante a dissociação das moléculas orgânicas, que se adsorve fortemente à superfície do eletrodo impedindo que a reação se processe com a mesma eficiência catalítica [3]. Uma outra espécie que pode ser responsável pelo envenenamento da superfície do eletrodo é a espécie COH, que se forma quando há uma baixa concentração da substância em solução [4].

A adsorção das espécies intermediárias que envenenam a superfície do eletrodo de platina ocorre em potenciais positivos em relação ao eletrodo de hidrogênio e, conseqüentemente, a remoção destas espécies por eletrooxidação ocorre a potenciais de oxidação mais positivos que os potenciais de oxidação da molécula orgânica, aumentando o sobrepotencial de operação da célula a combustível, inviabilizando a utilização do eletrodo de platina para esta finalidade.

Com o objetivo de contornar as limitações da utilização da platina como material de eletrodo para catalisar reações têm sido desenvolvidos materiais de eletrodos que possam evitar a formação dos venenos catalíticos ou que facilitem a oxidação destes. Uma possibilidade é a modificação da superfície eletródica por deposição de átomos de um segundo metal (ad-átomos metálicos), assim, produzindo os chamados eletrocatalisadores bimetálicos.

Alguns estudos já realizados comprovaram a eficiência catalítica de eletrocatalisadores bimetálicos na reação de eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas como, por exemplo, Pt-Sn [5], Pt-Ru [6], Pt-Pb [7] e Pt-Cu [8]. A influência dos ad-átomos no aumento da atividade catalítica do eletrodo ainda não está bem elucidada, mas algumas propostas sugerem que os ad-átomos se distribuem sobre a superfície do eletrodo ocupando os sítios ativos impedindo que as espécies "venenos" se adsorvam e, simultaneamente, catalisam a oxidação direta da substância orgânica. A facilidade destes eletrodos em oxidar as moléculas orgânicas pode ser atribuída a capacidade dos metais em adsorver o oxigênio, o qual seria doado às espécies intermediárias adsorvidas, facilitando, assim, a oxidação das mesmas [9]. Este efeito pode ocorrer juntamente com efeitos geométricos, onde os ad-átomos adsorvidos podem estar

arranjados superficialmente bloqueando os sítios ativos da superfície do eletrodo os quais poderiam ser utilizados para a formação do veneno catalítico. Watanabe e Motoo [10] estudaram a oxidação do metanol em eletrodos de platina modificados por partículas de rutênio depositadas e comprovaram que este sistema oxida o metanol com a mesma eficiência que os eletrodos formados por ligas metálicas de Pt e Ru.

Alguns trabalhos descrevem a eficiência de eletrodos formados por co-depósitos de partículas metálicas de Pt e um outro metal nobre. Iwasita *et al.* [11] verificaram a atividade catalítica de partículas de platina e de rutênio depositadas sobre platina na eletrooxidação de ácido fórmico, metanol e CO. Estes pesquisadores observaram, através de técnicas espectroscópicas *in situ* (FTIR), a oxidação da espécie CO a CO₂, em potenciais em torno de 500 mV (ERH), utilizando o eletrodo modificado com partículas de platina e de rutênio, enquanto que, o mesmo não foi observado para o eletrodo de platina.

Um outro tipo de material de eletrodo utilizado na oxidação de moléculas orgânicas são as ligas metálicas formadas por platina e um outro metal como, por exemplo, Ru [12], Sn [13], Os [12], etc. Dentre estes metais, o Ru [12] apresenta o melhor efeito catalítico. É sugerido que nas ligas formadas por Pt e Ru ocorre um efeito eletrônico no qual elétrons são transferidos do Ru para Pt [14], fazendo com que o CO se adsorva mais fracamente sobre a Pt. Este efeito eletrônico também provoca um aumento na densidade de carga positiva do átomo de carbono do CO fracamente adsorvido, facilitando um ataque nucleofílico da água, o que permite a oxidação do CO a potenciais menores.

Outro efeito que o Ru exerce sobre a Pt é o aumento na formação de espécies oxigenadas na superfície tais como, Pt-O e Ru-OH em potenciais mais negativos comparados a platina, o que facilitaria a oxidação completa da molécula orgânica [15-16].

Dentre os eletrocatalisadores bimetálicos citados acima, vários estudos comprovaram que a platina associada ao rutênio seja como ligas ou como ad-átomos, é o eletrocatalisador que apresenta maior atividade na oxidação de pequenas moléculas orgânicas [17, 18].

Conforme exposto acima, os eletrocatalisadores bimetálicos ou ad-átomos metálicos depositados sobre superfícies eletródicas são os materiais mais frequentemente utilizados em estudos de eletrooxidação de moléculas orgânicas,

principalmente o metanol, para aplicação em células a combustível. Porém, estes materiais, em longo prazo, também apresentam um processo de envenenamento de sua superfície devido a formação de uma camada de óxido de baixa condutividade, passivando o eletrodo [19].

Um dos materiais de eletrodo que podem ser utilizados como material alternativo aos eletrodos de ligas metálicas ou de ad-átomos metálicos são os eletrodos formados por óxidos metálicos eletronicamente condutores tais como, RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 , RhO_2 , entre outros. A utilização de eletrodos recobertos com óxidos metálicos pode ser uma estratégia para evitar o fenômeno de envenenamento da superfície, pois se acredita que o óxido de cátions metálicos possua vários estados de oxidação do metal podendo adsorver grandes quantidades de espécies OH e O os quais serão agentes oxidantes efetivos durante a reação [20]. É sugerido, também, que o O necessário para realizar a oxidação da molécula orgânica é mais facilmente retirado da superfície do óxido do que o proveniente da água [21, 22].

A utilização de eletrodos de óxidos como catalisadores de reações de eletrooxidação de moléculas orgânicas têm sido pouco explorada, porém, podemos encontrar na literatura alguns trabalhos que apresentam resultados promissores.

Um dos primeiros trabalhos descritos na literatura envolvendo a oxidação de moléculas orgânicas com eletrodos de óxidos metálicos foi de Burke e Murphy [20], os quais estudaram a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos de Pt modificados com RuO_2 preparados termicamente. Os autores verificaram boa eficiência deste material na oxidação do metanol.

Biswas *et al.* [21] estudaram a atividade eletrocatalítica na oxidação de metanol com eletrodos de grafite modificados com óxidos metálicos juntamente com partículas de platina e observaram uma alta atividade catalítica a potenciais inferiores ao potencial de oxidação do metanol sobre platina pura.

Ohmori *et al.* [22] estudaram a oxidação do metanol com eletrodos de Pt modificados por vários óxidos metálicos e óxidos metálicos mistos e observaram correntes de oxidação de metanol com eletrodos de óxidos mistos de In e Pb na região de potenciais abaixo de 400 mV vs. ERH.

Katayama [23] estudou a eletrooxidação do metanol utilizando eletrocatalisadores formados por óxido de estanho e platina comprovando uma

maior atividade catalítica para este material do que para platina pura e do que o sistema binário Pt-Sn. O autor observou que a platina contida no sistema óxido de Pt-Sn foi fixada em sua forma iônica pelo óxido de estanho, dificultando, assim, a adsorção das espécies que envenenam a superfície do eletrodo.

O'Sullivan e White [24] investigaram a eletrooxidação do formaldeído utilizando RuO_2 preparado termicamente comparando com outros óxidos de metais nobres (Rh e Ir) suportados em Ti. Os autores comprovaram que o formaldeído é oxidado a formiato em potenciais próximos a 0,75 V vs. ERH utilizando RuO_2 como eletrocatalisador, sendo este material mais eficiente quando comparado aos outros óxidos também estudados neste trabalho. Os resultados obtidos por estes autores sugerem que a oxidação da molécula orgânica é mediada pelos estados de valência mais altos dos íons dos óxidos metálicos eletrogerados na superfície do eletrodo.

Aramata *et al.* [25] estudaram a eletrooxidação do metanol utilizando óxido de Rh-Sn, óxido de Pt-Sn e óxido de Ir-Sn comparando-os com a Pt metálica. Os autores verificaram uma maior atividade catalítica para o óxido de Pt-Sn atribuindo este fato a existência de vários estados de oxidação da Pt tais como, Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} os quais são estabilizados pelo óxido de estanho.

White e Sammells [19] investigaram a oxidação de metanol catalisada por vários óxidos tipo perovskita como, por exemplo, $\text{SrRu}_{0,5}\text{O}_3$, SrPdO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ entre outros. Eles observaram que eletrodos formados por $\text{SrRu}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}\text{O}_3$ apresentaram correntes de oxidação de metanol acima de 28 mA/cm^2 a um potencial de 0,45 V vs. ECS, sendo este material de eletrodo um eletrocatalisador promissor para esta reação.

Em um outro trabalho, Rolison *et al.* [26] investigaram a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos de óxidos de Pt-Ru hidratados comparando-os com a atividade catalítica de ligas metálicas de Pt-Ru. Os autores comprovaram a importância da espécie Ru-OH no mecanismo de oxidação do metanol e concluíram que o óxido de Pt-Ru hidratado é um catalisador muito mais eficiente que as ligas formadas por Pt-Ru.

Fóti *et al.* [29] estudaram a oxidação anódica de compostos orgânicos tais como, *i* - propanol e hidroquinona, em eletrodos de Ti/ IrO_2 preparados termicamente obtendo uma alta atividade eletrocatalítica sendo esta similar aos eletrodos de metais nobres.

Como observamos acima, a aplicação de óxidos metálicos para catalisar a reação de eletrooxidação de metanol constitui em sistema promissor para a utilização em células a combustível, porém, há a necessidade de maiores estudos objetivando a otimização deste sistema.

Com a finalidade de investigar materiais eletrocatalisadores mais eficientes na oxidação de metanol, eletrodo de óxidos metálicos, ainda pouco estudados para esta aplicação, apresentam características interessantes que os tornam viáveis para este fim. Estas características estão relacionadas a resistência tanto química quanto física do material, a condutividade elétrica, a facilidade de preparação do material sobre um suporte de Ti (material barato), e, principalmente, a sua grande área superficial proporcionando altas densidades de corrente [28].

A utilização de diversos óxidos metálicos e óxidos mistos como eletrocatalisadores para as reações de desprendimento de Cl_2 e O_2 têm sido largamente investigada, porém, existem poucos estudos objetivando a aplicação destes óxidos na eletrocatalise de reações de oxidação de moléculas orgânicas.

Os ADEs consistem em uma mistura de óxidos metálicos (geralmente RuO_2 e TiO_2) preparados por decomposição térmica de precursores apropriados sobre um suporte metálico, geralmente de titânio. Tais eletrodos possuem um sobrepotencial reduzido para a reação de produção de Cl_2 e um elevado tempo de vida útil, quando utilizado em células comerciais. Por isso, a produção industrial de cloro e soda caustica faz uso dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs) para eletrolisar soluções de NaCl . O RuO_2 , um óxido com características metálicas, confere à camada ativa propriedades eletrocatalíticas, enquanto o TiO_2 confere resistência mecânica e estabilidade química.

Com a finalidade de modular as propriedades dos óxidos pode-se adicionar outros óxidos metálicos, tais como SnO_2 , CeO_2 , IrO_2 , entre outros, os quais objetivam a inibição da reação de produção de O_2 , bem como o aumento da resistência química e física.

Alguns trabalhos relatam a adição de PtO_x como um terceiro componente aos eletrodos de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ [29-33]. O PtO_x é um material aditivo estável a dissolução anódica [34] com moderada atividade para a reação de produção de O_2 [35].

O produto da decomposição térmica de precursores de Pt pode ser PtO_2 , PtO ou Pt , dependendo das condições empregadas durante a preparação [36]. Portanto, o subscrito x no PtO_x é usado devido a estequiometria variável das diferentes espécies de óxido de platina.

Lassali *et al.* [29 - 31] estudaram a adição de PtO_x em eletrodos de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ e observaram que houve variações na morfologia causando um aumento substancial na carga voltamétrica dos eletrodos. Estudos de corrosão acelerada realizados pelos autores confirmaram um aumento no tempo de vida útil destes eletrodos em função do conteúdo de PtO_x relacionado a um expressivo aumento da área eletroativa. O PtO_x também causou um efeito de estabilização do RuO_2 na camada de óxido, pois os resultados obtidos pela técnica de XPS sugerem que a introdução de PtO_x dificulta a transição do Ru(IV) para estados de oxidação superiores, retardando a formação da espécie RuO_4 , a qual se solubiliza e seria o principal produto da corrosão de eletrodos contendo rutênio.

Desde a introdução desta tecnologia na produção industrial de Cl_2 , a pesquisa sobre as características destes materiais cresceu acentuadamente destacando-se a possibilidade de aplicação dos eletrodos recobertos com óxidos metálicos em outras finalidades eletroquímicas, tais como eletrossíntese orgânica, degradação de poluentes, baterias, eletrocatalisadores, etc.

1.2 - Métodos de Preparação

De forma geral a preparação dos eletrodos revestidos de óxidos condutores baseia-se na deposição de uma solução contendo os sais precursores sobre um substrato metálico que é aquecido. Este aquecimento provoca a evaporação do solvente e a formação do óxido.

Geralmente o sal precursor utilizado é um cloreto, como, por exemplo, na obtenção do ADE comercial de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, onde se utiliza o cloreto de Ru e o cloreto de Ti. A utilização de cloretos dos metais como precursores é intensa devido a disponibilidade dos mesmos. Porém, o cloreto remanescente na superfície do óxido pode prejudicar o desempenho do eletrodo [33].

Para evitar a contaminação da superfície do óxido por cloreto, alguns trabalhos recentes buscam a substituição deste precursor por um material (ou

método alternativo). Camara e Trasatti [37] utilizaram como precursores na preparação do eletrodo contendo $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ sais de nitratos e observaram um aumento na carga voltamétrica para este eletrodo.

Um método alternativo de preparação de óxidos metálicos com características interessantes é o método sol-gel [38]. Este método possibilita a obtenção de filmes homogêneos e com estequiometria controlada, pois utiliza-se de uma solução contendo os sais precursores a qual é transformada em um gel polimérico com distribuição homogênea dos cátions em escala atômica.

Os métodos sol-gel podem ser divididos em três diferentes classes [38]:

a) Sol-gel coloidal

Neste método ocorre uma dispersão de partículas coloidais em um meio líquido para formar um sol que posteriormente é transformado em gel.

b) sol-gel usando polímero inorgânico derivado de organo metálicos.

Este método consiste em dissolver compostos organo metálicos em um solvente adequado seguido de reações de hidrólise, condensação e polimerização para formar um gel polimérico inorgânico.

c) sol-gel usando polímero orgânico

Neste método ocorre a formação de uma rede polimérica orgânica que pode ser feita de duas maneiras diferentes. Uma delas é através de um precursor orgânico onde é preparada uma solução aquosa contendo sais do metal na qual é adicionado um polímero solúvel, geralmente álcool polivinílico (PVA), ácido poliacrílico (PAA) ou polietilamina (PEI). Posteriormente esta solução é transformada em um gel viscoso difícil de ser aplicado homogeneamente sobre o suporte e, portanto, inadequado para a obtenção de filmes óxidos de boa qualidade.

A outra forma de polimerização é feita utilizando precursores poliméricos onde o gel é obtido através da polimerização de monômeros orgânicos na presença dos íons metálicos, os quais, ficam homogeneamente distribuídos na rede polimérica. O gel obtido é tratado termicamente para formar o óxido.

Um dos métodos que utiliza precursores poliméricos é o método de Pechini [39], o qual consiste em dissolver os sais dos metais em presença de um ácido hidroxicarboxílico e de um álcool polihidroxílico, obtendo-se uma solução com os metais distribuídos homogeneamente. O ácido fraco forma quelatos com os cátions metálicos, os quais, em presença do poliidroxicool, sofrem uma reação

O primeiro passo é a formação do quelato em uma reação do ácido cítrico com o metal, o qual inicia a distribuição uniforme dos íons. Os quelatos sofrem a poliesterificação com o etilenoglicol para formar a rede polimérica. A água produzida durante a reação de condensação é removida por aquecimento resultando em uma resina que contém o íon metálico disperso em sua rede polimérica. A resina é calcinada em uma temperatura apropriada para se obter o óxido do metal. A estrutura polimérica é quebrada durante a etapa de calcinação

liberando este óxido e que devido a natureza química do processo, os cátions ficarão distribuídos homogeneamente e com estequiometria controlada.

Este método pode ser utilizado na preparação de pós ou de filmes finos. Neste caso a viscosidade da solução pode ser controlada com a finalidade de melhorar as características morfológicas do filme, fato de fundamental importância na preparação de eletrocatalisadores, onde as características morfológicas determinam as propriedades de interesse.

1.3 - Caracterização dos materiais

1.3.1 - Composição Química e Morfologia

As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de óxidos metálicos estão relacionadas com a composição química e a morfologia do filme. A morfologia da camada de óxido é influenciada pelas condições de preparação, tais como, tipo de precursor utilizado, espessura da camada, temperatura e tempo de calcinação, entre outros.

A composição química do óxido de RuO_2 depende essencialmente da temperatura e precursor utilizado na preparação. O RuO_2 preparado por decomposição térmica do RuCl_3 apresenta uma deficiência de oxigênio devido a presença de Cl^- residual na rede cristalina resultando em um material não-estequiométrico. O aumento da temperatura de calcinação proporciona uma diminuição da concentração do cloreto residual na camada, enquanto que, a concentração de oxigênio aumenta até atingir valores próximos a dois oxigênios para cada átomo de Ru [41].

A presença de rutênio em diferentes estados de valência tem sido detectada por XPS, principalmente na forma de Ru(III) , o que contrabalançaria a deficiência de oxigênio na rede. Foi também detectada a presença de Ru(IV) em eletrodos de RuO_2 e $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ [41-43].

Em eletrodos compostos por óxidos mistos pode ocorrer um enriquecimento superficial de um dos compostos da camada ativa. Isso ocorre devido a efeitos cinéticos durante a formação dos diferentes óxidos. Eletrodo de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ apresenta superfície enriquecida em Ti, fato que está associado a

um processo de difusão preferencial de Ti para superfície durante a calcinação [44]. Já, para eletrodos contendo $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ observa-se a segregação superficial de Ir [44].

Em geral, eletrodos de óxidos condutores preparados pela técnica de decomposição térmica apresentam uma elevada área superficial. Eletrodos contendo RuO_2 possuem uma superfície composta por um grande número de trincas e poros, sendo este tipo de morfologia denominada “barro rachado”. Este aspecto morfológico resulta de diferenças nos coeficientes de expansão térmica dos constituintes das camadas e do substrato metálico e também de tensões geradas nos filmes devido ao tratamento térmico [36].

Com a finalidade de modificar as características morfológicas dos eletrodos de óxido pode-se introduzir um outro material na composição do eletrodo. Lassali *et al.* [31] estudaram a adição do óxido de Pt ao eletrodo de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ com o objetivo de variar a morfologia buscando um aumento na área efetiva do óxido aumentando, assim, a eficiência para a RDCI e RDO. Os autores observaram através de MEV uma variação significativa na textura da superfície do óxido após a introdução do PtO_x , produzindo um aumento no número, largura e profundidade das trincas da estrutura de “barro rachado”. Houve, também, a formação de um considerável número de microporos sobre os cristalitos os quais contribuíram para o aumento na área superficial.

1.3.2 - Potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto, E_{ca} , fornecem informações sobre as propriedades eletroquímicas da superfície eletródica. Para eletrodos de óxidos metálicos, o valor do potencial medido em circuito aberto indica tanto o par redox que domina o equilíbrio eletroquímico da superfície, como as características devido a decomposição térmica do óxido, uma vez que o valor do E_{ca} varia de acordo com a temperatura e condição de preparação.

1.3.3 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica é fundamental no estudo dos eletrodos de óxidos condutores e pode ser realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica.

O comportamento eletroquímico da camada de óxido obtido através da voltametria cíclica está relacionado com as condições superficiais do eletrodo.

A Figura 2 mostra um voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/RuO₂ policristalino obtido em uma velocidade de varredura de 40 mVs⁻¹ no intervalo de potenciais entre 0 e 1,4 V (ERH) em 1,0 mol L⁻¹ de HClO₄, onde podemos observar picos poucos definidos relacionados aos processos redox superficiais. Tais picos observados no voltamograma cíclico podem ser interpretados como conseqüentes de uma variação no estado de oxidação do rutênio de acordo com as equações [45]:

Durante a obtenção do voltamograma cíclico a superfície é oxidada e reduzida reversivelmente através da troca de prótons com a solução de acordo com a equação:

Figura 2: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de RuO₂ em solução de HClO₄ 1,0 mol L⁻¹ a velocidade de varredura de 40 mVs⁻¹ [46].

De acordo com esta reação, H^+ do meio entram na região mais externa da camada eletroativa durante a varredura catódica e são expelidos durante a varredura anódica. Ardizzone *et al.* [45] atribuíram a este processo a diminuição da carga voltamétrica a medida que aumenta-se a velocidade de varredura de potencial, ou seja, a velocidades maiores não haveria tempo hábil para que todas as regiões da camada superficial do óxido fossem atingidas. Esta dependência está relacionada com a existência de regiões de difícil acesso na camada de óxido, tais como poros, e rachaduras, as quais são excluídas, por não serem atingidas, conforme aumenta-se a velocidade de varredura de potenciais.

