UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

São Carlos
2008

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

**São Carlos
2008**

A Deus, pois sem Ele nada seria possível.

*Ao meu esposo Giancarlo e à minha filinha Katherine, com todo meu amor e
carinho.*

Aos meus pais, José e Teresa (In memoriam) com amor e saudade.

As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, por todos estes anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado, pela amizade e pela transmissão de conhecimentos durante todos estes anos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.
- ✓ Ao João Tiengo, pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório e pela grande amizade.
- ✓ Ao Dr. Marcelo L. Calegaro, pelas discussões e pela amizade.
- ✓ Ao Dr. Peter Hammer do Instituto de Química da UNESP Araraquara, pelas medidas de XPS, assim como pela amizade.
- ✓ As minhas grandes amigas, Rosamel, Katia, Maribel, Patricia e Miriam.
- ✓ Aos amigos do GMEME; Andressa, Claudia Breda, Claudia Razzino, Eliana, Fabiano, Fernando, Gustavo, Inês, Juliana, Milena, Murilo, Rafael, Raquel, Solange e Sônia.
- ✓ À Silvia e à Andréia, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.
- ✓ Ao CNPq, pela bolsa de doutorado.
- ✓ À USP e ao IQSC, pela excelente infra-estrutura.
- ✓ A Deus por todos os momentos da minha vida.
- ✓ Ao meu esposo Giancarlo, pelo grande amor, companheirismo, paciência, apoio e grande ajuda na realização desta tese. E por estar sempre do meu lado nos momentos difíceis e alegres desta jornada.
- ✓ À minha filha Katherine pela ternura, amor, alegria que me brinda desde sua chegada. E por me dar a força para seguir adiante.
- ✓ Aos meus pais, José e Teresa, pelo amor, paciência, incentivo e excelente exemplo que sempre me brindaram.
- ✓ As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra, por estarmos sempre unidas a pesar da distancia.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Células a Combustível.....	1
I.1.1. Tipos de células a combustível	3
I.2. O Método Sol-Gel	4
I.3. Oxidação de Metanol.....	7
I.4. Estado da Arte	10
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
III.1. Materiais	19
III.1.1. Eletrodos	19
III.1.2. Célula Eletroquímica.....	20
III.1.3. Soluções de Trabalho	21
III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados.....	21
III.2. Métodos	23
III.2.1. Preparação dos catalisadores.....	23
III.2.2. Preparação dos eletrodos	24
III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos	25
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel.....	26
IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados	26
IV.1.1.1. Catalisadores Binários.....	27
IV.1.1.2. Catalisadores Ternários.....	33
IV.1.2. Estudos Eletroquímicos	50
IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores	50
IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	51
IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	53
IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol.....	57
IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	58
IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	65
CONCLUSÕES.....	85
TRABALHOS FUTUROS.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.....	19
Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.....	20
Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.	28
Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	29
Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.....	31
Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	32
Figura 7 – Difratomogramas de raios X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.....	34
Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.	35
Figura 9 – Micrografias de MET dos compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	37
Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para os compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	38
Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	40
Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$	41
Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do compósito $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$	44
Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d _{5/2} (A) e 3d _{3/2} (B) do espectro de XPS do compósito $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$	46
Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	47
Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	49
Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (C) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, (D) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (E)	

(PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	52
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	54
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	55
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	56
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	57
Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5mV s ⁻¹	58
Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, (C) Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, (D) Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (E) (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	59
Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	63
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹ ...67	67
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	67
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69
Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	70
Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	72
Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	74
Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} (RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	76
Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	77
Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) sobre diversos catalisadores.	79
Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek e (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C. ...	81
Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. ...	82
Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C (Figura 35).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível	3
Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.....	21
Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	30
Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	36
Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}$	42
Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}$	45
Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}$	46
Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}$	48
Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.....	64
Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.....	73
Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).	83

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFC (“Alkaline Fuel Cell”)

DEMS (“Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica”)

DMFC (“Direct Methanol Fuel Cell”)

DRX (“Difratometria de Raios-X”)

EDX (“Energia Dispersiva de Raios-X”)

EMIRS (“Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy”)

FTIR (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)

HESS (“Hydrogen Electrode in the Same Solution”)

HPLC (“High Performance Liquid Chromatography”)

MCFC (“Molten Carbonate Fuel Cell”)

MET (“Microscopia Eletrônica de Transmissão”)

MEV (“Microscopia Eletrônica de Varredura”)

MWCVD (“Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition”)

PAFC (“Phosphoric Acid Fuel Cell”)

PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”)

RHE (“Reversible Hydrogen Electrode”)

rds (“rate-determining-step”)

SCE (“Saturated Calomel Electrode”)

SHE (“Standard Hydrogen Electrode”)

SOFC (“Solid Oxide Fuel Cell”)

XANES (“X-Ray Absorption Near-Edge Structure”)

XPS (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”)

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e caracterização de novos materiais catalíticos para a oxidação de metanol em aplicações em células a combustível de metanol direto. Os materiais foram preparados utilizando o método sol-gel pela incorporação de diversas quantidades de metais, tais como: Ru, Ir, Ce, Mo e Pb sobre amostras de pó de Pt/C da E-Tek (10% Pt). Na maioria dos casos, o compósito resultante estava formado pelos referidos óxidos metálicos como observado nas medidas de caracterização física.

Os sistemas estudados incluíram as seguintes misturas binárias: $(\text{Pt}_{0,50}-(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$) e as misturas ternárias: $(\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$).

Medidas de difratometria de raios-X, mostraram que todos os metais incorporados às amostras de Pt/C sintetizam-se como óxidos (RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3), enquanto que a platina manteve-se como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, nos quais na sua composição final mostraram Pt, assim como, PtO e PtO_2 .

Os compósitos preparados pelo método sol-gel foram de tamanho nanométrico (2,8-3,5 nm) como observado por microscopia eletrônica de transmissão assim como por difração de raios-X, enquanto que, medidas de energia dispersiva de raios-X mostraram que os compostos apresentam composições próximas aos valores usados na preparação experimental.

A oxidação de metanol foi estudada em todos os compósitos por voltametria cíclica seguida pelas curvas de polarização em estado quase-estacionário com os correspondentes diagramas de Tafel e finalmente pelos testes cronoamperométricos com análise por cromatografia dos principais produtos na solução.

Os valores do coeficiente angular obtidos nos diagramas de Tafel (b) são um indicativo que a etapa determinante da velocidade da reação (rds) de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir é a quebra de uma das ligações C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron ($b = 120 \text{ mV dec}^{-1}$). Entretanto, para os outros catalisadores estudados os valores de b estão em torno de 90 mV dec^{-1} , indicando que a rds nesses casos pode ser à remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes da oxidação da molécula de água (R-OH^*).

Por outro lado, análises cromatográficas dos produtos formados em solução durante os testes cronoamperométricos mostraram que o compósito $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ apresentou o melhor desempenho catalítico para oxidação de metanol. Isto devido a que, sobre este catalisador, não foi observado acúmulo de formaldeído em quanto que o ácido fórmico remanescente foi menor do que o observado sobre os outros catalisadores estudados, usando cargas elétricas equivalentes. Isto é um forte indicativo de que a oxidação de metanol em este material é eficiente, oxidando também moléculas de formaldeído e ácido fórmico até CO_2 sem a formação de intermediários solúveis na solução.

Portanto, este estudo mostra claramente que os melhores catalisadores para a oxidação de metanol são: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, confirmando que a combinação de Pt, Ru e Ir é promissora para esta aplicação.

ABSTRACT

The preparation and the physical and electrochemical characterization of several binary and ternary new composite catalytic materials for the direct oxidation of methanol in fuel cell systems are described here. The materials were prepared using the sol-gel method for the incorporation of variable amounts of metals such as Ru, Ir, Ce, Mo and Pb onto commercial samples of Pt/C powder from E-Tek (10% Pt). In most cases, the resulting composite was formed by the corresponding metal oxides as indicated by the subsequent physical characterization measurements.

The systems studied included the following binary mixtures: $\text{Pt}_{0.50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and the ternary ones: $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.25}\text{/C}$

X-ray diffraction measurements revealed that all metals incorporated to the Pt/C samples appeared as oxides (e.g. RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 and MoO_3) while platinum remained metallic except for the composites containing lead where the final composition showed metallic Pt as well as PtO and PtO_2 .

The sol-gel prepared composites were nanometric in size (2.8 – 3.5 nm) as shown by electronic transmission microscopy as well as by X-ray diffraction while energy dispersive X-ray measurements indicated that the composites have compositions values very close to those of the experimental preparation.

Methanol oxidation was studied on all composites by cyclic voltammetry followed by quasi steady-state polarization curves with the corresponding Tafel plots and, finally, by chronoamperometric tests with analyses of the main products in solution by chromatography.

The measured values of the Tafel coefficient (b) are an indicative that the rate-determining-step (rds) for methanol oxidation on catalysts containing Ir is the rupture of one of the C-H bonds in the CH₃OH molecule with the transference of one electron ($b = \sim 120$ mV dec⁻¹). For the other composites studied the b values are around 90 mV dec⁻¹ indicating that the rds in those cases could be the oxidative removal of CO_{ads} by the adsorbed intermediates of the water molecule oxidation (R-OH[•]).

On the other hand, the chromatographic analyses of the products formed in solution during the chronoamperometric tests seem to point out that the Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C composite is the one with the best catalytic performance for methanol oxidation. This is because for that material an accumulation of formaldehyde was not observed while the remnant formic acid was lower than for the other tested composites using equivalent electric charges. This is a strong indicative that the oxidation of methanol on that material efficiently also oxidizes the formaldehyde and the formic acid molecules to CO₂ not leaving soluble intermediates in solution.

Therefore, the present studies clearly show that the best catalysts for methanol oxidation are: Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C, Pt_{0.50}(RuO₂-IrO_x)_{0.50}/C and Pt_{0.75}(RuO₂-IrO_x)_{0.25}/C, thus confirming that a proper combination of Pt, Ru and Ir is very promising for such application.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1. Células a Combustível

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência, apresentando grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. Atualmente, as células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. Já se encontram comercialmente células a combustível com eficiência elétrica de ~45% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 80%, aproveitando-se também, o calor gerado pela própria célula (co-geração). Entretanto, um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado.

As células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem as limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot inerente às máquinas térmicas¹. O desenvolvimento destes dispositivos foi lento no princípio, e a maior parte dos trabalhos realizados eram dedicados ao estudo da chamada célula a combustível de hidrogênio.

As reações que ocorrem nos eletrodos de difusão de gás para o sistema H_2/O_2 são:

O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar atmosférico, enquanto que a forma mais barata de obter o hidrogênio é pelo do processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não).

A utilização de hidrogênio como combustível oferece diversas vantagens, como a ausência de subprodutos tóxicos (o único subproduto, no caso, é a água) e a alta reversibilidade quando forem utilizados catalisadores adequados. As elevadas densidades de corrente de troca que podem ser obtidas a partir da reação de oxidação de hidrogênio sobre catalisadores do grupo da Pt e Pd, fazem destes os materiais mais adequados para serem utilizados como catalisadores no ânodo das células a combustível em eletrólitos ácidos.

No entanto, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis. Devido a esta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos^{1,2,3}.

O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de membrana trocadora de prótons “Direct Methanol Fuel Cell – DMFC”⁴. Esta célula é alimentada com metanol na forma de vapor ou líquido e opera em baixas temperaturas (<100 °C). Idealmente as reações que ocorrem em células a metanol direto são:

A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (1,23 V). Entretanto, a reação é bastante lenta como resultado da

formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais bem menores.

I.1.1. Tipos de Células a Combustível

Geralmente, os vários tipos de células a combustível classificam-se pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação². Na Tabela 1 estão incluídos os diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temperatura (°C)
Alcalina (AFC)	KOH (OH^-)	60 – 90
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion [®] (H_3O^+)	80 – 90
Ácido fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 (H_3O^+)	150 – 200
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO_3^{2-})	650 – 700
Cerâmicas (SOFC)	ZrO_2 (O^{2-})	800 – 1000

- **Células Alcalinas (AFC):** Têm um papel importante em viagens espaciais, não apresentando aplicação terrestre devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultrapuros. Além disso, operam a baixas temperaturas e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito. Entretanto, este tipo de célula foi o precursor das células mais modernas.

- **Células de Membrana de Troca Protônica (PEMFC):** Opera em temperaturas baixas (em torno de 80 °C) e utiliza catalisadores de platina. Quando o hidrogênio é obtido por reforma o

catalisador de platina pode ser contaminado por CO, diminuindo assim a eficiência da célula. Este tipo de célula é adequado para utilização estacionária de pequena potência e em aplicações veiculares.

- ***Células de Ácido Fosfórico (PAFC)***: O ácido fosfórico é condutor protônico a temperaturas entre 150 e 200 °C. Nesta célula a platina é menos sensível à contaminação por CO nesta faixa de temperatura e por isso a célula PAFC apresenta comprovada durabilidade e é bastante adequada à geração estacionária de energia.

- ***Carbonatos Fundidos (MCFC)***: O eletrólito desta célula conduz íons CO_3^{2-} em temperaturas em torno de 700 °C, o que a torna adequada para a co-geração e a geração estacionária de energia. A célula MCFC pode, em princípio, ser alimentada diretamente com hidrocarbonetos, convertidos a hidrogênio pelo processo de reforma interna.

- ***Célula de Óxido Sólido (SOFC)***: Funciona em temperaturas entre 800 e 1000 °C e pode ser alimentada com hidrogênio e monóxido de carbono. A alta temperatura de operação dificulta a construção e encarece a tecnologia, razão pela qual se buscam cerâmicas condutoras iônicas que funcionem a temperaturas mais moderadas. Estas células são adequadas para aplicações estacionárias em grande escala.

I.2. O Método Sol-Gel

Os catalisadores usados em células a combustível são preparados normalmente como partículas dispersas em carbono de alta área superficial. Diversos métodos têm sido utilizados para depositar partículas catalíticas num substrato incluindo redução química por ácido fórmico⁵ de sais inorgânicos contendo os metais de interesse e o método de Bönnemann⁶. Este

ultimo método envolve a redução de um sal metálico inorgânico apropriado em um meio orgânico redutor (alquilhidrotriorganoboratos). O método de Bönnemann parece ser um método muito atraente pela capacidade de produzir partículas nanoestruturadas com tamanho bem controlado; característica essencial na produção de catalisadores. Entretanto, este método é bastante complicado, envolvendo diversas etapas e o uso de aparelhos sofisticados.

Uma alternativa muito atraente, capaz de produzir catalisadores com características desejadas é o método sol-gel, que tem sido recentemente reportado como um método eficiente, simples e de baixo custo para sintetizar catalisadores ativos para a oxidação de metanol^{7,8}. O método sol-gel é muito adequado para preparar metais ou óxidos metálicos⁷ com alta área superficial. Além do mais, o método sol-gel permite a produção de materiais com composições complexas de forma simples, direta e rápida.

O método sol-gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetil-acetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico.

De modo geral, as reações envolvidas no método sol-gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:

A reação de hidrólise, representada pela equação (5), ocorre pela substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelatinização (equações (6) e (7)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de calcinação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções precursoras para os substratos, como “spin-coating”⁹, “dip-coating”¹⁰ e pincelamento¹¹.

O método sol-gel permite a síntese de uma ampla gama de composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de calcinação (temperatura, tempo e atmosfera)¹². Uma outra vantagem do método sol-gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria¹³, que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. A maior desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método sol-gel tem sido amplamente utilizado neste grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão^{13 - 21} e materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água^{11,22}. A possibilidade de utilização de alcóxidos (como por exemplo: acetilacetatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores densificados em atmosfera isenta de oxigênio foi relatada inicialmente pelo nosso grupo¹⁹; os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza, já que estes alcóxidos contêm quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos em substâncias que são reativas com o oxigênio, como é o caso do carbono grafite utilizado neste trabalho. Neste sentido, Caires²³ desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método sol-gel.

Assim, o método sol-gel será utilizado nesta tese para a deposição dos catalisadores nanoestruturados sobre partículas de carbono de alta área superficial.

I.3. Oxidação de Metanol

A necessidade de novas formas de conversão de energia mais eficientes é atualmente evidente por duas razões importantes, isto é, a futura escassez de fontes de combustíveis fósseis, assim como, a urgência em reduzir os níveis de poluição produzidos pelos combustíveis fósseis em centros urbanos. Neste sentido, as células a combustível são fontes de energia muito promissoras devido a sua alta eficiência de combustão eletroquímica em comparação com a combustão química, minimizando assim a formação de subprodutos que poluem o nosso planeta. Entre os diferentes sistemas de investigação, o uso de metanol como combustível tem sido objeto de numerosos estudos desde que avanços consideráveis têm sido alcançados usando este combustível^{8,24-26}.

O metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível por ser líquido a temperatura ambiente, o que facilita a sua manipulação e transporte em comparação ao hidrogênio.

As células a combustível operando diretamente com metanol (DMFC) são dispositivos nos quais ocorre a oxidação do metanol no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, produzindo energia elétrica “limpa”. Um dos maiores problemas a serem superados nestes dispositivos está relacionado ao baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos.

Neste sentido, diferentes trabalhos aparecem com o único objetivo de encontrar um material anódico catalítico, ou seja, que oxide álcoois em baixos sobrepotenciais com corrente significativamente elevada²⁷⁻³¹.

Em meio ácido, a reação de oxidação do metanol pode, de maneira resumida, ser representada da seguinte forma³²:

Entretanto, um esquema mais completo do mecanismo da reação de oxidação de metanol sobre platina, que mostra a dependência dos caminhos reacionais com a etapa inicial de dehidrogenação (ruptura das ligações O–H ou C–H) e a formação de intermediários solúveis, tais como ácido fórmico e formaldeído, é mostrado a seguir³³:

As reações 1–7 apontam para a formação de intermediários que se ligam fortemente à superfície eletródica, enquanto que, as reações 8–15 conduzem à formação de intermediários solúveis que podem ser ainda oxidados até CO_2 . As técnicas de EMIRS³⁴ (sigla do inglês: Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) e FTIR³⁵ (sigla do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) são de fundamental importância para confirmar a presença

de CO e COH, por exemplo, na superfície de materiais utilizados para realizar a oxidação do metanol.

O material eletródico mais investigado para realizar a oxidação do metanol, por excelência, é a platina, já que apresenta a maior atividade para a oxidação eletroquímica de metanol. Sabe-se, porém, que o desempenho da platina pura não é muito satisfatório devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos (CO), necessitando da formação de espécies oxigenadas para oxidar o CO a CO₂, conforme esquema reacional apresentado a seguir:

A formação de espécies oxigenadas em eletrodos de platina inicia-se em sobrepotenciais relativamente altos (perto de 0,8 V *vs* HESS, sigla do inglês: Hydrogen Electrode in the Same Solution), no qual deve ocorrer a formação de Pt-(OH) e PtO, inviabilizando a utilização deste material como ânodo.

Esforços para reduzir a quantidade de CO adsorvido são centralizados no uso de co-catalisadores. A combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades eletrocatalíticas. Entre os metais mais utilizados encontra-se o rutênio o qual ativa moléculas de água e provê locais preferenciais para a adsorção de -OH_{ads} a potenciais menos positivos do que a Pt (mecanismo bifuncional³⁶). Abundantes espécies -OH_{ads} são necessárias para oxidar completamente os intermediários adsorvidos sobre a Pt até CO₂. Alguns outros autores propõem que o Ru incrementa a velocidade de oxidação de metanol mediante um efeito eletrônico sobre os átomos de Pt vizinhos, conhecido como o efeito ligante^{37,38} e propõem que o Ru pode acelerar

a adsorção e desidrogenação do metanol sobre sítios de Pt a baixos potenciais, ou que pode debilitar a ligação Pt-CO, facilitando a oxidação de CO a potenciais mais baixos.

Neste contexto, alguns trabalhos³⁹⁻⁴¹ mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados apresenta uma atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol várias ordens de magnitude maior do que uma liga metálica Pt-Ru. Santos e colaboradores⁴², usando a técnica de nanobalança eletroquímica de quartzo, demonstraram que a oxidação de metanol ocorre sem a participação do CO adsorvido (nem outros intermediários também adsorvidos) sobre um filme fino de RuO₂ depositado por sol-gel sobre um substrato de Pt no cristal de quartzo. Em outro estudo, Profeti e colaboradores⁴³ observaram uma contribuição benéfica do RuO₂ para a oxidação de metanol realizada sobre catalisadores em pó de Pt-RuO₂ preparados pela técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos. Estas publicações reforçam a necessidade de estudar a atividade eletrocatalítica de óxidos metálicos frente às reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

Apesar dos grandes avanços em termos de desempenho de DMFC, obtidos com o desenvolvimento de ligas de Pt-Ru, a utilização desses dispositivos a nível comercial ainda não é viável. Assim, a modificação de Pt-Ru com um terceiro ou quarto metal tem se mostrado uma alternativa muito atraente e promissora, alguns desses estudos se encontram relatados a continuação.

I.4. Estado da Arte

Gurau e colaboradores⁴⁴ caracterizaram estrutural e eletroquimicamente catalisadores binários, ternários e quaternários contendo ligas de platina para a oxidação eletroquímica de metanol. A partir da análise do gráfico das energias de dissociação das ligações M-C e M-O de compostos diatômicos na fase gasosa (onde M é o metal)⁴⁵, reportaram que a ligação Ir-O é relativamente fraca e similar em força à ligação Pt-O, enquanto que, a ligação Ir-C apresenta

maior força do que a ligação Pt-C. Estes autores estudaram a oxidação de metanol usando uma liga Pt-Ru-Os-Ir. Estudos anteriores realizados pelo mesmo grupo de pesquisa concluíram que a adição de dois elementos oxofílicos (Ru e Os) melhora a atividade catalítica da Pt. Neste trabalho os autores realizaram medidas de curvas de polarização anódica para a oxidação de metanol sobre catalisadores quaternários contendo Pt-Ru-Os-Ir e demonstraram que o catalisador contendo $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ começa a oxidar metanol em potências de aproximadamente 120 mV (*vs* RHE, Reversible Hydrogen Electrode) menos positivos do que no catalisador PtRu preparado pelo mesmo método.

Adicionalmente, curvas de corrente normalizada pela massa de catalisador *versus* potencial aplicado no anodo, realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ e $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{25}\text{Os}_{10}$, mostraram que a adição de irídio no catalisador contendo Pt-Ru-Os aumenta em aproximadamente 5 vezes a corrente quando o potencial é de 320 mV. Estes autores concluíram que a adição de Ir aparentemente ativa a ligação C-H na molécula de metanol.

Liang e colaboradores⁴⁶ prepararam um catalisador contendo Pt-Ru-Ir suportado em carbono usando um método de irradiação de microondas com posterior tratamento térmico. A caracterização física do catalisador foi feita utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os autores utilizaram também a técnica de voltametria de dissolução anódica de CO. Os resultados obtidos sobre o catalisador Pt-Ru-Ir foram comparados com o catalisador Pt-Ru/C da E-Tek e com os catalisadores Ir e Pt-Ru preparados pelo método de irradiação de microondas. O catalisador Pt-Ru-Ir apresentou diâmetro de partícula de aproximadamente 2,9 nm, e foram observados óxidos de irídio (IrO_2) e de rutênio (RuO_2) na sua composição. Foi observado nas medidas eletroquímicas que o pico de oxidação de CO_{ads} sobre o catalisador Pt-Ru-Ir se dá em 250 mV (*vs* SCE, Saturated Calomel Electrode) e nos catalisadores Pt-Ru (E-Tek) e Pt-Ru por eles preparado se dá em 310 e 450

mV, respectivamente. Os autores sugeriram que o elevado desempenho do catalisador Pt-Ru-Ir/C pode ser devido à adição de irídio, particularmente de IrO₂. Também foi observada uma excelente atividade eletrocatalítica do nanocompósito Pt-Ru-Ir suportado em carbono para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO⁴⁶.

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ prepararam catalisadores nanoparticulados de Pt-Ru-Ir sobre carbono usando o método de deposição de vapor. Estudos de MET revelaram que o diâmetro de partícula dos catalisadores ternários era de aproximadamente 2,5 nm. Medidas de DRX acusaram a presença de Pt metálica e, o Ir e o Ru se encontraram formando uma liga com a Pt. A atividade dos catalisadores para a oxidação de metanol foi investigada usando voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria de dissolução anódica de CO adsorvido, sendo os resultados comparados com os obtidos sobre Pt-Ru/C preparado também pelo mesmo método. A velocidade de varredura usada na voltametria cíclica para a oxidação de metanol foi de 10 mV s⁻¹ e o início da oxidação de metanol não apresentou diferenças significativas entre os catalisadores Pt-Ru/C e os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. Entretanto, para potenciais maiores que 400 mV (*vs* SHE, Standard Hydrogen Electrode), foi registrado um aumento nas densidades de corrente dos catalisadores ternários em comparação com o catalisador Pt-Ru/C. Foi observado também nas curvas cronamperométricas realizadas a potencial constante de 600 mV durante 30 minutos, que os catalisadores compostos por Pt-Ru-Ir apresentaram densidades de corrente entre 6 e 12 vezes maiores do que a observada sobre o catalisador Pt-Ru/C. A voltametria de dissolução de CO mostrou que esta superior atividade catalítica se deve em parte à grande área superficial dos catalisadores contendo Ir e em parte à elevada resistência ao envenenamento por CO, devido à presença de irídio.

Por outro lado, Campos e colaboradores⁴⁸ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol em eletrodos de Pt-CeO₂ preparados pelo método de oclusão a potencial constante em um banho contendo cério e a espécie eletroativa (K₂PtCl₆), utilizando carbono vítreo como

substrato. Todos os resultados obtidos sobre este catalisador foram comparados com o catalisador Pt/C preparado pelo mesmo método. Os compósitos foram caracterizados por XPS, onde o Ce encontra-se na forma de CeO₂ e a Pt como Pt, PtO e PtOH. Adicionalmente, estudos de impedância eletroquímica mostraram que o eletrodo de Pt-CeO₂/C apresenta uma menor resistência à transferência de carga ($R_p = 9,13 \times 10^3 \Omega$) em comparação com o eletrodo de Pt/C ($R_p = 1.88 \times 10^4 \Omega$), favorecendo desta forma a oxidação de metanol.

A atividade catalítica do compósito Pt-CeO₂ foi examinada também por cronoamperometria em meio ácido. Estas medidas foram realizadas a potencial constante de 250 mV (vs Ag/AgCl). Os resultados obtidos mostraram que o catalisador contendo Pt-CeO₂ apresenta maiores densidades de corrente em comparação com o eletrodo que contém somente Pt, sendo este um indicativo do bom efeito catalítico do CeO₂ na matriz da Pt no catalisador Pt-CeO₂/C. Segundo os autores a oxidação de metanol se dá sobre a Pt formando CO e o CeO₂ prove os átomos de oxigênio para a formação de CO₂.

Em uma tentativa de utilizar CeO₂ como co-catalisador da Pt para a oxidação eletroquímica de metanol, Wang e colaboradores⁴⁹ prepararam o catalisador Pt-CeO₂ suportado em nanotubos de carbono (Pt-CeO₂/CNTs), por adsorção de nanopartículas de Pt em nanotubos de carbono revestidos de CeO₂. Medidas de DRX realizadas sobre o catalisador Pt-CeO₂/CNTs mostraram a coexistência de Pt e CeO₂ no compósito. O compósito Pt-CeO₂/CNTs foi comparado com Pt/CNTs em termos de superfície de área eletroativa e da atividade para a oxidação de metanol. A área eletroativa foi calculada assumindo que a superfície da Pt é coberta por uma monocamada de hidrogênio e tomaram 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ como referência e a utilização da Pt foi refletida em termos de superfície de área eletroativa por unidade de massa de Pt. Os autores observaram nos perfis voltamétricos dos eletrodos (Pt-CeO₂/CNTs e Pt/CNTs) que a área eletroativa não apresenta uma grande diferença sendo

obtidos os valores de $520 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt-CeO₂/CNTs e de $515 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt/CNTs, em meio ácido.

As voltametrias realizadas para a oxidação de metanol mostraram um incremento da corrente de 383 (Pt/CNTs) para 638 A g^{-1} (Pt-CeO₂/CNTs). Por outro lado o início da oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos para o compósito binário em comparação com o compósito contendo somente Pt. Medidas de cronoamperometria realizadas para a oxidação de metanol em meio ácido a 600 mV (*vs* SCE) durante 3000 segundos sobre os eletrodos contendo Pt e Pt-CeO₂ demonstraram também que o catalisador Pt-CeO₂/CNTs apresenta maior atividade para a oxidação de metanol do que o catalisador Pt/CNTs. Os resultados obtidos indicaram que o CeO₂ pode incrementar a atividade catalítica da Pt na oxidação eletroquímica de metanol sem um aparente decréscimo da superfície da área eletroativa. Estudos de dissolução de CO também mostraram que CeO₂ pode oxidar CO em baixos potenciais.

Já no caso de catalisadores contendo chumbo, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ estudaram a atividade catalítica de ligas de fases intermetálicas ordenadas na reação de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol, e os resultados obtidos foram comparados com os encontrados usando platina policristalina. Para a oxidação de metanol foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As ligas PtBi, PtIn e PtPb mostraram um incremento na atividade catalítica quando comparadas com a Pt, tanto em termos de início de potencial, quanto em densidade de corrente. A liga PtPb apresentou o melhor desempenho na oxidação de metanol em comparação com as outras ligas. O início da reação de oxidação de metanol sobre PtPb se deu em 290 mV (*vs* Ag/AgCl), apresentando uma diminuição de 100 mV no potencial de início da reação quando comparado com o catalisador Pt e a densidade da corrente de pico foi de

aproximadamente 40 vezes maior quando comparado com a apresentada pela Pt, mostrando-se promissora para aplicações em células a combustível.

Adicionalmente, Suffredini e colaboradores⁵¹ a partir dos experimentos de oxidação de etanol sobre eletrodos contendo Pt-Ru-Pb e Pt-Ir-Pb, sugeriram que a participação do Pb nesses catalisadores é mais importante para a diminuição da energia da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb do que na ativação de água a baixos potenciais, como é o caso do Ru. Isto foi sustentado pela diminuição da força da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb calculada usando a Teoria do Orbital Molecular para átomos de Pb adsorvidos sobre uma superfície de Pt(111) durante a oxidação de metanol⁵².

A oxidação de metanol em eletrocatalisadores de Pt-Mo preparados a partir de complexos carbonílicos de Pt e Mo e suportados em carbono com diferentes porcentagens de Pt e Mo ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_1\text{Mo}_4/\text{C}$) foi estudada por Ordóñez e colaboradores⁵³. Estudos por MET dos compósitos contendo Pt-Mo mostraram que as partículas se encontram dispersas homogeneamente e apresentaram tamanho de partícula de aproximadamente 3 nm. Os compósitos foram caracterizados utilizando a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, realizadas a 50 mV s^{-1} e uma elevada atividade para a oxidação de metanol foi observada para materiais contendo baixas cargas de molibdênio ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$), no qual a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 380 mV (*vs* RHE). Já no catalisador Pt/C a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 500 mV. Foi concluído então que nos catalisadores Pt-Mo/C, o molibdênio exerce um efeito sinérgico e não participa diretamente como catalisador na oxidação eletroquímica de metanol. Assim, o incremento observado na atividade catalítica pode estar relacionado com a mudança nos estados de oxidação do Mo(IV)-Mo(VI).

Oliveira Neto e colaboradores⁵⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre partículas de Pt-Ru e Pt-Mo suportadas em carbono de alta área superficial preparados pelo método do

ácido fórmico em diferentes composições atômicas [(60:40), (70:30), (80:20) e (90:10)]. Os resultados eletroquímicos foram obtidos através das técnicas de voltametria cíclica, espectrometria de massa diferencial eletroquímica (DEMS) e cronoamperometria. As medidas de voltametria foram comparadas com as obtidas sobre o catalisador PtMo da E-Tek disperso em carbono de alta área superficial. O início da oxidação do metanol ocorre em menores potenciais para a liga de PtMo (90:10), demonstrando uma alta atividade catalítica desta liga com relação às outras, porém, esta liga apresenta um pior desempenho quando comparada com a liga platina-molibdênio (60:40) em altos potenciais (acima de 580 mV *vs* RHE).

Todos os catalisadores contendo PtMo apresentaram maiores densidades de corrente em comparação com o catalisador Pt-Mo da E-Tek. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica sobre os catalisadores Pt-Mo (60:40), PtRu (80:20) e Pt, a eletro-oxidação do metanol ocorre em potenciais mais baixos para a liga de PtRu (80:20), seguida pela platina dispersa e por último pela liga de platina-molibdênio (60:40). Já para potencias acima de 600 mV a liga de platina-molibdênio (60:40) apresenta valores mais elevados de corrente seguida pela liga de PtRu (80:20) e pela platina dispersa. Os sinais de massa obtidos mostraram que o produto mais importante da eletrooxidação de metanol sobre platina, PtRu e PtMo é o CO₂.

Segundo os autores as ligas de PtMo não são efetivas para dar início à eletro-oxidação do metanol, contudo o aumento da corrente na eletrooxidação do metanol denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas formadas no processo, ou seja, as ligas de PtMo apresentam uma alta atividade para a oxidação de CO. A alta atividade para a oxidação de metanol se deve à contínua oxidação do CO e subsequente liberação de sítios de Pt que são requeridos para adsorção dissociativa do metanol.

Também, Mylswamy e colaboradores⁵⁵ estudaram a oxidação de metanol nos catalisadores Pt/C, Pt-Ru/C e Pt-Mo/C, preparados com diferentes composições pelo método de impregnação úmida. Estes catalisadores foram caracterizados pela técnica de XANES (do

inglês: X-ray absorption near-edge structure) para determinar os estados de oxidação dos catalisadores. Cálculos da vacância no orbital d da Pt para as ligas Pt-Ru e Pt-Mo indicaram que o Mo é mais facilmente oxidável do que o Ru, o qual é favorável para a oxidação do CO adsorvido na superfície da Pt, produzido durante a oxidação de metanol. Estes autores, concluíram que o catalisador Pt-Mo é superior do que o catalisador Pt-Ru para a reação de oxidação de metanol.

Considerando os resultados observados na literatura, um catalisador eficiente para a reação de oxidação de metanol poderia necessitar a presença de Pt, Ru e um terceiro metal (Ir, Ce, Pb e Mo) com diferentes concentrações. Assim, será estudada nesta tese a oxidação de metanol sobre catalisadores contendo estes metais.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é o desenvolvimento de catalisadores (ânodos) eficientes para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, visando com estes estudos iniciais desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.

Para o cumprimento do objetivo principal foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- (i) Preparar catalisadores binários e ternários contendo Pt, Ru, Ir, Ce, Pb e Mo e as suas combinações pelo método sol-gel.
- (ii) Fazer a caracterização física dos catalisadores preparados usando as técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão e XPS.
- (iii) Realizar a caracterização eletroquímica dos catalisadores pela técnica de voltametria cíclica.
- (iv) Estudar a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.
- (v) Tentar elucidar os possíveis mecanismos da reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho catalítico para esta reação, utilizando medidas de cromatografia líquida de alta eficiência.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

III.1.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho foi construído usando a configuração de camada fina porosa⁵⁶. Para isto, um cilindro de grafite pirolítico (0.196 cm² de área geométrica) foi moldado em Teflon, de tal modo que pudesse ser adaptado a um suporte construído especialmente para se adaptar a um sistema de eletrodo de disco rotatório. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade (0,3 mm de profundidade) para a colocação da camada ativa do catalisador disperso como representado na Figura 1⁵⁶.

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.

Para todas as medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm² embutida em vidro temperado e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS), que se encontrava imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente -

3,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos. Todos os potenciais apresentados nesta tese se encontram referidos a este eletrodo de referência.

III.1.2. Célula Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, separados por uma membrana porosa, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampas de Teflon, as quais possuíam orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.

III.1.3. Soluções de Trabalho

Na Tabela 2 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e purezas. Todas as soluções aquosas utilizadas foram preparadas usando água proveniente de um sistema Milli-Q da Milipore[®] (sistema de água ultrapura).

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, utilizou-se solução alcoólica com concentração fixa e igual a 0,5 mol L⁻¹, preparada na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente.

Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese

Reagente	Procedência	Pureza
Acetil-acetonado de Chumbo (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Irídio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Platina (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Rutênio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetato dímero de Molibdênio (II)	Aldrich [®]	98,0 %
Nitrato de Cério Amoniacal (IV)	Fluka Chemika	99,0 %
Pt/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	10,0 % de Pt
Pt-Ru/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	20 % de catalisador
Ácido Acético Glacial	Merck [®]	P.A. 99,8 %
Ácido Sulfúrico	Merck [®]	Suprapuro 96,0 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Álcool Metílico	J.T. Baker [®]	P.A. 99,8 %

III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados

As voltametrias cíclicas, curvas de polarização em estado estacionário e cronoamperometrias foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo

PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador padrão IBM. Os banhos de ultra-som para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultra-som “Thornton®”. Para o preparo dos catalisadores pelo método sol-gel utilizou-se uma sonda de ultra-som de alta potência (Sonicator Ultrasonic Processor XL).

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento “Carl Zeiss-Jena, URD-6”, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) gerado a 0 kV e 100 mA, varrendo a 1° min^{-1} para valores de 2θ entre 5° e 100° . “Link Analytical QX-2000 microanalyser” acoplado a um microscópio eletrônico de varredura “LEO Mod. 440” foi utilizado para a realização das medidas de energia dispersiva de raios-X (EDX).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram tomadas utilizando um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X de alta resolução com detector EDX Princeton Gamma Tech PGT Prism.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas usando um espectrofotômetro comercial (UNI-SPECS UHV) de alto vácuo usando como fonte de raios X uma radiação de $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV). Os espectros de XPS foram analisados usando o software CasaXPS®.

As análises usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês high performance liquid chromatography) foram realizadas no equipamento de HPLC da Shimadzu LC-10AD VP com uma coluna de intercâmbio iônico (HPX-87H, Bio-Rad). Os produtos dos testes cronoamperométricos foram identificados usando um detector de ultravioleta (SPD-10A VP) para a detecção de ácido fórmico, usando um comprimento de onda (λ) de 210 nm em conjunto com um detector de índice de refração (RID-10A) para a detecção de formaldeído.

Os textos foram digitados utilizando-se o editor Word for Windows 2003, em um sistema operacional Windows XP, ambos da Microsoft[®] e os dados provenientes de todos os aparelhos foram tratados utilizando-se o software Origin 7.0 da Microcal[®].

III.2. Métodos

III.2.1. Preparação dos catalisadores

Os óxidos dos catalisadores foram produzidos pela técnica sol-gel e incorporados sobre e Pt/C E-Tek[®] de origem comercial com 10% em massa de Pt em relação ao carbono. Para isso, quantidades adequadas de precursor metálico (acetilacetonato de rutênio, de irídio, de chumbo, acetato dímero de molibdênio ou nitrato de cério amoniacal) foram dissolvidas em álcool isopropílico. Após dissolução, era adicionado ácido acético glacial, onde a proporção álcool isopropílico/ácido acético foi de 3/2, sendo o conjunto foi deixado sob agitação em um aparelho de ultrassom Sonicator Ultrasonic Processor XL por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, era adicionado o substrato de Pt/C comercial, e o conjunto novamente colocado sob agitação no Sonicator[®] por mais 30 minutos. Posteriormente, o solvente era evaporado em uma chapa aquecedora e o pó resultante submetido a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P FV-2 da EDG em atmosfera de Ar, elevando-se a temperatura de 25°C a 400°C, e mantendo-a constante durante 1 hora para a remoção de componentes orgânicos originados no processo de obtenção dos óxidos.

Neste trabalho foram preparados compósitos de combinações binárias e ternárias, sendo que os compósitos binários apresentaram uma relação atômica de 50:50 entre a Pt e o segundo metal (Ru, Ir, Ce, Pb ou Mo). Assim, os compósitos binários preparados foram:

$Pt_{0,50}-(RuO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(CeO_2)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C$,
 $Pt_{0,50}-(MoO_3)_{0,50}/C$.

Os compósitos ternários, separados em 4 grupos: (i) Pt-Ru-Ir, (ii) Pt-Ru-Ce, (iii) Pt-Ru-Pb e (iv) Pt-Ru-Mo, foram preparados apresentando uma relação atômica fixa de 50:50 entre os metais Ru e M (onde M pode se Ir, Ce, Pb ou Mo) e variando-se a relação atômica entre a Pt e a mistura de cada um destes dois metais, obtendo-se três estequiometrias diferentes para cada grupo:

(i) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(ii) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$.

(iii) $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(iv) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a nomenclatura usada acima nos catalisadores binários e ternários é resultado dos estudos realizados utilizando a técnica de XPS, que serão apresentados posteriormente na seção de resultados e discussão (páginas 38-48).

III.2.2. Preparação dos eletrodos

Para preparar o eletrodo de trabalho (eletrodo de camada fina porosa), primeiramente, colocou-se 0,02g do catalisador em 50 mL de água Milli-Q e o conjunto foi colocado sob agitação em um sistema de banho de ultra-som Thornton[®], por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 3 gotas de Teflon 10% e retornou-se ao ultra-som por mais 10 minutos. Depois, a solução foi filtrada a vácuo em um filtro de celulose HANP04700 da Millipore. A segunda etapa consistiu na retirada de uma pequena porção da mistura ainda úmida do filtro a qual foi colocada com auxílio de uma espátula sobre a cavidade do eletrodo de grafite pirolítico, fazendo-se uma leve pressão e mantendo a superfície o mais homogeneamente possível. Finalmente uma gota de água Milli-Q foi colocada sobre a camada ativa do catalisador e o eletrodo conectado ao sistema rotatório foi imerso na solução eletrolítica.

Depois de realizados os experimentos eletroquímicos, os eletrodos eram deixados para secagem à temperatura ambiente e posteriormente o catalisador era retirado e levado para

pesagem. A massa obtida era dividida pela porcentagem em massa de Platina (10%) e este valor foi usado para calcular a pseudo-densidade de corrente obtida nos experimentos eletroquímicos.

Os catalisadores

III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, com o objetivo de: determinar a estrutura cristalográfica, a dimensão dos cristalitos, realizar uma análise semiquantitativa dos metais depositados, determinar o tamanho de partícula, assim como, a composição superficial e os estados químicos dos catalisadores preparados pelo método sol-gel. A atividade catalítica destes novos materiais para a reação de oxidação de metanol foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário obtidas a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300s de polarização a cada 20 mV (diagramas de Tafel) e cronoamperometrias. A análise dos produtos da reação de oxidação de metanol (ácido fórmico e formaldeído) foram realizadas usando a técnica de HPLC.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel

Diferentes grupos de pesquisa vêm trabalhando na produção de compósitos baseados em pó de carbono, metais e/ou óxidos metálicos, com o objetivo de produzir ânodos eficientes com alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células a combustível para a oxidação de hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos. As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e requerem etapas de produção elaboradas. Por isto, neste projeto foi utilizado o método sol-gel, que é um método relativamente simples para este propósito.

Os compósitos preparados, caracterizados e usados para estudar a oxidação eletroquímica de metanol estão divididos em dois grupos: compósitos com catalisadores binários e compósitos com catalisadores ternários, num total de 17 compósitos diferentes. Os resultados obtidos usando estes compósitos que correspondem a sistemas que mostraram reprodutibilidade em, pelo menos, duas preparações independentes serão apresentados separadamente a seguir.

IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados

O catalisador Pt/C comercial da E-Tek modificado com óxidos metálicos foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semi-quantitativa dos metais depositados. A partir das energias de ligação características dos elementos contidos nos catalisadores foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa dos metais contidos nos compósitos e os seus respectivos estados de oxidação.

O tamanho das nanopartículas dos catalisadores depositados pelo método sol-gel foi também determinado usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A este equipamento encontrava-se acoplado um analisador de energia dispersiva de raios X de alta resolução, que foi usado também para analisar semi-quantitativamente os metais depositados no compósito contendo Pt da E-Tek.

IV.1.1.1. Catalisadores Binários

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) obtidos para a Pt/C da E-Tek e para os catalisadores binários sintetizados neste estudo. As medidas foram comparadas com os dados das fichas cristalográficas do JCPDS dos possíveis compostos formados.

Assim, as estruturas encontradas nos compósitos com as suas respectivas fichas cristalográficas são as seguintes: Pt (04-0802), PtO_2 (23-1306), Ru (06-0663), Ir (43-1019), PbO (03-0599), CeO_2 (43-1002), PbO_2 (45-1416), mistura PbO+ PbO_2 (76-1832), MoO_3 (75-0912), Mo_4O_{11} (84-0687) e $\text{C}_{(\text{grafite})}$ (41-1887). Nos gráficos, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos nos difratogramas.

É importante ressaltar que nos difratogramas dos compósitos contendo Pt-Ir e Pt-Ru (Figura 3), nenhum pico correspondente aos metais Ir e Ru foi observado sugerindo que estes elementos foram depositados preferencialmente na forma de óxidos, provavelmente de estrutura amorfa. Entretanto, foi observado também um ligeiro deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido à existência de ligas⁴⁷ Pt-Ir ou Pt-Ru com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ir, Ru, que têm tamanhos menores⁵⁷ ($r_{\text{Ir}}=0,136$ nm; ($r_{\text{Ru}}=0,134$ nm) quando comparados com o átomo de Pt ($r_{\text{Pt}}=0,138$ nm)⁵⁸.

Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Por outro lado, podemos observar que no composto contendo cério este se deposita na forma de óxido (CeO_2). Já o Molibdênio depositou-se somente na forma de óxidos (MoO_3 e Mo_4O_{11}).

Cabe destacar que o compósito contendo Pt-Pb é um caso particular e diferente aos outros sistemas estudados, pois nele a platina encontra-se tanto na forma metálica quanto na forma de óxido, fato que não foi observado nos outros catalisadores. O chumbo se depositou na forma de óxidos (PbO , PbO_2).

Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 4 apresenta as análises realizadas por EDX dos compósitos binários confirmando inicialmente a presença dos metais esperados e a presença de oxigênio, que pode

ser devida à formação de óxidos metálicos, ou simplesmente, esse pode estar adsorvido na superfície dos compósitos. Também são claramente observados os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Os resultados dos estudos realizados por EDX sobre os compósitos sintetizados (Figura 4) estão incluídos na Tabela 3 (primeira coluna). Nessa tabela observa-se que a composição relativa média dos metais encontra-se relativamente próxima da composição esperada, salvo no caso dos compósitos contendo Pt-Pb e Pt-Mo. Estas diferenças podem ser atribuídas à deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.

Encontram-se também inseridos na Tabela 3 resultados obtidos nas análises de EDX de alta resolução realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 5) em uma pequena área (100 nm^2). Estes resultados confirmam que a composição dos metais nos catalisadores binários está próxima da composição teórica com exceção dos catalisadores contendo Pb e Mo.

Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX – Alta resolução (%) atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho médio da partícula (nm) MET	Tamanho médio do cristalito (nm) *
Pt /C E-Tek 10% C				2,4±1,1	2,4
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	54:46	40:60	50:50	2,9±0,8	2,8
Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C	52:48	54:46	50:50	3,5±1,1	3,0
(PtO ₂) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C	41:59	42:58	50:50	3,3±1,9	3,3
Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C	40:60	43:57	50:50	3,4±1,0	3,5
Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C	55:45	56:44	50:50	3,1±1,7	3,1

*calculada pelo programa WinFit 1.2

A partir das micrografias obtidas por MET (Figura 5) da Pt E-Tek e dos catalisadores binários e dos resultados obtidos nas análises de EDX mostrados na Tabela 3, pode-se afirmar que o método sol-gel é eficiente para produzir depósitos nanométricos com tamanhos de partícula similares, de composição controlada, e dispersos homogeneamente na superfície do suporte.

Pt /C E-Tek

Pt_{0,50}(RuO₂)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(IrO_x)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(CeO₂)_{0,50}/C

(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C

(Pt_{0,50}-MoO₃)_{0,50}/C

Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

Na Figura 6 pode-se observar os histogramas da distribuição do tamanho de partícula para a Pt da E-Tek, assim como, para os catalisadores binários obtidos pelo método sol-gel. Observa-se que a Pt da E-Tek apresenta tamanhos de partículas que variam entre 1 e 3,5 nm. Já para os catalisadores binários os tamanhos de partículas apresentam uma faixa mais ampla de distribuição (entre 2 e 4 nm).

Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compostos binários obtidos pelo método sol-gel.

Os valores do tamanho médio de partículas determinados a partir da imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos nos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 6) encontram-se incluídos na Tabela 3 (ver página 29). Podemos observar que os catalisadores binários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,5 nm) quando comparados com o tamanho de partícula Pt da E-Tek (2,4 nm), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre a Pt.

Na Tabela 3 (página 29) apresenta-se também a dimensão dos cristalitos, calculada a partir dos difratogramas da Figura 3 utilizando-se o software WinFit versão 1.2 (Equação de Scherrer), tomando por base o pico da Pt (111), que aparece em valor de 2θ de aproximadamente 40° . É importante notar que os valores da dimensão do cristalito obtidos sobre os compósitos binários também mostram que o método sol-gel é capaz de produzir depósitos nanocristalinos sobre o pó de carbono, com valores de tamanhos de cristalito variando entre 2,8 nm e 3,5 nm. Assim, os catalisadores produzidos usando esta técnica apresentam uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise, pois isto permite um elevado aproveitamento dos catalisadores com uma baixa quantidade dos metais e/ou seus óxidos (carga de catalisador) depositados sobre o substrato de carbono.

IV.1.1.2. Catalisadores Ternários

A Figura 7 apresenta os difratogramas dos compósitos ternários com diferentes composições de Pt e da mistura de Ru com Ir ou Ce ou Pb ou Mo, sendo denominados como:

$Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-IrO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-CeO_2)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-CeO_2)_{0,25}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,75}(RuO_2-PbO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-MoO_3)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-MoO_3)_{0,50}/C$ e $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}/C$.

Da mesma forma que no caso anterior (compósitos binários), os picos encontrados foram comparados com os dados das fichas cristalográficas enunciadas anteriormente. No caso dos catalisadores contendo Pt, Ru e Ir somente os picos relativos à Pt metálica são observados, picos estes que se encontram deslocados para valores de 2θ maiores, devido à possível existência de uma liga Pt-Ru-Ir, com uma contração da rede cristalina da Pt devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ru e Ir, que têm tamanhos menores do que os átomos de Pt, como discutido anteriormente.

Figura 7 – Difrátogramas de raios X dos compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Já os difratogramas dos catalisadores ternários contendo como terceiro elemento Pb, ou Mo, mostram indícios de que o Ru encontra-se na forma metálica. O Ce se depositou como óxido (CeO_2), o Pb como óxidos (PbO , PbO_2) e o Mo como uma mistura de óxidos (MoO_3 e

Mo_4O_{11}). Similarmente ao observado anteriormente no catalisador binário contendo Pt-Pb (Figura 3), nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Pb, a Pt encontra se tanto na forma metálica como na de óxido de Pt (Figura7).

Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.

Na Figura 8 são apresentadas as análises por EDX dos compósitos ternários. Nesta figura se observa a presença dos metais esperados nos compósitos, a presença de oxigênio e os sinais referentes ao carbono utilizado como substrato.

Os resultados das análises por EDX dos compósitos ternários (Figura 8) estão incluídos na Tabela 4. Nessa tabela observa-se que as composições relativas dos metais encontradas para os catalisadores ternários contendo Ir e Ce encontram-se relativamente próximas das esperadas. Já a relação atômica dos metais encontrada nos catalisadores ternários contendo Pb e Mo mostram novamente (como nos catalisadores binários) uma deposição preferencial dos elementos Pb e Mo.

Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX–Alta resolução (% atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho da partícula (nm) MET	Tamanho do cristalito (nm) *
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C	24:40:36	24:44:32	25:37,5:37,5	2,8±0,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C	48:27:25	47:28:25	50:25:25	3,0±0,9	3,2
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C	72:15:13	32:45:23	75:12,5:12,5	3,0±0,8	3,2
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	28:35:37	26:36:38	25:37,5:37,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	47:26:27	48:24:28	50:25:25	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	76:11:13	73:14:12	75:12,5:12,5	2,8±0,8	2,8
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	23:30:42	23:24:53	25:37,5:37,5	3,3±1,6	3,4
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	47:21:32	46:26:28	50:25:25	3,1±1,2	3,1
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	60:17:23	38:28:34	75:12,5:12,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C	22:32:46	23:34:43	25:37,5:37,5	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C	41:24:35	43:23:34	50:25:25	3,1±1,2	3,1
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C	64:13:23	66:14:20	75:12,5:12,5	3,0±0,9	3,1

*calculada usando o programa WinFit 1.2

Figura 9 – Micrografias de MET dos compostos ternários obtidos pelo método sol-gel.

Os resultados das análises de EDX de alta resolução (vide Tabela 4) realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 9) demonstraram novamente que o método sol-

gel produz catalisadores com composição desejada e distribuídos homogeneamente no substrato de carbono.

Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas obtidos das medidas de MET para os compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 10 apresenta os histogramas de distribuição do tamanho de partícula para os catalisadores ternários obtidos pelo método sol-gel. Pode-se observar que estes catalisadores apresentam uma porcentagem maior de distribuição de partículas entre 1 e 4 nm.

Os valores do tamanho de partícula determinados pelas imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 10) encontram-se incluídos na Tabela 4 (ver página 35). Observa-se que os catalisadores ternários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,3 nm) do que o tamanho de partícula da Pt da E-Tek (2,4 nm) (vide Tabela 3), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre o pó de Pt/C da E-Tek.

Entretanto, observa-se também que os catalisadores ternários são nanocristalinos, cujas dimensões calculadas a partir dos difratogramas de raios-X, estão entre 2,8 nm e 3,4 nm.

Medidas de XPS foram realizadas com o intuito de conhecer os estados de oxidação dos diferentes metais presentes nos catalisadores estudados neste trabalho, e desta forma verificar a presença de óxidos metálicos nos catalisadores preparados pela técnica sol-gel. Como relatado anteriormente, este método é capaz de produzir comumente óxidos metálicos⁷, alguns dos quais com elevada atividade catalítica para a oxidação de álcoois. Neste sentido, as composições superficiais químicas e os estados químicos dos catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho catalítico para a oxidação de metanol (que será descrito posteriormente nos estudos eletroquímicos) foram examinados pela técnica de XPS, sendo estes representativos dos outros catalisadores.

Assim, a Figura 11 mostra os espectros dos catalisadores $Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}/C$ (sendo representativos dos quatro grupos dos catalisadores ternários). Os espectros foram registrados entre as energias de ligação de 0 e 1000 eV, mas, com o intuito de melhorar a visualização dos espectros, e considerando que em energias de ligação elevadas não se observam sinais

característicos de XPS, em alguns casos são mostrados gráficos com energias de ligação variando desde de 0 até 600 eV. Os espectros da Figura 11 revelam a presença de C, O₂, Pt e dos metais constituintes dos diferentes compósitos (Ir, Mo, Ce e Pb).

Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-MoO₃)_{0,25}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C.

A Figura 12A mostra os detalhes da deconvolução dos dois picos da Pt 4f (4f_{7/2}, 4f_{5/2}). Nesta figura podem-se observar três pares de picos de deconvolução em 71,6 e 74,9 (pico 1); em 72,9 e 76,2 (pico 2) e em 75,0 e 77,6 eV (pico 3), respectivamente, que correspondem aos estados de oxidação da Pt de 0, 2+ e 4+ respectivamente⁵⁹. A quantidade de cada um dos estados de oxidação da Pt dada como porcentagens relativas de cada estado da Pt se encontram listados na Tabela 5, onde a Pt metálica apresenta aproximadamente o 64 % do

total. Considerando que durante a deposição dos catalisadores de Ru e Ir pelo processo sol-gel, o compósito de Pt/C é tratado termicamente a 400 °C é provável que uma parte da Pt seja oxidada e permaneça como óxidos de Pt após este processo. Isto explicaria a presença de PtO ou Pt(OH)₂ (23.6 %) e PtO₂ (12.4 %) no catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}, como observado nas análises das medidas de XPS.

Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C.

É importante destacar que as curvas obtidas por XPS para a Pt 4f, assim como as porcentagens relativas dos estados de oxidação da Pt observados na Figura 12A e na Tabela 5, foram similares para a maior parte dos catalisadores ternários estudados neste trabalho e foram consideradas representativas. Entretanto, nas análises por XPS, os catalisadores

ternários contendo Pb na sua composição apresentaram respostas diferentes das curvas relativas à Pt 4f, como será mostrado mais adiante.

Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,6	37,05
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	26,93
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	72,9	13,54
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,2	10,09
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75	7,07
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	77,6	5,32
Ru3p _{3/2} (RuO ₂)	462,1	74,05
Ru3p _{3/2} (RuO ₃)	464,6	25,95
Ir4f _{7/2} (Ir)	61,2	22,07
Ir4f _{5/2} (Ir)	64,2	15,69
Ir4f _{7/2} (IrO ₂)	62,8	25,84
Ir4f _{5/2} (IrO ₂)	64,8	19,19
Ir4f _{7/2} (Ir ₂ O ₃)	63,7	10,07
Ir4f _{5/2} (Ir ₂ O ₃)	66,5	7,15

Por outro lado, devido à superposição dos picos do Ru 3d com os do C 1s (na Figura 12B, os picos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 podem ser atribuídos às espécies RuO₂, RuO₃, C-C, C-H, C-O e C=O, respectivamente) se torna difícil a quantificação das espécies contendo rutênio, a partir do pico Ru 3d. Assim o sinal do Ru 3p_{3/2} foi utilizado para identificar os estados de oxidação do rutênio (Figura 12C). E para a quantificação dos mesmos⁶⁰. O sinal do Ru 3p_{3/2} pode ser deconvolvido em dois picos a 462,1 e 464,6 eV que correspondem a RuO₂ e RuO₃ respectivamente, confirmando a presença de óxidos de rutênio nos compósitos, fato não observado nos difratogramas de raios-X (Figura 7). Isto indica que os óxidos de Ru depositados nos compósitos apresentam um caráter amorfo. Como é de se esperar a deposição preferencial do óxido de rutênio é na forma de RuO₂ (74 %) como observado na Tabela 5.

Deve ser ressaltado que os mesmos óxidos (RuO₂, RuO₃) encontrados na deconvolução do pico do Ru 3p_{3/2} (Figura 12C) foram encontrados na deconvolução dos picos do Ru 3d_{5/2} e 3d_{3/2} na Figura 12B (picos 1 e 2). E também que as composições relativas dos mesmos foram similares em ambas as medidas.

Da mesma forma, no caso do Ir foi observada a deposição preferencial dos óxidos de irídio, mas também uma pequena percentagem de Ir metálico, como mostra a deconvolução dos picos do Ir 4f (4f_{7/2}, 4f_{5/2}) na Figura 12D. Três pares de picos em 61,2 e 64,2 (picos 1), em 61,8 e 64,8 (picos 2) e em 63,7 e 66,5 eV (picos 3) que correspondem a Ir, IrO₂ e Ir₂O₃ foram observados.

Hara e colaboradores⁶¹ também reportaram a presença de ambos os óxidos Ir(III) e Ir(IV) quando analisaram pó de IrO₂ comercial. Os picos em 62,0 e 63,7 eV foram designados para Ir(III) e Ir(IV), respectivamente. Estes autores mostraram que ambos os estados de oxidação (Ir(III) e Ir(IV)) encontram-se sempre presentes em IrO₂ comercial.