A carga voltamétrica, portanto, pode ser considerada como uma medida do número de sítios ativos, ou seja, da área superficial eletroativa, estando, assim, relacionada com as características morfológicas dos eletrodos.

Já o perfil ciclovoltamétrico do SnO_2 difere do perfil descrito anteriormente para os eletrodos de RuO_2 , como pode ser observado na Figura 3. Nesta figura está mostrado um voltamograma cíclico em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 de um eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com antimônio preparado pelo método de spray pirólise [47]. Nesta região de potenciais poucas informações podem ser obtidas sobre a composição e comportamento da superfície eletródica. Em potenciais abaixo de $0,3 \text{ V}$ (ERH) torna-se evidente o início de um processo catódico e a corrente associada a este processo aumenta com a diminuição do potencial e eventualmente se sobrepõe com a corrente de desprendimento de hidrogênio. Não são observados picos referentes a transições redox antes do desprendimento de oxigênio, ou seja, antes de $2,2 \text{ V}$ (ERH).

O potencial de início da RDO é função da não estequiometria do $SnO_{(2-x)}$, sendo maior para óxidos com composição mais próxima de SnO_2 [48].

Figura 3 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/SnO₂ dopado com antimônio obtido pelo método de spray pirólise, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ em uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ [47].

De um modo geral, os perfis voltamétricos dos óxidos preparados termicamente ainda não são bem compreendidos, uma vez que vários processos de transferência de carga estão presentes em todo intervalo de potencial medido, dificultando a visualização de regiões de carregamento da dupla camada elétrica. Entretanto, nos eletrodos de óxidos mistos contendo óxido de platina e óxido de titânio ocorre uma dispersão de grandes cristalitos de platina e os voltamogramas cíclicos apresentam uma região típica da platina de adsorção de hidrogênio e da formação e redução da camada de óxido de Pt, conforme apresentado na Figura 4 [33].

Figura 4: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de Pt(42%)-TiO₂(52%) em solução de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ a velocidade de varredura de 200 mVs⁻¹ [33].

1.3.4 - Determinação da área eletroquimicamente ativa

O processo mais comumente utilizado para avaliar a área eletroquimicamente ativa de eletrodos de óxidos de Ru é a medida da carga voltamétrica, obtida através da integração do voltamograma cíclico característico do eletrodo. A carga voltamétrica é gerada devido a adsorção e desorção de prótons na camada de óxido, ou seja, ele é proporcional ao número de sítios superficiais que sofrem redução e oxidação, denominados sítios ativos. Assim, a medida da carga voltamétrica pode ser utilizada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa [33].

Há uma dependência da carga voltamétrica com a velocidade de varredura para eletrodos de RuO₂ [45] indicando uma contribuição da carga voltamétrica devido aos sítios ativos mais internos da camada de óxido. Em velocidades de varredura maiores há uma limitação na difusão de prótons para sítios reativos situados na parte mais interna da camada de óxido, o que acarreta em uma diminuição da carga voltamétrica para velocidades de varredura maiores. Medidas de carga voltamétrica em velocidades de varredura superiores a 100 mVs⁻¹

envolvem troca de prótons somente na superfície mais externa da camada, portanto, estes valores não podem ser utilizados para a determinação da área superficial real dos eletrodos de óxidos.

Diferente da determinação da carga eletroquimicamente ativa através da carga voltamétrica, é a determinação através de valores de capacitância da dupla camada elétrica. Este método consiste em obter valores de corrente em diferentes velocidades de varredura e em regiões do voltamograma cíclico, onde existe somente corrente capacitiva, ou seja, em regiões onde não ocorrem transições redox superficiais. A relação da corrente capacitiva com a velocidade de varredura deve ser linear e o valor do coeficiente angular corresponde a capacitância da dupla camada elétrica. Este valor de capacitância pode ser comparado ao valor esperado para um filme de área conhecida e assim pode-se determinar a área do eletrodo.

A principal diferença entre a determinação da área eletroquimicamente ativa através da carga voltamétrica ou através da capacitância da dupla camada elétrica é que a primeira inclui as transições redox superficiais, considerando, portanto, a natureza química e geométrica do óxido. Já a capacitância da dupla camada elétrica é a medida de uma região do voltamograma cíclico onde não há processos redox envolvidos, sendo sensível somente a extensão geométrica da superfície do filme de óxido, independentemente da sua composição química.

Para eletrodos de óxido contendo PtO_x onde os voltamogramas cíclicos apresentam picos relacionados a adsorção e dessorção de hidrogênio, a área superficial pode ser determinada pela carga dos picos de adsorção ou dessorção de hidrogênio. A carga voltamétrica relativa aos picos de hidrogênio está associada com a adsorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a superfície da Pt, a qual corresponde a uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [49,50]. Para obter resultados confiáveis, deve-se determinar a carga na região de adsorção onde haja somente correntes relativas ao processo de adsorção de hidrogênio livre de corrente de reação de desprendimento de hidrogênio e de corrente de carregamento da dupla camada elétrica [51].

1.4 - Oxidação de moléculas orgânicas

Vários estudos comprovaram que os catalisadores binários de platina e rutênio produzem um acentuado aumento na corrente de eletrooxidação do metanol em menor valor de potencial quando comparados com Pt pura.

Os catalisadores binários de platina e rutênio para a oxidação do metanol são estudados em diversas formas, ligas de Pt-Ru [52,16], eletrodepósitos de Ru sobre platina [53], co-depósitos de rutênio e platina [54] e rutênio adsorvido em platina [55,56]. Apesar da diversidade de métodos, todos os materiais apresentaram acentuada atividade para a eletrooxidação do metanol e minimizaram o efeito de envenenamento que ocorre na platina.

O mecanismo pelo qual átomos de rutênio atuam na oxidação do metanol tem sido estudado [10, 53, 57-59], mas ainda não foi esclarecido se o rutênio age via um mecanismo bifuncional, onde o rutênio é responsável pela ativação da água necessária para oxidar o adsorbato, ou age devido a um efeito ligante, onde propriedades eletrônicas da platina são modificadas pelos átomos de rutênio, ou até mesmo ambos os mecanismos.

Em um estudo mais recente, Iwasita *et al.* [56] estudaram a reação de eletrooxidação do metanol através de Espectroscopia no infra-vermelho *in situ* para vários tipos de eletrocatalisadores, tais como ligas de Pt-Ru, rutênio evaporado sobre Pt (111), bem como rutênio adsorvido em Pt (111). Os autores observaram diferenças nas atividades eletrocatalíticas de cada material e concluíram que abaixo de 0,35 V (ERH) na Pt (111) pura, a adsorção do metanol é parcialmente inibida pelo hidrogênio adsorvido. Em potenciais maiores (região da dupla camada) o metanol desloca as moléculas de água tornando-se fisissorvido, etapa prévia a quimissorção. Acima de 0,6 V (ERH), a dissociação da água produz outro inibidor da adsorção do metanol, a espécie $[OH]_{ads}$. Este último facilita a oxidação do CO intermediário, mas inibe a adsorção do metanol. Na presença de rutênio, considerando que ocorra formação do óxido em potenciais acima de 0,2 V (ERH) [56], o $[CO]_{ads}$ pode ser deslocado dos átomos de platina, onde são formados, para um átomo de rutênio. Assim, os autores propuseram um mecanismo bifuncional como segue:

onde é enfatizado a adsorção do metanol como uma reação de deslocamento da água e a reação devem ocorrer em alguns passos elementares onde são necessários múltiplos sítios de platina para facilitar a dissociação do metanol.

A proporção da superfície dos catalisadores de platina e rutênio que apresenta melhor atividade catalítica também tem sido objeto de controvérsia nos trabalhos publicados recentemente. Gasteiger *et al.* [17, 18] estudaram a eletrooxidação de CO, ácido fórmico e metanol sobre ligas de Pt-Ru e afirmaram que a composição de Pt e Ru que apresenta melhor atividade eletrocatalítica é a de 50:50. Já Iwasita *et al.* [56] sugerem que uma quantidade de rutênio de 10 a 40% fornece suficientes sítios de platina e rutênio para a reação de oxidação do metanol. Nesta faixa de concentração a velocidade de oxidação do metanol é controlada pela reação entre o CO adsorvido e o óxido de rutênio.

A adição de outros elementos aos catalisadores binários de Pt e Ru, também tem sido continuamente estudada. Os eletrocatalisadores ternários e quaternários surgem como uma alternativa interessante para a eletrooxidação de metanol demonstrando, em alguns casos, melhor eficiência que os eletrocatalisadores binários. O Ru combinado a um terceiro metal fornece espécies oxigenadas, principalmente grupos –OH, em potenciais inferiores sendo que o terceiro metal deve ser capaz de quebrar a molécula de água levando a formação de OH_{ads} [60].

Dentre os elementos que apresentam algum efeito na atividade eletrocatalítica combinados aos eletrodos compostos por Pt e Ru, o Sn tem mostrado ter um efeito benéfico quando adicionado aos eletrocatalisadores binários.

Aramata *et al.* [61] verificaram a eficiência de ligas de PtRu, PtSn, PtRuAu e PtRuSn na eletrooxidação de metanol. Dentre as ligas estudadas, a liga de PtRuSn apresentou melhor eficiência catalítica.

Napporn *et al.* [62] estudaram a eletrooxidação de metanol, ácido fórmico e formaldeído utilizando catalisadores ternários de Pt, Ru e Sn eletrodepositados sobre polianilina e encontraram altas densidades de corrente de oxidação e um fraco efeito de envenenamento para as moléculas orgânicas estudadas.

Aricò *et al.* [63] investigaram a eletrooxidação de metanol em eletrocatalisadores quaternários de PtRuSnW suportados em carbono e verificaram maiores densidades de corrente de oxidação em comparação com catalisadores binários de PtRu.

Lima *et al.* [60] estudaram eficiência de diversos eletrocatalisadores ternários eletrodepositados juntamente com Pt e Ru (PtRuMe, Me = Au, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn e W) sobre polianilina e demonstraram que os eletrodos contendo PtRuMo eletrodepositados em matriz de polianilina possuem a maior atividade eletrocatalítica para a oxidação de metanol que os eletrodepósitos de PtRu. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de PtRuMo foi maior que os eletrodos de PtRuW, mas esta composição também apresentou densidades de corrente de oxidação de metano maiores que os eletrodos de PtRu. O mesmo não foi observado em um estudo mais recente, onde Jusys *et al.* [64] compararam a oxidação de metanol em ligas de PtRuW, PtRuMo e PtRuV. Estes autores determinaram que o eletrodo de PtRuV apresentou maior eficiência eletrocatalítica em relação aos eletrodos de ligas de PtRu, PtRuMo e PtRuW, mas o eletrodo PtRuW apresentou menores densidades de corrente de oxidação do metanol que o eletrodo de liga de PtRu, diferente do trabalho de Lima *et al.* [60].

Comparando os estudos descritos acima, podemos concluir que a adição de um terceiro metal aos catalisadores binários de PtRu pode promover a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de moléculas orgânicas, porém, a escolha do melhor metal a ser adicionado está relacionada com a metodologia de preparação empregada e a natureza do material final. Portanto,

outros estudos devem ser realizados e outras metodologias de preparação devem ser utilizadas.

1.5 - Conceitos sobre células a combustível

As células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica oxidando o combustível no ânodo e reduzindo o oxigênio no cátodo e para completar a reação, elétrons circulam no circuito externo realizando trabalho elétrico.

Uma célula a combustível unitária é constituída de dois eletrodos separados por um eletrólito e atrás dos eletrodos existem separadores que distribuem os reagentes e conduzem eletricidade. A composição dos eletrodos depende do tipo de célula.

O combustível normalmente utilizado em células a combustível é o hidrogênio e é possível obter dispositivos que fornecem densidades de potência de até $0,7 \text{ W cm}^{-2}$ [66], o que torna bastante atrativo para uma aplicação prática. As reações que ocorrem na célula a combustível de hidrogênio são a de oxidação de hidrogênio e a de redução de oxigênio, levando a formação de água, ou seja,

Com o potencial da reação total de 1,23 V.

Porém, a utilização do hidrogênio como combustível apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, condições apropriadas de transporte e estocagem devido o hidrogênio ser altamente explosivo.

Como alternativa para substituir o hidrogênio pode ser utilizado o metanol o qual seria mais facilmente armazenado e não haveria a necessidade de grandes modificações na rede de abastecimento já existente. Além disso, o metanol apresenta valores de densidades de potência que podem variar entre $0,15 - 0,3 \text{ W cm}^{-2}$ [2], os quais são inferiores ao hidrogênio, porém, ainda interessantes para aplicações práticas. As reações que se processam em uma célula de metanol

são a oxidação do metanol no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, produzindo água e dióxido de carbono:

O potencial da reação global é de 1,214 V, o qual é comparável ao potencial da reação total da célula a combustível de hidrogênio.

Contudo, uma grande vantagem do hidrogênio em relação ao metanol é que a reação de oxidação do hidrogênio no ânodo é muito mais rápida e, conseqüentemente, o desempenho da célula de hidrogênio é muito maior que a célula de metanol. Na reação com o metanol, seis elétrons devem ser transferidos para a oxidação completa e, além disso, vários intermediários da reação são formados e dificilmente oxidados a potenciais inferiores.

A Tabela I apresenta os diferentes tipos de células a combustível existentes e suas características principais [65]:

Tabela I: Tipos de células a combustível [65].

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH) ⁻	60-90	-Alta eficiência (83% teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80-90	-Altas densidades de potência e eficiência -Operação flexível	-Custo da membrana -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos - Espaçonaves -Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160-200	-maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) -Cogeração eletricidade / calor
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650-700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos a base de Ni	-Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade / calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂)	800-900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade / calor

Atualmente, a pesquisa de células a combustível procura alternativas para o desenvolvimento de dispositivos que não dependam de gases puros, mas sim de combustíveis como gás natural ou metanol [66-76].

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental realizado neste projeto consiste em várias etapas que compreendem a preparação dos catalisadores de Pt-Ru e Pt-Ru-Sn pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos, a caracterização destes materiais e a aplicação dos eletrodos como catalisadores da reação de oxidação de moléculas orgânicas, como o metanol, o formaldeído e o ácido fórmico.

2.1 - Preparo das soluções precursoras e dos catalisadores

2.1.1 - Preparo das soluções precursoras

Neste trabalho foi utilizado o método de precursores poliméricos também conhecido como método de Pechini [39], para obtenção dos óxidos de rutênio, platina e estanho.

As soluções precursoras de Pt e Ru foram preparadas pela dissolução de ácido cítrico p.a.(Merck) em etileno glicol p.a.(Merck) sob agitação constante a 60°C. Após a dissolução do ácido a temperatura foi elevada a 90 - 95°C para que as soluções de H_2PtCl_6 ou de RuCl_3 (ambas em HCl 1:1 v/v) pudessem ser adicionadas. A proporção para a preparação destas soluções precursoras foi 1:4:16 em mol de metal (Pt ou Ru), ácido cítrico e etileno glicol respectivamente.

A determinação das concentrações de Pt ou Ru nas respectivas soluções precursoras foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica) pelo método de curva de calibração, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu mod. 680. A concentração encontrada para a solução precursora de Pt foi de

$5,05 \times 10^{-4}$ mol de Pt / g de solução, para a solução precursora de Ru encontrou-se uma concentração de $5,04 \times 10^{-4}$ mol de Ru / g de solução.

A solução precursora de Sn foi preparada conforme a seguintes etapas:

A - Síntese do Citrato de Estanho:

O citrato de estanho, foi obtido partindo-se do ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – MERCK) e cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – MERCK) na proporção de 1:2 mol. A massa de cloreto foi dissolvida na solução do ácido e, em seguida, adicionou-se NH_4OH 2,0 mol/L gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3,0, havendo a formação de um precipitado branco. Atingindo-se o pH desejado, a mistura foi filtrada a vácuo obtendo-se o citrato de estanho como filtrado; este foi mantido em estufa a $70^\circ C$ por 24 horas para a secagem completa do sal.

B - Preparação da resina precursora de estanho:

A resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol (MERCK) em quantidades de 50% - 50% em massa a $65^\circ C$. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a $90 - 95^\circ C$ para que o citrato de estanho fosse adicionado em uma proporção com o ácido cítrico de 1:3 em mol. Em seguida, adicionou-se HNO_3 (MERCK) concentrado gota a gota até a dissolução completa do sal obtendo-se, assim, a resina precursora de estanho.

C - Padronização da resina precursora de estanho:

A determinação da concentração de estanho na resina precursora foi realizada através de gravimetria. Uma massa conhecida da resina foi submetida à calcinação a $550^\circ C$ por 1 hora, e a massa do óxido de estanho obtido após este processo foi determinada. Pela relação do número de mols de estanho no óxido obtido e a massa de resina utilizada pôde-se obter a concentração real de estanho presente na resina. Desta forma, a concentração encontrada foi de $7,24 \times 10^{-4}$ mol Sn/g de resina.

Posteriormente esta resina foi dopada com 2% em mol de antimônio em relação a quantidade de estanho presente na resina. Esta etapa foi realizada dissolvendo Sb_2O_3 (Riedel-de Haën) na resina a uma temperatura de aproximadamente 60°C sob agitação e com adição de algumas gotas de HNO_3 (MERCK).

2.1.2 - Preparação dos eletrodos para os estudos de oxidação das moléculas orgânicas em meia célula

As soluções precursoras foram misturadas na proporção adequada para preparar a camada de óxido na composição nominal desejada, foram pinceladas sobre um suporte de Ti (2 cm^2), aquecidas a 140°C por 5 minutos e calcinados a 400°C ou a 500°C por 5 minutos sobre fluxo de O_2 de 5 L/min. O pincelamento e posterior calcinação das soluções foram realizados repetidamente até a obtenção da massa de óxido desejada. Após atingir a massa o eletrodo foi calcinado a 400°C ou 500°C por 1 hora a fluxo de O_2 constante de 5 L/min.

As placas de Ti utilizadas foram previamente jateadas com granalha de aço e em seguida submetidas ao seguinte pré-tratamento:

- Imersão em água em ebulição durante 30 min;
- Ultrasonificação em isopropanol (Merck) durante 30 min para a eliminação de gordura e impurezas orgânicas;
- Imersão em solução HCl (Merck) 20% (v) em ebulição durante 30 min;
- Imersão em solução de ácido oxálico (Synth) 10% (m) em ebulição durante 20 min;

A espessura nominal desejada da camada ativa de óxido foi igual a $2\mu\text{m}$. Esta espessura foi obtida levando-se em consideração o volume da camada. Como as placas de titânio utilizadas como substrato possuíam dimensões conhecidas, o volume total de óxido depositado é igual ao valor da área multiplicada pela espessura da camada de óxido. Através da espessura, frações molares de cada óxido e as respectivas densidades calculou-se a massa a ser depositada para cada solução precursora, ou seja:

Massa (g) = volume da camada (cm^3) . [$x(\text{I}) \cdot d(\text{I}) + x(\text{II}) \cdot d(\text{II})$],

onde I e II designam os respectivos óxidos e $x(i)$ as suas respectivas frações molares.

Os eletrodos foram preparados na composição nominal de $\text{Ti} / \text{Pt}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_z$, sendo $x = 0; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$, $\text{Ti} / \text{Pt}_{(1-2y)}\text{Ru}_y\text{Sn}_y\text{O}_z$, sendo $y = 0,33; 0,60; 0,70; 0,80$ e $\text{Pt}_m\text{Sn}_{(1-m)}\text{O}_z$ sendo $m = 0,5; 0,6; 0,8$, com 2 cm^2 de área geométrica.

Foram preparados pelo menos dois filmes de óxido para cada composição e para cada temperatura de calcinação.

Para preparar os eletrodos utilizados nos experimentos de FTIR, as soluções precursoras de Pt e Ru foram misturadas de forma a obter a concentração desejada de cada metal e pinceladas sobre um disco de Au, previamente polido com alumina, de 8 mm de diâmetro e calcinadas a 400°C .

2.1.3 - Preparação do catalisador para os estudos de oxidação de metanol em célula a combustível

Para preparar os catalisadores usados nos experimentos com a célula a combustível, as soluções precursoras foram misturadas em um cadinho de porcelana na proporção adequada para obter-se a composição nominal desejada e posteriormente calcinadas a 400°C .

A partir das soluções preparadas acima, foram sintetizados dois diferentes tipos de catalisadores de Pt e Ru na forma de pó contendo 50, 60, 70, 80 e 100% de Pt. O primeiro tipo de catalisador foi preparado adicionando-se à mistura das soluções precursoras ao pó de carbono Vulcan XC-72 na proporção de 40 % em massa de metal de forma que durante o processo de calcinação, as partículas metálicas fiquem suportadas na superfície do carbono. A mistura de solução precursora + pó de carbono foi homogeneizada antes de ser calcinada à 400°C .