Os valores das porcentagens dos compostos de Ir encontrados no catalisador preparado por sol-gel se encontram listados na Tabela 5. Como observado na Tabela 5, existe maior

proporção de Pt metálica, de RuO_2 , e no caso de Ir existe maior quantidade de Ir metálico e do óxido IrO_2 . Assim, serão utilizados os termos Pt, RuO_2 e IrO_x para nomear os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Por outro lado a

Figura 13 mostra a deconvolução dos picos do Mo $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ ⁶². Dois pares de picos correspondentes ao Mo metálico e ao MoO_3 foram observados em 228 e 231 (picos 1) e em 232,5 e 235,6 eV (picos 2), respectivamente.

As porcentagens dos componentes dos estados de oxidação do Mo se encontram na Tabela 6, onde se observa que a deposição preferencial do Mo ocorreu na forma de óxido (MoO_3) com uma proporção de 83,5 %, sendo que a quantidade de Mo na forma metálica foi de apenas 16,5 %.

Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do composto $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Nas Figuras correspondentes aos difratogramas (Figuras 3 e 7) também foi observada a presença de MoO_3 . Desta forma, os catalisadores contendo Mo foram denominados MoO_3 .

Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Mo $3d_{5/2}$ (Mo)	228, 0	10,29
Mo $3d_{3/2}$ (Mo)	231,0	6,21
Mo $3d_{5/2}$ (MoO_3)	232,5	46,07
Mo $3d_{3/2}$ (MoO_3)	235,6	37,44

No caso do catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}$, o elemento cério foi depositado preferencialmente no estado de oxidação 4+ como se observa na Figura 14 (Ce 3d) na qual se observam pares de picos de deconvolução correspondentes ao Ce^{4+} denotados pela letra “v” ($v_0-v'_0$ e $v_1-v'_1$)⁶³ em 882,4 e 900,9 e em 887,3 e 906,2 eV e um pico também relativo ao Ce^{4+} ($3d_{5/2}$) denotado como v_2 em 898,2 eV cujo par ($3d_{3/2}$) apareceria em ~916,1 eV mas que se encontra fora da escala medida no espectro da Figura 14.

Também é observado um par de picos correspondentes ao Ce^{3+} denotados pela letra “u” ($u_0-u'_0$)⁶³ em 885,34 e 903,8 eV.

Como pode ser observado na Tabela 7 a deposição preferencial do elemento cério foi no estado de oxidação 4+ (~67 %) na forma de CeO_2 como foi também observado nos difratogramas de raios-X das Figuras 4 e 7. Desta forma é como CeO_2 que foram denominados os catalisadores contendo Ce na sua composição.

Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d_{5/2} (A) e 3d_{3/2} (B) do espectro de XPS do composto Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C.

Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Ce 3d _{5/2} (v ₀ = Ce ⁴⁺)	882,4	26,35
Ce 3d _{5/2} (v ₁ = Ce ⁴⁺)	887,3	29,46
Ce 3d _{5/2} (v ₂ = Ce ⁴⁺)	898,2	11,59
Ce 3d _{3/2} (v' ₀ = Ce ⁴⁺)	900,9	34,45
Ce 3d _{3/2} (v' ₁ = Ce ⁴⁺)	906,2	25,27
Ce 3d _{5/2} (u ₀ = Ce ³⁺)	885,3	32,59
Ce 3d _{3/2} (u' ₀ = Ce ³⁺)	903,8	40,28

Já no caso do compósito $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, a Pt sofreu uma maior oxidação em comparação com os outros catalisadores estudados nesta tese. Isto pode ser observado na Figura 15, onde a relação entre os picos relativos aos óxidos de Pt (picos 2 e 3) e os picos da Pt metálica (pico 1) é maior do que a observada na Figura 12A.

Assim a quantidade de Pt metálica neste compósito é de ~50 %, seguida de PtO (ou $\text{Pt}(\text{OH})_2$) com ~34 % e finalmente de PtO_2 com ~16 % (Tabela 8).

Desta forma, considerando que a quantidade de Pt metálica neste compósito não foi muito maior do que 50 %, nos compósitos contendo Pb na composição, a Pt foi denominada como PtO_x .

Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}$.

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,8	29,23
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	20,28
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	73,3	13,21
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,6	20,76
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75,4	9,74
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	78,7	6,26
Pb4f _{7/2} (Pb ₃ O ₄)	138,3	29,50
Pb4f _{5/2} (Pb ₃ O ₄)	143,1	23,51
Pb4f _{7/2} (PbO)	139,9	15,43
Pb4f _{5/2} (PbO)	144,7	13,82
Pb4f _{7/2} (PbO ₂)	138,0	10,05
Pb4f _{5/2} (PbO ₂)	143,0	7,69

Como se observa na Figura 16 e na Tabela 8 o chumbo depositou se na forma de óxidos como Pb₃O₄ (maior quantidade, ~53 %), PbO e PbO₂. Foi observado na análise por difratometria de raios-X para os compósitos binários contendo chumbo (Figura 3) e para os ternários (Figura 7) a existência de PbO e PbO₂. Entretanto, nenhum pico foi detectado nas medidas de XPS em energias de ligação entorno de 137 eV, descartando desta forma a

existência de Pb metálico^{64,65}. Assim nos compósitos contendo Pb na composição, este foi denominado como PbO_x.

Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C.

Finalmente, considerando as espécies e as porcentagens (maiores que 60%) das mesmas encontradas nos espectros de XPS dos catalisadores estudados, os mesmos foram denominados da seguinte forma: Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, Pt_x(RuO₂-IrO_x)_{1-x}/C, Pt_x(RuO₂-CeO₂)_{1-x}, Pt_x(RuO₂-MoO₃)_{1-x}, e (PtO_x)_x(RuO₂-PbO_x)_{1-x}/C onde x pode ser zero ou um dos valores das estequiometrias correspondentes.

Assim, como observado nos estudos realizados por XPS ao contrario de outros métodos usados para produzir compósitos catalíticos (métodos coloidais e de redução)^{6,66-69}, o método sol-gel produz principalmente óxidos metálicos¹³.

IV.1.2. Estudos Eletroquímicos

IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores

Com a finalidade de fazer uma comparação das propriedades eletroquímicas (perfil voltamétrico em meio ácido) dos catalisadores preparados pelo método sol-gel foi necessário inicialmente caracterizar o catalisador Pt/C da E-Tek com 10% de Pt (utilizada como substrato para a preparação dos catalisadores). Assim a Figura 17 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo Pt/C, realizados no eletrólito de suporte.

Devemos mencionar que todos os valores de densidade de corrente aparente (j) foram calculados em função da massa da Pt contida nos catalisadores, conforme descrito na parte de materiais e métodos.

Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Nesta figura a curva obtida no eletrólito de suporte a 5 mV s^{-1} mostra os processos superficiais típicos de um eletrodo de platina policristalina, as quais são: a adsorção e

dessorção de hidrogênio entre 50 e 300 mV, assim como a formação de óxidos na região de 900 até 1100 mV e a redução dos mesmos em torno de 700 mV. Estes processos encontram-se parcialmente mascarados devido à grande corrente capacitiva característica do carbono grafite.

Como descrito na introdução, se faz necessária a modificação da Pt/C da E-Tek com outros metais ou óxidos metálicos para melhorar o seu desempenho eletrocatalítico frente à reação de oxidação de metanol. A seguir, se apresentarão os estudos eletroquímicos realizados usando os catalisadores binários e ternários, preparados pelo método sol-gel e caracterizados na seção anterior. Deve-se mencionar que os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 17-22 (segundo ciclo) apresentaram este mesmo perfil após varreduras sucessivas até por 20 ciclos, mostrando a estabilidade dos eletrodos.

IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Todos os compósitos (binários, ternários) foram sintetizados tendo como substrato a Pt/C da E-Tek com 10% de Pt. A porcentagem relativa de cada metal é expressa em função da relação atômica, para cada caso. A intenção de sintetizar diferentes materiais é a busca por um ânodo eficiente, que apresente atividade catalítica satisfatória.

Assim, a Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando os compósitos Pt/C E-Tek, Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C e Pt_{0,50}-(MoO_x)_{0,50}/C, obtidos no eletrólito de suporte. Esta descrição ou nomenclatura dos catalisadores binários foi adotada em função dos componentes majoritários obtidos das medidas de XPS (a composição exata está descrita anteriormente nas medidas de XPS).

O perfil voltamétrico obtido a 5 mV s⁻¹ para o eletrodo Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (Figura 18B) mostra a inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devida à incorporação do Ru⁷⁰, assim como um aumento da corrente capacitiva.

O compósito $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18C) mostra também uma grande inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devido à incorporação do Ir, e um aumento da corrente capacitiva, com a formação de óxidos superiores de Ir que aparecem principalmente em potenciais entre 300 e 600 mV⁷¹.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, (C) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, (D) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, (E) $(\text{PtO}_x)_{0,50}\text{-(PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e (F) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A caracterização eletroquímica do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18D) mostra uma inibição dos processos superficiais característicos da Pt policristalina e a resposta eletroquímica obtida sobre o eletrodo $(\text{PtO}_x)_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18E) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada em comparação ao perfil obtido sobre a Pt comercial (Figura 18A).

Já o perfil voltamétrico do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18F) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada e alguns picos relativos à formação de espécies oxigenadas de Mo. Vários picos em 130; 320 e 690 mV vs EHMS podem ser vagamente observados nesta figura e são devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³.

IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Os compósitos ternários, preparados e testados neste trabalho foram designados em função dos componentes majoritários obtidos por XPS. Em alguns casos os metais adicionados à Pt aparecem como óxidos com pequenas quantidades de metal e em outros casos a Pt aparece oxidada. Assim os catalisadores ternários foram nomeados como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, mantendo uma relação atômica fixa de 50:50 entre o Ru e os outros metais. Os voltamogramas obtidos sobre estes catalisadores no eletrólito de suporte encontram-se nas Figuras 19-22 apresentadas a seguir.

Similarmente ao observado usando os compósitos binários (Figura 18), os compósitos ternários mostram também uma inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina.

Para os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir observa-se um aumento da corrente capacitiva em comparação com os eletrodos binários $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ devido à incorporação dos óxidos de Ru e de Ir (Figura 19), como mencionado na literatura^{72,73}.

Pode-se observar também uma relação direta entre o aumento da corrente capacitiva e o aumento na proporção da mistura Ru-Ir em relação à Pt, ou seja, quanto maior a quantidade da mistura Ru-Ir, maior a corrente capacitiva exibida pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os compósitos ternários contendo Pt-Ru-Ce (Figura 20), apresentam também um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na proporção da mistura Ru-Ce. Devido a seu alto potencial redox⁷⁴ o CeO_2 favorece a transição de Ru(III) a Ru(IV) contribuindo assim a esse aumento da corrente⁷⁵. Porém estes valores de densidade de corrente são menores que os observados nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta os voltamogramas dos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb. Nela podemos observar um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na quantidade da mistura de Ru-Pb, devido à incorporação dos óxidos de Ru e Pb. As densidades de corrente obtidas nestes catalisadores apresentam valores menores que as obtidas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir, e valores maiores às observadas nos catalisadores Pt-Ru-Ce.

Similarmente ao observado sobre os outros catalisadores ternários (Figuras 19 e 20), os sinais correspondentes à adsorção e desorção de hidrogênio foram também inibidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb (Figura 21) devido à presença dos co-catalisadores.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 22), também apresentam um aumento na corrente capacitiva devido a incorporação dos óxidos metálicos de Ru e de Mo. Entretanto estes valores são menores aos obtidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir e Pt-Ru-Pb, e valores de corrente semelhantes foram observados nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ce.

Assim, observam-se picos em aproximadamente 650 mV *vs* EHMS correspondente à transição Ru(III)/Ru(IV) ⁷⁶, e picos em 130; 320 e 690 mV *vs* EHMS que podem ser devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³. Como nos casos anteriores, o compósito que apresenta maior quantidade da mistura Ru-Mo apresenta a maior corrente capacitiva.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol

Inicialmente, foi estudada a oxidação de metanol sobre o compósito Pt/C de origem comercial da E-Tek com o objetivo de comparar com os materiais preparados e estudados neste trabalho.

Assim a Figura 23 apresenta o comportamento voltamétrico deste catalisador na presença de metanol. Nesta figura se observa que a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre este catalisador tem início em aproximadamente 590 mV e a presença de uma expressiva corrente de reativação pode ser observada na varredura catódica do voltamograma. Isto é devido provavelmente à regeneração de sítios ativos da Pt pela redução

de óxidos superficiais previamente formado e à oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos durante a varredura anódica⁷⁷.

Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Nos estudos por voltametria cíclica, todos os valores do potencial de início das reações de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido foram determinados usando uma pseudo-densidade de corrente $j = 5 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e todos os valores de densidade de corrente aparente foram calculados em função da massa de Pt contida no catalisador, usado nos ensaios.

A Figura 24 apresenta os voltamogramas para a oxidação eletroquímica de metanol sobre os catalisadores binários e o voltamograma da Pt/C da E-Tek é incluído para comparação.

Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L⁻¹) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, (C) Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, (D) Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (E) (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C e (F) Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido estudada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24B) apresenta um início da reação em 400 mV. A adição de Ru na Pt/C da E-Tek diminui o potencial de início desta reação em 190 mV comparado com Pt/C da E-Tek, assim como também diminui a corrente de reativação. É possível supor que a melhora na eficiência dessa reação é devida ao mecanismo bifuncional³⁶ (como nas ligas Pt-Ru) ou ao efeito eletrônico exercido pelo Ru sobre os átomos de Pt vizinhos (efeito ligante)⁷⁸, ou ambos³⁷.

Observa-se também que o pico de oxidação de metanol apresenta menores densidades de corrente do que as obtidas sobre a Pt/C comercial, o que pode ser devido ao excesso de átomos de óxido de rutênio na superfície da Pt, bloqueando os sítios ativos desta e reduzindo a atividade catalítica do compósito⁷⁹.

A reação de oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C) tem início em 520 mV. É bem conhecido que o Ir, assim como o Ru, apresenta a formação de óxidos em potenciais menos positivos do que a Pt. Desta forma, esses metais geram espécies oxigenadas a baixos potenciais (mecanismo bifuncional). Conseqüentemente, a adição de Ir ao catalisador contendo Pt diminui o potencial de início da reação em 63 mV se comparado ao catalisador Pt/C da E-Tek, diminuindo também a corrente de reativação devido provavelmente à formação de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo. Gurau e colaboradores⁴⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre a liga Pt-Ru-Os-Ir e concluíram que o irídio promove a adsorção de metanol e que a adição desse metal ao catalisador contendo Pt, Ru e Os acelera a quebra da ligação C-H no metanol.

Podemos observar na Figura 24D, que a oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ inicia-se em 560 mV, diminuindo o potencial de início da reação em 30 mV em comparação com o catalisador Pt/C da E-Tek, provavelmente devido à remoção do intermediário CO da superfície da Pt durante o processo de oxidação⁴⁸. A forma reduzida do

Cério aparentemente promove a formação de radicais aniônicos O_2^- altamente reativos⁴⁸, que são muito eficientes na oxidação de CO, diminuindo assim a corrente de reativação devido a formação de poucos intermediários na superfície do eletrodo.

Wang e colaboradores⁴⁹ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol no catalisador Pt-CeO₂ suportado em nanotubos de carbono (Pt-CeO₂/CNTs) que apresentou uma maior atividade catalítica para a oxidação de metanol quando comparado com o catalisador Pt também suportado em nanotubos de carbono, e o potencial de dissolução de CO mudou para valores mais baixos, indicando que o CeO₂ facilita a eletro oxidação de CO e de metanol.

No catalisador (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C a oxidação tem início em 570 mV como observado na Figura 24E, diminuindo em 20 mV o potencial de início da oxidação de metanol comparado com a Pt/C da E-Tek, Observa-se também uma diminuição na corrente de reativação indicando adsorção de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo em comparação com a Pt a elevados sobrepotenciais. Neste contexto, foi mostrado, num trabalho realizado neste grupo de pesquisa, que a adição de óxidos de chumbo à Pt incrementa o desempenho do catalisador para a reação de oxidação de metanol⁷¹.

Por outro lado, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ observaram que a liga de fases intermetálicas ordenadas Pt-Pb apresentava um bom desempenho para as reações de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol e, no caso específico da oxidação de metanol, este material mostrou uma diminuição significativa no valor do potencial de início da reação com relação ao observado sobre a Pt. Assim, estes autores sugeriram que materiais contendo Pt e Pb podem ser eletrocatalisadores promissores para serem testados em aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

Sobre o catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, o início da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido ocorre em 560 mV (Figura 24 F); bons resultados para a oxidação eletroquímica de metanol têm sido obtidos pela combinação da Pt com elementos oxofílicos

como Ru, Sn e Mo^{36,80-82}, devido a que estes promovem a eletrodissociação da água a potenciais menos positivos do que a Pt. Especificamente, os intermediários da mudança dos estados de oxidação do Mo (Mo(III) e Mo(IV)) trabalham como doadores de espécies OH⁻ para a Pt⁵³. Assim, isto explicaria o bom desempenho do catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C para a reação de oxidação de metanol. Assim como no caso dos catalisadores binários discutidos anteriormente, o compósito contendo Pt-Mo apresenta diminuição na corrente na varredura reversa, devida possivelmente à formação de um número menor de intermediários durante a oxidação de metanol.

Observa-se que as densidades de corrente de pico dos catalisadores binários (Figura 24) apresentam valores muito distintos, o que pode ser devido às diferentes atividades catalíticas apresentadas por estes compósitos. Assim, o catalisador que apresentou maior densidade de corrente na oxidação de metanol foi (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C com valor de densidade de corrente de pico de 120 A (g Pt)⁻¹, seguido pelos catalisadores Pt/C comercial (97 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C (90 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C (60 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C (40 A (g Pt)⁻¹) e Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (30 A (g Pt)⁻¹).

Para a realização de uma comparação mais clara e objetiva do desempenho catalítico dos materiais binários preparados pelo método sol-gel, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário representadas como diagramas de Tafel. Este tipo de experimento possibilita uma visualização mais clara dos potenciais de início das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos compósitos em estado quase-estacionário.

Além disso, nessas condições, a contribuição de processos capacitivos é minimizada, e apenas as correntes faradáicas são consideradas nas medidas como pode ser observado na Figura 25, onde se encontram os diagramas de Tafel dos catalisadores binários, comparados com o catalisador Pt/C comercial da E-Tek.

Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os catalisadores binários que apresentam uma melhor atividade catalítica para esta reação a baixos potenciais ($< 0,5 \text{ V vs EHMS}$) foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ como observado nos diagramas de Tafel da oxidação de metanol (Figura 25). Os valores dos potenciais de início da oxidação de metanol sobre todos os catalisadores estudados e determinados a partir das retas de Tafel encontram-se listados na Tabela 9. Observa-se nesta tabela que esses dois catalisadores binários propiciam uma diminuição de 140 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$) e de 70 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-Ir}_{0,50}/\text{C}$) no início da reação de oxidação de metanol comparados com o observado pela Pt/C. Os outros catalisadores binários apresentaram uma diminuição entre 20 e 30 mV. Os valores da pseudo-densidade de corrente (j), medidos a 500mV vs EHMS encontram-se também listados nesta tabela.

Como consequência desta elevada atividade catalítica, um aumento da densidade de corrente de ~8 vezes é observado no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ em relação ao catalisador Pt/C da E-Tek, enquanto que o incremento é de aproximadamente 3 vezes no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, de ~2 vezes nos catalisadores $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e de ~1,3 no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ mostrando o bom desempenho destes catalisadores para esta reação.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a $0,1 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ / mV vs HESS	Pseudo-densidade de corrente determinada a 500 mV / A (g Pt) $^{-1}$	Coeficiente angular / mV dec $^{-1}$
Pt/C (E-Tek)	500	0,11	89,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	360	0,85	139,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	430	0,32	127,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	480	0,14	96,4
$\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	91,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	90,4

Os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para a Pt da E-Tek e os catalisadores binários estão incluídos na Tabela 9. Estes valores variam entre 90 e 140 mV dec $^{-1}$. Segundo a teoria cinética de reações eletródicas, valores de coeficiente angular próximos de 120 mV dec $^{-1}$ indicam que a reação que envolve a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação⁸³.

Por tanto, pode-se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores binários $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ que apresentaram valores do coeficiente angular de 139,5 e 127,9 mV dec^{-1} respectivamente.

Entretanto, os catalisadores Pt/C comercial, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$, apresentam valores do coeficiente angular de 89,9; 96,4; 91,5 e 90,4 mV dec^{-1} , respectivamente, indicando uma mudança no mecanismo da reação de oxidação do álcool. Valores do coeficiente angular de 90 mV dec^{-1} têm sido reportados sobre o catalisador Pt , sugerindo, neste material, que a etapa determinante da velocidade da reação para a oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

É evidente nos resultados apresentados até aqui que a combinação da Pt com um segundo metal (Ru , Ir , Ce , Pb e Mo) melhora as propriedades catalíticas desta frente à reação de oxidação de metanol. Os catalisadores binários que apresentaram o melhor desempenho para a reação de oxidação de metanol foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Assim, usando os valores obtidos nos diagramas de Tafel podemos escrever a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais binários:

$$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} \approx \text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C (E-Tek)}.$$

IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Devido à formação de intermediários reacionais durante a oxidação de metanol, uma combinação da Pt com dois ou mais metais pode conduzir a melhores resultados do que os

obtidos até aqui com os catalisadores binários. Além disso, a proporção relativa de cada componente certamente deve influir no desempenho desses catalisadores. A seguir serão apresentados os resultados obtidos usando catalisadores ternários.

Nas medidas realizadas por voltametria cíclica, todos os potenciais de início da reação foram determinados usando uma densidade de corrente fixa de 10 A (g Pt)^{-1} , exceto para os catalisadores contendo Pt-Ru-Mo que foram medidos a 5 A (g Pt)^{-1} , pois estes catalisadores apresentaram baixas densidades de corrente.

A Figura 26 mostra que a oxidação de metanol inicia-se em potenciais menos positivos no eletrodo $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, de $\sim 335 \text{ mV}$ do que nos eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ onde a reação inicia-se em ~ 460 e 495 mV , respectivamente. Pode ser observado que quanto menor a proporção de Pt em relação à mistura Ru-Ir, melhor o desempenho do catalisador.

Observa-se também um aumento da corrente capacitiva e uma diminuição da corrente de reativação quando comparados com a oxidação de metanol obtida sobre o eletrodo $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C), que estaria relacionado com a presença de óxido de rutênio (Figura 24B) nos catalisadores.

Na Figura 27, os eletrodos $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ apresentaram o início da reação em $\sim 375 \text{ mV}$ e o eletrodo $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ apresentou um potencial de início da oxidação de 570 mV . Assim, o catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ mostrou maior densidade de corrente em potenciais mais positivos em comparação com os outros catalisadores.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A presença de óxido de rutênio faz com que as correntes capacitivas destes catalisadores sejam maiores em comparação com as observadas no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ na oxidação de metanol (Figura 24 D). Também, as voltametrias obtidas nestes catalisadores ternários apresentam uma diminuição na corrente de reativação, pois, os óxidos de rutênio aparentemente facilitam a oxidação dos intermediários adsorvidos durante a oxidação de metanol, evidenciado pelo início da reação de oxidação de metanol em valores menos positivos do que os outros catalisadores binários estudados e baixas correntes de reativação (vide Figuras 24B e 25).

Já nos catalisadores contendo Pb na sua composição, embora apresentem densidades de corrente similares às obtidas sobre os catalisadores ternários contendo Ce, a oxidação de metanol se inicia em ~ 499 mV no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$ e em ~ 548 mV nos catalisadores $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ como mostrado na Figura 28. Pode se observar que o catalisador que contém maiores quantidades da mistura Ru-Pb apresenta o melhor desempenho catalítico, assim como, ausência da corrente de reativação

Os potenciais de início da reação de oxidação de metanol medidos a 5 A (g Pt)^{-1} sobre os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 29) foram de aproximadamente 511 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, 527 mV para $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e de 611 mV para $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$. Diferente do observado até agora para os catalisadores ternários, o melhor desempenho catalítico foi observado para o catalisador que contém maior quantidade de Pt em relação à mistura Ru-Mo ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$). Isto pode ser devido a que nos catalisadores com menor quantidade de Pt exista um excesso de espécies oxigenadas a baixos potenciais fornecidos pelos óxidos de Ru e Mo, limitando a quantidade de sítios ativos livres de Pt que são necessários para a adsorção e dissociação da molécula de metanol.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Deve-se mencionar também que, como foi observado nas análises por EDX, o Mo se depositou preferencialmente (vide Tabela 4), e desta forma o Mo pode estar recobrindo sítios de Pt, diminuindo a quantidade de área de Pt exposta.

As técnicas voltamétricas fornecem resultados de difícil comparação. Assim, para a realização de um confronto mais elaborado e com o objetivo de conhecer o comportamento em estado estacionário dos diferentes compósitos para a oxidação de metanol, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário (diagramas de Tafel).

A Figura 30 apresenta os diagramas de Tafel obtidos para a oxidação de metanol em meio ácido sobre os catalisadores ternários compostos por Pt-Ru-Ir, comparados com o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (que foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico entre os materiais binários) e o catalisador comercial $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek.

Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os resultados mostram também o efeito da variação do conteúdo de Pt frente à reação de oxidação de metanol. Nesta figura pode-se observar que independente da composição, todos os catalisadores ternários preparados com Pt, Ru, Ir, possuem um melhor desempenho que os compósitos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}\text{/C}$ da E-Tek.

O início da reação de oxidação de metanol foi determinado a $0,2 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ como observado na Tabela 10 (página 72) e o catalisador ternário que apresenta melhor desempenho catalítico é aquele que contém menor proporção de Pt ($\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,75}\text{/C}$), diminuindo o início da reação em 187 mV em comparação com o catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}\text{/C}$ (E-Tek) e em 176 mV com respeito ao catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$. Como consequência, a pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV é de aproximadamente 188, 15 e 14 vezes maior no catalisador $\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_2\text{)}_{0,75}\text{/C}$ que nos catalisadores Pt/C e Pt-Ru comerciais e do que a $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$ (Tabela 10).

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ reportaram recentemente que a presença de Ir aumenta a atividade catalítica do compósito Pt-Ru-Ir no processo de oxidação de metanol. Estes autores observaram também densidades de corrente elevadas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir quando comparado com um eletrodo de Pt-Ru, especificamente para potenciais mais positivos do que 400 mV *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio.

Da mesma maneira, Aramata e colaboradores⁸⁷ mostraram que as espécies oxidadas na superfície de Ir promovem a atividade catalítica para a oxidação de metanol nos eletrodos contendo Ir, contribuindo para a ativação da água em baixos potenciais (mecanismo bifuncional).

Gurau e colaboradores⁴⁴ concluíram que a adição de Ir na liga Pt-Ru-Os-Ir parece ativar a ligação C-H no metanol, o qual é consistente com a literatura na ativação de C-H pelos compósitos Ir e Rh⁸⁸⁻⁹⁰. Assim, o mecanismo bifuncional provavelmente presente no material Pt-Ir adicionado à ativação das ligações C-H no metanol poderiam explicar os bons

resultados obtidos nos diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir (Figura 30). Como observado nas medidas por XPS (Figura 12), o Ru e o Ir se encontram majoritariamente na forma de óxidos, que são compostos doadores de oxigênio para a oxidação completa de metanol (de CO até CO₂).

Por outro lado, na Figura 31 observa-se que todos os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ce apresentam uma melhor eficiência quando comparados com os catalisadores binários (Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek) como observado na Tabela 10, pois o início da reação de oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos.

Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-CeO₂)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-CeO₂)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a 0,2 A (g Pt)⁻¹ / mV vs EHMS*	Pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV / A (g Pt)⁻¹	Coeficiente angular / mV dec⁻¹
Pt/C E-Tek	524	0,03	89,90
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	406	0,40	139,50
Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek	417	0,38	120,20
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,75} /C	230	5,64	140,86
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,50} /C	276	5,06	121,84
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,25} /C	282	2,82	141,40
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	336	4,2	84,37
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	321	4,2	97,60
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	394	0,74	101,10
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	406	0,58	99,30
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	439	0,27	96,80
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	469	0,11	86,46
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,75} /C	355	1,54	105,20
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,50} /C	362	1,11	107,70
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,25} /C	337	3,34	91,10

O catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C destacou-se entre os catalisadores ternários de Ce, apresentando um início de oxidação de metanol em aproximadamente 321 mV, diminuindo em ~200 mV o potencial em comparação com a Pt/C comercial como observado na Tabela 10, e a densidade de corrente medida a 450 mV foi de aproximadamente 140 vezes maior que na Pt comercial, 11 vezes maior que no catalisador Pt-Ru comercial e aproximadamente 10 vezes maior que no catalisador Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C.

Guo e colaboradores⁹¹ estudaram a oxidação de metanol em catalisadores contendo Pt-Ru-CeO₂/C (sintetizados pelo método de redução de borohidreto de sódio), em meio ácido utilizando voltametria linear e cronoamperometria. Os resultados demonstraram que o catalisador Pt-Ru_{0,7}(CeO₂)_{0,3}/C apresentou uma maior corrente de oxidação de metanol do que o catalisador Pt-Ru/C.

Já no caso dos catalisadores contendo chumbo, os catalisadores ternários Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C apresentaram uma baixa eficiência quando comparados com os catalisadores binários Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek como observado na Figura 32. Somente o catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C apresentou um melhor desempenho como pode ser observado na Tabela 10.

Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Entretanto, quando comparados com a Pt/C da E-Tek estes catalisadores ternários apresentam uma melhor atividade catalítica para a oxidação de metanol em meio ácido (vide Tabela 10).