O outro tipo de catalisador foi obtido misturando-se as soluções precursoras na proporção adequada e calcinando-as à 400°C sem a adição de

pó de carbono, ou seja, os óxidos formados no final da reação não se encontram suportados.

2.1.4 - Preparação dos eletrodos para aplicação em células a combustível

A principal parte da célula a combustível é formada pelos eletrodos e pela membrana de eletrólito suporte dispostos da seguinte maneira: ânodo/membrana/cátodo.

Os eletrodos, tanto o ânodo como o cátodo, são formados por uma camada catalítica e uma camada de difusão, a qual assegura a distribuição uniforme dos reagentes até os sítios ativos e a distribuição da corrente em sentido inverso.

O cátodo utilizado para a redução do oxigênio é um eletrodo comercializado pela E-TEK e é constituído por 40% em massa de Pt em relação ao carbono Vulcan XC72. A carga de Pt é de $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$ para este eletrodo.

O ânodo utilizado é confeccionado no próprio laboratório e é formado por um tecido de carbono sobre o qual é aplicada uma mistura de pó de carbono e 20% PTFE para formar a camada de difusão. Sobre a camada de difusão é aplicada a camada catalítica constituída da mistura de 190 μL de uma solução de Nafion 5% em massa, 190 μL de isopropanol e 25 mg de pó contendo o catalisador suportado em carbono ou 10 mg de pó contendo o catalisador não suportado em carbono. As massas de catalisador adicionado variam de forma que a carga final de metal seja de $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$.

A mistura acima é homogeneizada durante 1 hora em ultra-som e após depositada de maneira uniforme sobre a camada de difusão com o auxílio de uma pipeta. A evaporação do solvente é feita em estufa à 70°C .

A área geométrica de cada eletrodo, tanto o cátodo como o ânodo, é de 5 cm^2 .

Durante a montagem da parte central da pilha os eletrodos são prensados a quente (130°C por 3 minutos) contra a membrana de forma que a face que contém a mistura catalítica fique voltada para a membrana. Esta etapa de prensagem à quente permite obter um melhor contato entre os eletrodos e a membrana.

A membrana escolhida é a Nafion[®] 117 que normalmente é a mais utilizada nas células a combustível de metanol, pois apresenta uma boa condutividade iônica e uma boa estabilidade térmica e química nas condições desejadas.

2.2 – Análises

2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

A composição e a morfologia dos filmes de óxido foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss DSM 940 acoplado a um microanalisador de raios-X Link Analytical QX 2000.

Para as análises de MEV, os filmes preparados sobre o substrato de Ti foram colocados no suporte de alumínio apropriado para a análise e o contato elétrico feito com cola condutora de prata. A ampliação de 2000 vezes foi utilizada para a obtenção das micrografias.

Para a determinação da espessura dos filmes, os mesmos foram preparados sobre o substrato de Ti e posteriormente embutidos em resina acrílica. O conjunto resina-eletrodo foi polido e colocado sobre o porta-amostra de forma que a seção transversal do filme ficasse exposta. O contato elétrico também foi feito com prata condutora.

A composição atômica global dos filmes foi determinada por EDX com uma ampliação da imagem de 100 vezes e a composição atômica pontual da seção transversal foi obtida em diferentes regiões do filme: próxima a base de Ti, próxima a superfície e em uma região mais interna do filme.

2.2.2 - Difratometria de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina foi estudada por difração de raios-X obtidos através de um difratômetro SIEMENS D5005 equipado com um acessório de ângulo de incidência rasante. Os difratogramas dos diferentes catalisadores foram obtidos

para os valores de 2θ entre 20 e 70°. Para todas as medidas, o comprimento de onda foi de 1,5406 Å (radiação $K\alpha$ do Cu).

A estimativa do diâmetro médio das partículas foi feito através da equação de Scherrer:

$$L = \sqrt{2} \lambda / \beta \cos \theta$$

onde, L é o diâmetro médio das partículas, β é a largura do pico à meia altura e λ é o comprimento de onda.

2.2.3 - Experimentos eletroquímicos

2.2.3.1 - Estudo da superfície eletródica

Todos os experimentos eletroquímicos para a caracterização superficial dos eletrodos foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica e como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 (Merck) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se um potenciostato/galvanostato da Ecochemie modelo Autolab PGSTAT20 interfaceado a um microcomputador. Para tais experimentos, foi utilizada uma célula universal da Metrohm de 50 mL de capacidade. O eletrodo de referência (eletrodo reversível de hidrogênio – ERH) foi colocado em um compartimento do tipo Luggin. O contra eletrodo, um fio de platina com 0,5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento, foi colocado em um compartimento separado por uma placa de vidro sinterizado. A Figura 5 apresenta um esquema da célula eletroquímica e da disposição dos eletrodos na mesma, sendo que o borbulhador de gases foi omitido para tornar mais clara a visualização dos eletrodos.

Figura 5: Esquema da célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de caracterização eletroquímica e eletrooxidação do metanol.

A velocidade de varredura empregada foi de 20 mV s^{-1} em um intervalo de potenciais de 0,05 a 1,4 V (ERH).

2.2.3.2 – Estudo da atividade eletrocatalítica dos eletrodos

A avaliação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a reação de eletrooxidação de metanol, ácido fórmico e formaldeído foi feita pela técnica de voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ metanol (Merck), ácido fórmico (Merck) e p-formaldeído (Aldrich) em meio de eletrólito de suporte, e pela técnica de cronoamperometria (a 400 e 600 mV) em solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ da molécula orgânica em eletrólito suporte.

A solução de formaldeído foi preparada sob refluxo na temperatura de 60°C . Durante os experimentos de eletrólise a potencial controlado (400 mV e 600 mV) foi quantificado o consumo e os produtos formados durante a oxidação de 5 mmol L^{-1} de metanol durante um período de 3 horas. A análise dos produtos formados durante a eletrólise foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um equipamento da Shimadzu composto de uma central controladora do sistema mod. SCL-10Avp, uma bomba mod. LC-10Atvp acoplada a uma válvula controladora de fluxo de gradiente de baixa pressão mod. FCV-10ALvp,

um forno de coluna (30 °C) mod. CTO-10ASvp e dois detectores dispostos em série: um detector UV-visível (210 nm) mod. SPD-10Avp e um refratômetro diferencial mod. RID-10A. Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo software Class-vp. Foi utilizado como fase móvel uma solução de H_2SO_4 $3,33 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} e uma coluna da Bio Rad mod. HPX-87H(250 mm/4,6 mm).

2.2.3.3 - Experimentos de Infra Vermelho por Reflectância

A célula de Infra Vermelho (Figura 6) foi equipada com uma janela de CaF_2 e o eletrodo de trabalho, colado em um tubo de vidro, foi ajustado através do topo da célula (permitindo que ele fosse pressionado contra a janela de CaF_2). Uma placa de carbono vítreo foi usada como contra eletrodo, e um ERH foi usado como referência. As medidas foram realizadas utilizando como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 (Merck) 0,5 mol L^{-1} e metanol (Merck) 0,1 mol L^{-1} . O potencial da célula foi controlado com um potenciostato Wenking mod. LB 81 e um gerador de forma de onda Hi-tek, conectado a um registrador XY mod. BD 90. Um espectrômetro de Infra Vermelho com Transformada de Fourier da Bruker mod. IFS 66v foi modificado para uma reflexão do feixe com angulo de incidência de 65° na superfície do eletrodo. Para remover interferência do CO_2 e da H_2O atmosférica, o caminho do feixe ficou sob vácuo durante o experimento. O detector utilizado foi de HgCdTe refrigerado com N_2 líquido. A precisão do número de onda foi de 4 cm^{-1} .

O eletrodo de trabalho consiste em um disco de ouro (8 mm de diâmetro) colado no tubo de vidro. Sobre o disco de ouro foi depositado o filme de óxido conforme descrito anteriormente.

Com a técnica de SPAIRS a reflectividade do eletrodo foi registrada a cada 50 mV durante a varredura voltamétrica a 1 mV s^{-1} . Cada espectro é resultado da adição de 128 interferogramas. Os espectros finais foram normalizados como:

$$\Delta R/R = (R_{\text{Ei}} - R_{\text{Eref}}) / R_{\text{Eref}} \quad (1)$$

onde R_{Ei} é a reflectividade registrada durante a varredura voltamétrica e R_{Eref} é a reflectividade registrada no potencial de 0 V (ERH) que foi usado como potencial de referência.

Com a técnica de SNIFTIRS o potencial do eletrodo de trabalho foi modulado entre dois valores de potencial (E_i e E_f) conforme um sinal de onda quadrada. Os espectros finais foram calculados como:

$$\Delta R/R = (R_{Ef} - R_{Ei}) / R_{Ei} \quad (2)$$

onde E_i é o potencial inicial e E_f o potencial final da modulação e $\Delta E = E_f - E_i =$ constante.

Para ambas as técnicas, um pico negativo indica a produção de espécies e uma banda positiva indica o consumo de espécies na superfície do eletrodo.

Figura 6: Célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de espectroscopia no Infra-Vermelho *in situ*.

2.2.3.4 - Experimentos e montagem da célula a combustível

A pilha utilizada foi montada de acordo com o esquema mostrado na Figura 7. A célula é composta de duas placas de cobre (coletores de corrente) e duas placas de grafite que além de atuarem como condutoras de corrente, também

distribuem uniformemente o fluxo de gases e de metanol através de sulcos contidos em seu interior.

A temperatura de operação da pilha (90 °C) é controlada pela estação Globe Tech através de aquecedores introduzidos nas placas de cobre e a temperatura é medida utilizando-se um termopar inserido na placa de grafite.

O oxigênio e o metanol entram na célula sobre uma pressão de 2,5 bar a qual é controlada pela estação Globe Tech. O controle de fluxo de metanol é feito por uma bomba peristáltica e o controle da temperatura (90 °C) do metanol é feito por um banho aquecedor.

A concentração da solução de metanol (Merck) utilizada foi de 2,0 mol L⁻¹.

A aquisição dos dados foi realizada aplicando-se uma corrente constante e medindo-se o potencial após a estabilização do mesmo. Para tanto é utilizado um potenciostato/galvanostato Sodilec modelo SDCH/G4 300.2K.60 interfaceado a um computador com um programa desenvolvido no próprio laboratório.

Figura 7: Desenho esquemático mostrando os componentes da célula a combustível de eletrólito sólido utilizada nos experimentos: 1 - Coletores de corrente (cobre), 2 - Placas de grafite para a fornecimento de combustível, 3 – Juntas, 4 - cátodo/membrana/ânodo, 5- aquecedores, 6 – termopar.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa do trabalho foram preparados materiais contendo diferentes proporções de Platina e Rutênio, tanto na forma de pó como na forma de filmes sobre substrato de Ti. Os filmes foram caracterizados química e fisicamente quanto a sua estrutura, composição e morfologia. A atividade eletrocatalítica destes filmes para a oxidação do metanol, ácido fórmico e formaldeído foi avaliada eletroquimicamente.

Já os catalisadores em forma de pós foram caracterizados por difração de raios-X e posteriormente aplicados em célula a combustível de metanol para avaliação do desempenho catalítico.

3.1 - Eletrodos de $\text{Pt}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_y$

3.1.1 Caracterização *ex situ* dos catalisadores de $\text{Pt}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_y$

3.1.1.1 - Análise da morfologia e composição dos eletrodos de $\text{Pt}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_y$

As características superficiais dos eletrodos de RuO_2 – Pt calcinados a 400°C foram analisadas por MEV.

Na Figura 8 podemos observar as micrografias representativas das composições dos eletrodos calcinados a 400°C . Na Figura 8a está mostrado uma micrografia do eletrodo contendo RuO_2 100%, a qual possui uma morfologia de

“barro-rachado” característica dos eletrodos de óxidos obtidos por decomposição térmica. Já nas figuras 8b, 8c e 8d estão mostradas as micrografias dos eletrodos contendo a mistura dos óxidos. Nestas figuras podemos observar um aspecto “barro-rachado” em algumas regiões, porém, com uma microestrutura mais compacta, a qual é predominante na camada contendo somente Pt (Figura 8e). Esta estrutura mais compacta e menos porosa também foi observada por Silva *et al.* [32] nos eletrodos contendo IrO_2 , TiO_2 e PtO_x .

Foram obtidas micrografias da seção transversal dos filmes de óxidos (Figura 9), onde podemos comprovar uma espessura da camada de até $4\mu\text{m}$ e poros distribuídos ao longo da camada.

A composição da camada de óxido foi analisada quantitativamente por EDX. As análises de EDX foram feitas tanto abrangendo a camada de óxido de uma forma geral, fornecendo a composição média da superfície, como uma análise em pontos distintos da seção transversal, permitindo obter a composição em regiões selecionadas (P1, região na superfície da camada; P2 região no centro da camada; P3, região próxima à base de Ti; P4 e P5, outras regiões no centro da camada). As porcentagens atômicas obtidas pelas análises de EDX estão demonstradas na Tabela II e foram próximas da composição nominal em todas as regiões, sugerindo a formação de uma camada bastante homogênea. Estes resultados discordam daqueles encontrados na literatura [29-32] utilizando o método convencional de preparação por precursores de sais inorgânicos, onde foi comprovado que ocorre uma segregação da Pt na superfície da camada de óxido, sendo a Pt encontrada na superfície em maiores quantidades que a composição nominal. Esta segregação não ocorre nos filmes preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos, provavelmente, devido a Pt permanecer entre as cadeias poliméricas evitando, assim, a difusão até a superfície.

Outra evidência que comprova a homogeneidade do óxido formado está mostrada na micrografia da seção transversal do filme obtida por MEV no modo de aquisição utilizando elétrons retro-espalhados (Figura 9a). Este modo de aquisição da micrografia permite diferenciar, através das tonalidades da coloração, os elementos presentes na camada. Assim, observa-se na Figura 9a, uma coloração uniforme indicando a distribuição homogênea no óxido.

Figura 8: Micrografias obtidas por MEV dos eletrodos (a) $\text{Pt}_0\text{Ru}_1\text{O}_y$, (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_y$, (c) $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_y$, (d) $\text{Pt}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_y$ e (e) $\text{Pt}_1\text{Ru}_0\text{O}_y$, ampliação de 2000x.

(a)

(b)

Figura 9: Micrografia da seção transversal, obtida por MEV dos eletrodos (a) $\text{Pt}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_y$ (ampliação de 5000x e no modo BSE) (b) $\text{Pt}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{O}_y$ (ampliação de 10000x e no modo SE).

Tabela II: % atômicas obtidas por EDX para os eletrodos de composição $\text{Pt}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_y$.

% atômicas														
nominal			experimental											
%			Global		regiões									
					P1		P2		P3		P4		P5	
	Pt	Ru	Pt	Ru	Pt	Ru	Pt	Ru	Pt	Ru	Pt	Ru	Pt	Ru
30	0,3	0,7	0,34	0,65	0,31	0,69	0,32	0,68	0,27	0,73	0,33	0,67	0,31	0,69
50	0,5	0,5	0,57	0,42	0,49	0,51	0,47	0,52	0,43	0,47	0,51	0,49	0,51	0,49
70	0,7	0,3	0,73	0,26	0,70	0,29	0,75	0,24	0,72	0,27	0,70	0,29	0,74	0,25

3.1.1.2 - Análise da estrutura dos catalisadores

A estrutura dos filmes depositados no substrato de Ti foi analisada por Difração de raios-X. A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios-X das várias composições dos eletrodos de Pt-RuO₂ calcinados a 400 (10a) e a 500 °C (10b). Nesta figura pode-se comprovar através dos picos em 2 θ igual a 35° a presença de um material cristalino com fase rutílica (tetragonal) referentes ao RuO₂ e nos picos em 2 θ igual a 40, 47 e 67° a presença de fases cristalinas referente a Pt metálica. Pode-se observar o aumento na intensidade dos picos respectivos com o aumento das quantidades de Ru e Pt na composição dos eletrodos.

Figura 10: Difratogramas de raio-X para os eletrodos Pt_xRu_(1-x)O₂ depositados sobre Ti.

Para a aplicação em célula a combustível os catalisadores foram preparados na forma de pós suportados e não suportados em pó de carbono e também caracterizados quanto a sua estrutura. Na Figura 11 estão mostrados os difratogramas de raios-X dos catalisadores não suportados (Figura 11a) e suportados em carbono (Figura 11b). Os resultados obtidos são semelhantes aos observados para os catalisadores preparados em forma de filme. Os picos em 2θ igual a 35° indicam a presença de um material cristalino com fase rútilica (tetragonal) referentes ao RuO_2 e em 2θ igual a 44° picos referentes ao rutênio metálico ou de um material rico em Ru com estrutura hexagonal. Os picos com maior intensidade em 2θ igual a 40° , 46° e 68° indicam a presença de fases cristalinas referentes a Pt metálica.

Em todos os difratogramas obtidos não foi encontrado picos referentes a formação de espécies óxidos de platina, somente ocorreu a formação de Pt metálica. Segundo Conminellis e Vercesi [33,36] temperaturas de calcinação acima de 200°C favorecem a formação de Pt com alto grau de cristalinidade em vez de seu óxido, resultando, assim, em picos finos e intensos nos difratogramas de raios-X.

As intensidades dos picos referentes as espécies contendo rutênio tanto para os pós como para os filmes são menores que os picos de platina o que pode ser atribuído a menor quantidade de rutênio na composição do óxido, ou também pode ser associado a formação de solução sólida, apesar de não termos ainda evidências que possam comprovar este fato. De acordo com experimentos de Análise Termogravimétrica e Difração de Raios-X realizados por Lasch *et al.* [77], a temperatura de calcinação utilizada (400°C) favorece a formação de uma fase amorfa e hidratada do RuO_2 e somente em temperaturas acima de 500°C ocorrerá a formação de fases com maior grau de cristalinidade.

Os valores de tamanho de partícula, estimados pela equação de Scherrer, variam de 13 a 25 nm, tanto para os catalisadores suportados em carbono como para os não suportados e estão mostrados na Tabela III.

Figura 11: Difratogramas de raios-X para os catalisadores de platina e óxido de rutênio em pó nas diferentes composições não suportados (A) e suportados (B) em carbono.

Tabela III: Tamanho médio das partículas determinadas pela equação de Scherrer através da medida da largura do pico a meia altura do difratograma de raios-X dos catalisadores na forma de pó.

Composição	Tamanho médio das partículas / nm	
	$Pt_{(1-x)}Ru_xO_y$	$Pt_{(1-x)}Ru_xO_y/C$
$Pt_{0,5}Ru_{0,5}$	15,6	13,4
$Pt_{0,6}Ru_{0,4}$	15,9	24,2
$Pt_{0,7}Ru_{0,3}$	18,0	25,6
$Pt_{0,8}Ru_{0,2}$	16,2	13,8
$Pt_{1,0}Ru_0$	19,1	25,7

3.1.2 - Caracterização *in situ*

3.1.2.1 - Potencial em Circuito Aberto

O potencial em circuito aberto (E_{ca}) para cada eletrodo foi medido antes de registrar o primeiro voltamograma cíclico e após uma hora de imersão do eletrodo na solução de eletrólito suporte. A variação do potencial em circuito aberto com a composição da camada de óxido é influenciada pela natureza dos óxidos, bem como pelas reações redox nas camadas superficiais, onde, a medida do potencial em circuito aberto pode fornecer informações sobre a dupla redox predominante na superfície do eletrodo.

Na Figura 12a podemos observar a dependência do E_{ca} com a composição do óxido para os eletrodo calcinados a 400 °C. O E_{ca} obtidos para os eletrodos contendo somente RuO_2 foi de 0,83 V (ERH), diferente do valor de 0,93 V (ERH) descrito na literatura [78] e o E_{ca} obtido para os eletrodos contendo somente Pt foi de 0,89 V (ERH), também diferente do valor de 0,98 V (ERH) descrito na literatura para o par Pt/PtO [32]. Para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos, os valores de E_{ca} foram próximos aos dos óxidos puros.

A Figura 12b mostra os valores de E_{ca} obtidos para os eletrodos calcinados a 500 °C, os quais diferem dos valores encontrados na literatura e também diferem dos valores de E_{ca} obtidos para os eletrodos calcinados 400 °C.

Estes valores de E_{ca} diferem dos valores teóricos esperados devido a que as superfícies não serem compostas por óxidos de estequiometria bastante definida, podendo haver óxidos com diferentes estados de oxidação. Apesar disso, a comparação entre estes valores nos permitem supor que os equilíbrios envolvendo as espécies Pt/PtO devam controlar a eletroquímica da superfície dos eletrodos contendo apenas óxido de Pt enquanto que este controle deve ser exercido pelo par Ru(III)/Ru(IV) para os eletrodos contendo apenas óxido de Ru. Para composições intermediárias haveria um controle misto envolvendo as duas espécies.

Figura 12: Dependência do potencial em circuito aberto com a composição do eletrodo em solução de eletrólito suporte 0,5 molL⁻¹ H₂SO₄, para eletrodos calcinados a 400 e 500 °C.

3.1.2.2 - Caracterização por Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos condutores é feita por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} . Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,4 V (ERH). Antes de realizar os estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 20 ciclos de varredura de potenciais a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} , com a finalidade hidratar os sítios superficiais.

Na Figura 13 podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de RuO_2 -Pt calcinados a 400 $^{\circ}\text{C}$. O voltamograma cíclico do RuO_2 puro representado pela linha vermelha caracteriza-se por apresentar um par de picos redox em torno de 0,7 V (ERH) relacionados ao par redox Ru (III) / Ru (IV) e outro par de picos próximos a 1,2 V (ERH) relacionados a transição do Ru (IV) para Ru (VI).

O voltamograma cíclico do eletrodo contendo somente Pt, representado pela linha preta, assemelha-se ao comportamento voltamétrico do eletrodo de platina metálica policristalina.

Figura 13: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} dos eletrodos (—) RuO_2 , (—) Pt e (—) $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_x$, calcinados a 400 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 14: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura dos óxidos, calcinados a 400°C .

Na Figura 13, também, podemos observar um voltamograma cíclico (linha azul) do eletrodo contendo 50% de cada óxido, calcinado a 400°C . Este voltamograma apresenta um comportamento misto, com picos relativos as transições do rutênio e da platina. Ocorreu, também, um aumento significativo da carga voltamétrica dos eletrodos contendo as misturas dos óxidos quando comparados aos óxidos puros.

A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo 30, 50 e 70% de platina, onde podemos observar um aumento na carga dos picos de dessorção de hidrogênio conforme aumenta-se a quantidade de platina na composição.

As Figuras 15 e 16 mostra o comportamento ciclo voltamétrico obtidos para os eletrodos calcinados a 500°C . Nestas figuras podemos observar um comportamento similar aos eletrodos calcinados a 400°C . Porém, quando observamos a Figura 17, na qual está demonstrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo 50% de cada óxido calcinado a 400°C (linha preta) e 500°C (linha vermelha), podemos notar uma diminuição na carga voltamétrica do eletrodo calcinado a 500°C . Esta diminuição da carga voltamétrica está associada

a efeitos de sinterização e cristalização da camada de óxido que ocorrem em temperaturas de calcinação mais elevadas. O aumento da temperatura de calcinação resulta em um crescimento dos cristais reduzindo a área superficial e consequentemente o número de sítios ativos na superfície, diminuindo a carga voltamétrica.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs⁻¹ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ dos eletrodos contendo a mistura dos óxidos, calcinados a 500^o C.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 50% de cada óxido e dos eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 500°C .

Os eletrodos foram preparados em duplicata para cada composição e temperatura, e como podemos observar na Figura 18, onde estão mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de mesma composição e calcinados na mesma temperatura, existe uma mínima diferença entre as cargas voltamétricas dos eletrodos de mesma composição, indicando que o método empregado na preparação dos óxidos proporcionou o controle e a reprodutibilidade dos eletrodos.

Foi avaliado, também, o efeito da ciclização do potencial sobre o comportamento voltamétrico dos eletrodos. Para isso, os eletrodos foram submetidos a 400 ciclos de varredura de potencial a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 19 estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos após diferentes números de ciclos de varredura de potenciais, onde podemos notar que não há um decréscimo significativo nas cargas voltamétricas dos

voltamogramas cíclicos, demonstrando uma considerável estabilidade dos eletrodos sob estas condições, fato que não foi observado para os eletrodos de óxidos mistos contendo óxido de platina submetidos a tratamento semelhante descritos na literatura [29-32]. Nestes trabalhos foi observado um decréscimo constante na carga dos voltamogramas cíclicos até atingir um estado denominado pelos autores de *quasi*-estacionário e atribuíram este fato a instabilidade causada pela adição de platina à composição do eletrodo.

Assim, podemos afirmar que as características superficiais dos eletrodos de óxidos são dependentes do método de preparação utilizado. O método utilizando precursores poliméricos conferiu aos eletrodos maior estabilidade química e física, diferente ao método de preparação convencional que utiliza cloretos dos metais como precursores.

Figura 17: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 50% de cada óxido, calcinados a 400°C e calcinados a 500°C .

Figura 18: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 70% de óxido de platina, calcinados a 500°C .

Figura 19: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo a mistura contendo 70% de óxido de platina, calcinados a 400°C , após diferentes ciclos de varredura de potenciais.

3.1.2.3 - Determinação da área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos contendo óxidos de platina possuem regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio e a carga relativa a esses picos, pode ser utilizada para estimar a área de Pt presente na superfície dos eletrodos. A carga de adsorção de hidrogênio comumente aceita para uma superfície lisa de platina policristalina é $210 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ [49-51].

Na Tabela IV estão mostrados os valores de área estimados para os eletrodos de óxidos relacionados com os picos de dessorção de hidrogênio em função da composição do eletrodo para cada temperatura de calcinação e a Figura 20 mostra o comportamento da área real dos eletrodos relativa aos picos de dessorção de hidrogênio em função da quantidade de óxido de platina para cada temperatura de calcinação. Como pode ser observado, a composição que apresenta maior valor de área é a de 70% de óxido de platina para a temperatura de calcinação de 400°C , e de 60% de óxido de platina para a temperatura de calcinação de 500°C . Esses valores de área correspondem a quantidade de platina presente na superfície, ou seja, a contribuição da platina para a área total do eletrodo.

Tabela IV: Área determinada a partir dos picos de dessorção de H em função da composição do eletrodo para cada temperatura de calcinação.

% Pt	Área real	
	400°C	500°C
30	186,9	104,28
50	305,57	194,9
60	394,09	244,14
70	417,71	237,52
80	349,29	220,57
90	315,57	171,66
100	134,09	126,8

Figura 20: Gráfico dos valores de área real dos eletrodos de óxidos relacionados com os picos de dessorção de hidrogênio em função da composição do eletrodo para cada temperatura de calcinação.

Os eletrodos contendo a mistura dos óxidos apresentaram maior área eletroquimicamente ativa que o eletrodo de contendo Pt pura, fato que está relacionado com a morfologia dos filmes. O óxido de rutênio contribui para a formação de uma macroestrutura da camada, onde podemos observar a formação de rachaduras e craques. Porém, provavelmente, ocorre a formação de uma microestrutura (não observada nas micrografias) devido a presença do óxido de platina não somente na superfície mais externa, mas também no interior das rachaduras, a qual contribui para um aumento na área ativa superior aos óxidos puros, principalmente superior ao óxido de rutênio.

Os eletrodos calcinados a 400 °C possuem valores de área maiores que os eletrodos calcinados a 500 °C. Esta temperatura favorece a cristalização dos óxidos e também provoca uma diminuição na formação de poros e rachaduras na superfície do eletrodo, resultando em um material mais compacto. Assim, ocorre uma diminuição na quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção de hidrogênio e, conseqüentemente, a área real dos eletrodos calcinados a 500 °C é menor que a área dos eletrodos calcinados a 400 °C.

Para os eletrodos preparados nas duas temperaturas de calcinação foi observado um comportamento semelhante dos valores de área obtidos, isto é, um

aumento na área conforme aumenta-se a concentração de Pt até atingir um máximo em torno de 60-70% de Pt e logo após ocorre um decréscimo para maiores concentrações de Pt.

Este comportamento também foi observado por Hu *et al.* [79], para os eletrodos formados por RuO₂ e Pt onde os autores obtiveram uma maior área para os eletrodos contendo 60% de Pt seguido por uma diminuição para maiores concentrações de Pt. Os autores atribuíram a ocorrência deste máximo a numerosos defeitos em camadas formadas por óxidos mistos, ao grau de dispersão da Pt dentro destes óxidos, a uma variação na rugosidade superficial e na diferente estrutura eletrônica dos depósitos.

Da Silva *et al.* [32] atribuíram este comportamento ao aparecimento de grãos menos porosos conforme se aumenta a concentração de Pt na composição dos eletrodos.

3.1.2.4 – Determinação da capacitância da dupla camada

Os voltamogramas cíclicos característicos dos filmes contendo a mistura dos óxidos apresentam uma maior corrente na região da dupla camada. Este aumento na corrente capacitiva foi observado para os eletrodos contendo maiores quantidades de RuO₂, com exceção do eletrodo contendo somente o RuO₂, indicando que a combinação dos dois compostos leva a formação de uma morfologia superficial menos compacta e com maior quantidade de poros onde os sítios de RuO₂ são expostos contribuem para o aumento da carga do eletrodo.

Para avaliar a contribuição do RuO₂ foi determinada a capacitância da dupla camada através de medidas de corrente em regiões do voltamograma cíclico onde não ocorrem processos redox, ou seja, onde a corrente é somente capacitiva, no potencial de 0,4 V. As correntes capacitivas foram extraídas dos voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura variando de 10 a 200 mVs⁻¹ e posteriormente foi feito um gráfico de corrente capacitiva vs. velocidade de varredura, o que pode ser observado nas Figuras 21 (eletrodos calcinados a 500 °C) e 22 (eletrodos calcinados a 400 °C), para algumas das composições eletrodoicas.

Nas Figuras 21 e 22 podemos observar uma dependência linear da corrente capacitiva em função da velocidade de varredura para alguns dos

eletrodos com coeficientes de correlação bem próximos a 1 e passando pela origem. Embora ocorra uma variação da quantidade de Pt nos filmes, uma dependência linear foi obtida devido a Pt contribuir muito pouco para a corrente de carregamento da dupla camada, o que pode ser notado nos voltamogramas referentes aos eletrodos contendo somente Pt. Este mesmo comportamento foi observado por Gojkovic *et al.* [80] para catalisadores de Pt e Ru suportados em carbono e também por Lasch *et al.* [77] para eletrodos de Pt e RuO₂ e comprova a habilidade da espécie RuO₂ em adsorver grandes quantidades de espécies OH.

Os valores dos coeficientes angulares das retas mostradas nas Figuras 21 e 22 correspondem a capacitância da dupla camada elétrica dos eletrodos, os quais estão mostrados na Tabela V e o comportamento desta capacitância em função da composição eletródica está mostrado na Figura 23. Nesta figura observamos que os valores de capacitância da dupla camada obtidos para os eletrodos mistos são maiores que os valores obtidos para os eletrodos contendo somente Pt ou somente RuO₂. Além disso, os eletrodos calcinados a 400 °C apresentaram valores de capacitância superiores aos eletrodos calcinados a 500 °C.

Estes resultados corroboram com os dados de área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio obtidos anteriormente, onde os eletrodos contendo a mistura dos dois materiais levam a formação de uma superfície com maior quantidade de sítios expostos para a adsorção de espécies e, conseqüentemente, uma maior área.

Figura 21: Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de 0,4 V (ERH), para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos e para os eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 500°C .

Figura 22: Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de 0,4 V (ERH), para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos e para os eletrodos contendo os óxidos puros, calcinados a 400°C .

Tabela V: Capacitância da dupla camada em função da % de Pt para cada temperatura de calcinação

%Pt	Capacitância da dupla camada / μF	
	T = 500 °C	T = 400 °C
30	0,0284	0,0779
50	0,03226	0,0618
60	0,03366	0,05013
70	0,02421	0,0464
80	0,03353	0,02684
90	0,01402	0,01763
100	0,00896	0,0186

Figura 23: Gráfico da Capacitância da dupla camada em função da % de Pt para os eletrodos calcinados a 400 e 500 °C.

3.1.3 - Oxidação de metanol

3.1.3.1 – Eletrooxidação de metanol por Voltametria Cíclica

Após a caracterização dos eletrodos foi verificada a atividade eletrocatalítica dos mesmos em presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol.

A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 60, 70, 80 e 100 % de Pt, calcinados a 400°C em solução do eletrólito de suporte com 0,1 mol L⁻¹ de metanol. Nesta figura podemos observar o potencial de pico de oxidação do metanol em torno de 0,7 V (ERH) para os eletrodos contendo óxido de rutênio, enquanto que, para o eletrodo contendo 100% de óxido de platina o potencial de pico se encontra em torno de 0,85 V (ERH). Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos compostos por RuO₂ – Pt observa-se densidades de corrente de oxidação do metanol iniciando-se no potencial em torno de 0,3 V (ERH) e observa-se um primeiro pico no potencial próximo a 0,4 V (ERH). Este pico é bastante claro e pode se tratar de um processo relacionado a oxidação do metanol, porém a atribuição dos processos relacionados a este pico necessita de estudos utilizando técnicas que permitam a identificação de espécies adsorvidas ou de produtos formados “in situ” .

A oxidação do metanol inicia-se em valores de potenciais acima de 0,6 V(ERH) para o eletrodo contendo somente Pt, o que confirma a contribuição da presença do Ru para o aumento da atividade catalítica dos eletrodos. As curvas voltamétricas registradas durante as varreduras positiva e negativa para os eletrodos contendo óxido de rutênio são muito próximas uma da outra, indicando um fraco efeito de envenenamento da superfície [62]. O mesmo comportamento não é observado para o eletrodo contendo apenas Pt, onde as curvas voltamétricas das varreduras catódica e anódica não se sobrepõem.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 400° C , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O comportamento da densidade de corrente de pico de oxidação de metanol em relação a composição eletródica está mostrado na Figura 25, sendo as correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo. Nesta figura observamos que a composição eletródica a qual apresentou maior corrente de pico de oxidação do metanol foi a composição de 80% de óxido de platina. Porém, quando normalizamos os valores de correntes de oxidação pela área real (relativa aos picos de dessorção de hidrogênio) de cada eletrodo (Figura 25b) observamos que o eletrodo contendo 100% de Pt apresenta o maior valor de corrente de pico de oxidação no potencial em torno de 0,85 V (ERH). Esta diferença pode ser explicada levando-se em conta que quando se considera a área geométrica obtém-se informações sobre a atividade global dos eletrodos, ou seja, qual o máximo de corrente que se obtém para diferentes eletrodos. Ao dividir-se os valores de corrente pela área real do eletrodo, as informações obtidas referem-se a atividade intrínseca do eletrodo, ou seja, em qual dos eletrodos a atividade por sítio de platina será maior. A atividade global é a que interessa do ponto de vista de aplicação e deve estar relacionada diretamente com a rugosidade do eletrodo. A atividade intrínseca tem seu interesse no aspecto fundamental, ou seja, em qual das situações o processo de oxidação estará ocorrendo com mais eficiência. Entretanto, quando comparamos os

resultados da Figura 25a com áreas obtidas para os diferentes eletrodos (Fig. 20) observamos que o eletrodo contendo 70% de Pt tem a maior área, porém apresenta valores de densidade de corrente de pico menor que o esperado. Quando se verifica, no entanto, a forma da curva da Fig. 25b, também observa-se que a atividade intrínseca apresenta um mínimo para o eletrodo contendo 70% de Pt. Isso significa que a atividade global tem, além da influência da rugosidade da superfície, uma forte ligação com a atividade intrínseca, ou seja, o que se observa é uma combinação dos dois fatores.

Outra observação importante pode ser feita em relação a Figura 25b: qual seria o motivo da diminuição da atividade intrínseca com o aumento da quantidade de Ru no eletrodo? É necessário lembrar que na Fig. 25b se trata de valores de corrente de pico, ou seja, a potenciais maiores que 0,7 V (ERH). Nesta região de potenciais deve ter início a formação de espécies OH_{ads} sobre Pt e o efeito da adição de Ru é minimizado uma vez que não seria necessária a presença de um segundo metal para adsorção de espécies OH. Esta observação justificaria o fato de não se observar aumento na atividade intrínseca com o aumento da quantidade de Ru, mas não é suficiente para justificar a diminuição desta atividade. Para tanto é necessário recorrer a fatores morfológicos, ou seja, a distribuição e o tamanho das partículas de Pt na superfície dos eletrodos. A área real destes eletrodos foi determinada a partir da carga relacionada ao processo de dessorção de hidrogênio. Isto não significa necessariamente que todos os sítios “detectados” através do processo de adsorção de hidrogênio estejam acessíveis para a oxidação do metanol. O processo de oxidação do metanol deve incluir uma etapa de difusão da espécie orgânica até a região da dupla camada elétrica antecedendo a etapa de adsorção dos intermediários. A difusão do metanol até sítios de platina em regiões internas na camada de óxido pode ser dificultada principalmente para potenciais onde a reação ocorra com grande intensidade, ou seja, quando o consumo do metanol é acelerado. Neste caso estes sítios não participariam da reação de eletrooxidação do metanol. Quando se compara os dados da Figura 25b e da Figura 20, observa-se que a atividade intrínseca diminui para eletrodos que tem a maior área superficial, ou seja, os que são mais rugosos e que devem apresentar um maior número de sítios em regiões mais internas e que apresentariam, portanto, um acesso mais difícil para a ocorrência da reação de eletrooxidação do metanol.

Outra característica observada na Figura 25 foi que com o aumento da concentração de óxido de rutênio na composição dos eletrodos o potencial de oxidação foi adiantado em comparação ao eletrodo contendo somente óxido de platina. Esta característica pode ser observada na Tabela VI, onde estão apresentados valores de potenciais em que se observa um determinado valor de corrente (10 mA cm^{-2} – área geométrica), para os eletrodos calcinados nas temperaturas de 400 e 500°C. O eletrodo contendo em sua composição 60% de Pt calcinado em 400 e em 500°C possui o menor potencial de oxidação neste valor de densidade de corrente, quando comparados às outras composições.

Tabela VI: Potencial de oxidação de metanol para $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$

% Pt	Metanol - $E_{10 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{mV}$	
	T = 400°C	T = 500°C
30	626	724
50	583	634
60	561	580
70	581	612
80	592	605
90	618	718
100	650	640

O efeito da adição de Ru na camada de Pt pode ser visualizada na Figura 26 que apresenta os valores das correntes de oxidação obtidas em menores valores de potenciais (entre 0,3 e 0,6 V), normalizadas pela área geométrica (Figura 26a) e pela área de hidrogênio (Figura 26b). Os eletrodos contendo 60% e 80% de óxido de platina apresentaram maiores valores de correntes de oxidação, tanto para os valores de correntes normalizados pela área geométrica bem como para os valores normalizados pela área real. Já o eletrodo 100% Pt apresentou os menores valores de corrente de oxidação de metanol em menores valores de potenciais. Nesta região de potenciais o efeito do Ru é fundamental para a atividade intrínseca do eletrodo, diferentemente do observado na região de potenciais de pico. Para potenciais de 0,4 V (ERH) o efeito do Ru é tão pronunciado que seu efeito é marcante também na atividade global a qual, como

explicado acima, é uma combinação dos efeitos de rugosidade e de atividade intrínseca.

Figura 25: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para eletrodos calcinados a 400°C.

Figura 26: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.

A comparação entre o comportamento voltamétrico dos diferentes eletrodos está mostrada na Figura 27 através do logaritmo da corrente (normalizada pela área real) vs. potencial. Estas curvas foram extraídas da região entre os potenciais entre 0,3 e 0,7 V dos voltamogramas cíclicos obtidos nos

experimentos de oxidação do metanol e mostram, no potencial de 0,3 V (ERH), valores significativos de correntes de oxidação ($\sim 28 \mu\text{A cm}^{-2}$), principalmente, do eletrodo de composição contendo 60% de óxido de platina. Outra observação importante nesta figura é que a ordem de atividade catalítica para a oxidação de metanol depende do valor de potencial escolhido para se analisar a atividade do eletrodo. Pode-se ver, por exemplo, que a 0,35 V o eletrodo contendo 50% de Pt apresenta maior corrente de oxidação que o eletrodo contendo 80% de Pt e que a 0,45 V ocorre exatamente o inverso. No entanto, para potenciais abaixo de 0,45 V até 0,3 V o eletrodo contendo 60% de Pt é o que apresenta maior atividade. Esta observação é importante do ponto de vista de aplicação prática, pois o que se busca em uma célula a combustível é que a oxidação do metanol ocorra com a maior intensidade de corrente no menor potencial possível.

Figura 27: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de metanol normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400°C.

Os eletrodos calcinados na temperatura de 500 °C foram submetidos aos estudos de oxidação do metanol igualmente aos eletrodos calcinados a 400 °C. O comportamento ciclovoltagem dos eletrodos calcinados a 500 °C em presença de metanol é semelhante ao comportamento dos eletrodos calcinados a 400°C, porém, com valores inferiores de corrente de oxidação normalizados pela área geométrica. Este comportamento pode ser observado na Figura 28 para as

densidades de corrente de pico de oxidação e na Figura 29 para as densidades de corrente de oxidação em valores de potenciais menores. A composição que apresentou maior valor de corrente de oxidação foi a contendo 80% de Pt tanto para os valores normalizados pela área geométrica como para os valores normalizados pela área real (atividade intrínseca). As densidades de corrente de oxidação normalizadas pela área real obtidas para eletrodos calcinados a 500^o C são maiores que para os eletrodos calcinados a 400^o C. Além disso, não ocorre a diminuição de atividade intrínseca para eletrodos contendo maiores quantidades de Ru. Neste caso o efeito morfológico é menos importante uma vez que os eletrodos calcinados a 500 °C são menos rugosos, conforme pode ser observado na Figura 20.