Na Figura 33, podemos observar que o potencial de início da oxidação de metanol sobre os catalisadores ternários Pt-Ru-Mo se dá em valores menos positivos que os correspondentes aos catalisadores binários, em aproximadamente 337 mV, 355 mV e 362 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente, valores estes mostrados na Tabela 10. Desta forma, o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico foi aquele que contém maior porcentagem de Pt ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_x)_{0,25}/\text{C}$), com valores de densidade de corrente de aproximadamente 8,35 e 9 vezes maiores que os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente.

Pode se notar que os catalisadores contendo Mo apresentam uma boa atividade catalítica para esta reação. Isto pode ser devido provavelmente às espécies oxigenadas presentes no Mo a baixos potenciais⁵³ e provavelmente também ajudaria na oxidação de CO ⁹² sendo que, portanto, mais sítios superficiais de Mo podem estar disponíveis num amplo intervalo de potenciais para a dissociação da água e contribuindo desta forma à geração de espécies OH^- que oxidam os intermediários orgânicos adsorvidos sobre os sítios de Pt adjacentes.

Na Tabela 10 estão incluídos também os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para todos os catalisadores ternários. Nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir os valores do coeficiente angular variam entre 120 e 140 mV dec^{-1} podendo-se concluir que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre estes catalisadores é a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron. Já para os outros catalisadores ternários o coeficiente

angular oscila em torno de 90 mV dec^{-1} indicando que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

A Figura 34 mostra uma comparação entre os melhores catalisadores ternários de cada grupo. Nota-se claramente por essa figura que o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ apresentou o melhor desempenho catalítico. Cabe ressaltar que os catalisadores compostos pela combinação Pt, Ru e Ir possuem o melhor desempenho catalítico dentre todos os estudados (como observado na Tabela 10) e os que apresentaram o mais baixo desempenho foram aqueles compostos pela combinação Pt-Ru-Pb. Esta baixa eficiência pode ser devida à

presença de uma grande porcentagem de óxidos de Pt (~50%) como mostraram os resultados de XPS (Tabela 8), pois os óxidos de Pt não são catalíticos para a oxidação de metanol.

Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Assim, a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais sintetizados pelo método sol-gel obtida dos diagramas de Tafel (Tabela 10) pode ser escrita como sendo:

$$\begin{aligned}
 & \text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C} > \\
 & \text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C} > \text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C} > \text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-} \\
 & \text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C} > (\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-} \\
 & \text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2)_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C (E-Tek)} > (\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C} > \\
 & (\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C} > \text{Pt}/\text{C (E-Tek)}.
 \end{aligned}$$

Deve-se ressaltar neste momento, que o desempenho dos compósitos obtidos pelo método sol-gel é função principalmente da atividade catalítica e não um efeito do tamanho de partícula, como observado nas Figuras 5 e 9 e nas Tabelas 3 e 4, onde os tamanhos de partícula para todos os catalisadores variam aleatoriamente entre 2,8 e 3,5 nm e não apresentam uma tendência que concorde com as atividades catalíticas observadas nos experimentos por voltametria cíclica e nos diagramas de Tafel discutidos até aqui.

Outra técnica importante para o estudo da atividade catalítica e estabilidade superficial dos catalisadores é o uso da cronoamperometria. As curvas de densidade de corrente-tempo apresentadas na Figura 35 foram realizadas sobre os catalisadores ternários que apresentaram o melhor e o mais baixo desempenho catalítico para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido para cada grupo estudado nesta tese. Para tal, o potencial foi fixado em 500 mV vs EHMS e os testes cronoamperométricos foram realizadas durante 1 hora.

Como pode ser observado nesta figura, o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é envenenado em um menor grau se comparado com os outros, neste potencial aplicado (500 mV), pois apresenta a maior pseudo-densidade de corrente e um decaimento relativamente lento. O fato da presença de elevados valores de densidade de corrente apresentados pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. A baixos potenciais, é uma característica bastante importante em aplicações em células a combustível, pois permite um maior aproveitamento da energia da célula. Por outro lado, o catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ é aparentemente envenenado muito mais rapidamente do que o compósito $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, mostrando que este compósito ternário não é um bom catalisador para a oxidação eletroquímica de metanol.

Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) sobre diversos catalisadores.

Durante os testes cronoamperométricos mostrados na Figura 35 foram tomadas alíquotas (0,5 mL) da solução em diferentes tempos: 5, 15, 30 e 60 minutos, para as análises por HPLC que serão descritas a seguir. Isto foi realizado para os catalisadores ternários que apresentaram o melhor desempenho catalítico e para o catalisador comercial Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek.

Neste sentido, é sabido que a adsorção de metanol ocorre em várias etapas, formando diferentes espécies devido à quebra das ligações dos átomos de hidrogênio da molécula de metanol:

Onde x significa um sítio de Pt⁹³. Como se observa no esquema da reação anterior, a sucessiva dissociação da ligação C-H para formar CO_{ads} requer a disponibilidade de vários sítios vizinhos de Pt. O CO_{ads} pode então reagir com um doador de oxigênio adsorvido, como por exemplo o OH_{ads}, seguindo um mecanismo de Langmuir–Hinshelwood:

Entretanto, também foi mostrado que o formaldeído e o ácido fórmico podem ser formados a partir dos intermediários CH₂OH e CHOH, respectivamente^{31,93-95}. Estas espécies difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potência devida à perda de carga por molécula de metanol.

Nesta tese, a formação de ácido fórmico e formaldeído foi acompanhada usando HPLC e dois tipos de detectores, um detector de índice de refração para a detecção do formaldeído e um detector de ultravioleta (UV) para a detecção de ácido fórmico, usando um sistema já relatado na literatura^{31,95}.

Assim, como se pode observar nas Figuras 36 e 37, a formação destes intermediários solúveis foi incrementando-se com o tempo de eletrólise e foi mais expressiva sobre os catalisadores Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C E-Tek e (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, quando comparadas às quantidades de formaldeído e ácido fórmico produzidos sobre os catalisadores Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}(RuO₂-MoO₃)_{0,25}/C (Tabela 11).

Já sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ não houve produção de formaldeído (Tabela 11) e a produção de ácido fórmico foi muito pequena nos primeiros 30 min de eletrólise, sendo importante somente após 60 min (Figura 38).

Entretanto, ainda após 60 min de aplicação de potencial a quantidade de ácido fórmico formada foi menor do que as observadas sobre os outros catalisadores estudados, mostrando que este catalisador é o mais eficiente na oxidação completa de metanol, ou seja, sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis.

Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a carga que circulou durante os testes cronoamperométricos (Tabela 11) corresponde a uma pequena fração de metanol consumido da solução. Entretanto, no caso do catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ são necessários $\sim 0,46$ C para produzir uma concentração de 0,03 mM de ácido fórmico, sugerindo que os $\sim 70,2$ C restantes foram utilizados para o consumo de metanol sem a produção de intermediários solúveis. Desta forma, estes resultados indicam que sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$,

$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ (que apresentam maiores valores de carga e baixa produção de formaldeído e ácido fórmico), a eficiência da reação de oxidação de metanol é maior e provavelmente esta se conduz pelo caminho que produz CO_2 passando pelo intermediário CO_{ads} (reações 11 e 12).

Estas observações estão em concordância com os resultados eletroquímicos obtidos nos diagramas de Tafel (vide Figura 34) que mostraram que a atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é maior do que a apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, com maior destaque para o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 34).

Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).

Catalisador	Formaldeído (mM)	Ácido Fórmico (mM)	Carga / C
$\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$	ND*	0,03	70,65
$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$	0,04	0,05	24,30
$\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$	0,05	0,04	16,36
$(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	0,21	0,19	11,40
$\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek	0,24	0,21	3,50

* ND significa Não Detectado.

Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 35).

Assim, a elevada atividade catalítica apresentada pelo catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ pode ser devida à influencia de dois fatores: (i) a baixa produção de formaldeído e ácido fórmico como observado na análise dos subprodutos de eletrólise (Tabela 11) e (ii) à elevada produção de espécies oxigenadas a baixos potenciais, como foi mostrado pela mudança no coeficiente angular nos diagramas de Tafel, para valores de aproximadamente 140 mV dec^{-1} , indicando que a formação de espécies oxigenadas é bastante facilitada neste material (Figura 34). Consequentemente, este material é um forte candidato para aplicações práticas em anodos de células a combustível que funcionem diretamente com metanol.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados sobre os catalisadores preparados pelo método sol-gel, pode-se concluir que:

- O método sol-gel utilizado na preparação dos catalisadores mostrou ser um procedimento experimental bastante eficiente para produzir depósitos de catalisadores de tamanhos nanométricos com tamanhos de partícula que variam entre 2,8 e 3,5 nm para os catalisadores binários e entre 2,8 e 3,3 nm para os catalisadores ternários. Todos os catalisadores encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície do carbono com composições próximas aos valores experimentais, exceto para aqueles compósitos sintetizados com Pb e Mo. Onde se observa uma deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.
- A configuração do eletrodo de trabalho, preparado na forma de camada fina porosa, foi altamente satisfatória por produzir eletrodos fisicamente estáveis e altamente homogêneos.
- Como esperado para depósitos preparados por sol-gel, todos os compósitos depositaram-se preferencialmente como óxidos, e os óxidos que apresentaram maior porcentagem foram: RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3 . Já a platina manteve-se preferencialmente como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, onde a composição final mostrou Pt metálica, PtO e PtO_2 .
- Na oxidação eletroquímica de metanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado quase-estacionário e cronoamperometria, observou-se que os materiais ternários preparados neste trabalho apresentaram atividade catalítica maior a dos materiais binários e, em todos os casos, a oxidação de metanol ocorreu em valores de

potencial menores aos apresentados pela Pt comercial da E-Tek. Isto mostra que a combinação da Pt com um segundo ou terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades catalíticas.

- Os catalisadores que apresentaram os melhores resultados frente à reação de oxidação de metanol foram os que continham na sua composição Pt, Ru e Ir tais como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, seguidos pelo catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$. Esses materiais apresentaram uma diminuição no potencial de início da reação de oxidação de metanol de 294 mV, 248 mV, 242 mV e 203 mV, respectivamente, em relação ao valor medido sobre a Pt E-Tek.

- Segundo os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel, pode se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir na sua composição (Pt-Ir e Pt-Ru-Ir). Já para os outros catalisadores a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água.

- A análise por HPLC das alíquotas tomadas durante os testes cronopotométricos realizados sobre os catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho de cada grupo ($\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$) foram realizadas com a finalidade de acompanhar a formação de ácido fórmico e formaldeído. Considerando que estas espécies solúveis difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potencia devida à perda de carga por molécula de metanol. Pode-se concluir que o eletrodo que apresentou o melhor desempenho catalítico foi a $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ porque não teve produção de formaldeído e a produção de ácido fórmico foi menor do que a observada sobre os outros catalisadores estudados. Isto demonstra

que este catalisador é o mais eficiente na oxidação direta de metanol, (sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis) indicando que este catalisador é altamente promissor para o desenvolvimento de anodos eficientes para células a combustível operando diretamente com metanol.

TRABALHOS FUTUROS

- Estudos da adição de co-catalisadores (RuO_2 , IrO_x , CeO_2 , MoO_3 e PbO_x) na energia da banda “d” da Pt usando a técnica de XANES, com a finalidade de entender a função destes catalisadores nas propriedades catalíticas da Pt e a sua correlação com o estudo da reação de eletro-oxidação de metanol.
- Devido ao efeito sinérgico dos co-catalisadores estudados nesta tese para a oxidação eletroquímica de metanol, se faz interessante o estudo da oxidação de outros combustíveis.
- Com a finalidade de estudar a influencia dos intermediários formados durante a oxidação eletroquímica de metanol, podem ser realizados estudos da eletro-oxidação de CO adsorvido sobre os catalisadores preparados nesta tese.
- É importante também o estudo de elucidação do mecanismo da reação de eletro-oxidação de metanol usando técnicas *in-situ* como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
2. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
3. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.
4. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
5. LIZCANO-VALBUENA, W.H.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
6. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; FRETZEN, R.; JOUBEN, T.; KORALL, B. Highly dispersed metal clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 74, p. 323-333, 1992.
7. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; AVACA, L.A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1025-1028, 2004.
8. SALAZAR-BANDA, G.R.; SUFFREDINI, H.B.; CALEGARO, M.L.; TANIMOTO, S.T.; Avaca, L.A. Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 9-20, 2006.
9. FALLET, M.; MAHDJOUR, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol-gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.
10. AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v. 26, p. 155-162, 2004.
11. SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.
12. GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA, I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 27, p. 175-183, 2003.
13. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection. **Ceramics International**, v. 21, p. 403-406, 1995.

14. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO_2 coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 1, p. 177-184, 1994.
15. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 2, p. 529-534, 1994.
16. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A.; ZARZYCKI, J. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO_2 coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1081-1085, 1994.
17. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel TiO_2 - SiO_2 films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H_2SO_4 solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 142-148, 1995.
18. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO R.C. Electrochemical studies of the corrosion of 316L stainless steel coated with sol-gel ZrO_2 films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 6, p. 33-37, 1995.
19. PERDOMO, L.F.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel deposition of ZrO_2 films in air and in oxygen-free atmospheres for chemical protection of 304 stainless steel: a comparative corrosion study. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 15, p. 87-91, 1999.
20. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 159-163, 2000.
21. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical characterization of sol-gel protective ZrO_2 coatings on sintered stainless steel. **Key Engineering Materials**, v. 189-190, p. 358-362, 2001.
22. MATTOS-COSTA, F.I.; LIMA NETO, P. de; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 1998.
23. CAIRES, Maria Isabel. **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**. 2001. 154f. Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais: IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
24. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 385-392, 2005.

25. LEE, K.; NAM, J.H.; LEE, J.H.; CHO, S.M.; JUNG, C.H.; CHOI, H.G.; CHANG, Y.Y.; KWON, Y.U.; NAM, J.D. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 113-118, 2005.
26. IWASITA, T.; NART, F.C.; VIELSTICH, W. FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt. Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94 n. 9, p. 1030-1034, 1990.
27. GUPTA, S.S.; MAHAPATRA, S.S.; DATTA, J. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 169-174, 2004.
28. WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v. 42, p. 3251-3272, 2004.
29. PEREIRA, M.G.; JIMÉNEZ, M.D.; ELIZALDE, M.P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3917-3925, 2004.
30. SEILER, T.; SAVINOVA, E.R.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3927-3936, 2004.
31. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.
32. SOUZA, José Pio Iúdice de. **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu: um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in-situ e DEMS on-line**. 2000. 159f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
33. HOUSMANS, T.H.M.; WONDERS, A.H.; KOPER, M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 10021-10031, 2006.
34. LOPES, M.I.S.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. On the nature of the adsorbates resulting from the chemisorption of methanol at a platinum electrode in acid medium. An EMIRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 313, p. 323-339, 1991.
35. LIU, Y.; MURAOKA, M.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K-I.; KAMIYA, N. Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5781-5788, 2007
36. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.

37. KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
38. TONG, Y. Y.; KIM, H.S.; BABU, P.K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 468-473, 2002.
39. ROLISON, D.R.; HAGANS, P.L.; SWIDER-LYONS, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, p. 774-779, 1999.
40. LONG, J.W.; STROUD, R.M.; SWIDER-LYONS, K.E.; ROLISON, D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation: avoid PtRu bimetallic alloys!. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9772-9776, 2000.
41. DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; SWIDER-LYONS, K.E.; LOVE, C.T.; ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12677-12683, 2002.
42. SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1817-1822, 2006.
43. PROFETI, L.P.R.; SIMÕES, F.C.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1195-1201, 2006.
44. GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 9997-10003, 1998.
45. LIDE, D. R. (Ed). **CRC Handbook of chemistry and physics**. 77. ed. Boca Raton: CRC, 1996. p. 10-181.
46. LIANG, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; ZHU, X.; TIAN, Z.; XU, D.; YI, B. Preparation and characterization of carbon-supported PtRuIr catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 468-476, 2006.
47. SIVAKUMAR, P.; TRICOLI, V. Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. A167-A170, 2006.
48. CAMPOS L.C, ROLDÁN C, APONTE M, ISHIWAKA Y, CABRERA C.R. Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 206-215, 2005.

49. WANG, J.; XI, J.; BAI, Y.; SHEN, Y.; SUNC, J.; CHENA, L.; ZHUA, W.; QIU, X. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 555–560, 2007.
50. CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4043-4049, 2004.
51. SUFFREDINI, H.B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L.A. Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 355–362, 2007.
52. SHILLER, P.; AND ANDERSON, A.B. Effects of chemisorbed and substitutional 0, I, and II Ge, Sn, and Pb on CO adsorption on Pt(111): molecular orbital theory. **Surface Science**, v. 236, p. 225-232, 1990.
53. ORDÓÑEZ, L.C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMÍREZ, J. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 46–52, 2005.
54. OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v.28 p. 55-62, 2003.
55. MYLSWAMY, S.; WANG, C.Y.; LIU, R.S.; LEE, J.-F.; TANG, M.-J.; LEE, J.-J.; WENG, B.-J. Anode catalysts for enhanced methanol oxidation: An in situ XANES study of PtRu/C and PtMo/C catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 412, p. 444–448, 2005.
56. TANAKA, A.A.; FIERRO C.; SCHERSON D.; YEAGER E.B. Electrocatalytic aspects of iron phthalocyanine and its mu-oxo derivatives dispersed on high surface-area carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 3799-3807, 1987
57. GOJKOVIĆ, S.L.J.; VIDA KOVIĆ, T.R.; ĐUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3607-3614, 2003.
58. DEAN, A.J. (Ed.). **Lange's Handbook of Chemistry**. 13. ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.
59. RAMAN, R.K.; SHUKLA, A.K.; GAYEN, A.; HEGDE, M.S.; PRIOLKAR, K.R.; SARODE, P.R.; EMURA, S. Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 45–55, 2006.
60. SALOMONSSON, A.; PETORAL Jr., R.M.; UVDAL, K.; AULIN, C.; KALL, P.-O.; OJAMÄE, L.; STRAND, M.; SANATI, M.; SPETZ, A.L. Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications – an experimental and theoretical study. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p.899–910, 2006.

61. HARA, M.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MASUMOTO, T. X-ray photoelectron spectroscopic study of electrocatalytic activity of platinum group metals for chlorine evolution. **Electrochimica Acta**, v. 28 p. 1073-1081, 1983.
62. RAMANA, C.V.; ATUCHIN, V.V.; KESLER, V.G.; KOCHUBEY, V.A.; POKROVSKY, L.D.; SHUTTHANANDAN, V.; BECKER, U.; EWING, R.C. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5368–5374, 2007.
63. LARACHI, F.; PIERRE, J.; ADNOT, A.; BERNIS, A. Ce 3d XPS study of composite $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$ wet oxidation catalysts. **Applied Surface Science**, v. 195, p. 236–250, 2002.
64. MASTELARO, V.R.; LISBOA-FILHO, P.N.; NEVES, P.P.; SCHREINER, W.H.; NASCENTE, P.A.P.; EIRAS, J.A. X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 476–481, 2007.
65. CAO, H.; WANG, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3280–3287, 2006.
66. BÖNNEMANN, H.; BRINKMANN, R.; BRITZ, P.; ENDRUSCHAT, U.; MÖRTEL, R.; PAULUS, U.A.; FELDMEYER, G.J.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 3, p. 199–206, 2000.
67. QIAN, Y.; WEN, W.; ADCOCK, P.A.; JIANG, Z.; HAKIM, N.; SAHA, M.S.; MUKERJEE, S. PtM/C Catalyst prepared using reverse micelle method for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1146-1157, 2008.
68. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B39-B47, 2007.
69. SHIM, J.; JOUNG, K.Y.; AHN, J.H. LEE, W.M. Carbon-supported platinum nanoparticles synthesized by plasma-chemical reduction method for fuel cell applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B165-B169, 2007.
70. SALAZAR-BANDA, G.R.; EGUILUZ, K.I.B.; AVACA, L.A. Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications. **Electrochemistry Communications** v. 9, p. 59–64, 2007.
71. SUFFREDINI, Hugo Barbosa. **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica sol-gel para a oxidação e metanol e etanol**. 2005. 135f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
72. CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.

73. GENG, D.; LU, G. Dependence of onset potential for methanol electrocatalytic oxidation on steric location of active center in multicomponent electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11897–11902, 2007.
74. DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of Ru + Ti + Ce mixed oxide electrodes for the Cl_2 evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3525-3530, 1997.
75. SANTANA, M.H.P.; DA SILVA, L. M.; DE FARIA, LUIZ A. Investigation of surface properties of Ru-based oxide electrodes containing Ti, Ce and Nb. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1885-1891, 2003.
76. MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 2003.
77. SCHELL, M.; XU, Y.; AMINI, A. An electrochemical mechanism for the voltammetric oxidation of methanol and its relationship with period-doubling bifurcations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 12768-12775, 1994.
78. JANSSEN, M.M.P.; MOOLHUYSEN, J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 289–296, 1977.
79. HYUN, M-S.; KIM, S-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D. Effect of NaBH_4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, p. 138–145, 2008
80. GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3637-3644, 1998.
81. FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
82. WATANABE, M.; MOTOO, S.J. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
83. TAPAN, N.A.; PRAKASH, J. Determination of the methanol decomposition mechanism on a polycrystalline platinum electrode. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 29, p. 95-103, 2005..
84. CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G.L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, p. 207–218, 1993.
85. GOJKOVIĆ, S.Lj.; VIDAKOVIĆ, T.R. Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 633-642, 2001.

86. SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p. 1-4, 1999.
87. ARAMATA, A.; YAMAZAKI, T.; KUNIMATSU, K.; ENYO, M.; Electrooxidation of methanol on iridium in acidic solutions: Electrocatalysis and surface characterization by infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 2309–2314, 1987.
88. SHILOV, A.E. **Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes**. Dordrecht: Boston, 1984. p. 24–34.
89. CHIN, R.M.; DONG, L.; DUCKETT, S.B.; PARTRIDGE, M.G.; JONES, W.D.; PERUTZ, R.D. Control of η^2 -coordination vs. C-H bond activation by rhodium: The role of aromatic resonance energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 7685–7695, 1993.
90. BENGALI, A.A.; ARNDTSEN, B.A.; BURGER, P.M.; SCHULTZ, R.H.; WEILLER, B.H.; KYLE, K.R.; MOORE, C.B.; BERGMAN, R.G. Activation of carbon-hydrogen bonds in alkanes and other organic molecules by Ir(I), Rh(I) and Ir(III) complexes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 281–288, 1995
91. GUO, J.W.; ZHAO, T.S.; PRABHURAM, J.; CHEN, R. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.156, p. 345-354, 2006
92. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3219-3231, 2002.
93. BAGOTZKI, V.S.; VASSILIEV, YU.B.; KHAZOVA, O.A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, p. 229-238, 1977.
94. OTA, K.-I.; NAKAGAWA, Y.; TAKAHASHI, M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 179, p.179-186, 1984.
95. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843–846, 2003.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

São Carlos
2008

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

**São Carlos
2008**

A Deus, pois sem Ele nada seria possível.

*Ao meu esposo Giancarlo e à minha filinha Katherine, com todo meu amor e
carinho.*

Aos meus pais, José e Teresa (In memoriam) com amor e saudade.

As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, por todos estes anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado, pela amizade e pela transmissão de conhecimentos durante todos estes anos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.
- ✓ Ao João Tiengo, pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório e pela grande amizade.
- ✓ Ao Dr. Marcelo L. Calegaro, pelas discussões e pela amizade.
- ✓ Ao Dr. Peter Hammer do Instituto de Química da UNESP Araraquara, pelas medidas de XPS, assim como pela amizade.
- ✓ As minhas grandes amigas, Rosamel, Katia, Maribel, Patricia e Miriam.
- ✓ Aos amigos do GMEME; Andressa, Claudia Breda, Claudia Razzino, Eliana, Fabiano, Fernando, Gustavo, Inês, Juliana, Milena, Murilo, Rafael, Raquel, Solange e Sônia.
- ✓ À Silvia e à Andréia, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.
- ✓ Ao CNPq, pela bolsa de doutorado.
- ✓ À USP e ao IQSC, pela excelente infra-estrutura.
- ✓ A Deus por todos os momentos da minha vida.
- ✓ Ao meu esposo Giancarlo, pelo grande amor, companheirismo, paciência, apoio e grande ajuda na realização desta tese. E por estar sempre do meu lado nos momentos difíceis e alegres desta jornada.
- ✓ À minha filha Katherine pela ternura, amor, alegria que me brinda desde sua chegada. E por me dar a força para seguir adiante.
- ✓ Aos meus pais, José e Teresa, pelo amor, paciência, incentivo e excelente exemplo que sempre me brindaram.
- ✓ As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra, por estarmos sempre unidas a pesar da distancia.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Células a Combustível.....	1
I.1.1. Tipos de células a combustível	3
I.2. O Método Sol-Gel	4
I.3. Oxidação de Metanol.....	7
I.4. Estado da Arte	10
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
III.1. Materiais	19
III.1.1. Eletrodos	19
III.1.2. Célula Eletroquímica.....	20
III.1.3. Soluções de Trabalho	21
III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados.....	21
III.2. Métodos	23
III.2.1. Preparação dos catalisadores.....	23
III.2.2. Preparação dos eletrodos	24
III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos	25
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel.....	26
IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados	26
IV.1.1.1. Catalisadores Binários.....	27
IV.1.1.2. Catalisadores Ternários.....	33
IV.1.2. Estudos Eletroquímicos	50
IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores	50
IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	51
IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	53
IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol.....	57
IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	58
IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	65
CONCLUSÕES.....	85
TRABALHOS FUTUROS.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.....	19
Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.....	20
Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação CuK α , método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.	28
Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	29
Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.....	31
Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	32
Figura 7 – Difratomogramas de raios X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação CuK α , método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.....	34
Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.	35
Figura 9 – Micrografias de MET dos compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	37
Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para os compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	38
Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	40
Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C.....	41
Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do compósito Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C.	44
Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d _{5/2} (A) e 3d _{3/2} (B) do espectro de XPS do compósito Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C.....	46
Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	47
Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	49
Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	50
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, (C) Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, (D) Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (E)	

(PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	52
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	54
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	55
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	56
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	57
Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5mV s ⁻¹	58
Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, (C) Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, (D) Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (E) (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	59
Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	63
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹ ...67	67
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	67
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69
Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	70
Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	72
Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	74
Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} (RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	76
Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	77
Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) sobre diversos catalisadores.	79
Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek e (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C. ...	81
Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. ...	82
Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C (Figura 35).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível	3
Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.....	21
Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	30
Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	36
Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}$	42
Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}$	45
Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}$	46
Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}$	48
Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.....	64
Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.....	73
Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).	83

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFC (“Alkaline Fuel Cell”)

DEMS (“Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica”)

DMFC (“Direct Methanol Fuel Cell”)

DRX (“Difratometria de Raios-X”)

EDX (“Energia Dispersiva de Raios-X”)

EMIRS (“Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy”)

FTIR (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)

HESS (“Hydrogen Electrode in the Same Solution”)

HPLC (“High Performance Liquid Chromatography”)

MCFC (“Molten Carbonate Fuel Cell”)

MET (“Microscopia Eletrônica de Transmissão”)

MEV (“Microscopia Eletrônica de Varredura”)

MWCVD (“Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition”)

PAFC (“Phosphoric Acid Fuel Cell”)

PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”)

RHE (“Reversible Hydrogen Electrode”)

rds (“rate-determining-step”)

SCE (“Saturated Calomel Electrode”)

SHE (“Standard Hydrogen Electrode”)

SOFC (“Solid Oxide Fuel Cell”)

XANES (“X-Ray Absorption Near-Edge Structure”)

XPS (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”)

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e caracterização de novos materiais catalíticos para a oxidação de metanol em aplicações em células a combustível de metanol direto. Os materiais foram preparados utilizando o método sol-gel pela incorporação de diversas quantidades de metais, tais como: Ru, Ir, Ce, Mo e Pb sobre amostras de pó de Pt/C da E-Tek (10% Pt). Na maioria dos casos, o compósito resultante estava formado pelos referidos óxidos metálicos como observado nas medidas de caracterização física.

Os sistemas estudados incluíram as seguintes misturas binárias: $(\text{Pt}_{0,50}-(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$) e as misturas ternárias: $(\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$).

Medidas de difratometria de raios-X, mostraram que todos os metais incorporados às amostras de Pt/C sintetizam-se como óxidos (RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3), enquanto que a platina manteve-se como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, nos quais na sua composição final mostraram Pt, assim como, PtO e PtO_2 .

Os compósitos preparados pelo método sol-gel foram de tamanho nanométrico (2,8-3,5 nm) como observado por microscopia eletrônica de transmissão assim como por difração de raios-X, enquanto que, medidas de energia dispersiva de raios-X mostraram que os compostos apresentam composições próximas aos valores usados na preparação experimental.

A oxidação de metanol foi estudada em todos os compósitos por voltametria cíclica seguida pelas curvas de polarização em estado quase-estacionário com os correspondentes diagramas de Tafel e finalmente pelos testes cronoamperométricos com análise por cromatografia dos principais produtos na solução.

Os valores do coeficiente angular obtidos nos diagramas de Tafel (b) são um indicativo que a etapa determinante da velocidade da reação (rds) de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir é a quebra de uma das ligações C-H na molécula de CH₃OH com a transferência do primeiro elétron ($b = 120 \text{ mV dec}^{-1}$). Entretanto, para os outros catalisadores estudados os valores de b estão em torno de 90 mV dec^{-1} , indicando que a rds nesses casos pode ser à remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes da oxidação da molécula de água (R-OH^{*}).

Por outro lado, análises cromatográficas dos produtos formados em solução durante os testes cronoamperométricos mostraram que o compósito Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C apresentou o melhor desempenho catalítico para oxidação de metanol. Isto devido a que, sobre este catalisador, não foi observado acúmulo de formaldeído em quanto que o ácido fórmico remanescente foi menor do que o observado sobre os outros catalisadores estudados, usando cargas elétricas equivalentes. Isto é um forte indicativo de que a oxidação de metanol em este material é eficiente, oxidando também moléculas de formaldeído e ácido fórmico até CO₂ sem a formação de intermediários solúveis na solução.