O aumento da temperatura de calcinação influencia nas propriedades dos óxidos provocando a sinterização e a cristalização, resultando em um material mais compacto. Os eletrodos calcinados a 400°C, apesar de possuírem a maior área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio, apresentam menor atividade intrínseca que os eletrodos calcinados a 500°C, fato que pode ser atribuído à exposição dos sítios superficiais acessíveis ao metanol. Os eletrodos calcinados a 400°C possuem maior área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio, mas os sítios mais internos estão inacessíveis ao metanol. Os eletrodos calcinados a 500 °C, são mais compactos e possuem menor quantidade de rachaduras e poros, e mesmo possuindo uma área menor que os eletrodos calcinados a 400 °C, os sítios superficiais acessíveis ao hidrogênio estão mais expostos e, conseqüentemente, mais acessíveis às moléculas de metanol, resultando em uma atividade intrínseca superior aos eletrodos calcinados a 400 °C.

As curvas extraídas da região entre os potenciais entre 0,3 e 0,7 V dos voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de oxidação do metanol para os eletrodos calcinados a 500 °C estão mostradas na Figura 30 e mostram, no potencial de 0,3 V (ERH), valores significativos de correntes de oxidação ($\sim 27 \mu\text{A cm}^{-2}$), principalmente, do eletrodo de composição contendo 80% de óxido de platina. O eletrodo contendo somente óxido de platina apresenta valores de correntes de oxidação inferiores a baixos potenciais para os eletrodos calcinados a 500 °C da mesma forma que os eletrodos calcinados a 400 °C.

Figura 28: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para eletrodos calcinados a 500°C.

Figura 29: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 500°C.

Figura 30: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de metanol normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a $500^{\circ}C$.

3.1.3.2 – Eletrooxidação de metanol por Cronoamperometria

Os resultados de oxidação de metanol por voltametria cíclica mostrados acima indicam um melhor desempenho catalítico para as composições eletródicas contendo 60 e 80% de Pt. Para confirmar e investigar a eficiência dos catalisadores de Pt e Ru foram realizados experimentos de oxidação a potencial constante utilizando a técnica de cronoamperometria com o objetivo de verificar nestas condições quais eletrodos seriam mais ativos. Primeiramente, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos para os eletrodos de composição 30, 60, 80 e 100 de Pt, calcinados em 400 e 500 $^{\circ}C$ e posteriormente (no item 3.1.3.2.1) todas as composições serão comparadas.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol L⁻¹ de metanol em temperatura ambiente, aplicando-se um valor constante de potencial (400 e 600 mV) durante um período de 10 horas, tempo suficiente para monitorar o decaimento da corrente até valor aproximadamente constante. O decaimento da corrente para valores próximos de zero é atribuído ao acúmulo de espécies CO sobre a superfície eletródica [60].

Nas Figuras 31, 32, 33 e 34 estão demonstrados os cronoamperogramas da oxidação do metanol com os eletrodos estudados, sendo a densidade de corrente normalizada pela área geométrica e pela área real.

Com os experimentos de cronoamperometria realizados com o potencial fixo em 400mV podemos confirmar o efeito catalítico do óxido de rutênio para a oxidação do metanol. Para os eletrodos calcinados a 400 °C, a composição contendo 30% de óxido de platina apresentou maior atividade intrínseca seguido pelos eletrodos de 60 e 80% de Pt. A composição de 100% de óxido de platina apresentou as menores densidades de corrente de oxidação tanto normalizadas pela área geométrica, como pela área real. A composição de 30% de óxido de platina possui uma pequena área relativa aos picos de dessorção de hidrogênio, porém, os sítios de óxido de rutênio estão mais expostos, possibilitando, assim, uma maior área disponível para adsorção das espécies –OH que facilitam a oxidação do CO.

Para os eletrodos calcinados a 500 °C (Figura 32), observamos as maiores densidades de corrente de oxidação para a composição de 80% de óxido de platina, tanto para valores de corrente normalizados pela área geométrica, como pela área real. Estes resultados concordam com os dados obtidos com os experimentos de voltametria cíclica, onde, no potencial de 400 mV, o eletrodo de 80% Pt apresentou os maiores valores de densidade de corrente.

O efeito da temperatura de calcinação foi novamente comprovado através destes resultados, onde a superfície dos eletrodos calcinados a 500 °C possui mais sítios acessíveis às moléculas de metanol e mesmo em maiores concentrações de platina, os sítios de óxido de rutênio continuam expostos e contribuindo para a atividade eletrocatalítica. Este aumento de atividade é observado tanto quando se utiliza as densidades de corrente em relação a área geométrica como em relação a área real do eletrodo.

Os cronoamperogramas obtidos no potencial fixo de 600 mV apresentaram um perfil diferente dos experimentos realizados em 400 mV. Para os eletrodos calcinados a 400°C, foi encontrada uma maior atividade eletrocatalítica intrínseca para o eletrodo contendo 100% de Pt. Esta observação está coerente com os resultados obtidos com os experimentos de voltametria cíclica, onde em maiores valores de potenciais, o eletrodo contendo 100% de óxido de platina apresentou maiores densidades de corrente normalizadas pela área real. Neste valor de potencial, forma-se na superfície da platina uma certa quantidade de espécies –OH, dessa forma o efeito do óxido de rutênio não é considerável.

Para os eletrodos calcinados a 500 °C, os experimentos de cronoamperometria a 600 mV indicaram que o eletrodo contendo 30% de Pt apresentou maior atividade intrínseca que o eletrodo contendo 100% de Pt (Figura 34 – inserção), porém, este eletrodo de 100% apresentou maior atividade intrínseca que os eletrodos contendo 60 e 80% de Pt. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito da exposição dos sítios ativos ser mais pronunciado que o efeito da adsorção de espécies –OH na platina neste potencial.

Figura 31: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Figura 32: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Figura 33: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.

Figura 34: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.

3.1.3.2.1 – Comparação dos resultados de oxidação de metanol obtidos por Cronoamperometria para todas as composições eletródicas de Pt e RuO₂

Anteriormente foram apresentados e discutidos os resultados referentes à atividade eletrocatalítica dos eletrodos contendo Pt e RuO₂ contendo em sua composição 30, 60, 80 e 100% de Pt. Para melhor comparação e visualização dos resultados obtidos pela técnica de croanoaperometria, a atividade catalítica de todas as composições eletródicas contendo Pt e Ru preparadas foi observada extraíndo-se a corrente de oxidação no tempo de 5 minutos após o início da eletrólise e comparadas em função da % de Pt.

Na Figura 35a está mostrado o comportamento da densidade de corrente normalizada pela área geométrica e pela área real para a eletrólise a 400 mV com os eletrodos calcinados a 400 °C. Nesta figura podemos observar que o eletrodo contendo 60% de Pt em sua composição apresentou maior densidade de corrente tanto normalizada pela área geométrica como pela área real em relação às outras composições. Podemos destacar também o eletrodo contendo 30% de Pt que também apresentou densidades de corrente significativas, inclusive

maiores que o eletrodo contendo somente Pt. Este eletrodo possui menor área relativa aos picos de hidrogênio, porém, como exposto acima, os sítios de óxido de rutênio podem estar mais expostos, possibilitando, assim, uma maior área disponível para a adsorção das espécies -OH que facilitam a oxidação do CO.

Com os experimentos de cronoamperometria realizados com o potencial fixo em 400 mV podemos confirmar o efeito catalítico do óxido de rutênio para a oxidação do metanol. Já para os experimentos de cronoamperometria realizados a 600 mV (Figura 35b), o eletrodo contendo 60% de Pt apresentou a maior atividade global, porém, quanto a atividade intrínseca, o eletrodo de 100% de Pt apresentou maior atividade de acordo com o comportamento discutido anteriormente, onde no potencial de 600 mV a superfície da Pt se encontra recoberta de uma grande quantidade de espécies -OH que realizam a oxidação do CO adsorvido, sendo o efeito do RuO_2 menos pronunciado nesta região. Apesar disso, os eletrodos de composição contendo 30 e 60% apresentaram valores de densidade de corrente normalizados pela área real próximos ao eletrodo de 100% de Pt neste valor de potencial.

Os efeitos do aumento da temperatura de calcinação (cristalização e sinterização) pôde ser comprovado através do comportamento das densidades de corrente em função da concentração de Pt para os eletrodos calcinados a 500 °C mostrado nas Figuras 36a e 36b. O eletrodo contendo 80% de Pt apresentou maiores atividades global e intrínseca comparado ao eletrodo com 100% de Pt, a 400 mV. Para a eletrólise realizada a 600 mV, o eletrodo com 90% de Pt apresentou maior atividade global e intrínseca. Estes resultados diferem dos resultados dos eletrodos calcinados a 400 °C, onde o eletrodo de 90% de Pt não possui uma boa atividade catalítica. Esta diferença também pode ser atribuída a compactação e diminuição dos poros da camada de óxido ocasionada pelo aumento da temperatura, o que provocou a maior exposição dos sítios ativos à oxidação do metanol, ou seja, os sítios acessíveis à molécula de hidrogênio são também acessíveis à moléculas maiores como o metanol. As composições contendo 80 e 90% neste caso possuem um número máximo de átomos de Pt necessários para a adsorção do metanol, enquanto que átomos adjacentes de rutênio fornecem espécies -OH necessárias à oxidação. O mesmo não ocorre com os eletrodos calcinados a 400 °C, por serem mais porosos, os eletrodos podem possuir sítios mais internos acessíveis somente a molécula de hidrogênio

(determinação da área real) e inacessíveis às moléculas maiores como o metanol. Assim, o efeito da adsorção de espécies -OH sobre a Pt é mais pronunciado que o efeito da distribuição dos átomos de Pt e Ru e a exposição dos sítios ativos, minimizando o efeito do RuO_2 .

Figura 35: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do metanol a 400 mV (A) e a 600 mV (B) no tempo de 5 minutos de experimento.

Figura 36: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do metanol a 400 mV (A) e a 600 mV (B) no tempo de 5 minutos de experimento.

3.1.3.3 - Cronopotenciometria com eletrodos de Pt e RuO₂

Além das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foi utilizada a técnica de cronopotenciometria para avaliar o desempenho dos eletrodos de Pt e

RuO_2 para a oxidação do metanol. Na técnica de cronopotenciometria aplica-se uma corrente de oxidação constante e monitora-se o comportamento do potencial em relação ao tempo. O sobrepotencial observado com a corrente aplicada nos dá uma idéia de qual composição eletródica apresenta maior atividade catalítica. Do ponto de vista de aplicação destes eletrodos em células à combustível, assim como a cronoamperometria, a cronopotenciometria é mais apropriada para se avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos do que a técnica de voltametria cíclica.

A corrente aplicada foi de 5 mA cm^{-2} (área geométrica) em uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 por um período de 300 segundos. O comportamento do potencial em função do tempo está mostrado na Figura 37a para os eletrodos contendo 100 e 60% Pt calcinados a 400°C e 37b para os eletrodos de mesma composição calcinados a 500°C . Nesta figura podemos observar que o eletrodo contendo 60% de Pt, tanto calcinado a 400°C como a 500°C , possuem um menor sobrepotencial em relação ao eletrodo de 100% de Pt.

O comportamento do potencial em função do tempo para todas as composições eletródicas está mostrado na Figura 38, onde podemos observar que todas as composições de Pt e óxido de rutênio apresentaram menor potencial que o eletrodo contendo somente Pt. O eletrodo contendo 60% de Pt calcinado a 400°C apresentou menor potencial em relação a todas as composições, corroborando com os resultados obtidos pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Figura 37: Cronopotenciogramas obtidos para os eletrodos de Pt 100% e Pt 60% calcinados a 400 (A) e 500 °C (B) a 5 mA cm⁻² em solução 1,0 mol L⁻¹ da adição de metanol.

Figura 38: Gráfico do potencial atingido pelo eletrodo durante os experimentos de cronopotenciometria a 5 mA cm^{-2} em função da % de Pt nas duas temperaturas de calcinação.

3.1.3.4 - Determinação da % da área superficial ocupada pela molécula orgânica

Após os experimentos de oxidação das moléculas orgânicas com os eletrodos de Pt e RuO_2 , os mesmos são submetidos a um ciclo de varredura de potencial no intervalo de 0,05 a 1,4 V (ERH) em eletrólito suporte para oxidar totalmente os resíduos orgânicos adsorvidos na superfície do eletrodo. Durante a varredura anódica em eletrólito suporte observa-se um decréscimo nos picos de dessorção de hidrogênio e um pico de oxidação é formado próximo ao potencial de 0,8 V (ERH). Este pico pode ser atribuído à oxidação dos intermediários formados durante os experimentos de oxidação que permaneceram na superfície do eletrodo sem serem oxidados (Figura 39).

A varredura catódica sobrepõe-se a varredura catódica da curva em eletrólito suporte referente ao eletrodo antes de ser submetido aos experimentos

de oxidação. Nos ciclos sucessivos não há sinais de espécies orgânicas na superfície eletródica indicando que os intermediários foram totalmente oxidados. Assim, todos os resíduos orgânicos são removidos em um único ciclo de varredura.

Figura 39: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} do eletrodo de 80% Pt e RuO_2 em eletrólito suporte antes (—) e depois (—) de metanol.

A similaridade da curva voltamétrica em eletrólito suporte após os estudos de oxidação com a curva voltamétrica em eletrólito suporte antes dos estudos demonstra que todas as correntes presentes no voltamograma cíclico são devido aos intermediários adsorvidos à superfície durante os experimentos. Podemos desconsiderar sinais devido a impurezas contidas na solução, pois os eletrodos possuem uma grande área superficial, o que minimiza a interferência causada pela contaminação.

Segundo Capon e Parsons [81], a varredura anódica em eletrólito suporte após o eletrodo ter sido submetido à adsorção de moléculas orgânicas pode nos fornecer dados sobre os sítios superficiais acessíveis à molécula orgânica. A quantidade de sítios superficiais bloqueados, medidos pela diminuição dos picos de dessorção de hidrogênio presentes no voltamograma cíclico, é proporcional à quantidade de intermediário oxidado. Por exemplo, na Figura 40 estão mostrados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo com 80% de Pt em eletrólito suporte após diferentes métodos de adsorção da molécula orgânica comparados com o voltamograma cíclico do eletrodo antes de ser submetido à oxidação da molécula

orgânica. Como podemos observar, conforme a carga do pico de oxidação próximo ao potencial de 0,8 V (ERH) diminui, aumentam-se as cargas dos picos na região de desorção de hidrogênio. Assim, a diferença entre a região de hidrogênio com e sem adsorção representa o número de sítios ocupados pelo intermediário adsorvido durante a oxidação, ou seja, os sítios ocupados pelos intermediários são os sítios que participaram efetivamente da reação.

Figura 40: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} do eletrodo de 80% Pt em eletrólito suporte sem a adsorção e após diferentes maneiras de adsorção da metanol.

Os eletrodos de Pt e RuO_2 preparados neste trabalho possuem uma superfície porosa com sítios mais internos menos expostos às moléculas orgânicas, conforme discutido anteriormente. Com a finalidade de verificar a participação dos sítios superficiais acessíveis as moléculas orgânicas, foram realizados experimentos de adsorção de metanol através da técnica de cronoamperometria com o potencial fixado em 500 mV por um período de 10 minutos em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Estas condições garantem que a superfície eletródica esteja com os sítios ativos completamente ocupados.

Para realizar este experimento foram utilizados os eletrodos de Pt e RuO_2 calcinados a 400°C , pois estes eletrodos possuem maior área superficial relativa aos picos de hidrogênio e também uma superfície mais porosa com poros mais internos inacessíveis às moléculas maiores. Além disso, os eletrodos calcinados a 400°C apresentaram maiores densidades de corrente de oxidação em relação aos eletrodos calcinados a 500°C , o que seria mais interessante para uma posterior aplicação tecnológica.

Após a adsorção do metanol, os eletrodos foram removidos da solução e imediatamente lavados com água e transferidos para a célula contendo somente eletrólito suporte para registro do voltamograma cíclico. O voltamograma cíclico obtido foi subtraído do voltamograma cíclico do eletrodo em eletrólito suporte antes da oxidação da molécula orgânica. A diferença entre as curvas voltamétricas para os eletrodos de Pt e óxido de rutênio está mostrada na Figura 41 em forma da porcentagem da área ocupada em função da % de Pt.

O eletrodo contendo 60% de Pt apresentou a maior porcentagem da área superficial ativa, ou seja, a maior quantidade de sítios acessíveis à molécula de metanol. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria, onde o eletrodo contendo 60% de Pt apresentou bom desempenho catalítico, principalmente em valores de potencial inferiores.

Figura 41: Gráfico da % de área superficial ocupada pelo intermediário adsorvido em função da % de Pt.

Já o eletrodo contendo 70% de Pt apresentou menor quantidade de sítios acessíveis ao metanol, apesar de possuir a maior área real relativa aos picos de hidrogênio (Figura 20). Este resultado também está de acordo com os resultados obtidos anteriormente, onde foi comprovado que o eletrodo de Pt 70% não possui uma boa atividade catalítica. Este eletrodo, por ser mais rugoso, deve possuir maior quantidade de sítios em regiões mais internas de difícil acesso à moléculas maiores, diminuindo, assim, a quantidade de sítios recobertos.

Além disso, em um estudo feito por Binning *et al.* [82] objetivando identificar a composição de “clusters” de Pt e Ru que possui maior tolerância ao CO, indicou que pode ocorrer a formação de duas estruturas para a composição de $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}$. Em uma delas os átomos de Ru se encontram em uma segunda camada da superfície e recobertos pelos átomos de Pt, conforme mostrado no item “e” da Figura 42. Esta figura mostra as estruturas dos “clusters” de diferentes composições de Pt e Ru possíveis de serem formadas através de cálculos de energia e distribuição de cargas.

Ainda neste estudo, os autores também calcularam a energia de adsorção da espécie CO à superfície de cada “cluster” e encontraram que para as composições contendo 60, 70 (isômero I) e 80% de Pt possuem menores valores de energia comparados a composição contendo somente Pt.

Figura 42: Representação das estruturas dos “clusters” e a espécie CO adsorvida em visão lateral, exceto (b) a qual é uma visão de topo: (a) Pt_{10}CO , (b) Pt_{10}CO , (c) $\text{Pt}_8\text{Ru}_2\text{CO}$, (d) $\text{Pt}_7\text{Ru}_3\text{CO}$ isômero I, (e) $\text{Pt}_7\text{Ru}_3\text{CO}$ isômero II e (f) $\text{Pt}_6\text{Ru}_4\text{CO}$, [82].

Através dos estudos realizados por Binning *et al.* [82] e com este experimento de determinação da % da área superficial ocupada pela molécula orgânica, podemos concluir que existe uma proporção entre átomos de platina e rutênio na qual a oxidação ocorre com mais eficiência e também podemos considerar a dispersão destes átomos. A composição contendo 60% de Pt apresentou uma boa dispersão dos átomos de Pt de forma que os sítios de RuO_2 permaneceram expostos para adsorver grande quantidade de espécies $-\text{OH}$ e realizar efetivamente a oxidação do metanol em potenciais inferiores.

3.1.3.5 - Eletrólises com eletrodos de $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_x$

Para verificar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos de Pt e RuO_2 foram realizados experimentos de eletrólise a potencial constante por um período de 3

horas em uma solução contendo 5 mmol L^{-1} de metanol e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A eletrólise foi conduzida aplicando-se um potencial de 400 ou 600 mV durante 12 segundos e após aplicou-se o potencial de 1,2 V durante 2 segundos para oxidar os intermediários fortemente adsorvidos que bloqueiam a superfície eletródica. Este procedimento foi repetido até atingir um período de 3 horas. Durante este período foram retiradas alíquotas para análise do consumo de metanol e formação dos possíveis produtos de oxidação (formaldeído e ácido fórmico). As análises foram feitas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Foram realizados dois experimentos de eletrólise a potencial constante de 400 e 600 mV com o eletrodo contendo 60% de Pt (400°C), pois esta composição apresentou melhores resultados nestes potenciais de acordo com os experimentos anteriores.

As Figuras 43 apresentam os cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise realizadas a 400 (Figura 43a) e a 600 mV (Figura 43b e 43c), sendo o cromatograma da Figura 43c é referente a produção e consumo de ácido fórmico na eletrólise a 600 mV. Nestas figuras pode-se observar o consumo do metanol e a formação do ácido fórmico com o tempo de eletrólise. Durante o experimento não foi detectado a presença de formaldeído.

No potencial de 600 mV houve o consumo total do metanol e simultaneamente um aumento inicial da concentração de ácido fórmico que posteriormente foi oxidado diminuindo a sua concentração. Isto pode ser observado nas Figuras 44a e 44b, onde estão mostrados o consumo do metanol e a produção de CO_2 em função do tempo de eletrólise (Figura 44a) e também o consumo de metanol juntamente com a produção de ácido fórmico (Figura 44b).

Na Figura 45 estão mostrados gráficos semelhantes aos discutidos acima para os experimentos realizados a 400 mV, onde se observou um consumo de aproximadamente 50% do metanol formando uma pequena quantidade de ácido fórmico que posteriormente foi parcialmente consumida (Figura 45b). Mesmo em um valor de potencial inferior, como 400 mV, foi detectada a presença de CO_2 (Figura 45a), indicando que esta composição eletródica apresenta um bom desempenho catalítico.

Figura 43: Cromatogramas obtidos por CLAE durante as eletrólises a 400 mV (A) e 600 mV (B) de 5 mmol L⁻¹ de metanol em eletrólito suporte. O cromatograma (C) é referente a produção e consumo de ácido fórmico na eletrólise a 600 mV.

Figura 44: Gráficos do consumo de metanol e produção de CO_2 (A) e produção de ácido fórmico (B) em função do tempo de eletrólise a 600 mV.

Figura 45: Gráficos do consumo de metanol e produção de CO_2 (A) e produção de ácido fórmico (B) em função do tempo de eletrólise a 400 mV.

3.1.3.6 - Experimentos de FTIR *in situ*

Com o objetivo de verificar a natureza das espécies adsorvidas durante a reação de oxidação de metanol sobre os eletrodos de Pt e RuO_2 , foram realizados experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ*.

Para a aquisição dos espectros escolheu-se dois métodos: SPAIRS e SNIFTIRS. No método de SNIFTIRS foi registrada a reflectividade da superfície eletródica em dois potenciais alternados, neste caso a modulação do potencial foi

de 200 mV entre -0,1 a 0,6 V. No método de SPAIRS foram obtidos espectros em um intervalo de potenciais entre 0 e 1,05 V a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Após a aquisição dos dados, os mesmos foram normalizados utilizando o espectro de referência adquirido em 0 V.

Os espectros obtidos tanto pela técnica de SNIFTIRS como por SPAIRS estão mostrados nas Figura 46 e 47, respectivamente.

As bandas de absorção observadas na região entre $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ são devido a absorção da água. A região próxima a 1720 cm^{-1} corresponde a o aparecimento das bandas referentes ao estiramento C=O do grupo carbonila proveniente de ácido carboxílico ou aldeído. Contudo, não é possível distinguir entre estas duas espécies devido a difícil separação entre as suas respectivas bandas. Para todas as composições eletródicas, com exceção de 90% de Pt, foram observadas bandas de absorção em torno de 1970 cm^{-1} referente a adsorção da espécie CO_B (ligado aos sítios de Pt em forma de ponte) em potenciais de 100 mV.

Foi observada também a 100 mV para os eletrodos de 50, 60, 70 e 80 % de Pt uma banda em torno de 1850 cm^{-1} , a qual é atribuída a espécie CO_M (multiligado). Esta espécie adsorvida é o estado precursor da espécie CO_L (linearmente ligado), e a sua banda desaparece conforme se aumenta o potencial aplicado.

A banda referente a absorção da espécie CO_L , em 2065 cm^{-1} , em potenciais de 100 mV, foi observada para todas as composições eletródicas estudadas. A intensidade desta banda aumenta conforme diminui a intensidade da banda do CO_M e alcança um máximo quando o potencial foi modulado entre 200 e 400 mV e diminui consideravelmente em potenciais acima de 400mV. Este decréscimo coincide com o aumento na intensidade da banda observada em 2345 cm^{-1} referente a absorção da espécie CO_2 , que é produzido a partir de 300 mV.

Para os eletrodos de 50, 60 e 80 % de Pt foi observado a formação de CO_2 quando o potencial foi modulado entre 200 e 400 mV e já para os eletrodos contendo 70 e 90% de Pt esta espécie foi detectada quando o potencial foi modulado entre 300 e 500 mV.

Os espectros obtidos para os eletrodos com 90% de Pt não possuem bandas de absorção referentes ao CO_M , somente bandas de absorção não muito intensas referentes CO_L e em potenciais acima de 400 mV foi observada a banda

atribuída ao CO_2 . Este eletrodo contém a maior concentração de Pt, fazendo com que os sítios de RuO_2 fiquem menos expostos não participando efetivamente da reação. Este comportamento também foi observado durante os experimentos realizados em meia célula com os eletrodos suportados em Ti, onde a composição contendo 90% de Pt e somente 10% de RuO_2 apresentou menores valores de densidade de corrente a um maior valor de potencial em relação as outras composições.

Devido a forma de tratamento dos dados, a técnica de SNIFTIR não nos permite detectar diretamente a banda de absorção atribuída ao CO_2 , esta pode ser melhor observada através dos espectros obtidos pela técnica de SPAIR.

Os espectros apresentados na Figura 47 mostram que, para todos os eletrodos, o CO_2 começa a ser produzido no potencial de 400 mV, enquanto que, para eletrodos contendo somente Pt, a formação de CO_2 começa em potenciais mais positivos [11].

No gráfico de intensidade da banda de absorção de CO_2 em função do potencial aplicado, mostrado na Figura 48, podemos observar o aumento na produção de CO_2 conforme aumenta-se o potencial, alcançando um máximo em 700 mV e logo após inicia-se um decréscimo para valores de potenciais mais elevados. O mesmo comportamento foi verificado para todas as composições eletródicas estudadas. Este perfil também foi observado para a intensidade da banda de absorção da espécie CO_L (Figura 49) em função do potencial aplicado, isto é, ocorre um aumento e posteriormente um decréscimo para os valores de potenciais em torno de 300 mV. Este decréscimo na intensidade das bandas de absorção do CO_L coincide com o potencial onde ocorre o aumento da intensidade da banda de CO_2 , com exceção da composição contendo 90% de Pt, a qual a intensidade da banda do CO_L permanece constante ao longo da modulação do potencial.

Para cada catalisador, o número de onda da banda referente a espécie CO_L varia com o potencial de modulação médio aplicado. Esta variação do número de onda é dependente do recobrimento da superfície pelas espécies CO_L e da diferença na força de ligação Pt-CO [83]. Tal comportamento está mostrado na Figura 50, onde observamos que conforme o potencial torna-se mais positivo, o número de onda correspondente a banda de absorção do CO_L inicialmente aumenta e se mantém constante para os eletrodos contendo 60, 70 e 80% de Pt.

Para o eletrodo contendo 50% de Pt, ocorre um aumento inicial até atingir um máximo, seguido de um decréscimo do número de onda. Já para o eletrodo contendo 90% de Pt, observa-se um aumento inicial, seguido de uma estabilização e posteriormente, os valores continuam a aumentar. Para um mesmo valor de potencial (400 mV), o decréscimo do número de onda ocorre para os eletrodos na seguinte ordem: $Pt_{0,7}Ru_{0,3}O_y > Pt_{0,6}Ru_{0,4}O_y > Pt_{0,5}Ru_{0,5}O_y > Pt_{0,9}Ru_{0,1}O_y > Pt_{0,8}Ru_{0,2}O_y$. Assim, podemos afirmar que a espécie CO_L se encontra mais fortemente adsorvida à superfície do eletrodo contendo 70% de Pt, o que explicaria os resultados obtidos anteriormente pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria onde os menores valores de densidade de corrente de oxidação do metanol foram obtidos para esta composição.

Figura 46: Espectros de FTIR *in situ* obtidos pelo método de SNIFTIRS para os eletrodos de Pt e RuO₂.

Figura 47: Espectros de FTIR *in situ* obtidos pelo método de SPAIRS para os eletrodos de Pt e RuO₂.

Figura 48: Gráfico de intensidade da banda referente ao CO_2 em função do potencial aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR (método de SPAIRS).

Figura 49: Gráfico de intensidade da banda referente ao CO_L em função do potencial médio aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR (método de SNIFTIRS).

Figura 50: Gráfico do número de onda da banda referente ao CO_L em função do potencial médio aplicado durante a aquisição dos espectros de FTIR.

3.1.3.7 – Oxidação de metanol em Célula a combustível

Os resultados obtidos até o presente momento com os experimentos de oxidação de metanol em meia célula são bastante relevantes e o sistema Pt-RuO₂ se mostrou apropriado para ser utilizado como ânodo de células a combustível de metanol.

As condições experimentais utilizadas para a aplicação destes eletrodos em célula a combustível difere das condições experimentais em meia célula o que pode influenciar na atividade dos eletrocatalisadores. Dentre os vários parâmetros que podem modificar a eficiência dos eletrodos, devemos destacar a superfície geométrica do eletrodo, a natureza do substrato de depósito e o eletrólito suporte utilizado.

O eletrodo utilizado nos estudos preliminares em meia célula tem como substrato o titânio metálico e área geométrica de 2 cm². Já os eletrodos utilizados na célula a combustível são preparados depositando-se o material catalítico sobre um tecido de carbono com área superficial de 5 cm², o qual possui propriedades diferentes comparados ao titânio metálico.

O eletrólito suporte utilizado na célula a combustível é sólido (Nafion[®] 117) que consiste numa membrana trocadora de prótons. Esta membrana é permeável ao metanol, o qual pode atravessar o compartimento anódico da pilha e alcançar o compartimento catódico causando perturbações nas medidas experimentais.

A atividade catalítica dos eletrodos para a oxidação de metanol foi avaliada através de medidas do potencial da célula em função da corrente constante aplicada na presença de uma solução de metanol 2 mol L⁻¹. Através destes dados é possível obter curvas de potencial *versus* densidade de corrente (Figura 51), as quais nos permitem avaliar o comportamento da pilha.

O perfil da curva obtida pode ser explicado da seguinte maneira (Figura 51): a curva possui uma parte logarítmica (1) que corresponde ao sobrepotencial de transferência de carga, uma segunda parte linear (2) que é atribuída a queda ôhmica devido a várias resistências, principalmente, a resistência causada pelo eletrólito suporte (membrana). A ultima parte da curva (3), onde é aplicada uma forte densidade de corrente, corresponde a um insuficiente transporte de massa. Esta região não é observada nos resultados apresentados aqui.

Figura 51: Comportamento da curva de potencial em função da corrente aplicada em uma célula a combustível.

Na Figura 52a estão mostradas as curvas de potencial em função da densidade de corrente para os eletrodos preparados sem a adição de pó de carbono, onde observamos um melhor desempenho para o eletrodo contendo 80% de Pt em sua composição, seguido pelos eletrodos contendo 50 e 60% de

Pt, sendo que todos os eletrodos contendo RuO_2 apresentaram melhor atividade catalítica em relação ao eletrodo contendo somente Pt. Tais resultados corroboram com os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria realizados em meia célula, onde os eletrodos contendo 60 e 80% suportados em Ti também apresentaram maior eficiência.

Na Figura 52b estão apresentadas as curvas obtidas para os catalisadores preparados suportados em carbono. Da mesma forma que para os catalisadores não suportados, ocorreu um melhor desempenho catalítico para os eletrodos contendo 80 e 60% de Pt, porém, com atividade superior para a composição de 60% de Pt seguida pela composição de 80% de Pt. O eletrodo contendo somente Pt apresentou atividade catalítica inferior aos eletrodos de 50, 60 e 80% de Pt, porém, superior ao desempenho da composição contendo 70% de Pt.

Figura 52: Curvas de potencial vs. densidade de corrente para a célula combustível de metanol utilizando os catalisadores de Pt e RuO₂ preparados na forma de pó não suportados (A) e suportados em carbono (B).

Para melhor comparação entre os diferentes catalisadores foram obtidas as curvas de densidade potencia em função da densidade de corrente constante aplicada, mostradas na Figura 53a para os catalisadores não suportados e na Figura 53b para os catalisadores suportados. Na Tabela VII estão apresentados os valores máximos da densidade de potência para cada eletrodo na densidade de corrente aplicada.

No caso dos materiais preparados suportados em carbono houve uma maior eficiência catalítica que pode ser atribuída a melhor distribuição das partículas de catalisador no suporte. Porém, o maior valor de densidade de potência atingido foi de 32 mW cm^{-2} obtido para o material contendo 60% de Pt preparado suportado em carbono, este valor é considerado baixo para uma célula a combustível de metanol.

A baixa eficiência dos catalisadores apresentados neste trabalho pode ser atribuída ao método de síntese utilizado para a preparação dos eletrodos, uma vez que a eficiência dos catalisadores para célula a combustível está diretamente relacionada as condições de preparação deste catalisador. O método escolhido deve conferir uma melhor distribuição das partículas de forma que fiquem expostos os sítios de Pt e Ru necessários para a adsorção das espécies. Além disso, o tamanho das partículas formadas durante a síntese deve ser da ordem de nanômetros e devem estar distribuídas de forma a aumentar a área ativa do eletrodo.

Em estudos posteriores, serão investigadas as variáveis de preparação dos catalisadores objetivando uma otimização do método para a obtenção de partículas menores e melhor distribuídas sobre o suporte de carbono.

Tabela VII: Valores da máxima densidade de potência obtida para cada catalisador e sua respectiva densidade de corrente.

Composição Eletrodica / %Pt	não suportados /		suportados em C /	
	mW cm^{-2}	mA cm^{-2}	mW cm^{-2}	mA cm^{-2}
100	7.07	60	7.18	60
50	16.39	120	16.08	100
60	15.40	100	32.81	200
70	13.00	80	5.26	40
80	18.76	140	23.10	140

Figura 53: Curvas de densidade de potência vs. densidade de corrente para a célula combustível de metanol utilizando os catalisadores de Pt e RuO₂ preparados na forma de pó não suportados (A) e suportados em carbono (B).

3.1.4 - Oxidação de ácido fórmico e formaldeído

Nesta etapa do trabalho foram realizados estudos de oxidação de ácido fórmico e formaldeído com o objetivo de compará-los com os estudos de oxidação de metanol. Além disso, o formaldeído, devido a sua forma estrutural, é tido como uma molécula modelo para a compreensão do mecanismo de eletrooxidação de moléculas orgânicas maiores.

Adicionalmente, em uma das etapas mecanísticas da eletrooxidação do metanol descritas na literatura pode ocorrer a formação de ácido fórmico [11], além de ser um composto que pode ser utilizado como combustível em células a combustível, pois sua eletrooxidação pode gerar 4 elétrons [81,84].

3.1.4.1 - Oxidação de ácido fórmico

A investigação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação de ácido fórmico foi conduzida de maneira semelhante ao estudo de eletrooxidação de metanol. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e experimentos de cronoamperometria em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em um potencial constante de 400 mV.

Na Figura 54 estão demonstrados os voltamogramas cíclicos de oxidação de ácido fórmico utilizando os eletrodos de composição 50, 60, 70 e 100% de Pt calcinados a 500°C . Nesta figura podemos observar para os eletrodos contendo a mistura dos óxidos o potencial de pico de oxidação em torno de 0,6 V (ERH) e o início da oxidação em valores de potenciais próximos a 0,3 V (ERH). Já para o eletrodo contendo 100% de Pt a oxidação do ácido fórmico ocorre em dois processos com valores de potenciais de pico em 0,67 e 0,80 V (ERH); o mesmo não ocorre com os eletrodos mistos.

Os eletrodos compostos pela mistura dos óxidos apresentaram o início da oxidação em potenciais inferiores comparados ao eletrodo contendo somente Pt em sua composição, o que pode ser observado na Tabela VIII.

A Tabela VIII mostra os valores de potenciais extraídos dos voltamogramas cíclicos em uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e novamente observamos

menores valores de potenciais para a composição de 60% de Pt e os eletrodos calcinados a 400 °C iniciam a oxidação em potenciais mais negativos que os eletrodos calcinados a 500 °C.

Figura 54: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs⁻¹ dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 500 °C, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹.

Tabela VIII: Potencial de oxidação de ácido fórmico em 10 mA cm⁻²

% Pt	Ácido Fórmico - E _{10 mA cm⁻²} / mV	
	T = 400°C	T = 500°C
30	541	577
50	507	582
60	500	517
70	506	512
80	518	537
90	540	597
100	602	595

Os valores de correntes de pico de oxidação e os valores de correntes no potencial de 450 mV em função da % de Pt para os eletrodos calcinados a 400 °C estão mostrados na Figura 55 e 56 , respectivamente. O eletrodo contendo 60 %

de Pt apresentou os maiores valores de correntes de oxidação normalizadas pela área geométrica, tanto para o potencial de 450 mV, como para o potencial de pico de oxidação, porém, quando a corrente é normalizada pela área real (Figuras 55b e 56b) o mesmo não ocorre. A composição eletródica que apresenta melhor atividade eletrocatalítica intrínseca é a 100% Pt nos dois valores de potenciais investigados.

Figura 55: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.

Figura 56: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico em 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.

Os valores de correntes de oxidação de ácido fórmico para os eletrodos calcinados a 500^o C estão mostrados na Figura 57, tanto para o potencial de pico de oxidação como para 450 mV. A composição eletródica que apresentou melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação do ácido fórmico foi a contendo 80% de Pt no potencial de pico e a composição de 70% de Pt no potencial de 450 mV. Quando normalizamos a corrente pela área geométrica (Figura 57b) o mesmo comportamento é observado, ao contrário dos eletrodos calcinados a 400^o C.

Figura 57: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico e no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 500^oC.

As curvas extraídas da região entre os potenciais entre 0,4 e 0,65 V dos voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de oxidação do ácido fórmico para os eletrodos calcinados a 400 e 500^o C estão mostradas nas Figuras 58 e 59 e mostram, no potencial de 0,4 V (ERH), valores significativos de correntes de oxidação ($\sim 30 \mu\text{A cm}^{-2}$), principalmente, do eletrodo de composição contendo 30% de óxido de platina calcinado a 400^o C e os eletrodos de 30 e 80% de óxido de platina calcinados a 500^o C.

Figura 58: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de ácido fórmico normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400°C.

Figura 59: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de ácido fórmico normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 500°C.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico, aplicando-se um valor constante de potencial (400 mV) durante um período de 10 horas. Nas Figuras 60 e 61 estão mostrados os cronoamperogramas da oxidação do ácido fórmico com os eletrodos estudados, sendo a densidade de corrente normalizada pela área geométrica e pela área real (inserção). Na Figura 60 (inserção) nota-se que o eletrodo de 100% Pt apresentou maiores correntes, corroborando com os dados de atividade intrínseca obtidos com a técnica de voltametria cíclica para os eletrodos calcinados a 400°C .

Para os eletrodos calcinados a 500°C (Figura 61), a composição que apresentou menor queda na corrente foi a de 30% de Pt para os valores de corrente normalizados pela área real seguido pelo eletrodo de 100% de Pt (Figura 61 – inserção), na oxidação de ácido fórmico observou-se um comportamento semelhante ao comportamento para a oxidação de metanol. Para os valores de corrente normalizados pela área geométrica, a composição contendo 60% de Pt apresentou valores de correntes maiores que as outras composições investigadas.

Figura 60: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV .

Figura 61: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Os resultados obtidos acima para a oxidação do ácido fórmico concordam com os resultados obtidos para a oxidação do metanol sob as mesmas condições. Na Figura 62 podemos observar o comportamento das densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico obtidas após 5 minutos de experimento em função da % de Pt. Podemos comprovar novamente que o eletrodo de 60% de Pt apresentou o melhor atividade global dentre os eletrodos calcinados a 400°C .

Figura 62: Gráfico das densidades de correntes normalizadas pela área geométrica e área real extraídas dos cronamperogramas de oxidação do ácido fórmico a 400 mV no tempo de 5 minutos de experimento.

3.1.4.2- Oxidação de formaldeído

A investigação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação de formaldeído, foi realizada por voltametria cíclica em uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de formaldeído + 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e por cronoamperometria em uma solução de 1,0 mol L⁻¹ de formaldeído + 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ em um potencial constante de 400 mV.

O comportamento ciclovoltamétrico dos eletrodos calcinados a 500 °C em presença de formaldeído está mostrado na Figura 63, onde podemos observar a eletrooxidação ocorrendo em dois processos com potenciais de pico em torno de 0,65 V (ERH) e em torno de 0,8 V (ERH) para todas as composições estudadas. Os eletrodos calcinados a 400 °C apresentaram comportamento semelhante, porém, com valores de densidades de corrente maiores. Os eletrodos compostos pela mistura dos óxidos apresentaram o início da oxidação em potenciais inferiores comparados ao eletrodo contendo somente Pt em sua composição, o que pode ser observado na Tabela IX.

A Tabela IX mostra os valores de potenciais extraídos dos voltamogramas cíclicos em uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . Para a eletrooxidação do formaldeído também foi observado os menores valores de potenciais para os eletrodos de 60% de Pt calcinados nas duas temperaturas e os eletrodos calcinados a 400°C tem início da oxidação em valores de potenciais menores que os eletrodos calcinados a 500°C .