Portanto, este estudo mostra claramente que os melhores catalisadores para a oxidação de metanol são: Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-IrO_x)_{0,50}/C e Pt_{0,75}(RuO₂-IrO_x)_{0,25}/C, confirmando que a combinação de Pt, Ru e Ir é promissora para esta aplicação.

ABSTRACT

The preparation and the physical and electrochemical characterization of several binary and ternary new composite catalytic materials for the direct oxidation of methanol in fuel cell systems are described here. The materials were prepared using the sol-gel method for the incorporation of variable amounts of metals such as Ru, Ir, Ce, Mo and Pb onto commercial samples of Pt/C powder from E-Tek (10% Pt). In most cases, the resulting composite was formed by the corresponding metal oxides as indicated by the subsequent physical characterization measurements.

The systems studied included the following binary mixtures: $\text{Pt}_{0.50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and the ternary ones: $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.25}\text{/C}$

X-ray diffraction measurements revealed that all metals incorporated to the Pt/C samples appeared as oxides (e.g. RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 and MoO_3) while platinum remained metallic except for the composites containing lead where the final composition showed metallic Pt as well as PtO and PtO_2 .

The sol-gel prepared composites were nanometric in size (2.8 – 3.5 nm) as shown by electronic transmission microscopy as well as by X-ray diffraction while energy dispersive X-ray measurements indicated that the composites have compositions values very close to those of the experimental preparation.

Methanol oxidation was studied on all composites by cyclic voltammetry followed by quasi steady-state polarization curves with the corresponding Tafel plots and, finally, by chronoamperometric tests with analyses of the main products in solution by chromatography.

The measured values of the Tafel coefficient (b) are an indicative that the rate-determining-step (rds) for methanol oxidation on catalysts containing Ir is the rupture of one of the C-H bonds in the CH₃OH molecule with the transference of one electron ($b = \sim 120$ mV dec⁻¹). For the other composites studied the b values are around 90 mV dec⁻¹ indicating that the rds in those cases could be the oxidative removal of CO_{ads} by the adsorbed intermediates of the water molecule oxidation (R-OH[•]).

On the other hand, the chromatographic analyses of the products formed in solution during the chronoamperometric tests seem to point out that the Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C composite is the one with the best catalytic performance for methanol oxidation. This is because for that material an accumulation of formaldehyde was not observed while the remnant formic acid was lower than for the other tested composites using equivalent electric charges. This is a strong indicative that the oxidation of methanol on that material efficiently also oxidizes the formaldehyde and the formic acid molecules to CO₂ not leaving soluble intermediates in solution.

Therefore, the present studies clearly show that the best catalysts for methanol oxidation are: Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C, Pt_{0.50}(RuO₂-IrO_x)_{0.50}/C and Pt_{0.75}(RuO₂-IrO_x)_{0.25}/C, thus confirming that a proper combination of Pt, Ru and Ir is very promising for such application.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1. Células a Combustível

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência, apresentando grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. Atualmente, as células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. Já se encontram comercialmente células a combustível com eficiência elétrica de ~45% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 80%, aproveitando-se também, o calor gerado pela própria célula (co-geração). Entretanto, um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado.

As células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem as limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot inerente às máquinas térmicas¹. O desenvolvimento destes dispositivos foi lento no princípio, e a maior parte dos trabalhos realizados eram dedicados ao estudo da chamada célula a combustível de hidrogênio.

As reações que ocorrem nos eletrodos de difusão de gás para o sistema H₂/O₂ são:

O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar atmosférico, enquanto que a forma mais barata de obter o hidrogênio é pelo do processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não).

A utilização de hidrogênio como combustível oferece diversas vantagens, como a ausência de subprodutos tóxicos (o único subproduto, no caso, é a água) e a alta reversibilidade quando forem utilizados catalisadores adequados. As elevadas densidades de corrente de troca que podem ser obtidas a partir da reação de oxidação de hidrogênio sobre catalisadores do grupo da Pt e Pd, fazem destes os materiais mais adequados para serem utilizados como catalisadores no ânodo das células a combustível em eletrólitos ácidos.

No entanto, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis. Devido a esta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos^{1,2,3}.

O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de membrana trocadora de prótons “Direct Methanol Fuel Cell – DMFC”⁴. Esta célula é alimentada com metanol na forma de vapor ou líquido e opera em baixas temperaturas (<100 °C). Idealmente as reações que ocorrem em células a metanol direto são:

A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (1,23 V). Entretanto, a reação é bastante lenta como resultado da

formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais bem menores.

I.1.1. Tipos de Células a Combustível

Geralmente, os vários tipos de células a combustível classificam-se pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação². Na Tabela 1 estão incluídos os diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temperatura (°C)
Alcalina (AFC)	KOH (OH^-)	60 – 90
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion [®] (H_3O^+)	80 – 90
Ácido fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 (H_3O^+)	150 – 200
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO_3^{2-})	650 – 700
Cerâmicas (SOFC)	ZrO_2 (O^{2-})	800 – 1000

- **Células Alcalinas (AFC):** Têm um papel importante em viagens espaciais, não apresentando aplicação terrestre devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultrapuros. Além disso, operam a baixas temperaturas e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito. Entretanto, este tipo de célula foi o precursor das células mais modernas.

- **Células de Membrana de Troca Protônica (PEMFC):** Opera em temperaturas baixas (em torno de 80 °C) e utiliza catalisadores de platina. Quando o hidrogênio é obtido por reforma o

catalisador de platina pode ser contaminado por CO, diminuindo assim a eficiência da célula. Este tipo de célula é adequado para utilização estacionária de pequena potência e em aplicações veiculares.

- ***Células de Ácido Fosfórico (PAFC)***: O ácido fosfórico é condutor protônico a temperaturas entre 150 e 200 °C. Nesta célula a platina é menos sensível à contaminação por CO nesta faixa de temperatura e por isso a célula PAFC apresenta comprovada durabilidade e é bastante adequada à geração estacionária de energia.

- ***Carbonatos Fundidos (MCFC)***: O eletrólito desta célula conduz íons CO_3^{2-} em temperaturas em torno de 700 °C, o que a torna adequada para a co-geração e a geração estacionária de energia. A célula MCFC pode, em princípio, ser alimentada diretamente com hidrocarbonetos, convertidos a hidrogênio pelo processo de reforma interna.

- ***Célula de Óxido Sólido (SOFC)***: Funciona em temperaturas entre 800 e 1000 °C e pode ser alimentada com hidrogênio e monóxido de carbono. A alta temperatura de operação dificulta a construção e encarece a tecnologia, razão pela qual se buscam cerâmicas condutoras iônicas que funcionem a temperaturas mais moderadas. Estas células são adequadas para aplicações estacionárias em grande escala.

I.2. O Método Sol-Gel

Os catalisadores usados em células a combustível são preparados normalmente como partículas dispersas em carbono de alta área superficial. Diversos métodos têm sido utilizados para depositar partículas catalíticas num substrato incluindo redução química por ácido fórmico⁵ de sais inorgânicos contendo os metais de interesse e o método de Bönnemann⁶. Este

ultimo método envolve a redução de um sal metálico inorgânico apropriado em um meio orgânico redutor (alquilhidrotriorganoboratos). O método de Bönnemann parece ser um método muito atraente pela capacidade de produzir partículas nanoestruturadas com tamanho bem controlado; característica essencial na produção de catalisadores. Entretanto, este método é bastante complicado, envolvendo diversas etapas e o uso de aparelhos sofisticados.

Uma alternativa muito atraente, capaz de produzir catalisadores com características desejadas é o método sol-gel, que tem sido recentemente reportado como um método eficiente, simples e de baixo custo para sintetizar catalisadores ativos para a oxidação de metanol^{7,8}. O método sol-gel é muito adequado para preparar metais ou óxidos metálicos⁷ com alta área superficial. Além do mais, o método sol-gel permite a produção de materiais com composições complexas de forma simples, direta e rápida.

O método sol-gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetil-acetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico.

De modo geral, as reações envolvidas no método sol-gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:

A reação de hidrólise, representada pela equação (5), ocorre pela substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelatinização (equações (6) e (7)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de calcinação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções precursoras para os substratos, como “spin-coating”⁹, “dip-coating”¹⁰ e pincelamento¹¹.

O método sol-gel permite a síntese de uma ampla gama de composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de calcinação (temperatura, tempo e atmosfera)¹². Uma outra vantagem do método sol-gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria¹³, que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. A maior desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método sol-gel tem sido amplamente utilizado neste grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão^{13 - 21} e materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água^{11,22}. A possibilidade de utilização de alcóxidos (como por exemplo: acetilacetatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores densificados em atmosfera isenta de oxigênio foi relatada inicialmente pelo nosso grupo¹⁹; os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza, já que estes alcóxidos contêm quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos em substâncias que são reativas com o oxigênio, como é o caso do carbono grafite utilizado neste trabalho. Neste sentido, Caires²³ desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método sol-gel.

Assim, o método sol-gel será utilizado nesta tese para a deposição dos catalisadores nanoestruturados sobre partículas de carbono de alta área superficial.

I.3. Oxidação de Metanol

A necessidade de novas formas de conversão de energia mais eficientes é atualmente evidente por duas razões importantes, isto é, a futura escassez de fontes de combustíveis fósseis, assim como, a urgência em reduzir os níveis de poluição produzidos pelos combustíveis fósseis em centros urbanos. Neste sentido, as células a combustível são fontes de energia muito promissoras devido a sua alta eficiência de combustão eletroquímica em comparação com a combustão química, minimizando assim a formação de subprodutos que poluem o nosso planeta. Entre os diferentes sistemas de investigação, o uso de metanol como combustível tem sido objeto de numerosos estudos desde que avanços consideráveis têm sido alcançados usando este combustível^{8,24-26}.

O metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível por ser líquido a temperatura ambiente, o que facilita a sua manipulação e transporte em comparação ao hidrogênio.

As células a combustível operando diretamente com metanol (DMFC) são dispositivos nos quais ocorre a oxidação do metanol no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, produzindo energia elétrica “limpa”. Um dos maiores problemas a serem superados nestes dispositivos está relacionado ao baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos.

Neste sentido, diferentes trabalhos aparecem com o único objetivo de encontrar um material anódico catalítico, ou seja, que oxide álcoois em baixos sobrepotenciais com corrente significativamente elevada²⁷⁻³¹.

Em meio ácido, a reação de oxidação do metanol pode, de maneira resumida, ser representada da seguinte forma³²:

Entretanto, um esquema mais completo do mecanismo da reação de oxidação de metanol sobre platina, que mostra a dependência dos caminhos reacionais com a etapa inicial de dehidrogenação (ruptura das ligações O–H ou C–H) e a formação de intermediários solúveis, tais como ácido fórmico e formaldeído, é mostrado a seguir³³:

As reações 1–7 apontam para a formação de intermediários que se ligam fortemente à superfície eletródica, enquanto que, as reações 8–15 conduzem à formação de intermediários solúveis que podem ser ainda oxidados até CO_2 . As técnicas de EMIRS³⁴ (sigla do inglês: Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) e FTIR³⁵ (sigla do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) são de fundamental importância para confirmar a presença

de CO e COH, por exemplo, na superfície de materiais utilizados para realizar a oxidação do metanol.

O material eletródico mais investigado para realizar a oxidação do metanol, por excelência, é a platina, já que apresenta a maior atividade para a oxidação eletroquímica de metanol. Sabe-se, porém, que o desempenho da platina pura não é muito satisfatório devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos (CO), necessitando da formação de espécies oxigenadas para oxidar o CO a CO₂, conforme esquema reacional apresentado a seguir:

A formação de espécies oxigenadas em eletrodos de platina inicia-se em sobrepotenciais relativamente altos (perto de 0,8 V *vs* HESS, sigla do inglês: Hydrogen Electrode in the Same Solution), no qual deve ocorrer a formação de Pt-(OH) e PtO, inviabilizando a utilização deste material como ânodo.

Esforços para reduzir a quantidade de CO adsorvido são centralizados no uso de co-catalisadores. A combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades eletrocatalíticas. Entre os metais mais utilizados encontra-se o rutênio o qual ativa moléculas de água e provê locais preferenciais para a adsorção de -OH_{ads} a potenciais menos positivos do que a Pt (mecanismo bifuncional³⁶). Abundantes espécies -OH_{ads} são necessárias para oxidar completamente os intermediários adsorvidos sobre a Pt até CO₂. Alguns outros autores propõem que o Ru incrementa a velocidade de oxidação de metanol mediante um efeito eletrônico sobre os átomos de Pt vizinhos, conhecido como o efeito ligante^{37,38} e propõem que o Ru pode acelerar

a adsorção e desidrogenação do metanol sobre sítios de Pt a baixos potenciais, ou que pode debilitar a ligação Pt-CO, facilitando a oxidação de CO a potenciais mais baixos.

Neste contexto, alguns trabalhos³⁹⁻⁴¹ mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados apresenta uma atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol várias ordens de magnitude maior do que uma liga metálica Pt-Ru. Santos e colaboradores⁴², usando a técnica de nanobalança eletroquímica de quartzo, demonstraram que a oxidação de metanol ocorre sem a participação do CO adsorvido (nem outros intermediários também adsorvidos) sobre um filme fino de RuO₂ depositado por sol-gel sobre um substrato de Pt no cristal de quartzo. Em outro estudo, Profeti e colaboradores⁴³ observaram uma contribuição benéfica do RuO₂ para a oxidação de metanol realizada sobre catalisadores em pó de Pt-RuO₂ preparados pela técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos. Estas publicações reforçam a necessidade de estudar a atividade eletrocatalítica de óxidos metálicos frente às reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

Apesar dos grandes avanços em termos de desempenho de DMFC, obtidos com o desenvolvimento de ligas de Pt-Ru, a utilização desses dispositivos a nível comercial ainda não é viável. Assim, a modificação de Pt-Ru com um terceiro ou quarto metal tem se mostrado uma alternativa muito atraente e promissora, alguns desses estudos se encontram relatados a continuação.

I.4. Estado da Arte

Gurau e colaboradores⁴⁴ caracterizaram estrutural e eletroquimicamente catalisadores binários, ternários e quaternários contendo ligas de platina para a oxidação eletroquímica de metanol. A partir da análise do gráfico das energias de dissociação das ligações M-C e M-O de compostos diatômicos na fase gasosa (onde M é o metal)⁴⁵, reportaram que a ligação Ir-O é relativamente fraca e similar em força à ligação Pt-O, enquanto que, a ligação Ir-C apresenta

maior força do que a ligação Pt-C. Estes autores estudaram a oxidação de metanol usando uma liga Pt-Ru-Os-Ir. Estudos anteriores realizados pelo mesmo grupo de pesquisa concluíram que a adição de dois elementos oxofílicos (Ru e Os) melhora a atividade catalítica da Pt. Neste trabalho os autores realizaram medidas de curvas de polarização anódica para a oxidação de metanol sobre catalisadores quaternários contendo Pt-Ru-Os-Ir e demonstraram que o catalisador contendo $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ começa a oxidar metanol em potências de aproximadamente 120 mV (*vs* RHE, Reversible Hydrogen Electrode) menos positivos do que no catalisador PtRu preparado pelo mesmo método.

Adicionalmente, curvas de corrente normalizada pela massa de catalisador *versus* potencial aplicado no anodo, realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ e $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{25}\text{Os}_{10}$, mostraram que a adição de irídio no catalisador contendo Pt-Ru-Os aumenta em aproximadamente 5 vezes a corrente quando o potencial é de 320 mV. Estes autores concluíram que a adição de Ir aparentemente ativa a ligação C-H na molécula de metanol.

Liang e colaboradores⁴⁶ prepararam um catalisador contendo Pt-Ru-Ir suportado em carbono usando um método de irradiação de microondas com posterior tratamento térmico. A caracterização física do catalisador foi feita utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os autores utilizaram também a técnica de voltametria de dissolução anódica de CO. Os resultados obtidos sobre o catalisador Pt-Ru-Ir foram comparados com o catalisador Pt-Ru/C da E-Tek e com os catalisadores Ir e Pt-Ru preparados pelo método de irradiação de microondas. O catalisador Pt-Ru-Ir apresentou diâmetro de partícula de aproximadamente 2,9 nm, e foram observados óxidos de irídio (IrO_2) e de rutênio (RuO_2) na sua composição. Foi observado nas medidas eletroquímicas que o pico de oxidação de CO_{ads} sobre o catalisador Pt-Ru-Ir se dá em 250 mV (*vs* SCE, Saturated Calomel Electrode) e nos catalisadores Pt-Ru (E-Tek) e Pt-Ru por eles preparado se dá em 310 e 450

mV, respectivamente. Os autores sugeriram que o elevado desempenho do catalisador Pt-Ru-Ir/C pode ser devido à adição de irídio, particularmente de IrO₂. Também foi observada uma excelente atividade eletrocatalítica do nanocompósito Pt-Ru-Ir suportado em carbono para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO⁴⁶.

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ prepararam catalisadores nanoparticulados de Pt-Ru-Ir sobre carbono usando o método de deposição de vapor. Estudos de MET revelaram que o diâmetro de partícula dos catalisadores ternários era de aproximadamente 2,5 nm. Medidas de DRX acusaram a presença de Pt metálica e, o Ir e o Ru se encontraram formando uma liga com a Pt. A atividade dos catalisadores para a oxidação de metanol foi investigada usando voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria de dissolução anódica de CO adsorvido, sendo os resultados comparados com os obtidos sobre Pt-Ru/C preparado também pelo mesmo método. A velocidade de varredura usada na voltametria cíclica para a oxidação de metanol foi de 10 mV s⁻¹ e o início da oxidação de metanol não apresentou diferenças significativas entre os catalisadores Pt-Ru/C e os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. Entretanto, para potenciais maiores que 400 mV (*vs* SHE, Standard Hydrogen Electrode), foi registrado um aumento nas densidades de corrente dos catalisadores ternários em comparação com o catalisador Pt-Ru/C. Foi observado também nas curvas cronamperométricas realizadas a potencial constante de 600 mV durante 30 minutos, que os catalisadores compostos por Pt-Ru-Ir apresentaram densidades de corrente entre 6 e 12 vezes maiores do que a observada sobre o catalisador Pt-Ru/C. A voltametria de dissolução de CO mostrou que esta superior atividade catalítica se deve em parte à grande área superficial dos catalisadores contendo Ir e em parte à elevada resistência ao envenenamento por CO, devido à presença de irídio.

Por outro lado, Campos e colaboradores⁴⁸ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol em eletrodos de Pt-CeO₂ preparados pelo método de oclusão a potencial constante em um banho contendo cério e a espécie eletroativa (K₂PtCl₆), utilizando carbono vítreo como

substrato. Todos os resultados obtidos sobre este catalisador foram comparados com o catalisador Pt/C preparado pelo mesmo método. Os compósitos foram caracterizados por XPS, onde o Ce encontra-se na forma de CeO₂ e a Pt como Pt, PtO e PtOH. Adicionalmente, estudos de impedância eletroquímica mostraram que o eletrodo de Pt-CeO₂/C apresenta uma menor resistência à transferência de carga ($R_p = 9,13 \times 10^3 \Omega$) em comparação com o eletrodo de Pt/C ($R_p = 1.88 \times 10^4 \Omega$), favorecendo desta forma a oxidação de metanol.

A atividade catalítica do compósito Pt-CeO₂ foi examinada também por cronoamperometria em meio ácido. Estas medidas foram realizadas a potencial constante de 250 mV (vs Ag/AgCl). Os resultados obtidos mostraram que o catalisador contendo Pt-CeO₂ apresenta maiores densidades de corrente em comparação com o eletrodo que contém somente Pt, sendo este um indicativo do bom efeito catalítico do CeO₂ na matriz da Pt no catalisador Pt-CeO₂/C. Segundo os autores a oxidação de metanol se dá sobre a Pt formando CO e o CeO₂ prove os átomos de oxigênio para a formação de CO₂.

Em uma tentativa de utilizar CeO₂ como co-catalisador da Pt para a oxidação eletroquímica de metanol, Wang e colaboradores⁴⁹ prepararam o catalisador Pt-CeO₂ suportado em nanotubos de carbono (Pt-CeO₂/CNTs), por adsorção de nanopartículas de Pt em nanotubos de carbono revestidos de CeO₂. Medidas de DRX realizadas sobre o catalisador Pt-CeO₂/CNTs mostraram a coexistência de Pt e CeO₂ no compósito. O compósito Pt-CeO₂/CNTs foi comparado com Pt/CNTs em termos de superfície de área eletroativa e da atividade para a oxidação de metanol. A área eletroativa foi calculada assumindo que a superfície da Pt é coberta por uma monocamada de hidrogênio e tomaram 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ como referência e a utilização da Pt foi refletida em termos de superfície de área eletroativa por unidade de massa de Pt. Os autores observaram nos perfis voltamétricos dos eletrodos (Pt-CeO₂/CNTs e Pt/CNTs) que a área eletroativa não apresenta uma grande diferença sendo

obtidos os valores de $520 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt-CeO₂/CNTs e de $515 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt/CNTs, em meio ácido.

As voltametrias realizadas para a oxidação de metanol mostraram um incremento da corrente de 383 (Pt/CNTs) para 638 A g^{-1} (Pt-CeO₂/CNTs). Por outro lado o início da oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos para o compósito binário em comparação com o compósito contendo somente Pt. Medidas de cronoamperometria realizadas para a oxidação de metanol em meio ácido a 600 mV (*vs* SCE) durante 3000 segundos sobre os eletrodos contendo Pt e Pt-CeO₂ demonstraram também que o catalisador Pt-CeO₂/CNTs apresenta maior atividade para a oxidação de metanol do que o catalisador Pt/CNTs. Os resultados obtidos indicaram que o CeO₂ pode incrementar a atividade catalítica da Pt na oxidação eletroquímica de metanol sem um aparente decréscimo da superfície da área eletroativa. Estudos de dissolução de CO também mostraram que CeO₂ pode oxidar CO em baixos potenciais.

Já no caso de catalisadores contendo chumbo, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ estudaram a atividade catalítica de ligas de fases intermetálicas ordenadas na reação de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol, e os resultados obtidos foram comparados com os encontrados usando platina policristalina. Para a oxidação de metanol foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As ligas PtBi, PtIn e PtPb mostraram um incremento na atividade catalítica quando comparadas com a Pt, tanto em termos de início de potencial, quanto em densidade de corrente. A liga PtPb apresentou o melhor desempenho na oxidação de metanol em comparação com as outras ligas. O início da reação de oxidação de metanol sobre PtPb se deu em 290 mV (*vs* Ag/AgCl), apresentando uma diminuição de 100 mV no potencial de início da reação quando comparado com o catalisador Pt e a densidade da corrente de pico foi de

aproximadamente 40 vezes maior quando comparado com a apresentada pela Pt, mostrando-se promissora para aplicações em células a combustível.

Adicionalmente, Suffredini e colaboradores⁵¹ a partir dos experimentos de oxidação de etanol sobre eletrodos contendo Pt-Ru-Pb e Pt-Ir-Pb, sugeriram que a participação do Pb nesses catalisadores é mais importante para a diminuição da energia da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb do que na ativação de água a baixos potenciais, como é o caso do Ru. Isto foi sustentado pela diminuição da força da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb calculada usando a Teoria do Orbital Molecular para átomos de Pb adsorvidos sobre uma superfície de Pt(111) durante a oxidação de metanol⁵².

A oxidação de metanol em eletrocatalisadores de Pt-Mo preparados a partir de complexos carbonílicos de Pt e Mo e suportados em carbono com diferentes porcentagens de Pt e Mo ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_1\text{Mo}_4/\text{C}$) foi estudada por Ordóñez e colaboradores⁵³. Estudos por MET dos compósitos contendo Pt-Mo mostraram que as partículas se encontram dispersas homogeneamente e apresentaram tamanho de partícula de aproximadamente 3 nm. Os compósitos foram caracterizados utilizando a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, realizadas a 50 mV s^{-1} e uma elevada atividade para a oxidação de metanol foi observada para materiais contendo baixas cargas de molibdênio ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$), no qual a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 380 mV (*vs* RHE). Já no catalisador Pt/C a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 500 mV. Foi concluído então que nos catalisadores Pt-Mo/C, o molibdênio exerce um efeito sinérgico e não participa diretamente como catalisador na oxidação eletroquímica de metanol. Assim, o incremento observado na atividade catalítica pode estar relacionado com a mudança nos estados de oxidação do Mo(IV)-Mo(VI).

Oliveira Neto e colaboradores⁵⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre partículas de Pt-Ru e Pt-Mo suportadas em carbono de alta área superficial preparados pelo método do

ácido fórmico em diferentes composições atômicas [(60:40), (70:30), (80:20) e (90:10)]. Os resultados eletroquímicos foram obtidos através das técnicas de voltametria cíclica, espectrometria de massa diferencial eletroquímica (DEMS) e cronoamperometria. As medidas de voltametria foram comparadas com as obtidas sobre o catalisador PtMo da E-Tek disperso em carbono de alta área superficial. O início da oxidação do metanol ocorre em menores potenciais para a liga de PtMo (90:10), demonstrando uma alta atividade catalítica desta liga com relação às outras, porém, esta liga apresenta um pior desempenho quando comparada com a liga platina-molibdênio (60:40) em altos potenciais (acima de 580 mV *vs* RHE).

Todos os catalisadores contendo PtMo apresentaram maiores densidades de corrente em comparação com o catalisador Pt-Mo da E-Tek. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica sobre os catalisadores Pt-Mo (60:40), PtRu (80:20) e Pt, a eletro-oxidação do metanol ocorre em potenciais mais baixos para a liga de PtRu (80:20), seguida pela platina dispersa e por último pela liga de platina-molibdênio (60:40). Já para potencias acima de 600 mV a liga de platina-molibdênio (60:40) apresenta valores mais elevados de corrente seguida pela liga de PtRu (80:20) e pela platina dispersa. Os sinais de massa obtidos mostraram que o produto mais importante da eletrooxidação de metanol sobre platina, PtRu e PtMo é o CO₂.

Segundo os autores as ligas de PtMo não são efetivas para dar início à eletro-oxidação do metanol, contudo o aumento da corrente na eletrooxidação do metanol denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas formadas no processo, ou seja, as ligas de PtMo apresentam uma alta atividade para a oxidação de CO. A alta atividade para a oxidação de metanol se deve à contínua oxidação do CO e subsequente liberação de sítios de Pt que são requeridos para adsorção dissociativa do metanol.

Também, Mylswamy e colaboradores⁵⁵ estudaram a oxidação de metanol nos catalisadores Pt/C, Pt-Ru/C e Pt-Mo/C, preparados com diferentes composições pelo método de impregnação úmida. Estes catalisadores foram caracterizados pela técnica de XANES (do

inglês: X-ray absorption near-edge structure) para determinar os estados de oxidação dos catalisadores. Cálculos da vacância no orbital d da Pt para as ligas Pt-Ru e Pt-Mo indicaram que o Mo é mais facilmente oxidável do que o Ru, o qual é favorável para a oxidação do CO adsorvido na superfície da Pt, produzido durante a oxidação de metanol. Estes autores, concluíram que o catalisador Pt-Mo é superior do que o catalisador Pt-Ru para a reação de oxidação de metanol.

Considerando os resultados observados na literatura, um catalisador eficiente para a reação de oxidação de metanol poderia necessitar a presença de Pt, Ru e um terceiro metal (Ir, Ce, Pb e Mo) com diferentes concentrações. Assim, será estudada nesta tese a oxidação de metanol sobre catalisadores contendo estes metais.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é o desenvolvimento de catalisadores (ânodos) eficientes para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, visando com estes estudos iniciais desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.

Para o cumprimento do objetivo principal foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- (i) Preparar catalisadores binários e ternários contendo Pt, Ru, Ir, Ce, Pb e Mo e as suas combinações pelo método sol-gel.
- (ii) Fazer a caracterização física dos catalisadores preparados usando as técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão e XPS.
- (iii) Realizar a caracterização eletroquímica dos catalisadores pela técnica de voltametria cíclica.
- (iv) Estudar a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.
- (v) Tentar elucidar os possíveis mecanismos da reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho catalítico para esta reação, utilizando medidas de cromatografia líquida de alta eficiência.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

III.1.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho foi construído usando a configuração de camada fina porosa⁵⁶. Para isto, um cilindro de grafite pirolítico (0.196 cm² de área geométrica) foi moldado em Teflon, de tal modo que pudesse ser adaptado a um suporte construído especialmente para se adaptar a um sistema de eletrodo de disco rotatório. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade (0,3 mm de profundidade) para a colocação da camada ativa do catalisador disperso como representado na Figura 1⁵⁶.

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.

Para todas as medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm² embutida em vidro temperado e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS), que se encontrava imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente -

3,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos. Todos os potenciais apresentados nesta tese se encontram referidos a este eletrodo de referência.

III.1.2. Célula Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, separados por uma membrana porosa, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampas de Teflon, as quais possuíam orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.

III.1.3. Soluções de Trabalho

Na Tabela 2 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e purezas. Todas as soluções aquosas utilizadas foram preparadas usando água proveniente de um sistema Milli-Q da Milipore[®] (sistema de água ultrapura).

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, utilizou-se solução alcoólica com concentração fixa e igual a 0,5 mol L⁻¹, preparada na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente.

Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese

Reagente	Procedência	Pureza
Acetil-acetonado de Chumbo (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Irídio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Platina (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Rutênio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetato dímero de Molibdênio (II)	Aldrich [®]	98,0 %
Nitrato de Cério Amoniacal (IV)	Fluka Chemika	99,0 %
Pt/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	10,0 % de Pt
Pt-Ru/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	20 % de catalisador
Ácido Acético Glacial	Merck [®]	P.A. 99,8 %
Ácido Sulfúrico	Merck [®]	Suprapuro 96,0 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Álcool Metílico	J.T. Baker [®]	P.A. 99,8 %

III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados

As voltametrias cíclicas, curvas de polarização em estado estacionário e cronoamperometrias foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo

PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador padrão IBM. Os banhos de ultra-som para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultra-som “Thornton®”. Para o preparo dos catalisadores pelo método sol-gel utilizou-se uma sonda de ultra-som de alta potência (Sonicator Ultrasonic Processor XL).

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento “Carl Zeiss-Jena, URD-6”, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) gerado a 0 kV e 100 mA, varrendo a 1° min^{-1} para valores de 2θ entre 5° e 100° . “Link Analytical QX-2000 microanalyser” acoplado a um microscópio eletrônico de varredura “LEO Mod. 440” foi utilizado para a realização das medidas de energia dispersiva de raios-X (EDX).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram tomadas utilizando um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X de alta resolução com detector EDX Princeton Gamma Tech PGT Prism.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas usando um espectrofotômetro comercial (UNI-SPECS UHV) de alto vácuo usando como fonte de raios X uma radiação de $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV). Os espectros de XPS foram analisados usando o software CasaXPS®.

As análises usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês high performance liquid chromatography) foram realizadas no equipamento de HPLC da Shimadzu LC-10AD VP com uma coluna de intercâmbio iônico (HPX-87H, Bio-Rad). Os produtos dos testes cronoamperométricos foram identificados usando um detector de ultravioleta (SPD-10A VP) para a detecção de ácido fórmico, usando um comprimento de onda (λ) de 210 nm em conjunto com um detector de índice de refração (RID-10A) para a detecção de formaldeído.

Os textos foram digitados utilizando-se o editor Word for Windows 2003, em um sistema operacional Windows XP, ambos da Microsoft® e os dados provenientes de todos os aparelhos foram tratados utilizando-se o software Origin 7.0 da Microcal®.

III.2. Métodos

III.2.1. Preparação dos catalisadores

Os óxidos dos catalisadores foram produzidos pela técnica sol-gel e incorporados sobre e Pt/C E-Tek® de origem comercial com 10% em massa de Pt em relação ao carbono. Para isso, quantidades adequadas de precursor metálico (acetilacetonato de rutênio, de irídio, de chumbo, acetato dímero de molibdênio ou nitrato de cério amoniacal) foram dissolvidas em álcool isopropílico. Após dissolução, era adicionado ácido acético glacial, onde a proporção álcool isopropílico/ácido acético foi de 3/2, sendo o conjunto foi deixado sob agitação em um aparelho de ultrassom Sonicator Ultrasonic Processor XL por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, era adicionado o substrato de Pt/C comercial, e o conjunto novamente colocado sob agitação no Sonicator® por mais 30 minutos. Posteriormente, o solvente era evaporado em uma chapa aquecedora e o pó resultante submetido a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P FV-2 da EDG em atmosfera de Ar, elevando-se a temperatura de 25°C a 400°C, e mantendo-a constante durante 1 hora para a remoção de componentes orgânicos originados no processo de obtenção dos óxidos.

Neste trabalho foram preparados compósitos de combinações binárias e ternárias, sendo que os compósitos binários apresentaram uma relação atômica de 50:50 entre a Pt e o segundo metal (Ru, Ir, Ce, Pb ou Mo). Assim, os compósitos binários preparados foram:

$Pt_{0,50}-(RuO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(CeO_2)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C$,
 $Pt_{0,50}-(MoO_3)_{0,50}/C$.

Os compósitos ternários, separados em 4 grupos: (i) Pt-Ru-Ir, (ii) Pt-Ru-Ce, (iii) Pt-Ru-Pb e (iv) Pt-Ru-Mo, foram preparados apresentando uma relação atômica fixa de 50:50 entre os metais Ru e M (onde M pode se Ir, Ce, Pb ou Mo) e variando-se a relação atômica entre a Pt e a mistura de cada um destes dois metais, obtendo-se três estequiometrias diferentes para cada grupo:

(i) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(ii) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$.

(iii) $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(iv) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a nomenclatura usada acima nos catalisadores binários e ternários é resultado dos estudos realizados utilizando a técnica de XPS, que serão apresentados posteriormente na seção de resultados e discussão (páginas 38-48).

III.2.2. Preparação dos eletrodos

Para preparar o eletrodo de trabalho (eletrodo de camada fina porosa), primeiramente, colocou-se 0,02g do catalisador em 50 mL de água Milli-Q e o conjunto foi colocado sob agitação em um sistema de banho de ultra-som Thornton[®], por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 3 gotas de Teflon 10% e retornou-se ao ultra-som por mais 10 minutos. Depois, a solução foi filtrada a vácuo em um filtro de celulose HANP04700 da Millipore. A segunda etapa consistiu na retirada de uma pequena porção da mistura ainda úmida do filtro a qual foi colocada com auxílio de uma espátula sobre a cavidade do eletrodo de grafite pirolítico, fazendo-se uma leve pressão e mantendo a superfície o mais homoganeamente possível. Finalmente uma gota de água Milli-Q foi colocada sobre a camada ativa do catalisador e o eletrodo conectado ao sistema rotatório foi imerso na solução eletrolítica.

Depois de realizados os experimentos eletroquímicos, os eletrodos eram deixados para secagem à temperatura ambiente e posteriormente o catalisador era retirado e levado para

pesagem. A massa obtida era dividida pela porcentagem em massa de Platina (10%) e este valor foi usado para calcular a pseudo-densidade de corrente obtida nos experimentos eletroquímicos.

Os catalisadores

III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, com o objetivo de: determinar a estrutura cristalográfica, a dimensão dos cristalitos, realizar uma análise semiquantitativa dos metais depositados, determinar o tamanho de partícula, assim como, a composição superficial e os estados químicos dos catalisadores preparados pelo método sol-gel. A atividade catalítica destes novos materiais para a reação de oxidação de metanol foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário obtidas a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300s de polarização a cada 20 mV (diagramas de Tafel) e cronoamperometrias. A análise dos produtos da reação de oxidação de metanol (ácido fórmico e formaldeído) foram realizadas usando a técnica de HPLC.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel

Diferentes grupos de pesquisa vêm trabalhando na produção de compósitos baseados em pó de carbono, metais e/ou óxidos metálicos, com o objetivo de produzir ânodos eficientes com alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células a combustível para a oxidação de hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos. As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e requerem etapas de produção elaboradas. Por isto, neste projeto foi utilizado o método sol-gel, que é um método relativamente simples para este propósito.

Os compósitos preparados, caracterizados e usados para estudar a oxidação eletroquímica de metanol estão divididos em dois grupos: compósitos com catalisadores binários e compósitos com catalisadores ternários, num total de 17 compósitos diferentes. Os resultados obtidos usando estes compósitos que correspondem a sistemas que mostraram reprodutibilidade em, pelo menos, duas preparações independentes serão apresentados separadamente a seguir.

IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados

O catalisador Pt/C comercial da E-Tek modificado com óxidos metálicos foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semi-quantitativa dos metais depositados. A partir das energias de ligação características dos elementos contidos nos catalisadores foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa dos metais contidos nos compósitos e os seus respectivos estados de oxidação.

O tamanho das nanopartículas dos catalisadores depositados pelo método sol-gel foi também determinado usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A este equipamento encontrava-se acoplado um analisador de energia dispersiva de raios X de alta resolução, que foi usado também para analisar semi-quantitativamente os metais depositados no compósito contendo Pt da E-Tek.

IV.1.1.1. Catalisadores Binários

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) obtidos para a Pt/C da E-Tek e para os catalisadores binários sintetizados neste estudo. As medidas foram comparadas com os dados das fichas cristalográficas do JCPDS dos possíveis compostos formados.

Assim, as estruturas encontradas nos compósitos com as suas respectivas fichas cristalográficas são as seguintes: Pt (04-0802), PtO_2 (23-1306), Ru (06-0663), Ir (43-1019), PbO (03-0599), CeO_2 (43-1002), PbO_2 (45-1416), mistura PbO+ PbO_2 (76-1832), MoO_3 (75-0912), Mo_4O_{11} (84-0687) e $\text{C}_{(\text{grafite})}$ (41-1887). Nos gráficos, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos nos difratogramas.

É importante ressaltar que nos difratogramas dos compósitos contendo Pt-Ir e Pt-Ru (Figura 3), nenhum pico correspondente aos metais Ir e Ru foi observado sugerindo que estes elementos foram depositados preferencialmente na forma de óxidos, provavelmente de estrutura amorfa. Entretanto, foi observado também um ligeiro deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido à existência de ligas⁴⁷ Pt-Ir ou Pt-Ru com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ir, Ru, que têm tamanhos menores⁵⁷ ($r_{\text{Ir}}=0,136$ nm; ($r_{\text{Ru}}=0,134$ nm) quando comparados com o átomo de Pt ($r_{\text{Pt}}=0,138$ nm)⁵⁸.

Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Por outro lado, podemos observar que no composto contendo cério este se deposita na forma de óxido (CeO_2). Já o Molibdênio depositou-se somente na forma de óxidos (MoO_3 e Mo_4O_{11}).

Cabe destacar que o compósito contendo Pt-Pb é um caso particular e diferente aos outros sistemas estudados, pois nele a platina encontra-se tanto na forma metálica quanto na forma de óxido, fato que não foi observado nos outros catalisadores. O chumbo se depositou na forma de óxidos (PbO , PbO_2).

Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 4 apresenta as análises realizadas por EDX dos compósitos binários confirmando inicialmente a presença dos metais esperados e a presença de oxigênio, que pode

ser devida à formação de óxidos metálicos, ou simplesmente, esse pode estar adsorvido na superfície dos compósitos. Também são claramente observados os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Os resultados dos estudos realizados por EDX sobre os compósitos sintetizados (Figura 4) estão incluídos na Tabela 3 (primeira coluna). Nessa tabela observa-se que a composição relativa média dos metais encontra-se relativamente próxima da composição esperada, salvo no caso dos compósitos contendo Pt-Pb e Pt-Mo. Estas diferenças podem ser atribuídas à deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.

Encontram-se também inseridos na Tabela 3 resultados obtidos nas análises de EDX de alta resolução realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 5) em uma pequena área (100 nm^2). Estes resultados confirmam que a composição dos metais nos catalisadores binários está próxima da composição teórica com exceção dos catalisadores contendo Pb e Mo.

Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX – Alta resolução (%) atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho médio da partícula (nm) MET	Tamanho médio do cristalito (nm) *
Pt /C E-Tek 10% C				2,4±1,1	2,4
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	54:46	40:60	50:50	2,9±0,8	2,8
Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C	52:48	54:46	50:50	3,5±1,1	3,0
(PtO ₂) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C	41:59	42:58	50:50	3,3±1,9	3,3
Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C	40:60	43:57	50:50	3,4±1,0	3,5
Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C	55:45	56:44	50:50	3,1±1,7	3,1

*calculada pelo programa WinFit 1.2

A partir das micrografias obtidas por MET (Figura 5) da Pt E-Tek e dos catalisadores binários e dos resultados obtidos nas análises de EDX mostrados na Tabela 3, pode-se afirmar que o método sol-gel é eficiente para produzir depósitos nanométricos com tamanhos de partícula similares, de composição controlada, e dispersos homogeneamente na superfície do suporte.

Pt /C E-Tek

Pt_{0,50}(RuO₂)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(IrO_x)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(CeO₂)_{0,50}/C

(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C

(Pt_{0,50}-MoO₃)_{0,50}/C

Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

Na Figura 6 pode-se observar os histogramas da distribuição do tamanho de partícula para a Pt da E-Tek, assim como, para os catalisadores binários obtidos pelo método sol-gel. Observa-se que a Pt da E-Tek apresenta tamanhos de partículas que variam entre 1 e 3,5 nm. Já para os catalisadores binários os tamanhos de partículas apresentam uma faixa mais ampla de distribuição (entre 2 e 4 nm).

Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compostos binários obtidos pelo método sol-gel.

Os valores do tamanho médio de partículas determinados a partir da imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos nos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 6) encontram-se incluídos na Tabela 3 (ver página 29). Podemos observar que os catalisadores binários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,5 nm) quando comparados com o tamanho de partícula Pt da E-Tek (2,4 nm), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre a Pt.

Na Tabela 3 (página 29) apresenta-se também a dimensão dos cristalitos, calculada a partir dos difratogramas da Figura 3 utilizando-se o software WinFit versão 1.2 (Equação de Scherrer), tomando por base o pico da Pt (111), que aparece em valor de 2θ de aproximadamente 40° . É importante notar que os valores da dimensão do cristalito obtidos sobre os compósitos binários também mostram que o método sol-gel é capaz de produzir depósitos nanocristalinos sobre o pó de carbono, com valores de tamanhos de cristalito variando entre 2,8 nm e 3,5 nm. Assim, os catalisadores produzidos usando esta técnica apresentam uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise, pois isto permite um elevado aproveitamento dos catalisadores com uma baixa quantidade dos metais e/ou seus óxidos (carga de catalisador) depositados sobre o substrato de carbono.

IV.1.1.2. Catalisadores Ternários

A Figura 7 apresenta os difratogramas dos compósitos ternários com diferentes composições de Pt e da mistura de Ru com Ir ou Ce ou Pb ou Mo, sendo denominados como:

$Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-IrO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-CeO_2)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-CeO_2)_{0,25}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,75}(RuO_2-PbO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-MoO_3)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-MoO_3)_{0,50}/C$ e $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}/C$.

Da mesma forma que no caso anterior (compósitos binários), os picos encontrados foram comparados com os dados das fichas cristalográficas enunciadas anteriormente. No caso dos catalisadores contendo Pt, Ru e Ir somente os picos relativos à Pt metálica são observados, picos estes que se encontram deslocados para valores de 2θ maiores, devido à possível existência de uma liga Pt-Ru-Ir, com uma contração da rede cristalina da Pt devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ru e Ir, que têm tamanhos menores do que os átomos de Pt, como discutido anteriormente.

Figura 7 – Difrátogramas de raios X dos compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Já os difratogramas dos catalisadores ternários contendo como terceiro elemento Pb, ou Mo, mostram indícios de que o Ru encontra-se na forma metálica. O Ce se depositou como óxido (CeO_2), o Pb como óxidos (PbO , PbO_2) e o Mo como uma mistura de óxidos (MoO_3 e

Mo₄O₁₁). Similarmente ao observado anteriormente no catalisador binário contendo Pt-Pb (Figura 3), nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Pb, a Pt encontra se tanto na forma metálica como na de óxido de Pt (Figura7).

Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.

Na Figura 8 são apresentadas as análises por EDX dos compósitos ternários. Nesta figura se observa a presença dos metais esperados nos compósitos, a presença de oxigênio e os sinais referentes ao carbono utilizado como substrato.

Os resultados das análises por EDX dos compósitos ternários (Figura 8) estão incluídos na Tabela 4. Nessa tabela observa-se que as composições relativas dos metais encontradas para os catalisadores ternários contendo Ir e Ce encontram-se relativamente próximas das esperadas. Já a relação atômica dos metais encontrada nos catalisadores ternários contendo Pb e Mo mostram novamente (como nos catalisadores binários) uma deposição preferencial dos elementos Pb e Mo.

Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX–Alta resolução (% atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho da partícula (nm) MET	Tamanho do cristalito (nm) *
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C	24:40:36	24:44:32	25:37,5:37,5	2,8±0,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C	48:27:25	47:28:25	50:25:25	3,0±0,9	3,2
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C	72:15:13	32:45:23	75:12,5:12,5	3,0±0,8	3,2
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	28:35:37	26:36:38	25:37,5:37,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	47:26:27	48:24:28	50:25:25	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	76:11:13	73:14:12	75:12,5:12,5	2,8±0,8	2,8
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	23:30:42	23:24:53	25:37,5:37,5	3,3±1,6	3,4
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	47:21:32	46:26:28	50:25:25	3,1±1,2	3,1
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	60:17:23	38:28:34	75:12,5:12,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C	22:32:46	23:34:43	25:37,5:37,5	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C	41:24:35	43:23:34	50:25:25	3,1±1,2	3,1
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C	64:13:23	66:14:20	75:12,5:12,5	3,0±0,9	3,1

*calculada usando o programa WinFit 1.2

Figura 9 – Micrografias de MET dos compostos ternários obtidos pelo método sol-gel.

Os resultados das análises de EDX de alta resolução (vide Tabela 4) realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 9) demonstraram novamente que o método sol-

gel produz catalisadores com composição desejada e distribuídos homogeneamente no substrato de carbono.

Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas obtidos das medidas de MET para os compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 10 apresenta os histogramas de distribuição do tamanho de partícula para os catalisadores ternários obtidos pelo método sol-gel. Pode-se observar que estes catalisadores apresentam uma porcentagem maior de distribuição de partículas entre 1 e 4 nm.

Os valores do tamanho de partícula determinados pelas imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 10) encontram-se incluídos na Tabela 4 (ver página 35). Observa-se que os catalisadores ternários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,3 nm) do que o tamanho de partícula da Pt da E-Tek (2,4 nm) (vide Tabela 3), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre o pó de Pt/C da E-Tek.

Entretanto, observa-se também que os catalisadores ternários são nanocristalinos, cujas dimensões calculadas a partir dos difratogramas de raios-X, estão entre 2,8 nm e 3,4 nm.

Medidas de XPS foram realizadas com o intuito de conhecer os estados de oxidação dos diferentes metais presentes nos catalisadores estudados neste trabalho, e desta forma verificar a presença de óxidos metálicos nos catalisadores preparados pela técnica sol-gel. Como relatado anteriormente, este método é capaz de produzir comumente óxidos metálicos⁷, alguns dos quais com elevada atividade catalítica para a oxidação de álcoois. Neste sentido, as composições superficiais químicas e os estados químicos dos catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho catalítico para a oxidação de metanol (que será descrito posteriormente nos estudos eletroquímicos) foram examinados pela técnica de XPS, sendo estes representativos dos outros catalisadores.

Assim, a Figura 11 mostra os espectros dos catalisadores $Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}/C$ (sendo representativos dos quatro grupos dos catalisadores ternários). Os espectros foram registrados entre as energias de ligação de 0 e 1000 eV, mas, com o intuito de melhorar a visualização dos espectros, e considerando que em energias de ligação elevadas não se observam sinais

característicos de XPS, em alguns casos são mostrados gráficos com energias de ligação variando desde de 0 até 600 eV. Os espectros da Figura 11 revelam a presença de C, O₂, Pt e dos metais constituintes dos diferentes compósitos (Ir, Mo, Ce e Pb).

Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

A Figura 12A mostra os detalhes da deconvolução dos dois picos da Pt 4f ($4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$). Nesta figura podem-se observar três pares de picos de deconvolução em 71,6 e 74,9 (pico 1); em 72,9 e 76,2 (pico 2) e em 75,0 e 77,6 eV (pico 3), respectivamente, que correspondem aos estados de oxidação da Pt de 0, 2+ e 4+ respectivamente⁵⁹. A quantidade de cada um dos estados de oxidação da Pt dada como porcentagens relativas de cada estado da Pt se encontram listados na Tabela 5, onde a Pt metálica apresenta aproximadamente o 64 % do

total. Considerando que durante a deposição dos catalisadores de Ru e Ir pelo processo sol-gel, o compósito de Pt/C é tratado termicamente a 400 °C é provável que uma parte da Pt seja oxidada e permaneça como óxidos de Pt após este processo. Isto explicaria a presença de PtO ou Pt(OH)₂ (23.6 %) e PtO₂ (12.4 %) no catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}, como observado nas análises das medidas de XPS.

Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C.

É importante destacar que as curvas obtidas por XPS para a Pt 4f, assim como as porcentagens relativas dos estados de oxidação da Pt observados na Figura 12A e na Tabela 5, foram similares para a maior parte dos catalisadores ternários estudados neste trabalho e foram consideradas representativas. Entretanto, nas análises por XPS, os catalisadores

ternários contendo Pb na sua composição apresentaram respostas diferentes das curvas relativas à Pt 4f, como será mostrado mais adiante.

Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,6	37,05
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	26,93
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	72,9	13,54
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,2	10,09
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75	7,07
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	77,6	5,32
Ru3p _{3/2} (RuO ₂)	462,1	74,05
Ru3p _{3/2} (RuO ₃)	464,6	25,95
Ir4f _{7/2} (Ir)	61,2	22,07
Ir4f _{5/2} (Ir)	64,2	15,69
Ir4f _{7/2} (IrO ₂)	62,8	25,84
Ir4f _{5/2} (IrO ₂)	64,8	19,19
Ir4f _{7/2} (Ir ₂ O ₃)	63,7	10,07
Ir4f _{5/2} (Ir ₂ O ₃)	66,5	7,15

Por outro lado, devido à superposição dos picos do Ru 3d com os do C 1s (na Figura 12B, os picos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 podem ser atribuídos às espécies RuO₂, RuO₃, C-C, C-H, C-O e C=O, respectivamente) se torna difícil a quantificação das espécies contendo rutênio, a partir do pico Ru 3d. Assim o sinal do Ru 3p_{3/2} foi utilizado para identificar os estados de oxidação do rutênio (Figura 12C). E para a quantificação dos mesmos⁶⁰. O sinal do Ru 3p_{3/2} pode ser deconvolvido em dois picos a 462,1 e 464,6 eV que correspondem a RuO₂ e RuO₃ respectivamente, confirmando a presença de óxidos de rutênio nos compósitos, fato não observado nos difratogramas de raios-X (Figura 7). Isto indica que os óxidos de Ru depositados nos compósitos apresentam um caráter amorfo. Como é de se esperar a deposição preferencial do óxido de rutênio é na forma de RuO₂ (74 %) como observado na Tabela 5.

Deve ser ressaltado que os mesmos óxidos (RuO₂, RuO₃) encontrados na deconvolução do pico do Ru 3p_{3/2} (Figura 12C) foram encontrados na deconvolução dos picos do Ru 3d_{5/2} e 3d_{3/2} na Figura 12B (picos 1 e 2). E também que as composições relativas dos mesmos foram similares em ambas as medidas.

Da mesma forma, no caso do Ir foi observada a deposição preferencial dos óxidos de irídio, mas também uma pequena percentagem de Ir metálico, como mostra a deconvolução dos picos do Ir 4f (4f_{7/2}, 4f_{5/2}) na Figura 12D. Três pares de picos em 61,2 e 64,2 (picos 1), em 61,8 e 64,8 (picos 2) e em 63,7 e 66,5 eV (picos 3) que correspondem a Ir, IrO₂ e Ir₂O₃ foram observados.

Hara e colaboradores⁶¹ também reportaram a presença de ambos os óxidos Ir(III) e Ir(IV) quando analisaram pó de IrO₂ comercial. Os picos em 62,0 e 63,7 eV foram designados para Ir(III) e Ir(IV), respectivamente. Estes autores mostraram que ambos os estados de oxidação (Ir(III) e Ir(IV)) encontram-se sempre presentes em IrO₂ comercial.

Os valores das porcentagens dos compostos de Ir encontrados no catalisador preparado por sol-gel se encontram listados na Tabela 5. Como observado na Tabela 5, existe maior

proporção de Pt metálica, de RuO_2 , e no caso de Ir existe maior quantidade de Ir metálico e do óxido IrO_2 . Assim, serão utilizados os termos Pt, RuO_2 e IrO_x para nomear os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Por outro lado a

Figura 13 mostra a deconvolução dos picos do Mo $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ ⁶². Dois pares de picos correspondentes ao Mo metálico e ao MoO_3 foram observados em 228 e 231 (picos 1) e em 232,5 e 235,6 eV (picos 2), respectivamente.

As porcentagens dos componentes dos estados de oxidação do Mo se encontram na Tabela 6, onde se observa que a deposição preferencial do Mo ocorreu na forma de óxido (MoO_3) com uma proporção de 83,5 %, sendo que a quantidade de Mo na forma metálica foi de apenas 16,5 %.

Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do compósito $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Nas Figuras correspondentes aos difratogramas (Figuras 3 e 7) também foi observada a presença de MoO_3 . Desta forma, os catalisadores contendo Mo foram denominados MoO_3 .

Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Mo $3d_{5/2}$ (Mo)	228, 0	10,29
Mo $3d_{3/2}$ (Mo)	231,0	6,21
Mo $3d_{5/2}$ (MoO_3)	232,5	46,07
Mo $3d_{3/2}$ (MoO_3)	235,6	37,44

No caso do catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}$, o elemento cério foi depositado preferencialmente no estado de oxidação 4+ como se observa na Figura 14 (Ce 3d) na qual se observam pares de picos de deconvolução correspondentes ao Ce^{4+} denotados pela letra “v” ($v_0-v'_0$ e $v_1-v'_1$)⁶³ em 882,4 e 900,9 e em 887,3 e 906,2 eV e um pico também relativo ao Ce^{4+} ($3d_{5/2}$) denotado como v_2 em 898,2 eV cujo par ($3d_{3/2}$) apareceria em ~916,1 eV mas que se encontra fora da escala medida no espectro da Figura 14.

Também é observado um par de picos correspondentes ao Ce^{3+} denotados pela letra “u” ($u_0-u'_0$)⁶³ em 885,34 e 903,8 eV.

Como pode ser observado na Tabela 7 a deposição preferencial do elemento cério foi no estado de oxidação 4+ (~67 %) na forma de CeO_2 como foi também observado nos difratogramas de raios-X das Figuras 4 e 7. Desta forma é como CeO_2 que foram denominados os catalisadores contendo Ce na sua composição.

Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d_{5/2} (A) e 3d_{3/2} (B) do espectro de XPS do composto Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C.

Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Ce 3d _{5/2} (v ₀ = Ce ⁴⁺)	882,4	26,35
Ce 3d _{5/2} (v ₁ = Ce ⁴⁺)	887,3	29,46
Ce 3d _{5/2} (v ₂ = Ce ⁴⁺)	898,2	11,59
Ce 3d _{3/2} (v' ₀ = Ce ⁴⁺)	900,9	34,45
Ce 3d _{3/2} (v' ₁ = Ce ⁴⁺)	906,2	25,27
Ce 3d _{5/2} (u ₀ = Ce ³⁺)	885,3	32,59
Ce 3d _{3/2} (u' ₀ = Ce ³⁺)	903,8	40,28

Já no caso do compósito $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, a Pt sofreu uma maior oxidação em comparação com os outros catalisadores estudados nesta tese. Isto pode ser observado na Figura 15, onde a relação entre os picos relativos aos óxidos de Pt (picos 2 e 3) e os picos da Pt metálica (pico 1) é maior do que a observada na Figura 12A.

Assim a quantidade de Pt metálica neste compósito é de ~50 %, seguida de PtO (ou $\text{Pt}(\text{OH})_2$) com ~34 % e finalmente de PtO_2 com ~16 % (Tabela 8).

Desta forma, considerando que a quantidade de Pt metálica neste compósito não foi muito maior do que 50 %, nos compósitos contendo Pb na composição, a Pt foi denominada como PtO_x .

Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}$.

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,8	29,23
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	20,28
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	73,3	13,21
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,6	20,76
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75,4	9,74
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	78,7	6,26
Pb4f _{7/2} (Pb ₃ O ₄)	138,3	29,50
Pb4f _{5/2} (Pb ₃ O ₄)	143,1	23,51
Pb4f _{7/2} (PbO)	139,9	15,43
Pb4f _{5/2} (PbO)	144,7	13,82
Pb4f _{7/2} (PbO ₂)	138,0	10,05
Pb4f _{5/2} (PbO ₂)	143,0	7,69

Como se observa na Figura 16 e na Tabela 8 o chumbo depositou se na forma de óxidos como Pb₃O₄ (maior quantidade, ~53 %), PbO e PbO₂. Foi observado na análise por difratometria de raios-X para os compósitos binários contendo chumbo (Figura 3) e para os ternários (Figura 7) a existência de PbO e PbO₂. Entretanto, nenhum pico foi detectado nas medidas de XPS em energias de ligação entorno de 137 eV, descartando desta forma a

existência de Pb metálico^{64,65}. Assim nos compósitos contendo Pb na composição, este foi denominado como PbO_x.

Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C.

Finalmente, considerando as espécies e as porcentagens (maiores que 60%) das mesmas encontradas nos espectros de XPS dos catalisadores estudados, os mesmos foram denominados da seguinte forma: Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, Pt_x(RuO₂-IrO_x)_{1-x}/C, Pt_x(RuO₂-CeO₂)_{1-x}, Pt_x(RuO₂-MoO₃)_{1-x}, e (PtO_x)_x(RuO₂-PbO_x)_{1-x}/C onde x pode ser zero ou um dos valores das estequiometrias correspondentes.

Assim, como observado nos estudos realizados por XPS ao contrario de outros métodos usados para produzir compósitos catalíticos (métodos coloidais e de redução)^{6,66-69}, o método sol-gel produz principalmente óxidos metálicos¹³.

IV.1.2. Estudos Eletroquímicos

IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores

Com a finalidade de fazer uma comparação das propriedades eletroquímicas (perfil voltamétrico em meio ácido) dos catalisadores preparados pelo método sol-gel foi necessário inicialmente caracterizar o catalisador Pt/C da E-Tek com 10% de Pt (utilizada como substrato para a preparação dos catalisadores). Assim a Figura 17 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo Pt/C, realizados no eletrólito de suporte.

Devemos mencionar que todos os valores de densidade de corrente aparente (j) foram calculados em função da massa da Pt contida nos catalisadores, conforme descrito na parte de materiais e métodos.

Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Nesta figura a curva obtida no eletrólito de suporte a 5 mV s^{-1} mostra os processos superficiais típicos de um eletrodo de platina policristalina, as quais são: a adsorção e

dessorção de hidrogênio entre 50 e 300 mV, assim como a formação de óxidos na região de 900 até 1100 mV e a redução dos mesmos em torno de 700 mV. Estes processos encontram-se parcialmente mascarados devido à grande corrente capacitiva característica do carbono grafite.

Como descrito na introdução, se faz necessária a modificação da Pt/C da E-Tek com outros metais ou óxidos metálicos para melhorar o seu desempenho eletrocatalítico frente à reação de oxidação de metanol. A seguir, se apresentarão os estudos eletroquímicos realizados usando os catalisadores binários e ternários, preparados pelo método sol-gel e caracterizados na seção anterior. Deve-se mencionar que os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 17-22 (segundo ciclo) apresentaram este mesmo perfil após varreduras sucessivas até por 20 ciclos, mostrando a estabilidade dos eletrodos.

IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Todos os compósitos (binários, ternários) foram sintetizados tendo como substrato a Pt/C da E-Tek com 10% de Pt. A porcentagem relativa de cada metal é expressa em função da relação atômica, para cada caso. A intenção de sintetizar diferentes materiais é a busca por um ânodo eficiente, que apresente atividade catalítica satisfatória.

Assim, a Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando os compósitos Pt/C E-Tek, Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C e Pt_{0,50}-(MoO_x)_{0,50}/C, obtidos no eletrólito de suporte. Esta descrição ou nomenclatura dos catalisadores binários foi adotada em função dos componentes majoritários obtidos das medidas de XPS (a composição exata está descrita anteriormente nas medidas de XPS).

O perfil voltamétrico obtido a 5 mV s⁻¹ para o eletrodo Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (Figura 18B) mostra a inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devida à incorporação do Ru⁷⁰, assim como um aumento da corrente capacitiva.

O compósito $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18C) mostra também uma grande inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devido à incorporação do Ir, e um aumento da corrente capacitiva, com a formação de óxidos superiores de Ir que aparecem principalmente em potenciais entre 300 e 600 mV^{71} .

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (C) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, (D) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (E) $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e (F) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A caracterização eletroquímica do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18D) mostra uma inibição dos processos superficiais característicos da Pt policristalina e a resposta eletroquímica obtida sobre o eletrodo $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18E) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada em comparação ao perfil obtido sobre a Pt comercial (Figura 18A).

Já o perfil voltamétrico do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18F) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada e alguns picos relativos à formação de espécies oxigenadas de Mo. Vários picos em 130; 320 e 690 mV vs EHMS podem ser vagamente observados nesta figura e são devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³.

IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Os compósitos ternários, preparados e testados neste trabalho foram designados em função dos componentes majoritários obtidos por XPS. Em alguns casos os metais adicionados à Pt aparecem como óxidos com pequenas quantidades de metal e em outros casos a Pt aparece oxidada. Assim os catalisadores ternários foram nomeados como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, mantendo uma relação atômica fixa de 50:50 entre o Ru e os outros metais. Os voltamogramas obtidos sobre estes catalisadores no eletrólito de suporte encontram-se nas Figuras 19-22 apresentadas a seguir.

Similarmente ao observado usando os compósitos binários (Figura 18), os compósitos ternários mostram também uma inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina.

Para os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir observa-se um aumento da corrente capacitiva em comparação com os eletrodos binários $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ devido à incorporação dos óxidos de Ru e de Ir (Figura 19), como mencionado na literatura^{72,73}.

Pode-se observar também uma relação direta entre o aumento da corrente capacitiva e o aumento na proporção da mistura Ru-Ir em relação à Pt, ou seja, quanto maior a quantidade da mistura Ru-Ir, maior a corrente capacitiva exibida pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os compósitos ternários contendo Pt-Ru-Ce (Figura 20), apresentam também um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na proporção da mistura Ru-Ce. Devido a seu alto potencial redox⁷⁴ o CeO_2 favorece a transição de Ru(III) a Ru(IV) contribuindo assim a esse aumento da corrente⁷⁵. Porém estes valores de densidade de corrente são menores que os observados nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta os voltamogramas dos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb. Nela podemos observar um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na quantidade da mistura de Ru-Pb, devido à incorporação dos óxidos de Ru e Pb. As densidades de corrente obtidas nestes catalisadores apresentam valores menores que as obtidas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir, e valores maiores às observadas nos catalisadores Pt-Ru-Ce.

Similarmente ao observado sobre os outros catalisadores ternários (Figuras 19 e 20), os sinais correspondentes à adsorção e desorção de hidrogênio foram também inibidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb (Figura 21) devido à presença dos co-catalisadores.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 22), também apresentam um aumento na corrente capacitiva devido a incorporação dos óxidos metálicos de Ru e de Mo. Entretanto estes valores são menores aos obtidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir e Pt-Ru-Pb, e valores de corrente semelhantes foram observados nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ce.

Assim, observam-se picos em aproximadamente 650 mV *vs* EHMS correspondente à transição Ru(III)/Ru(IV) ⁷⁶, e picos em 130; 320 e 690 mV *vs* EHMS que podem ser devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³. Como nos casos anteriores, o compósito que apresenta maior quantidade da mistura Ru-Mo apresenta a maior corrente capacitiva.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol

Inicialmente, foi estudada a oxidação de metanol sobre o compósito Pt/C de origem comercial da E-Tek com o objetivo de comparar com os materiais preparados e estudados neste trabalho.

Assim a Figura 23 apresenta o comportamento voltamétrico deste catalisador na presença de metanol. Nesta figura se observa que a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre este catalisador tem início em aproximadamente 590 mV e a presença de uma expressiva corrente de reativação pode ser observada na varredura catódica do voltamograma. Isto é devido provavelmente à regeneração de sítios ativos da Pt pela redução

de óxidos superficiais previamente formado e à oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos durante a varredura anódica⁷⁷.

Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Nos estudos por voltametria cíclica, todos os valores do potencial de início das reações de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido foram determinados usando uma pseudo-densidade de corrente $j = 5 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e todos os valores de densidade de corrente aparente foram calculados em função da massa de Pt contida no catalisador, usado nos ensaios.

A Figura 24 apresenta os voltamogramas para a oxidação eletroquímica de metanol sobre os catalisadores binários e o voltamograma da Pt/C da E-Tek é incluído para comparação.

Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L⁻¹) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, (C) Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, (D) Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (E) (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C e (F) Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido estudada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24B) apresenta um início da reação em 400 mV. A adição de Ru na Pt/C da E-Tek diminui o potencial de início desta reação em 190 mV comparado com Pt/C da E-Tek, assim como também diminui a corrente de reativação. É possível supor que a melhora na eficiência dessa reação é devida ao mecanismo bifuncional³⁶ (como nas ligas Pt-Ru) ou ao efeito eletrônico exercido pelo Ru sobre os átomos de Pt vizinhos (efeito ligante)⁷⁸, ou ambos³⁷.

Observa-se também que o pico de oxidação de metanol apresenta menores densidades de corrente do que as obtidas sobre a Pt/C comercial, o que pode ser devido ao excesso de átomos de óxido de rutênio na superfície da Pt, bloqueando os sítios ativos desta e reduzindo a atividade catalítica do compósito⁷⁹.

A reação de oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C) tem início em 520 mV. É bem conhecido que o Ir, assim como o Ru, apresenta a formação de óxidos em potenciais menos positivos do que a Pt. Desta forma, esses metais geram espécies oxigenadas a baixos potenciais (mecanismo bifuncional). Conseqüentemente, a adição de Ir ao catalisador contendo Pt diminui o potencial de início da reação em 63 mV se comparado ao catalisador Pt/C da E-Tek, diminuindo também a corrente de reativação devido provavelmente à formação de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo. Gurau e colaboradores⁴⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre a liga Pt-Ru-Os-Ir e concluíram que o irídio promove a adsorção de metanol e que a adição desse metal ao catalisador contendo Pt, Ru e Os acelera a quebra da ligação C-H no metanol.

Podemos observar na Figura 24D, que a oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ inicia-se em 560 mV, diminuindo o potencial de início da reação em 30 mV em comparação com o catalisador Pt/C da E-Tek, provavelmente devido à remoção do intermediário CO da superfície da Pt durante o processo de oxidação⁴⁸. A forma reduzida do

Cério aparentemente promove a formação de radicais aniônicos O_2^- altamente reativos⁴⁸, que são muito eficientes na oxidação de CO, diminuindo assim a corrente de reativação devido a formação de poucos intermediários na superfície do eletrodo.

Wang e colaboradores⁴⁹ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol no catalisador Pt-CeO₂ suportado em nanotubos de carbono (Pt-CeO₂/CNTs) que apresentou uma maior atividade catalítica para a oxidação de metanol quando comparado com o catalisador Pt também suportado em nanotubos de carbono, e o potencial de dissolução de CO mudou para valores mais baixos, indicando que o CeO₂ facilita a eletro oxidação de CO e de metanol.

No catalisador (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C a oxidação tem início em 570 mV como observado na Figura 24E, diminuindo em 20 mV o potencial de início da oxidação de metanol comparado com a Pt/C da E-Tek, Observa-se também uma diminuição na corrente de reativação indicando adsorção de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo em comparação com a Pt a elevados sobrepotenciais. Neste contexto, foi mostrado, num trabalho realizado neste grupo de pesquisa, que a adição de óxidos de chumbo à Pt incrementa o desempenho do catalisador para a reação de oxidação de metanol⁷¹.

Por outro lado, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ observaram que a liga de fases intermetálicas ordenadas Pt-Pb apresentava um bom desempenho para as reações de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol e, no caso específico da oxidação de metanol, este material mostrou uma diminuição significativa no valor do potencial de início da reação com relação ao observado sobre a Pt. Assim, estes autores sugeriram que materiais contendo Pt e Pb podem ser eletrocatalisadores promissores para serem testados em aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

Sobre o catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, o início da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido ocorre em 560 mV (Figura 24 F); bons resultados para a oxidação eletroquímica de metanol têm sido obtidos pela combinação da Pt com elementos oxofílicos

como Ru, Sn e Mo^{36,80-82}, devido a que estes promovem a eletrodissociação da água a potenciais menos positivos do que a Pt. Especificamente, os intermediários da mudança dos estados de oxidação do Mo (Mo(III) e Mo(IV)) trabalham como doadores de espécies OH⁻ para a Pt⁵³. Assim, isto explicaria o bom desempenho do catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C para a reação de oxidação de metanol. Assim como no caso dos catalisadores binários discutidos anteriormente, o compósito contendo Pt-Mo apresenta diminuição na corrente na varredura reversa, devida possivelmente à formação de um número menor de intermediários durante a oxidação de metanol.

Observa-se que as densidades de corrente de pico dos catalisadores binários (Figura 24) apresentam valores muito distintos, o que pode ser devido às diferentes atividades catalíticas apresentadas por estes compósitos. Assim, o catalisador que apresentou maior densidade de corrente na oxidação de metanol foi (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C com valor de densidade de corrente de pico de 120 A (g Pt)⁻¹, seguido pelos catalisadores Pt/C comercial (97 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C (90 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C (60 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C (40 A (g Pt)⁻¹) e Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (30 A (g Pt)⁻¹).

Para a realização de uma comparação mais clara e objetiva do desempenho catalítico dos materiais binários preparados pelo método sol-gel, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário representadas como diagramas de Tafel. Este tipo de experimento possibilita uma visualização mais clara dos potenciais de início das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos compósitos em estado quase-estacionário.

Além disso, nessas condições, a contribuição de processos capacitivos é minimizada, e apenas as correntes faradáicas são consideradas nas medidas como pode ser observado na Figura 25, onde se encontram os diagramas de Tafel dos catalisadores binários, comparados com o catalisador Pt/C comercial da E-Tek.

Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os catalisadores binários que apresentam uma melhor atividade catalítica para esta reação a baixos potenciais ($< 0,5 \text{ V vs EHMS}$) foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ como observado nos diagramas de Tafel da oxidação de metanol (Figura 25). Os valores dos potenciais de início da oxidação de metanol sobre todos os catalisadores estudados e determinados a partir das retas de Tafel encontram-se listados na Tabela 9. Observa-se nesta tabela que esses dois catalisadores binários propiciam uma diminuição de 140 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$) e de 70 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$) no início da reação de oxidação de metanol comparados com o observado pela Pt/C. Os outros catalisadores binários apresentaram uma diminuição entre 20 e 30 mV. Os valores da pseudo-densidade de corrente (j), medidos a 500mV vs EHMS encontram-se também listados nesta tabela.

Como consequência desta elevada atividade catalítica, um aumento da densidade de corrente de ~ 8 vezes é observado no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ em relação ao catalisador Pt/C da E-Tek, enquanto que o incremento é de aproximadamente 3 vezes no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, de ~ 2 vezes nos catalisadores $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e de $\sim 1,3$ no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ mostrando o bom desempenho destes catalisadores para esta reação.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a $0,1 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ / mV vs HESS	Pseudo-densidade de corrente determinada a 500 mV / A (g Pt) $^{-1}$	Coeficiente angular / mV dec $^{-1}$
Pt/C (E-Tek)	500	0,11	89,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	360	0,85	139,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	430	0,32	127,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	480	0,14	96,4
$\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	91,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	90,4

Os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para a Pt da E-Tek e os catalisadores binários estão incluídos na Tabela 9. Estes valores variam entre 90 e 140 mV dec $^{-1}$. Segundo a teoria cinética de reações eletródicas, valores de coeficiente angular próximos de 120 mV dec $^{-1}$ indicam que a reação que envolve a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação⁸³.

Por tanto, pode-se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores binários $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ que apresentaram valores do coeficiente angular de 139,5 e 127,9 mV dec^{-1} respectivamente.

Entretanto, os catalisadores Pt/C comercial, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$, apresentam valores do coeficiente angular de 89,9; 96,4; 91,5 e 90,4 mV dec^{-1} , respectivamente, indicando uma mudança no mecanismo da reação de oxidação do álcool. Valores do coeficiente angular de 90 mV dec^{-1} têm sido reportados sobre o catalisador Pt , sugerindo, neste material, que a etapa determinante da velocidade da reação para a oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

É evidente nos resultados apresentados até aqui que a combinação da Pt com um segundo metal (Ru , Ir , Ce , Pb e Mo) melhora as propriedades catalíticas desta frente à reação de oxidação de metanol. Os catalisadores binários que apresentaram o melhor desempenho para a reação de oxidação de metanol foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Assim, usando os valores obtidos nos diagramas de Tafel podemos escrever a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais binários:

$$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} \approx \text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt/C (E-Tek)}.$$

IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Devido à formação de intermediários reacionais durante a oxidação de metanol, uma combinação da Pt com dois ou mais metais pode conduzir a melhores resultados do que os

obtidos até aqui com os catalisadores binários. Além disso, a proporção relativa de cada componente certamente deve influir no desempenho desses catalisadores. A seguir serão apresentados os resultados obtidos usando catalisadores ternários.

Nas medidas realizadas por voltametria cíclica, todos os potenciais de início da reação foram determinados usando uma densidade de corrente fixa de 10 A (g Pt)^{-1} , exceto para os catalisadores contendo Pt-Ru-Mo que foram medidos a 5 A (g Pt)^{-1} , pois estes catalisadores apresentaram baixas densidades de corrente.

A Figura 26 mostra que a oxidação de metanol inicia-se em potenciais menos positivos no eletrodo $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, de $\sim 335 \text{ mV}$ do que nos eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ onde a reação inicia-se em ~ 460 e 495 mV , respectivamente. Pode ser observado que quanto menor a proporção de Pt em relação à mistura Ru-Ir, melhor o desempenho do catalisador.

Observa-se também um aumento da corrente capacitiva e uma diminuição da corrente de reativação quando comparados com a oxidação de metanol obtida sobre o eletrodo $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C), que estaria relacionado com a presença de óxido de rutênio (Figura 24B) nos catalisadores.

Na Figura 27, os eletrodos $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ apresentaram o início da reação em $\sim 375 \text{ mV}$ e o eletrodo $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ apresentou um potencial de início da oxidação de 570 mV . Assim, o catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ mostrou maior densidade de corrente em potenciais mais positivos em comparação com os outros catalisadores.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A presença de óxido de rutênio faz com que as correntes capacitivas destes catalisadores sejam maiores em comparação com as observadas no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ na oxidação de metanol (Figura 24 D). Também, as voltametrias obtidas nestes catalisadores ternários apresentam uma diminuição na corrente de reativação, pois, os óxidos de rutênio aparentemente facilitam a oxidação dos intermediários adsorvidos durante a oxidação de metanol, evidenciado pelo início da reação de oxidação de metanol em valores menos positivos do que os outros catalisadores binários estudados e baixas correntes de reativação (vide Figuras 24B e 25).

Já nos catalisadores contendo Pb na sua composição, embora apresentem densidades de corrente similares às obtidas sobre os catalisadores ternários contendo Ce, a oxidação de metanol se inicia em ~ 499 mV no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$ e em ~ 548 mV nos catalisadores $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ como mostrado na Figura 28. Pode se observar que o catalisador que contém maiores quantidades da mistura Ru-Pb apresenta o melhor desempenho catalítico, assim como, ausência da corrente de reativação

Os potenciais de início da reação de oxidação de metanol medidos a 5 A (g Pt)^{-1} sobre os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 29) foram de aproximadamente 511 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, 527 mV para $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e de 611 mV para $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$. Diferente do observado até agora para os catalisadores ternários, o melhor desempenho catalítico foi observado para o catalisador que contém maior quantidade de Pt em relação à mistura Ru-Mo ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$). Isto pode ser devido a que nos catalisadores com menor quantidade de Pt exista um excesso de espécies oxigenadas a baixos potenciais fornecidos pelos óxidos de Ru e Mo, limitando a quantidade de sítios ativos livres de Pt que são necessários para a adsorção e dissociação da molécula de metanol.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Deve-se mencionar também que, como foi observado nas análises por EDX, o Mo se depositou preferencialmente (vide Tabela 4), e desta forma o Mo pode estar recobrindo sítios de Pt, diminuindo a quantidade de área de Pt exposta.

As técnicas voltamétricas fornecem resultados de difícil comparação. Assim, para a realização de um confronto mais elaborado e com o objetivo de conhecer o comportamento em estado estacionário dos diferentes compósitos para a oxidação de metanol, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário (diagramas de Tafel).

A Figura 30 apresenta os diagramas de Tafel obtidos para a oxidação de metanol em meio ácido sobre os catalisadores ternários compostos por Pt-Ru-Ir, comparados com o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (que foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico entre os materiais binários) e o catalisador comercial $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek.

Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os resultados mostram também o efeito da variação do conteúdo de Pt frente à reação de oxidação de metanol. Nesta figura pode-se observar que independente da composição, todos os catalisadores ternários preparados com Pt, Ru, Ir, possuem um melhor desempenho que os compósitos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek.

O início da reação de oxidação de metanol foi determinado a $0,2 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ como observado na Tabela 10 (página 72) e o catalisador ternário que apresenta melhor desempenho catalítico é aquele que contém menor proporção de Pt ($\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,75}/\text{C}$), diminuindo o início da reação em 187 mV em comparação com o catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ (E-Tek) e em 176 mV com respeito ao catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Como consequência, a pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV é de aproximadamente 188, 15 e 14 vezes maior no catalisador $\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_2\text{)}_{0,75}/\text{C}$ que nos catalisadores Pt/C e Pt-Ru comerciais e do que a $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Tabela 10).

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ reportaram recentemente que a presença de Ir aumenta a atividade catalítica do compósito Pt-Ru-Ir no processo de oxidação de metanol. Estes autores observaram também densidades de corrente elevadas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir quando comparado com um eletrodo de Pt-Ru, especificamente para potenciais mais positivos do que 400 mV *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio.

Da mesma maneira, Aramata e colaboradores⁸⁷ mostraram que as espécies oxidadas na superfície de Ir promovem a atividade catalítica para a oxidação de metanol nos eletrodos contendo Ir, contribuindo para a ativação da água em baixos potenciais (mecanismo bifuncional).

Gurau e colaboradores⁴⁴ concluíram que a adição de Ir na liga Pt-Ru-Os-Ir parece ativar a ligação C-H no metanol, o qual é consistente com a literatura na ativação de C-H pelos compósitos Ir e Rh⁸⁸⁻⁹⁰. Assim, o mecanismo bifuncional provavelmente presente no material Pt-Ir adicionado à ativação das ligações C-H no metanol poderiam explicar os bons

resultados obtidos nos diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir (Figura 30). Como observado nas medidas por XPS (Figura 12), o Ru e o Ir se encontram majoritariamente na forma de óxidos, que são compostos doadores de oxigênio para a oxidação completa de metanol (de CO até CO₂).

Por outro lado, na Figura 31 observa-se que todos os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ce apresentam uma melhor eficiência quando comparados com os catalisadores binários (Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek) como observado na Tabela 10, pois o início da reação de oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos.

Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-CeO₂)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-CeO₂)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a 0,2 A (g Pt)⁻¹ / mV vs EHMS*	Pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV / A (g Pt)⁻¹	Coeficiente angular / mV dec⁻¹
Pt/C E-Tek	524	0,03	89,90
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	406	0,40	139,50
Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek	417	0,38	120,20
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,75} /C	230	5,64	140,86
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,50} /C	276	5,06	121,84
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,25} /C	282	2,82	141,40
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	336	4,2	84,37
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	321	4,2	97,60
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	394	0,74	101,10
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	406	0,58	99,30
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	439	0,27	96,80
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	469	0,11	86,46
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,75} /C	355	1,54	105,20
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,50} /C	362	1,11	107,70
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,25} /C	337	3,34	91,10

O catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C destacou-se entre os catalisadores ternários de Ce, apresentando um início de oxidação de metanol em aproximadamente 321 mV, diminuindo em ~200 mV o potencial em comparação com a Pt/C comercial como observado na Tabela 10, e a densidade de corrente medida a 450 mV foi de aproximadamente 140 vezes maior que na Pt comercial, 11 vezes maior que no catalisador Pt-Ru comercial e aproximadamente 10 vezes maior que no catalisador Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C.

Guo e colaboradores⁹¹ estudaram a oxidação de metanol em catalisadores contendo Pt-Ru-CeO₂/C (sintetizados pelo método de redução de borohidreto de sódio), em meio ácido utilizando voltametria linear e cronoamperometria. Os resultados demonstraram que o catalisador Pt-Ru_{0,7}(CeO₂)_{0,3}/C apresentou uma maior corrente de oxidação de metanol do que o catalisador Pt-Ru/C.

Já no caso dos catalisadores contendo chumbo, os catalisadores ternários Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C apresentaram uma baixa eficiência quando comparados com os catalisadores binários Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek como observado na Figura 32. Somente o catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C apresentou um melhor desempenho como pode ser observado na Tabela 10.

Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Entretanto, quando comparados com a Pt/C da E-Tek estes catalisadores ternários apresentam uma melhor atividade catalítica para a oxidação de metanol em meio ácido (vide Tabela 10).

Na Figura 33, podemos observar que o potencial de início da oxidação de metanol sobre os catalisadores ternários Pt-Ru-Mo se dá em valores menos positivos que os correspondentes aos catalisadores binários, em aproximadamente 337 mV, 355 mV e 362 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente, valores estes mostrados na Tabela 10. Desta forma, o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico foi aquele que contém maior porcentagem de Pt ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_x)_{0,25}/\text{C}$), com valores de densidade de corrente de aproximadamente 8,35 e 9 vezes maiores que os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente.

Pode se notar que os catalisadores contendo Mo apresentam uma boa atividade catalítica para esta reação. Isto pode ser devido provavelmente às espécies oxigenadas presentes no Mo a baixos potenciais⁵³ e provavelmente também ajudaria na oxidação de CO^{92} sendo que, portanto, mais sítios superficiais de Mo podem estar disponíveis num amplo intervalo de potenciais para a dissociação da água e contribuindo desta forma à geração de espécies OH^- que oxidam os intermediários orgânicos adsorvidos sobre os sítios de Pt adjacentes.

Na Tabela 10 estão incluídos também os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para todos os catalisadores ternários. Nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir os valores do coeficiente angular variam entre 120 e 140 mV dec^{-1} podendo-se concluir que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre estes catalisadores é a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron. Já para os outros catalisadores ternários o coeficiente

angular oscila em torno de 90 mV dec^{-1} indicando que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

A Figura 34 mostra uma comparação entre os melhores catalisadores ternários de cada grupo. Nota-se claramente por essa figura que o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ apresentou o melhor desempenho catalítico. Cabe ressaltar que os catalisadores compostos pela combinação Pt, Ru e Ir possuem o melhor desempenho catalítico dentre todos os estudados (como observado na Tabela 10) e os que apresentaram o mais baixo desempenho foram aqueles compostos pela combinação Pt-Ru-Pb. Esta baixa eficiência pode ser devida à

presença de uma grande porcentagem de óxidos de Pt (~50%) como mostraram os resultados de XPS (Tabela 8), pois os óxidos de Pt não são catalíticos para a oxidação de metanol.

Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Assim, a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais sintetizados pelo método sol-gel obtida dos diagramas de Tafel (Tabela 10) pode ser escrita como sendo:

Deve-se ressaltar neste momento, que o desempenho dos compósitos obtidos pelo método sol-gel é função principalmente da atividade catalítica e não um efeito do tamanho de partícula, como observado nas Figuras 5 e 9 e nas Tabelas 3 e 4, onde os tamanhos de partícula para todos os catalisadores variam aleatoriamente entre 2,8 e 3,5 nm e não apresentam uma tendência que concorde com as atividades catalíticas observadas nos experimentos por voltametria cíclica e nos diagramas de Tafel discutidos até aqui.

Outra técnica importante para o estudo da atividade catalítica e estabilidade superficial dos catalisadores é o uso da cronoamperometria. As curvas de densidade de corrente-tempo apresentadas na Figura 35 foram realizadas sobre os catalisadores ternários que apresentaram o melhor e o mais baixo desempenho catalítico para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido para cada grupo estudado nesta tese. Para tal, o potencial foi fixado em 500 mV vs EHMS e os testes cronoamperométricos foram realizadas durante 1 hora.

Como pode ser observado nesta figura, o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é envenenado em um menor grau se comparado com os outros, neste potencial aplicado (500 mV), pois apresenta a maior pseudo-densidade de corrente e um decaimento relativamente lento. O fato da presença de elevados valores de densidade de corrente apresentados pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. A baixos potenciais, é uma característica bastante importante em aplicações em células a combustível, pois permite um maior aproveitamento da energia da célula. Por outro lado, o catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ é aparentemente envenenado muito mais rapidamente do que o compósito $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, mostrando que este compósito ternário não é um bom catalisador para a oxidação eletroquímica de metanol.

Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) sobre diversos catalisadores.

Durante os testes cronoamperométricos mostrados na Figura 35 foram tomadas alíquotas (0,5 mL) da solução em diferentes tempos: 5, 15, 30 e 60 minutos, para as análises por HPLC que serão descritas a seguir. Isto foi realizado para os catalisadores ternários que apresentaram o melhor desempenho catalítico e para o catalisador comercial Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek.

Neste sentido, é sabido que a adsorção de metanol ocorre em várias etapas, formando diferentes espécies devido à quebra das ligações dos átomos de hidrogênio da molécula de metanol:

Onde x significa um sítio de Pt⁹³. Como se observa no esquema da reação anterior, a sucessiva dissociação da ligação C-H para formar CO_{ads} requer a disponibilidade de vários sítios vizinhos de Pt. O CO_{ads} pode então reagir com um doador de oxigênio adsorvido, como por exemplo o OH_{ads}, seguindo um mecanismo de Langmuir–Hinshelwood:

Entretanto, também foi mostrado que o formaldeído e o ácido fórmico podem ser formados a partir dos intermediários CH₂OH e CHOH, respectivamente^{31,93-95}. Estas espécies difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potência devida à perda de carga por molécula de metanol.

Nesta tese, a formação de ácido fórmico e formaldeído foi acompanhada usando HPLC e dois tipos de detectores, um detector de índice de refração para a detecção do formaldeído e um detector de ultravioleta (UV) para a detecção de ácido fórmico, usando um sistema já relatado na literatura^{31,95}.

Assim, como se pode observar nas Figuras 36 e 37, a formação destes intermediários solúveis foi incrementando-se com o tempo de eletrólise e foi mais expressiva sobre os catalisadores Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C E-Tek e (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, quando comparadas às quantidades de formaldeído e ácido fórmico produzidos sobre os catalisadores Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}(RuO₂-MoO₃)_{0,25}/C (Tabela 11).

Já sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ não houve produção de formaldeído (Tabela 11) e a produção de ácido fórmico foi muito pequena nos primeiros 30 min de eletrólise, sendo importante somente após 60 min (Figura 38).

Entretanto, ainda após 60 min de aplicação de potencial a quantidade de ácido fórmico formada foi menor do que as observadas sobre os outros catalisadores estudados, mostrando que este catalisador é o mais eficiente na oxidação completa de metanol, ou seja, sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis.

Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a carga que circulou durante os testes cronoamperométricos (Tabela 11) corresponde a uma pequena fração de metanol consumido da solução. Entretanto, no caso do catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ são necessários $\sim 0,46$ C para produzir uma concentração de 0,03 mM de ácido fórmico, sugerindo que os $\sim 70,2$ C restantes foram utilizados para o consumo de metanol sem a produção de intermediários solúveis. Desta forma, estes resultados indicam que sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$,

$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ (que apresentam maiores valores de carga e baixa produção de formaldeído e ácido fórmico), a eficiência da reação de oxidação de metanol é maior e provavelmente esta se conduz pelo caminho que produz CO_2 passando pelo intermediário CO_{ads} (reações 11 e 12).

Estas observações estão em concordância com os resultados eletroquímicos obtidos nos diagramas de Tafel (vide Figura 34) que mostraram que a atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é maior do que a apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, com maior destaque para o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 34).

Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).