Figura 63: Voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 500°C , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + formaldeído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela IX: Potencial de oxidação de formaldeído em 10 mA cm^{-2}

% Pt	Formaldeído - $E_{10 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{mV}$	
	T = 400°C	T = 500°C
30	558	577
50	534	609
60	526	540
70	557	597
80	585	607
90	613	632
100	638	626

As densidades de corrente de oxidação normalizados pela área real e pela área geométrica em função da % de Pt, estão mostrados nas Figuras 64 e 65. Os eletrodos de composição contendo 60 e 80% de Pt calcinados a 400 °C apresentaram correntes de pico oxidação normalizadas pela área geométrica próximas a 60 mA cm⁻² e no potencial de 550 mV, o eletrodo de 60% de Pt possui maiores valores de densidade de corrente. Quando a corrente é normalizada pela área real (Figura 64b), a composição que possui maior atividade intrínseca é a de 100% de Pt para o pico de oxidação, e para o potencial de 550 mV, o eletrodo de 60% de Pt possui maiores valores de densidade de corrente (90 µA cm⁻²).

Na Figura 65 está mostrado o comportamento da densidade de corrente em função da quantidade de Pt para os eletrodos calcinados a 500 °C, dos quais o eletrodo de composição 60% de Pt apresentou maiores valores de correntes de oxidação normalizadas pela área geométrica tanto para o potencial de oxidação como para o potencial de 550 mV. O eletrodo contendo 60% de Pt também apresentou a maior atividade eletrocatalítica intrínseca para o potencial de 550 mV (Figura 65b), porém, no pico de oxidação a composição mais eficiente é a contendo 100% Pt.

Figura 64: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído e no potencial de 550 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400 °C.

Figura 65: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído e no potencial de 550 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, calcinados a 400°C.

As curvas extraídas da região entre os potenciais entre 0,4 e 0,60 V dos voltamogramas cíclicos obtidos nos experimentos de oxidação do formaldeído para os eletrodos calcinados a 400 e 500 °C estão mostradas nas Figuras 66 e 67 e mostram, no potencial de 0,4 V (ERH), valores significativos de correntes de oxidação ($\sim 18 \mu\text{A cm}^{-2}$) para os eletrodos de composição contendo 30% de óxido de platina calcinados nas duas temperaturas. O eletrodo contendo somente óxido de platina apresenta valores de correntes de oxidação inferiores em potencias mais negativos tanto para os eletrodos calcinados a 500 °C como para os eletrodos calcinados a 400 °C.

Figura 66: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de formaldeído normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 400°C .

Figura 67: Gráfico de logaritmo da corrente de oxidação de formaldeído normalizada pela área real em função do potencial, para os eletrodos calcinados a 500°C .

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de formaldeído, aplicando-se um valor constante de potencial (400 mV) durante um período de 10 horas. Nas Figuras 68 e 69 estão demonstrados os cronoamperogramas da oxidação do formaldeído com os eletrodos estudados, sendo a densidade de corrente normalizada pela área geométrica e pela área real (inserção). Na Figura 68 (inserção) nota-se que os eletrodos de 30 e 80% Pt apresentaram maiores densidades de corrente de oxidação após o período de 10 horas de experimento. Para os valores de corrente normalizados pela área geométrica, a composição contendo 80% de Pt apresentou valores de correntes maiores que as outras composições investigadas. O mesmo não foi observado para o eletrodo de 80% de Pt calcinado a 500°C , este apresentou maior queda na corrente normalizada pela área geométrica e pela área real.

Para os eletrodos calcinados a 500°C (Figura 69), a composição que apresentou menor queda na corrente foi a de 30% de Pt para os valores de corrente normalizados tanto pela área geométrica como pela área real (Figura 69 – inserção).

Figura 68: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de formaldeído para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Figura 69: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo 30, 60, 80 e 100% de Pt, calcinados a 500°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

3.2 - Eletrodos de Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂

Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica dos eletrodos de Pt e RuO₂ foi adicionado um terceiro óxido (SnO₂) na composição os eletrodos. Alguns trabalhos encontrados na literatura [13, 85] descrevem um aumento no desempenho catalítico de materiais de eletrodos que contém Sn em sua composição frente a reação de oxidação de moléculas orgânicas. Outros trabalhos [62] observaram o contrário, isto é, a adição de Sn prejudicaria a atividade catalítica do material.

Através destes trabalhos podemos concluir que a eficiência catalítica do material está relacionada com o método de preparação utilizado. Nesta etapa do trabalho foram preparados eletrodos contendo Pt, óxido de rutênio e óxido de estanho em sua composição e investigado a atividade catalítica destes eletrodos para a oxidação de moléculas orgânicas.

3.2.1 - Caracterização *in situ* e *ex situ*

3.2.1.1- Análise da morfologia e composição dos eletrodos

Os filmes foram caracterizados quanto a sua morfologia através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidas micrografias somente das composições de SnO_2 , $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$, calcinados a 400 °C, as quais estão mostradas na Figura 70.

A morfologia do SnO_2 é composta por um grande número de rachaduras e trincas, as quais são provocadas pelo choque térmico e tensões mecânicas na camada de óxido. Devido a esta característica, a adição de óxido de estanho provocou mudanças na morfologia dos eletrodos contendo somente Pt e RuO_2 , os quais são mais compactos (Figura 70). A morfologia dos eletrodos contendo os três componentes também se apresentou bastante rugosa com trincas e rachaduras na superfície.

A composição dos filmes de óxido foi determinada a partir da análise quantitativa e qualitativa dos espectros obtidos pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para os eletrodos de composição $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$ e $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$, calcinados a 400 °C. Esta análise pode ser considerada como representativa da composição global da camada do óxido, uma vez que foi realizada sobre a área de 0,9 x 0,9 mm da superfície do eletrodo.

As porcentagens atômicas obtidas pelas análises de EDX estão mostradas na Tabela X e foram próximas da composição nominal, sugerindo a formação de uma camada bastante homogênea.

Tabela X: % atômica dos eletrodos obtidas por EDX

elemento	$\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$		$\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$	
	nominal	real	nominal	real
Pt	60	65,82	70	74,40
Ru	20	16,97	15	9,56
Sn	20	17,11	15	16,04

Figura 70: Micrografias obtidas por MEV para os eletrodos (a) $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$, (b) $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$ e (c) SnO_2 , com ampliação de 500x.

3.2.1.2 - Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de óxidos foi feita por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de 0,05 a 1,4 V (ERH). Foram feitos 50 ciclos de varredura de potenciais a 20 mV s^{-1} , com a finalidade de hidratar os sítios superficiais.

Na Figura 71 podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de SnO_2 , Pt e $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$ calcinados a 400°C . O voltamograma cíclico do SnO_2 puro, representado pela linha preta, não apresentou transições redox no intervalo de potencial utilizado, mostrando um comportamento

semelhante aos resultados obtidos para filmes preparados por outras técnicas [47,48].

A curva voltamétrica representada pela linha azul é referente ao eletrodo de Pt 100% já discutido anteriormente e a curva voltamétrica representada pela linha vermelha corresponde ao eletrodo de $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$. Este voltamograma apresenta um comportamento semelhante ao eletrodo de Pt 100%, porém, com um aumento significativo na carga voltamétrica. Podemos observar também picos referentes ao RuO_2 conforme observado anteriormente para os eletrodos contendo somente Pt e óxido de rutênio.

Figura 71: Voltamograms cíclicos a 20 mV s^{-1} do eletrodo ternário contendo 60% de Pt e dos óxidos puros em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Na Figura 72 estão mostrados os voltamogramas cíclicos para os eletrodos ternários, os quais apresentaram o comportamento voltamétrico semelhante ao da Pt policristalina.

Foram preparados também eletrodos contendo Pt e SnO_2 sem a adição de RuO_2 , com o objetivo de verificar a qual a influência do SnO_2 tanto para as características superficiais dos eletrodos como para a oxidação da molécula orgânica. Na Figura 73 estão mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos

contendo Pt 100% (linha preta), SnO_2 (linha azul clara) e $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_x$ (linha azul), calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, onde observamos novamente um aumento na área da curva voltamétrica para o eletrodo contendo a mistura dos óxidos em relação aos óxidos puros.

Na Tabela XI estão mostrados os valores da área real dos eletrodos, calculados a partir das cargas dos picos de dessorção de hidrogênio e relacionados com $210\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$.

Figura 72: Voltamograms cíclicos a 20 mV s^{-1} dos eletrodos ternários em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Figura 73: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} dos eletrodos binários contendo Pt e SnO_2 comparados aos óxidos puros em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Tabela XI: Área real em função da composição do eletrodo

Eletrodo	Área real / cm^2
$\text{Pt}_{1,0}$	134,0
$\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$	483,3
$\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$	463,9
$\text{Pt}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$	447,0
$\text{Pt}_{0,33}\text{Ru}_{0,33}\text{Sn}_{0,33}$	362,3
$\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$	498,5
$\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$	444,6
$\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}$	451,7

Os eletrodos contendo a mistura dos óxidos apresentaram área superficial ativa superior ao eletrodo contendo somente platina, fato que está relacionado com as características morfológicas do filme. O óxido de estanho, bem como o óxido de rutênio, contribuem para a formação de uma superfície contendo um grande número de rachaduras e trincas fazendo com que os átomos de platina fiquem distribuídos na superfície não somente na região mais externa do filme,

mas também na região mais interna do filme, o que contribui para um aumento na área ativa em relação ao eletrodo contendo somente platina. O eletrodo contendo somente platina em sua composição possui uma morfologia mais compacta com poucas rachaduras e, provavelmente, menos porosa, evitando que a região mais interna do filme seja exposta impossibilitando a adsorção dos átomos de hidrogênio.

3.2.2 - Oxidação de moléculas orgânicas

3.2.2.1 - Eletrooxidação de metanol

Após a caracterização dos eletrodos foi verificada a atividade eletrocatalítica dos mesmos em presença de metanol. Para isso, foram realizados experimentos de voltametria cíclica para verificar o comportamento da superfície do eletrodo em presença de metanol, e experimentos de cronoamperometria, uma vez que, esta técnica nos fornece informações mais próximas de uma aplicação prática.

Na Figura 74 estão mostrados somente a porção anódica dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte e 0,1 mol L⁻¹ de metanol, a corrente está normalizada pela área geométrica. Os eletrodos contendo somente Pt e mistos de Pt e SnO₂ apresentaram densidades de corrente de pico inferiores aos eletrodos ternários, sendo que o eletrodo Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2} apresentou maior densidade de corrente de pico normalizada pela área geométrica (Figura 75a). Além disso, esta composição eletródica também apresentou maiores densidades de corrente em potenciais inferiores tanto normalizadas pela área geométrica como pela área real, o que pode ser observado comparando as Figuras 76 para os eletrodos ternários e 77 para os eletrodos de Pt e óxido de estanho.

Figura 74: Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, calcinados a 400°C , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Quando normalizamos a corrente de pico de oxidação pela área real, temos que o eletrodo contendo somente platina apresenta melhores resultados que os eletrodos mistos, conforme já foi observado anteriormente com os eletrodos de Pt e RuO_2 . Na região do potencial de pico de oxidação a superfície da platina se encontra com espécies $-\text{OH}$ adsorvidas e o efeito da adição de outros metais para a adsorção de $-\text{OH}$ não seria tão pronunciada nesta região de potenciais.

Figura 75: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de metanol normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400^oC.

Figura 76: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400^oC.

Figura 77: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de metanol em diferentes potenciais, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos Pt-SnO₂, calcinados a 400 °C.

O efeito da adição de outros metais aos eletrodos de Pt pode ser melhor observada em valores de potenciais abaixo do potencial de pico de oxidação. A Tabela XII mostra os valores de potenciais obtidos através dos voltamogramas cíclicos em uma densidade de corrente igual a 10 mA cm^{-2} para cada composição eletródica, onde o eletrodo ternário contendo 60% de platina apresentou o menor valor de potencial nesta densidade de corrente. Podemos observar também que os eletrodos mistos apresentaram valores de potenciais inferiores ao eletrodo contendo somente platina.

Tabela XII: Potencial de oxidação de metanol em função da composição do eletrodo

Eletrodo	$E_{10 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{mV}$
Pt _{1,0}	650
Pt _{0,5} Sn _{0,5}	522
Pt _{0,6} Sn _{0,4}	575
Pt _{0,8} Sn _{0,2}	542
Pt _{0,33} Ru _{0,33} Sn _{0,33}	558
Pt _{0,6} Ru _{0,2} Sn _{0,2}	509
Pt _{0,7} Ru _{0,15} Sn _{0,15}	579
Pt _{0,8} Ru _{0,1} Sn _{0,1}	538

Foram realizados experimentos de cronoamperometria em presença de 1,0 mol L⁻¹ metanol para verificar a atividade catalítica dos eletrodos nos potenciais fixos de 400 e 600 mV. Na Figura 78 estão mostrados os cronoamperogramas para os eletrodos normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção) à 400 mV, onde podemos observar o melhor desempenho catalítico do eletrodo contendo 50% de Pt e 50% de SnO₂ tanto na atividade global quanto na atividade intrínseca.

Figura 78: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

A atividade dos eletrodos também foi verificada por cronoamperometria a 600 mV (Figura 79). Neste valor de potencial o eletrodo ternário contendo 60% de Pt apresentou melhores densidades de corrente tanto normalizada pela área real como pela área geométrica. Todas as composições eletródicas mistas apresentaram desempenho catalítico superior ao eletrodo contendo somente Pt, mesmo neste valor de potencial, onde poderia se esperar que o eletrodo de 100% de Pt apresentasse um bom desempenho catalítico, pois neste potencial uma grande quantidade de espécies $-\text{OH}$ se encontra adsorvida sobre a platina, como já discutido anteriormente.

A técnica de cronoamperometria nos fornece condições mais apropriadas para avaliarmos o desempenho catalítico dos eletrodos para posterior aplicação prática, pois ao aplicarmos um potencial constante verificamos o decaimento da corrente até um estado aproximadamente estacionário em função do tempo. Este decaimento na corrente indica a tolerância do catalisador ao envenenamento por

espécies CO_{ads} produzidas durante a oxidação da molécula orgânica. Apesar da técnica de voltametria cíclica ter nos indicado que o eletrodo ternário de 60% de Pt apresenta o melhor desempenho catalítico para reação de oxidação do metanol, o mesmo apresentou melhor eficiência somente no experimento de cronoamperometria a 600 mV, já a 400 mV o melhor desempenho catalítico foi mostrado pelo eletrodo de $\text{Pt}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}$.

Figura 79: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.

3.2.2.2 - Eletrooxidação de ácido fórmico

Foi investigada também a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação do ácido fórmico. Na Figura 80 estão mostrados somente a porção anódica dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico sendo que a corrente está normalizada pela área geométrica.

Figura 80: Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim como na oxidação do metanol, nos experimentos de voltametria cíclica, o eletrodo ternário contendo 60% de Pt apresentou maiores valores de densidade de corrente de pico de oxidação normalizadas pela área geométrica, como pode ser observado na Figura 81a. Já as correntes de pico normalizadas pela área real, o eletrodo de Pt 100% apresentou melhor desempenho (Figura 81b). O mesmo comportamento não ocorreu com as densidades de corrente extraídas a 450 mV onde o eletrodo ternário contendo 80% de Pt apresentou melhores densidades de corrente (Figura 82a e b).

Devemos salientar o comportamento das densidades de corrente de oxidação obtidas para o eletrodo ternário $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}$ o qual apresentou atividade catalítica inferior as outras composições tanto na oxidação do metanol como para o ácido fórmico. Comportamento semelhante foi observado para o eletrodo de $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}$ nos estudos anteriores e pode ser atribuído a influência não somente da atividade global, como também da atividade intrínseca do eletrodo.

Este comportamento do eletrodo ternário contendo 70% de Pt também foi comprovado pelos experimentos de cronoamperometria (Figura 83), onde este eletrodo não apresentou bom desempenho catalítico, corroborando com os resultados obtidos para os eletrodos contendo Pt e RuO_2 .

Nos experimentos de cronoamperometria a 400 mV em presença de ácido fórmico foi observada uma melhor atividade catalítica para o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, tanto intrínseca como global.

Figura 81: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400°C.

Figura 82: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400 °C.

Figura 83: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo $\text{Pt-RuO}_2\text{-SnO}_2$ e Pt-SnO_2 , calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV .

3.2.2.3 - Eletrooxidação de formaldeído

A oxidação do formaldeído foi também investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Na Figura 84 estão apresentadas as varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos, onde se observa que em potenciais inferiores os eletrodos contendo Pt e SnO_2 possuem maiores densidades de correntes, porém, a maior atividade global no potencial de pico foi obtida pelo eletrodo de $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$, igualmente aos resultados obtidos por voltametria cíclica para as outras moléculas orgânicas, o que pode ser melhor observado na Figura 85a. Porém, quando normalizamos a corrente pela área real determinada pelos picos de desorção de hidrogênio, o eletrodo de 100% de Pt apresentou melhores resultados (Figura 85b). Para o potencial de 450 mV , confirmou-se a melhor atividade global e intrínseca para os eletrodos contendo Pt e SnO_2 (Figura 86) especialmente para o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. Este resultado veio a ser confirmado quando realizamos os experimentos de cronoamperometria a 400 mV (Figura 87a

e b), onde o mesmo eletrodo apresentou o melhor desempenho, tanto para a atividade intrínseca como para a atividade global.

Figura 84: Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 85: Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400°C.

Figura 86: Gráficos de densidades de corrente de oxidação de formaldeído no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400 °C.

Figura 87: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de formaldeído para os eletrodos contendo $\text{Pt-RuO}_2\text{-SnO}_2$ e Pt-SnO_2 , calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica (A) e pela área real (B). Potencial constante de 400 mV.

3.3 - Comparação entre os eletrodos contendo Pt-RuO₂, Pt-RuO₂-SnO₂, e Pt-SnO₂

Como observamos acima, os eletrodos contendo óxido de estanho apresentaram uma boa atividade catalítica para a oxidação das moléculas orgânicas. Porém, para se comprovar o efeito da adição de estanho devemos comparar os resultados obtidos acima com os resultados obtidos anteriormente para os eletrodos de Pt e óxido de rutênio.

Primeiramente, vamos observar qual a influência do óxido de estanho na área relativa aos picos de hidrogênio dos eletrodos. Na Figura 88 está mostrado o comportamento das áreas para todos eletrodos calcinados a 400 °C, onde podemos observar que os eletrodos ternários e os eletrodos de Pt e SnO₂ possuem maiores áreas que os eletrodos de Pt e RuO₂ calcinados a 400 °C.

Este comportamento da área destes eletrodos já era esperado, pois observando a morfologia dos eletrodos contendo óxido de estanho encontramos maior quantidade de rachaduras e craques, o que contribui para o aumento na área superficial.

Figura 88: Gráfico das áreas obtidas através dos picos de dessorção de hidrogênio em função da % de Pt para os eletrodos compostos por Pt-RuO₂, Pt-SnO₂ e Pt-RuO₂-SnO₂.

Para avaliarmos a atividade catalítica dos eletrodos, foram comparados os resultados obtidos para a oxidação do metanol nos eletrodos contendo 60 e 80% de Pt, ou seja, Pt_{0,6}Ru_{0,4}, Pt_{0,6}Sn_{0,4}, Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}, Pt_{0,8}Ru_{0,2}, Pt_{0,8}Sn_{0,2}, Pt_{0,8}Ru_{0,1}Sn_{0,1} juntamente com o eletrodo contendo somente Pt.

Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em presença de metanol, de uma forma geral, podemos observar uma melhora na atividade catalítica dos eletrodos com a adição de óxido de estanho.

Nas Figuras 89 e 90 estão mostrados as varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos em presença de metanol. As maiores densidades de corrente de pico de oxidação são verificados para os eletrodos $Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}$ e $Pt_{0,8}Ru_{0,2}$. Apesar do último ter apresentado maior densidade de corrente de pico, o eletrodo de $Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}$ diminuiu o potencial da reação de oxidação em relação às outras composições.

Quando observamos aos cronoamperogramas obtidos para a oxidação do metanol, observamos que a atividade catalítica para os eletrodos de 60% de Pt é superior ao eletrodo contendo somente Pt para todas as condições estudadas, ou seja, a 400 e 600 mV e correntes de oxidação normalizadas pela área real e pela área geométrica.

Na Figura 91 estão mostrados os cronoamperogramas a 400 mV para os eletrodos contendo 60% de Pt normalizados pela área geométrica e pela área real (Figura 91 – inserção). Os eletrodos $Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}$ e $Pt_{0,6}Sn_{0,4}$ apresentaram densidades de corrente superiores aos eletrodos de Pt e $Pt_{0,6}Ru_{0,4}$, tanto para a atividade global como para a atividade intrínseca. Estas composições apresentaram o decaimento da corrente bastante semelhante com uma atividade um pouco superior do eletrodo $Pt_{0,6}Sn_{0,4}$.

O mesmo comportamento ocorreu no experimento a 600 mV (Figura 92), isto é, os eletrodos $Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}$ e $Pt_{0,6}Sn_{0,4}$ apresentaram melhor atividade catalítica em relação aos demais. Porém, quando comparamos a atividade intrínseca (Figura 92 – inserção) observamos um aumento na atividade do eletrodo de Pt, mas este não é superior ao eletrodo $Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}$. Esse aumento da atividade catalítica para o eletrodo de Pt 100% é atribuído ao potencial aplicado de 600 mV, o qual é próximo ao potencial de pico de oxidação e o efeito de outros metais é pouco pronunciado.

Já para os experimentos de oxidação potencioestática a 400 mV para os eletrodos contendo 80% de Pt, o eletrodo $Pt_{0,8}Sn_{0,2}$ mostrou-se superior as outras composições tanto na atividade global (Figura 93) como na atividade intrínseca (Figura 93 – inserção). Esta composição eletródica também apresentou maior atividade global na cronoamperometria a 600 mV (Figura 94). Porém, quanto a

atividade intrínseca, o eletrodo de $Pt_{0,8}Sn_{0,2}$ não foi superior ao eletrodo de Pt 100% (Figura 94 – inserção).

Através dos resultados acima podemos concluir que a adição do óxido de estanho aos eletrodos provocou um efeito benéfico na atividade catalítica dos eletrodos de platina e óxido de rutênio para a oxidação das moléculas orgânicas. O papel do estanho na reação de oxidação ainda não está bem elucidado, mas acredita-se que enquanto o rutênio é mais efetivo em potenciais superiores, ou melhor, fornece espécies $-OH$ para oxidar o CO em potenciais mais próximos ao pico de oxidação da molécula orgânica, o estanho promove a oxidação em potenciais mais negativos [13, 74].

A adição de óxido de estanho proporcionou um aumento considerável na área superficial dos eletrodos fazendo com que a Pt permanecesse mais dispersa nesta superfície e de forma que os sítios de rutênio e/ou estanho ficassem expostos participando efetivamente da reação. As composições eletródicas contendo 60% de Pt mostraram um bom desempenho catalítico, principalmente em potenciais inferiores o que pode ser atribuído a uma distribuição ideal dos sítios ativos sobre a superfície do eletrodo possível somente na concentração de 60% de Pt.

Concentrações superiores de Pt, como, por exemplo, 80% de Pt também apresentaram um bom desempenho catalítico, porém, em alguns experimentos, não mostraram atividade superior ao eletrodo de Pt pura. Este comportamento pode estar relacionado justamente com a dispersão das partículas na superfície do filme. Os eletrodos com maiores concentrações de Pt tendem a possuir uma morfologia mais compacta, não expondo totalmente os sítios ativos para a adsorção do $-OH$ em potenciais inferiores, sendo o efeito dos outros metais menos efetivo.

Figura 89: Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo 60% de Pt , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 90: Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo 80% de Pt , em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 91: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 60% de Pt, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Figura 92: Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de metanol para os eletrodos contendo 60% de Pt, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.

Figura 93: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 80% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV.

Figura 94: Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol para os eletrodos contendo 80% de Pt, calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 600 mV.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização *ex situ* se mostraram coerentes com as características descritas na literatura, onde eletrodos contendo óxidos de platina apresentam morfologias mais compactas, porém, diferentemente da literatura, onde foi observado a segregação da platina na superfície do óxido, as análises de EDX da seção transversal dos filmes comprovaram uma composição homogênea e próxima da nominal ao longo da camada e não foi observado a segregação da platina. A homogeneidade da superfície é proporcionada pelo método de preparação utilizando precursores poliméricos.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo somente óxido de platina apresentaram comportamento ciclovoltagemétrico similar aos eletrodos de platina policristalina em solução de eletrólito suporte, enquanto que a mistura dos óxidos apresentaram picos de oxidação e redução relacionados aos óxidos de platina e rutênio e maior carga voltamétrica que os óxidos puros.

Através de medidas de capacitância da dupla camada elétrica foi possível verificar a contribuição do RuO_2 exposto na superfície do eletrodo e através da carga dos picos de dessorção de hidrogênio foi possível determinar a área eletroquimicamente ativa devido ao óxido de platina.

O método de preparação utilizando precursores poliméricos conferiu aos eletrodos boa estabilidade eletroquímica e composição homogênea em todas as regiões do filme.

Com os estudos de oxidação de metanol realizados em meia célula podemos concluir que, para aplicações práticas, os eletrodos contendo em sua composição 60% Pt, calcinados a 400 e 500°C, possuem o menor potencial de eletrooxidação das moléculas orgânicas comparados as outras composições.

O efeito da adição de óxido de rutênio ao óxido de platina pode ser observado claramente em valores de potenciais de oxidação mais negativos, onde maiores valores de densidades de corrente (normalizadas pela área real) foram observados. Já em potenciais mais positivos (potencial de pico), o efeito do óxido de rutênio não é tão evidente, uma vez que nestes potenciais a superfície da platina se encontra recoberta por espécies –OH que participam da reação de oxidação. Uma exceção foi observada para a composição com 80% de Pt calcinada a 500°C, a qual apresentou a maior atividade eletrocatalítica intrínseca e maiores densidades de corrente normalizadas pela área geométrica, para o potencial de pico.

A análise dos produtos de eletrólise de metanol em potencial controlado mostrou um consumo acentuado de metanol e produção de ácido fórmico e CO₂, mesmo no potencial de 400 mV, o que comprova a eficiência do eletrodo de 60% de Pt.

Através dos espectros obtidos por FTIR *in situ* foi possível observar a formação espécies de CO adsorvido à superfície eletródica no potencial a partir de 100 mV (ERH) e CO₂ foi produzido a partir de 300 mV (ERH). Estes valores de potencial observados são inferiores aos valores para os eletrodos de Pt pura e confirmam a contribuição do Ru para a oxidação das espécies adsorvidas que bloqueiam a superfície.

Para a aplicação em células a combustível, foram preparados dois tipos de catalisadores (suportados e não suportados em pó de carbono), sendo que os catalisadores suportados apresentaram maior densidade de potência em relação aos não suportados. A composição contendo 60 % de Pt apresentou maior desempenho, confirmando os resultados obtidos em meia célula.

O método de preparação do catalisador utilizado permitiu a síntese de materiais possíveis de serem utilizados em sistemas como uma célula a combustível, porém, deve ser otimizado para obter catalisadores mais dispersos e com menor tamanho de partícula a fim de aumentar o desempenho e eficiência da célula a combustível.

A adição de óxido de estanho ao óxido de rutênio e platina provocou um aumento na área superficial relativa aos picos de dessorção de hidrogênio, o que vem a concordar com as morfologias observadas por MEV que mostram que os eletrodos contendo óxido de estanho apresentaram maior quantidade de rachaduras e craques.

O efeito da adição de óxido de estanho ao óxido de rutênio e a platina na oxidação das moléculas orgânicas pode ser observado claramente, com os experimentos de voltametria cíclica, em valores de potenciais de oxidação mais negativos, onde maiores valores de densidades de corrente (normalizadas pela área real) foram observados. Já em potenciais mais positivos (potencial de pico), o efeito do óxido de estanho não é tão evidente, uma vez que nestes potenciais a superfície da platina se encontra recoberta por espécies –OH que participam da reação de oxidação.

Através dos experimentos de cronoamperometria podemos comprovar que a adição de estanho melhorou consideravelmente desempenho catalítico dos eletrodos, uma vez que em todos os experimentos observou-se a atividade superior dos eletrodos ternários ou dos eletrodos binários de Pt-SnO₂, porém, estudos posteriores deverão ser realizados com o objetivo de investigar a melhor composição e melhores condições de preparação.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS

- 1 – K. Scott, W. M. Taama e P. Argyropoulos, "Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system." *J. Power Sources*, **79** (1999) 43 - 59.
- 2 - B. D. McNicol, "Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel-cells" *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 71-89.
- 3 - S. Wilhelm, T. Iwasita e W. Vielstich, "COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum" *J. Electroanal. Chem.*, **238** (1987) 383-391.
- 4 – T. Iwasita e F. C. Nart, "Identification of methanol adsorbates on platinum. An in situ FTIR investigation". *J. Electroanal. Chem.*, **317** (1991) 291-298.
- 5 - S. Motoo e M. Watanabe, "Electrocatalysis by Sn and Ge ad-atoms" *J. Electroanal. Chem.*, **69** (1976) 429-431.
- 6 – N. M. Markovic, H. A. Gasteiger e P. N. Ross, "Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces." *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 91-98.
- 7 - M. Beltowska-Brzezinska, J. Heitbaum e W. Vielstich, "The influence of UPD-lead on the adsorption of formaldehyde, formic-acid and methanol on Pt in acid-solution" *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 1465-1471.
- 8 – M. D. Spasojevic, R. R. Adzic e A. R. Despic, "Electrocatalysis on surfaces modified by foreign metal adatoms - oxidation of formaldehyde on platinum" *J. Electroanal. Chem.*, **109** (1980) 261-269.
- 9 – S. Motoo e M. Shibata, "Electrocatalysis by ad-atoms. Part IX. A fast parallel path for formaldehyde oxidation on a platinum electrode by oxygen adsorbing ad-atoms" *J. Electroanal. Chem.*, **139** (1982) 119-130.

- 10 – M. Watanabe e S. Motoo, “Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms.” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **60** (1975) 267-273.
- 11 – T. Iwasita, F. C. Nart, B. Lopez e W. Vielstich, “On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via *in situ* FT-ir spectroscopy.” *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2361-2367.
- 12 – A. Hamnet e B. J. Kennedy “Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol-air fuel cell”, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 1613-1618.
- 13 – Y. Morimoto e E. B. Yeager, “CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes.” *J. Electroanal. Chem.*, 441 (1998) 77-81.
- 14 – R. Parsons e T. Vandernoot, “The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research” *J. Electroanal. Chem.*, 257 (1988) 9.
- 15 – A. Hamnett, B. J. Kennedy e F. E. Wagner, “Pt-Ru anodes for methanol electrooxidation - a Ru-99 mossbauer study”, *J. Catal.*, 124 (1990) 30-40.
- 16 – W. F. Lin, T. Iwasita e W. Vielstich, “Catalysis of CO eletrooxidation at Pt, Ru and PtRu alloy. An *in situ* FTIR study.” *J. Phys. Chem.*, **103** (1999) 3250-3257.
- 17 – H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross e E. J. Cairns, “CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys” *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 617-625.
- 18 – H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross e E. J. Cairns, “Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys.” *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1825-1832.
- 19 - J. H. White e A. F. Sammells, “Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel-cells” *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2167-2177.
- 20 - L.D. Burke e O. J. Murphy, “The electrooxidation of methanol and related compounds at ruthenium dioxide-coated electrodes.” *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 351-361.
- 21 - P. C. Biswas, T. Ohmori e M. Enyo, “Electrocatalytic activity of a graphite-based pt electrode modified with metal-oxides towards methanol oxidation” *J. Electroanal. Chem.*, **305** (1991) 205-215.
- 22 - T. Ohmori, Y. Nodasaka e M. Enyo, “ Electro-oxidation of methanol on Pt electrodes modified by metal oxides and noble metals.” *J. Electroanal. Chem.*, **281** (1990) 331-337.
- 23 - A. Katayama, “Electrooxidation of methanol on a Platinum-Tin oxide catalyst.” *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 376-381.

- 24 - E. J. M. O'Sullivan e J. R. White, "Electro-oxidation of formaldehyde on thermally prepared RuO_2 and other noble metal oxides." *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2576-2583.
- 25 - A. Aramata, I. Toyoshima e M. Enyo, "Study of methanol electrooxidation on Rh-Sn oxide and Ir-Sn oxide in comparison with that on the Pt metals." *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1317-1320.
- 26 - D. R. Rolison, P. L. Hagans, K. E. Swider e J. W. Long "Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct fuel cell anode electrocatalysis: The importance of mixed electron/proton conductivity.", *Langmuir*, **15** (1999) 774-779.
- 27 - G. Fóti, D. Gandini e C. Comninellis, "Oxidation of Organics by intermediates of water discharge on IrO_2 and synthetic diamond anodes." *Electrochem. Sol. State Letters*, **2** (1999) 228-230.
- 28 - S. Trasatti, "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine" *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1503-1512.
- 29 - T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, "Electrocatalytic activity of the ternary oxide $\text{Ru}_{0.3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{O}_2$ for chlorine evolution." *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1545-1549.
- 30 - T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, S. C. De Castro, R. Landers, e S. Trasatti, "UHV and electrochemical studies of the surface properties of Ru + Pt + Ti mixed oxide electrodes." *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 95-102.
- 31 - T. A. F. Lassali, S. C. De Castro e J. F. C. Boodts, "Structural, morphological and surface properties as a function of composition of Ru + Ti + Pt mixed-oxide electrodes." *Electrochim. Acta* **43** (1998) 2515-2525.
- 32 - L. A. Da Silva, V. A. Alves, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, "Surface and electrocatalytic properties of ternary $\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$. Oxygen evolution from acidic solution." *J. Electroanal. Chem.*, **427** (1997) 97-104.
- 33 - Ch. Comninellis e G. P. Vercesi, "Characterization of DSA[®]-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating." *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 335-345.
- 34 - L. A. Da Silva, V. A. Alves, M. A. P. Da Silva, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, "Electrochemical impedance, SEM, EDX e voltametric study of oxygen evolution on Ir + Ti + Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution." *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1279-1285.

- 35 - S. Trasatti, "Electrocatalysis by oxides – attempt at a unifying approach." *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980) 125-131.
- 36 – Ch. Comninellis e G. P. Vercesi, "Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition." *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 136-142.
- 37 - O. R. Camara e S. Trasatti, "Surface electrochemical properties of Ti/(RuO₂+ZrO₂) electrodes" *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 419-427.
- 38 – D. Segal, "Chemical synthesis of ceramic materials." *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 1297-1305.
- 39 - Pechini, M. P., *US Pat.*, 3330697, 1967.
- 40 - M. Kakihana, "Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides" *J. of Sol-gel Science and Technology*, **6** (1996) 7-55.
- 41 - K. S. Kim e N. Winograd, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces" *J. Catal.*, **35** (1974) 66.
- 42 - J. Augustynski, L. Balsenc e J. Hiden, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of RuO₂-based film electrodes" *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1093-1097.
- 43 - H. J. Le Werenz, S. Stucki, e R. Kotz, "Oxygen evolution and corrosion - XPS investigation on Ru and RuO₂ electrodes" *Surf. Sci.*, **126** (1983) 463-468.
- 44 - A. De Battisti, G. Lodi, M. Cappadonia, G. Battagline R. Kotz, "Influence of the valve metal-oxide on the properties of ruthenium based mixed-oxide electrodes. 2. RuO₂/TiO₂ coatings" *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2596-2598.
- 45 - S. Ardizzzone, G. Fregonara e S. Trasatti, "Inner and outer active surface of RuO₂ electrodes" *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 263-267.
- 46 - S. Trasatti, (Ed). "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Elsevier, Amsterdam (1980/81).
- 47 – F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J. L. Vasquez, A. Aldaz e F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes." *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 607-612.
- 48 - E. C. P. E. Rodrigues "Caracterização e propriedades eletroquímicas de filmes de SnO₂(Sb) preparados pelo processo Pechini." *Dissertação de Mestrado junto ao Departamento de Química da FFCLRP-USP*; Ribeirão Preto (1999) 93 p.
- 49 - L. Bal, L. Gao e B. E. Conway, "Problem of *in situ* real-area determination in evaluation of performance of rough or porous, gas-evolving electrocatalysts. Part 1 – Basis for distinction between capacitance of the double layer and the

pseudocapacitance due to adsorbed H in the H₂ evolution reaction at Pt.” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 235-242.

50 – L. Bal, L. Gao e B E. Conway, “Problem of *in situ* real-area determination in evaluation of performance of rough or porous, gas-evolving electrocatalysts. Part 2 – Unfolding of the electrochemically accessible surface of rough or porous electrodes: a case-study with an electrodeposited porous Pt electrode.” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 243-249.

51 - T. Biegler, D. A. J. Rand e R. Woods, “Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption.” *J. Electroanal. Chem.*, **29** (1971) 269.

52 - N. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, X. Jiang I. Villegas, e M. J. Weaver, “Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces.” *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 91-98.

53 - T. Iwasita, “Electrocatalysis of methanol oxidation.” *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3663-3674.

54 - J. I. Iúdice de Souza, T. Iwasita, F. C. Nart e W. Vielstich, “Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface.” *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 43-48.

55 - G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska e P. Kulesza, “Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes ‘decorated’ by ruthenium adlayers.” *J. Electroanal. Chem.*, **467** (1999) 143-156.

56 - T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker W. F. Lin e W. Vielstich, “Methanol oxidation on PtRu electrodes: influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution.” *Langmuir*, **16** (2000) 522-529.

57 - M. Watanabe e S. Motoo, “Electrocatalysis by ad-atoms. Part III: Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms.” *J. Electroanal. Chem.*, **60** (1975) 275-283.

58 – T. Frelink, W. Visscher e J. A. R. van Veen, “Measurement of the Ru surface content of electrodeposited PtRu electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: Implications for methanol and CO electrooxidation” *Langmuir* **12** (1996) 3702-3708.

59 – T. Iwasita, “Fuel Cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation.” *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (2002) 401-409.

- 60 - A. Lima, C. Countanceau, J.-M. Léger e C. Lamy, "Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation." *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 379-386.
- 61 - A. Aramata e M. Masuda, "Platinum alloy electrodes bonded to solid polymer electrolyte for enhancement of methanol electro-oxidation and its reaction mechanism." *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1949-1957.
- 62 - W. T. Napporn, H. Laborde, J.-M. Léger e C. Lamy, "Electro-oxidation of C1 molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer matrix: effect of the method of preparation." *J. Electroanal. Chem.*, **404** (1996) 153-159.
- 63 - A. S. Aricò, Z. Poltarzewski, H. Kim, A. Morana, N. Giordano e V. Antonucci, "Optimization of operating parameters of a direct methanol fuel cell and physico-chemical investigation of catalyst-electrolyte interface." *J. Power Sour.*, **55** (1995) 159.
- 64 - Z. Jusys, T.J. Schimidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jorissen, J. Garche e R. J. Behm, "Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization." *J. Power Sour.*, **105** (2002) 297-304.
- 65 - H. Wendt, M. Gotz e M. Linard, "Tecnologia de células a combustível." *Quim. Nova*, **23** (2000) 538-546.
- 66 - K.W. Park, J. H. Choi, S.A. Lee, C. Pak, H. Chang e Y.E. Sung, "PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell", *J. Catal.*, **224** (2004) 236-242.
- 67 - S. Sen Gupta, S.S. Mahapatra e J. Datta, "A potential anode material for the direct alcohol fuel cell", *J. Power Sources*, **131** (2004) 169-174.
- 68 - B.D. Lee, D.H. Jung e Y.H. Ko, "Analysis of DMFC/battery hybrid power system for portable applications", *J. Power Sources*, **131** (2004) 207-212.
- 69 - E. Spinace, A.O. Neto e M. Linardi, "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles", *J. Power Sources*, **129** (2004) 121-126.
- 70 - S. Litster e G. McLean, "PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources*, **130** (2004) 61-76.
- 71 - R.W. Reeve, G.T. Burstein e K.R. Williams, "Characteristics of a direct methanol fuel cell based on a novel electrode assembly using microporous polymer membranes", *J. Power Sources*, **128** (2004) 1-12.

- 72 - W.H. Lizcano-Valbuena, D.C. de Azevedo e E.R. Gonzalez "Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells", *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1289-1295.
- 73 - R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico e V. Antonucci, "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", *J. Power Sources*, **127** (2004) 112-126.
- 74 - L. Gao, H.L. Huang e C. Korzeniewski, "The efficiency of methanol conversion to CO₂ on thin films of Pt and PtRu fuel cell catalysts", *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1281-1287.
- 75 - W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, A. Goula e P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", *J. Power Sources*, **126** (2004) 16-22.
- 76 - C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau e J.-M. Léger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)." *J. Power Sources*, **105** (2002) 283-296.
- 77 - K. Lasch, L. Jorissen, K. A. Friedrich e J. Garche, "The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures." *J. Solid State Electr.*, **7** (2003) 619-625.
- 78 - M. Pourbaix, "*Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*", Pergamon Press, N.Y. (1966).
- 79 - C.-C. Hu, C.-H. Lee e T.-C. Wen, "Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru-Pt binary oxides.", *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 72-82.
- 80 - S. Lj.Gojkovic, T. R. Vidakovic e D. R. Durovic, "Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst." *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3607-3614.
- 81 - A. Capon e R. Parsons, "The oxidation of formic acid at noble metal electrodes. Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes." *J. Electroanal. Chem.*, **45** (1973) 205-231.
- 82 - R.C. Binning, M.S. Liao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, H. Iddir, R.X. Liu, E.S. Smotkin, A.J. Aldykiewicz, D.J. Myers, "Density functional calculations on CO attached to Pt_nRu_(10-n) (n=6-10) clusters" *Int. J. Quantum Chem.*, **77** (2000) 589-598.

- 83 - L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.-M. léger e C. Lamy, "On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation". *J. Electroanal. Chem.* (2003) 1-9.
- 84 - T. Iwasita, X. Xia, E. Herrero e H.-D. Liess, "Early stages during the oxidation of HCOOH on single-crystal Pt electrodes as characterized by infrared spectroscopy." *Langmuir* **12** (1996) 4260-4265.
- 85 - Y. Morimoto e E. B. Yeager, "Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes." *J. Electroanal. Chem.*, **444** (1998) 95-100.