Catalisador	Formaldeído (mM)	Ácido Fórmico (mM)	Carga / C
$\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$	ND*	0,03	70,65
$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$	0,04	0,05	24,30
$\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$	0,05	0,04	16,36
$(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	0,21	0,19	11,40
$\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek	0,24	0,21	3,50

* ND significa Não Detectado.

Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 35).

Assim, a elevada atividade catalítica apresentada pelo catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ pode ser devida à influencia de dois fatores: (i) a baixa produção de formaldeído e ácido fórmico como observado na análise dos subprodutos de eletrólise (Tabela 11) e (ii) à elevada produção de espécies oxigenadas a baixos potenciais, como foi mostrado pela mudança no coeficiente angular nos diagramas de Tafel, para valores de aproximadamente 140 mV dec^{-1} , indicando que a formação de espécies oxigenadas é bastante facilitada neste material (Figura 34). Consequentemente, este material é um forte candidato para aplicações práticas em anodos de células a combustível que funcionem diretamente com metanol.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados sobre os catalisadores preparados pelo método sol-gel, pode-se concluir que:

- O método sol-gel utilizado na preparação dos catalisadores mostrou ser um procedimento experimental bastante eficiente para produzir depósitos de catalisadores de tamanhos nanométricos com tamanhos de partícula que variam entre 2,8 e 3,5 nm para os catalisadores binários e entre 2,8 e 3,3 nm para os catalisadores ternários. Todos os catalisadores encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície do carbono com composições próximas aos valores experimentais, exceto para aqueles compósitos sintetizados com Pb e Mo. Onde se observa uma deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.
- A configuração do eletrodo de trabalho, preparado na forma de camada fina porosa, foi altamente satisfatória por produzir eletrodos fisicamente estáveis e altamente homogêneos.
- Como esperado para depósitos preparados por sol-gel, todos os compósitos depositaram-se preferencialmente como óxidos, e os óxidos que apresentaram maior porcentagem foram: RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3 . Já a platina manteve-se preferencialmente como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, onde a composição final mostrou Pt metálica, PtO e PtO_2 .
- Na oxidação eletroquímica de metanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado quase-estacionário e cronoamperometria, observou-se que os materiais ternários preparados neste trabalho apresentaram atividade catalítica maior a dos materiais binários e, em todos os casos, a oxidação de metanol ocorreu em valores de

potencial menores aos apresentados pela Pt comercial da E-Tek. Isto mostra que a combinação da Pt com um segundo ou terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades catalíticas.

- Os catalisadores que apresentaram os melhores resultados frente à reação de oxidação de metanol foram os que continham na sua composição Pt, Ru e Ir tais como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, seguidos pelo catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$. Esses materiais apresentaram uma diminuição no potencial de início da reação de oxidação de metanol de 294 mV, 248 mV, 242 mV e 203 mV, respectivamente, em relação ao valor medido sobre a Pt E-Tek.

- Segundo os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel, pode se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir na sua composição (Pt-Ir e Pt-Ru-Ir). Já para os outros catalisadores a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água.

- A análise por HPLC das alíquotas tomadas durante os testes cronopotométricos realizados sobre os catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho de cada grupo ($\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$) foram realizadas com a finalidade de acompanhar a formação de ácido fórmico e formaldeído. Considerando que estas espécies solúveis difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potencia devida à perda de carga por molécula de metanol. Pode-se concluir que o eletrodo que apresentou o melhor desempenho catalítico foi a $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ porque não teve produção de formaldeído e a produção de ácido fórmico foi menor do que a observada sobre os outros catalisadores estudados. Isto demonstra

que este catalisador é o mais eficiente na oxidação direta de metanol, (sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis) indicando que este catalisador é altamente promissor para o desenvolvimento de anodos eficientes para células a combustível operando diretamente com metanol.

TRABALHOS FUTUROS

- Estudos da adição de co-catalisadores (RuO_2 , IrO_x , CeO_2 , MoO_3 e PbO_x) na energia da banda “d” da Pt usando a técnica de XANES, com a finalidade de entender a função destes catalisadores nas propriedades catalíticas da Pt e a sua correlação com o estudo da reação de eletro-oxidação de metanol.
- Devido ao efeito sinérgico dos co-catalisadores estudados nesta tese para a oxidação eletroquímica de metanol, se faz interessante o estudo da oxidação de outros combustíveis.
- Com a finalidade de estudar a influencia dos intermediários formados durante a oxidação eletroquímica de metanol, podem ser realizados estudos da eletro-oxidação de CO adsorvido sobre os catalisadores preparados nesta tese.
- É importante também o estudo de elucidação do mecanismo da reação de eletro-oxidação de metanol usando técnicas *in-situ* como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
2. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
3. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.
4. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
5. LIZCANO-VALBUENA, W.H.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
6. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; FRETZEN, R.; JOUBEN, T.; KORALL, B. Highly dispersed metal clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 74, p. 323-333, 1992.
7. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; AVACA, L.A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1025-1028, 2004.
8. SALAZAR-BANDA, G.R.; SUFFREDINI, H.B.; CALEGARO, M.L.; TANIMOTO, S.T.; Avaca, L.A. Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 9-20, 2006.
9. FALLET, M.; MAHDJOUR, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol-gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.
10. AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v. 26, p. 155-162, 2004.
11. SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.
12. GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA, I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 27, p. 175-183, 2003.
13. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection. **Ceramics International**, v. 21, p. 403-406, 1995.

14. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO₂ coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 1, p. 177-184, 1994.
15. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 2, p. 529-534, 1994.
16. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A.; ZARZYCKI, J. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1081-1085, 1994.
17. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel TiO₂-SiO₂ films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H₂SO₄ solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 142-148, 1995.
18. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO R.C. Electrochemical studies of the corrosion of 316L stainless steel coated with sol-gel ZrO₂ films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 6, p. 33-37, 1995.
19. PERDOMO, L.F.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel deposition of ZrO₂ films in air and in oxygen-free atmospheres for chemical protection of 304 stainless steel: a comparative corrosion study. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 15, p. 87-91, 1999.
20. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 159-163, 2000.
21. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical characterization of sol-gel protective ZrO₂ coatings on sintered stainless steel. **Key Engineering Materials**, v. 189-190, p. 358-362, 2001.
22. MATTOS-COSTA, F.I.; LIMA NETO, P. de; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 1998.
23. CAIRES, Maria Isabel. **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**. 2001. 154f. Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais: IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
24. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 385-392, 2005.

25. LEE, K.; NAM, J.H.; LEE, J.H.; CHO, S.M.; JUNG, C.H.; CHOI, H.G.; CHANG, Y.Y.; KWON, Y.U.; NAM, J.D. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 113-118, 2005.
26. IWASITA, T.; NART, F.C.; VIELSTICH, W. FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt. Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94 n. 9, p. 1030-1034, 1990.
27. GUPTA, S.S.; MAHAPATRA, S.S.; DATTA, J. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 169-174, 2004.
28. WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v. 42, p. 3251-3272, 2004.
29. PEREIRA, M.G.; JIMÉNEZ, M.D.; ELIZALDE, M.P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3917-3925, 2004.
30. SEILER, T.; SAVINOVA, E.R.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3927-3936, 2004.
31. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.
32. SOUZA, José Pio Iúdice de. **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu: um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in-situ e DEMS on-line**. 2000. 159f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
33. HOUSMANS, T.H.M.; WONDERS, A.H.; KOPER, M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 10021-10031, 2006.
34. LOPES, M.I.S.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. On the nature of the adsorbates resulting from the chemisorption of methanol at a platinum electrode in acid medium. An EMIRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 313, p. 323-339, 1991.
35. LIU, Y.; MURAOKA, M.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K-I.; KAMIYA, N. Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5781-5788, 2007.
36. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.

37. KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
38. TONG, Y. Y.; KIM, H.S.; BABU, P.K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 468-473, 2002.
39. ROLISON, D.R.; HAGANS, P.L.; SWIDER-LYONS, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, p. 774-779, 1999.
40. LONG, J.W.; STROUD, R.M.; SWIDER-LYONS, K.E.; ROLISON, D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation: avoid PtRu bimetallic alloys!. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9772-9776, 2000.
41. DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; SWIDER-LYONS, K.E.; LOVE, C.T.; ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12677-12683, 2002.
42. SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1817-1822, 2006.
43. PROFETI, L.P.R.; SIMÕES, F.C.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1195-1201, 2006.
44. GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 9997-10003, 1998.
45. LIDE, D. R. (Ed). **CRC Handbook of chemistry and physics**. 77. ed. Boca Raton: CRC, 1996. p. 10-181.
46. LIANG, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; ZHU, X.; TIAN, Z.; XU, D.; YI, B. Preparation and characterization of carbon-supported PtRuIr catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 468-476, 2006.
47. SIVAKUMAR, P.; TRICOLI, V. Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. A167-A170, 2006.
48. CAMPOS L.C, ROLDÁN C, APONTE M, ISHIWAKA Y, CABRERA C.R. Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 206-215, 2005.

49. WANG, J.; XI, J.; BAI, Y.; SHEN, Y.; SUNC, J.; CHENA, L.; ZHUA, W.; QIU, X. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 555–560, 2007.
50. CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4043-4049, 2004.
51. SUFFREDINI, H.B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L.A. Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 355–362, 2007.
52. SHILLER, P.; AND ANDERSON, A.B. Effects of chemisorbed and substitutional 0, I, and II Ge, Sn, and Pb on CO adsorption on Pt(111): molecular orbital theory. **Surface Science**, v. 236, p. 225-232, 1990.
53. ORDÓÑEZ, L.C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMÍREZ, J. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 46–52, 2005.
54. OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v.28 p. 55-62, 2003.
55. MYLSWAMY, S.; WANG, C.Y.; LIU, R.S.; LEE, J.-F.; TANG, M.-J.; LEE, J.-J.; WENG, B.-J. Anode catalysts for enhanced methanol oxidation: An in situ XANES study of PtRu/C and PtMo/C catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 412, p. 444–448, 2005.
56. TANAKA, A.A.; FIERRO C.; SCHERSON D.; YEAGER E.B. Electrocatalytic aspects of iron phthalocyanine and its mu-oxo derivatives dispersed on high surface-area carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 3799-3807, 1987
57. GOJKOVIĆ, S.L.J.; VIDA KOVIĆ, T.R.; ĐUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3607-3614, 2003.
58. DEAN, A.J. (Ed.). **Lange's Handbook of Chemistry**. 13. ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.
59. RAMAN, R.K.; SHUKLA, A.K.; GAYEN, A.; HEGDE, M.S.; PRIOLKAR, K.R.; SARODE, P.R.; EMURA, S. Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 45–55, 2006.
60. SALOMONSSON, A.; PETORAL Jr., R.M.; UVDAL, K.; AULIN, C.; KALL, P.-O.; OJAMÄE, L.; STRAND, M.; SANATI, M.; SPETZ, A.L. Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications – an experimental and theoretical study. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p.899–910, 2006.

61. HARA, M.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MASUMOTO, T. X-ray photoelectron spectroscopic study of electrocatalytic activity of platinum group metals for chlorine evolution. **Electrochimica Acta**, v. 28 p. 1073-1081, 1983.
62. RAMANA, C.V.; ATUCHIN, V.V.; KESLER, V.G.; KOCHUBEY, V.A.; POKROVSKY, L.D.; SHUTTHANANDAN, V.; BECKER, U.; EWING, R.C. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5368–5374, 2007.
63. LARACHI, F.; PIERRE, J.; ADNOT, A.; BERNIS, A. Ce 3d XPS study of composite $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$ wet oxidation catalysts. **Applied Surface Science**, v. 195, p. 236–250, 2002.
64. MASTELARO, V.R.; LISBOA-FILHO, P.N.; NEVES, P.P.; SCHREINER, W.H.; NASCENTE, P.A.P.; EIRAS, J.A. X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 476–481, 2007.
65. CAO, H.; WANG, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3280–3287, 2006.
66. BÖNNEMANN, H.; BRINKMANN, R.; BRITZ, P.; ENDRUSCHAT, U.; MÖRTEL, R.; PAULUS, U.A.; FELDMAYER, G.J.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 3, p. 199–206, 2000.
67. QIAN, Y.; WEN, W.; ADCOCK, P.A.; JIANG, Z.; HAKIM, N.; SAHA, M.S.; MUKERJEE, S. PtM/C Catalyst prepared using reverse micelle method for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1146-1157, 2008.
68. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B39-B47, 2007.
69. SHIM, J.; JOUNG, K.Y.; AHN, J.H. LEE, W.M. Carbon-supported platinum nanoparticles synthesized by plasma-chemical reduction method for fuel cell applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B165-B169, 2007.
70. SALAZAR-BANDA, G.R.; EGUILUZ, K.I.B.; AVACA, L.A. Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications. **Electrochemistry Communications** v. 9, p. 59–64, 2007.
71. SUFFREDINI, Hugo Barbosa. **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica sol-gel para a oxidação e metanol e etanol**. 2005. 135f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
72. CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.

73. GENG, D.; LU, G. Dependence of onset potential for methanol electrocatalytic oxidation on steric location of active center in multicomponent electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11897–11902, 2007.
74. DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of Ru + Ti + Ce mixed oxide electrodes for the Cl_2 evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3525-3530, 1997.
75. SANTANA, M.H.P.; DA SILVA, L. M.; DE FARIA, LUIZ A. Investigation of surface properties of Ru-based oxide electrodes containing Ti, Ce and Nb. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1885-1891, 2003.
76. MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 2003.
77. SCHELL, M.; XU, Y.; AMINI, A. An electrochemical mechanism for the voltammetric oxidation of methanol and its relationship with period-doubling bifurcations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 12768-12775, 1994.
78. JANSSEN, M.M.P.; MOOLHUYSEN, J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 289–296, 1977.
79. HYUN, M-S.; KIM, S-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D. Effect of NaBH_4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, p. 138–145, 2008.
80. GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3637-3644, 1998.
81. FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
82. WATANABE, M.; MOTOO, S.J. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
83. TAPAN, N.A.; PRAKASH, J. Determination of the methanol decomposition mechanism on a polycrystalline platinum electrode. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 29, p. 95-103, 2005..
84. CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G.L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, p. 207–218, 1993.
85. GOJKOVIĆ, S.Lj.; VIDAKOVIĆ, T.R. Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 633-642, 2001.

86. SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p. 1-4, 1999.
87. ARAMATA, A.; YAMAZAKI, T.; KUNIMATSU, K.; ENYO, M.; Electrooxidation of methanol on iridium in acidic solutions: Electrocatalysis and surface characterization by infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 2309–2314, 1987.
88. SHILOV, A.E. **Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes**. Dordrecht: Boston, 1984. p. 24–34.
89. CHIN, R.M.; DONG, L.; DUCKETT, S.B.; PARTRIDGE, M.G.; JONES, W.D.; PERUTZ, R.D. Control of η^2 -coordination vs. C-H bond activation by rhodium: The role of aromatic resonance energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 7685–7695, 1993.
90. BENGALI, A.A.; ARNDTSEN, B.A.; BURGER, P.M.; SCHULTZ, R.H.; WEILLER, B.H.; KYLE, K.R.; MOORE, C.B.; BERGMAN, R.G. Activation of carbon-hydrogen bonds in alkanes and other organic molecules by Ir(I), Rh(I) and Ir(III) complexes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 281–288, 1995
91. GUO, J.W.; ZHAO, T.S.; PRABHURAM, J.; CHEN, R. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.156, p. 345-354, 2006
92. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3219-3231, 2002.
93. BAGOTZKI, V.S.; VASSILIEV, YU.B.; KHAZOVA, O.A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, p. 229-238, 1977.
94. OTA, K.-I.; NAKAGAWA, Y.; TAKAHASHI, M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 179, p.179-186, 1984.
95. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843–846, 2003.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

São Carlos
2008

Katlin Ivon Barrios Eguiluz

“Desenvolvimento de catalisadores preparados pelo método sol-gel para a oxidação de metanol”

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

**São Carlos
2008**

A Deus, pois sem Ele nada seria possível.

*Ao meu esposo Giancarlo e à minha filinha Katherine, com todo meu amor e
carinho.*

Aos meus pais, José e Teresa (In memoriam) com amor e saudade.

As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, por todos estes anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado, pela amizade e pela transmissão de conhecimentos durante todos estes anos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.
- ✓ Ao João Tiengo, pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório e pela grande amizade.
- ✓ Ao Dr. Marcelo L. Calegaro, pelas discussões e pela amizade.
- ✓ Ao Dr. Peter Hammer do Instituto de Química da UNESP Araraquara, pelas medidas de XPS, assim como pela amizade.
- ✓ As minhas grandes amigas, Rosamel, Katia, Maribel, Patricia e Miriam.
- ✓ Aos amigos do GMEME; Andressa, Claudia Breda, Claudia Razzino, Eliana, Fabiano, Fernando, Gustavo, Inês, Juliana, Milena, Murilo, Rafael, Raquel, Solange e Sônia.
- ✓ À Silvia e à Andréia, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.
- ✓ Ao CNPq, pela bolsa de doutorado.
- ✓ À USP e ao IQSC, pela excelente infra-estrutura.
- ✓ A Deus por todos os momentos da minha vida.
- ✓ Ao meu esposo Giancarlo, pelo grande amor, companheirismo, paciência, apoio e grande ajuda na realização desta tese. E por estar sempre do meu lado nos momentos difíceis e alegres desta jornada.
- ✓ À minha filha Katherine pela ternura, amor, alegria que me brinda desde sua chegada. E por me dar a força para seguir adiante.
- ✓ Aos meus pais, José e Teresa, pelo amor, paciência, incentivo e excelente exemplo que sempre me brindaram.
- ✓ As minhas irmãs, Tania, Verónica, Joyce e Alexandra, por estarmos sempre unidas a pesar da distancia.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Células a Combustível.....	1
I.1.1. Tipos de células a combustível	3
I.2. O Método Sol-Gel	4
I.3. Oxidação de Metanol.....	7
I.4. Estado da Arte	10
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
III.1. Materiais	19
III.1.1. Eletrodos	19
III.1.2. Célula Eletroquímica.....	20
III.1.3. Soluções de Trabalho	21
III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados.....	21
III.2. Métodos	23
III.2.1. Preparação dos catalisadores.....	23
III.2.2. Preparação dos eletrodos	24
III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos	25
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel.....	26
IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados	26
IV.1.1.1. Catalisadores Binários.....	27
IV.1.1.2. Catalisadores Ternários.....	33
IV.1.2. Estudos Eletroquímicos	50
IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores	50
IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	51
IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	53
IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol.....	57
IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	58
IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários.....	65
CONCLUSÕES.....	85
TRABALHOS FUTUROS.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.....	19
Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.....	20
Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação CuK α , método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.	28
Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	29
Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.....	31
Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.	32
Figura 7 – Difratomogramas de raios X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação CuK α , método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.....	34
Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.	35
Figura 9 – Micrografias de MET dos compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	37
Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para os compósitos ternários obtidos pelo método sol-gel.....	38
Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	40
Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C.....	41
Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do compósito Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C.	44
Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d _{5/2} (A) e 3d _{3/2} (B) do espectro de XPS do compósito Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C.....	46
Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	47
Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C.....	49
Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	50
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, (C) Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, (D) Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (E)	

(PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	52
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	54
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	55
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	56
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C, no eletrólito de suporte (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	57
Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5mV s ⁻¹	58
Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, (C) Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, (D) Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (E) (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e (F) Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	59
Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C e Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	63
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹ ...67	67
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	67
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, (PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, (PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos ternários Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) a v= 5 mV s ⁻¹	69
Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	70
Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	72
Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek, Pt _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C, Pt _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	74
Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt _{0,50} (RuO ₂) _{0,50} /C, Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C da E-Tek Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C, Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	76
Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.	77
Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) sobre diversos catalisadores.	79
Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek e (PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C. ...	81
Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C e Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C. ...	82
Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C (Figura 35).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível	3
Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.....	21
Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	30
Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.....	36
Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}$	42
Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}$	45
Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}$	46
Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}$	48
Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.....	64
Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.....	73
Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).	83

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFC (“Alkaline Fuel Cell”)

DEMS (“Espectrometria de Massa Diferencial Eletroquímica”)

DMFC (“Direct Methanol Fuel Cell”)

DRX (“Difratometria de Raios-X”)

EDX (“Energia Dispersiva de Raios-X”)

EMIRS (“Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy”)

FTIR (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)

HESS (“Hydrogen Electrode in the Same Solution”)

HPLC (“High Performance Liquid Chromatography”)

MCFC (“Molten Carbonate Fuel Cell”)

MET (“Microscopia Eletrônica de Transmissão”)

MEV (“Microscopia Eletrônica de Varredura”)

MWCVD (“Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition”)

PAFC (“Phosphoric Acid Fuel Cell”)

PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”)

RHE (“Reversible Hydrogen Electrode”)

rds (“rate-determining-step”)

SCE (“Saturated Calomel Electrode”)

SHE (“Standard Hydrogen Electrode”)

SOFC (“Solid Oxide Fuel Cell”)

XANES (“X-Ray Absorption Near-Edge Structure”)

XPS (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”)

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e caracterização de novos materiais catalíticos para a oxidação de metanol em aplicações em células a combustível de metanol direto. Os materiais foram preparados utilizando o método sol-gel pela incorporação de diversas quantidades de metais, tais como: Ru, Ir, Ce, Mo e Pb sobre amostras de pó de Pt/C da E-Tek (10% Pt). Na maioria dos casos, o compósito resultante estava formado pelos referidos óxidos metálicos como observado nas medidas de caracterização física.

Os sistemas estudados incluíram as seguintes misturas binárias: $(\text{Pt}_{0,50}-(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$) e as misturas ternárias: $(\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$).

Medidas de difratometria de raios-X, mostraram que todos os metais incorporados às amostras de Pt/C sintetizam-se como óxidos (RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3), enquanto que a platina manteve-se como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, nos quais na sua composição final mostraram Pt, assim como, PtO e PtO_2 .

Os compósitos preparados pelo método sol-gel foram de tamanho nanométrico (2,8-3,5 nm) como observado por microscopia eletrônica de transmissão assim como por difração de raios-X, enquanto que, medidas de energia dispersiva de raios-X mostraram que os compostos apresentam composições próximas aos valores usados na preparação experimental.

A oxidação de metanol foi estudada em todos os compósitos por voltametria cíclica seguida pelas curvas de polarização em estado quase-estacionário com os correspondentes diagramas de Tafel e finalmente pelos testes cronoamperométricos com análise por cromatografia dos principais produtos na solução.

Os valores do coeficiente angular obtidos nos diagramas de Tafel (b) são um indicativo que a etapa determinante da velocidade da reação (rds) de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir é a quebra de uma das ligações C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron ($b = 120 \text{ mV dec}^{-1}$). Entretanto, para os outros catalisadores estudados os valores de b estão em torno de 90 mV dec^{-1} , indicando que a rds nesses casos pode ser à remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes da oxidação da molécula de água (R-OH^*).

Por outro lado, análises cromatográficas dos produtos formados em solução durante os testes cronoamperométricos mostraram que o compósito $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ apresentou o melhor desempenho catalítico para oxidação de metanol. Isto devido a que, sobre este catalisador, não foi observado acúmulo de formaldeído em quanto que o ácido fórmico remanescente foi menor do que o observado sobre os outros catalisadores estudados, usando cargas elétricas equivalentes. Isto é um forte indicativo de que a oxidação de metanol em este material é eficiente, oxidando também moléculas de formaldeído e ácido fórmico até CO_2 sem a formação de intermediários solúveis na solução.

Portanto, este estudo mostra claramente que os melhores catalisadores para a oxidação de metanol são: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, confirmando que a combinação de Pt, Ru e Ir é promissora para esta aplicação.

ABSTRACT

The preparation and the physical and electrochemical characterization of several binary and ternary new composite catalytic materials for the direct oxidation of methanol in fuel cell systems are described here. The materials were prepared using the sol-gel method for the incorporation of variable amounts of metals such as Ru, Ir, Ce, Mo and Pb onto commercial samples of Pt/C powder from E-Tek (10% Pt). In most cases, the resulting composite was formed by the corresponding metal oxides as indicated by the subsequent physical characterization measurements.

The systems studied included the following binary mixtures: $\text{Pt}_{0.50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and the ternary ones: $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-CeO}_2\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.50}\text{/C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-PbO}_x\text{)}_{0.25}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.25}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.75}\text{/C}$, $\text{Pt}_{0.50}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.50}\text{/C}$ and $\text{Pt}_{0.75}\text{(RuO}_2\text{-MoO}_3\text{)}_{0.25}\text{/C}$

X-ray diffraction measurements revealed that all metals incorporated to the Pt/C samples appeared as oxides (e.g. RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 and MoO_3) while platinum remained metallic except for the composites containing lead where the final composition showed metallic Pt as well as PtO and PtO_2 .

The sol-gel prepared composites were nanometric in size (2.8 – 3.5 nm) as shown by electronic transmission microscopy as well as by X-ray diffraction while energy dispersive X-ray measurements indicated that the composites have compositions values very close to those of the experimental preparation.

Methanol oxidation was studied on all composites by cyclic voltammetry followed by quasi steady-state polarization curves with the corresponding Tafel plots and, finally, by chronoamperometric tests with analyses of the main products in solution by chromatography.

The measured values of the Tafel coefficient (b) are an indicative that the rate-determining-step (rd_s) for methanol oxidation on catalysts containing Ir is the rupture of one of the C-H bonds in the CH₃OH molecule with the transference of one electron ($b = \sim 120$ mV dec⁻¹). For the other composites studied the b values are around 90 mV dec⁻¹ indicating that the rd_s in those cases could be the oxidative removal of CO_{ads} by the adsorbed intermediates of the water molecule oxidation (R-OH[•]).

On the other hand, the chromatographic analyses of the products formed in solution during the chronoamperometric tests seem to point out that the Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C composite is the one with the best catalytic performance for methanol oxidation. This is because for that material an accumulation of formaldehyde was not observed while the remnant formic acid was lower than for the other tested composites using equivalent electric charges. This is a strong indicative that the oxidation of methanol on that material efficiently also oxidizes the formaldehyde and the formic acid molecules to CO₂ not leaving soluble intermediates in solution.

Therefore, the present studies clearly show that the best catalysts for methanol oxidation are: Pt_{0.25}(RuO₂-IrO_x)_{0.75}/C, Pt_{0.50}(RuO₂-IrO_x)_{0.50}/C and Pt_{0.75}(RuO₂-IrO_x)_{0.25}/C, thus confirming that a proper combination of Pt, Ru and Ir is very promising for such application.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1. Células a Combustível

As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência, apresentando grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. Atualmente, as células mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. Já se encontram comercialmente células a combustível com eficiência elétrica de ~45% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 80%, aproveitando-se também, o calor gerado pela própria célula (co-geração). Entretanto, um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado.

As células a combustível são células galvânicas que convertem a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem as limitações de eficiência impostas pelo ciclo de Carnot inerente às máquinas térmicas¹. O desenvolvimento destes dispositivos foi lento no princípio, e a maior parte dos trabalhos realizados eram dedicados ao estudo da chamada célula a combustível de hidrogênio.

As reações que ocorrem nos eletrodos de difusão de gás para o sistema H₂/O₂ são:

O oxigênio pode ser obtido diretamente do ar atmosférico, enquanto que a forma mais barata de obter o hidrogênio é pelo do processo de reforma catalítica de um combustível primário rico em hidrogênio (renovável ou não).

A utilização de hidrogênio como combustível oferece diversas vantagens, como a ausência de subprodutos tóxicos (o único subproduto, no caso, é a água) e a alta reversibilidade quando forem utilizados catalisadores adequados. As elevadas densidades de corrente de troca que podem ser obtidas a partir da reação de oxidação de hidrogênio sobre catalisadores do grupo da Pt e Pd, fazem destes os materiais mais adequados para serem utilizados como catalisadores no ânodo das células a combustível em eletrólitos ácidos.

No entanto, o hidrogênio apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis. Devido a esta constatação, têm surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos^{1,2,3}.

O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de membrana trocadora de prótons “Direct Methanol Fuel Cell – DMFC”⁴. Esta célula é alimentada com metanol na forma de vapor ou líquido e opera em baixas temperaturas (<100 °C). Idealmente as reações que ocorrem em células a metanol direto são:

A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (1,23 V). Entretanto, a reação é bastante lenta como resultado da

formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais bem menores.

I.1.1. Tipos de Células a Combustível

Geralmente, os vários tipos de células a combustível classificam-se pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação². Na Tabela 1 estão incluídos os diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 1 – Tipos de Células a Combustível

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de temperatura (°C)
Alcalina (AFC)	KOH (OH^-)	60 – 90
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion [®] (H_3O^+)	80 – 90
Ácido fosfórico (PAFC)	H_3PO_4 (H_3O^+)	150 – 200
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO_3^{2-})	650 – 700
Cerâmicas (SOFC)	ZrO_2 (O^{2-})	800 – 1000

- **Células Alcalinas (AFC):** Têm um papel importante em viagens espaciais, não apresentando aplicação terrestre devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultrapuros. Além disso, operam a baixas temperaturas e necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito. Entretanto, este tipo de célula foi o precursor das células mais modernas.

- **Células de Membrana de Troca Protônica (PEMFC):** Opera em temperaturas baixas (em torno de 80 °C) e utiliza catalisadores de platina. Quando o hidrogênio é obtido por reforma o

catalisador de platina pode ser contaminado por CO, diminuindo assim a eficiência da célula. Este tipo de célula é adequado para utilização estacionária de pequena potência e em aplicações veiculares.

- ***Células de Ácido Fosfórico (PAFC)***: O ácido fosfórico é condutor protônico a temperaturas entre 150 e 200 °C. Nesta célula a platina é menos sensível à contaminação por CO nesta faixa de temperatura e por isso a célula PAFC apresenta comprovada durabilidade e é bastante adequada à geração estacionária de energia.

- ***Carbonatos Fundidos (MCFC)***: O eletrólito desta célula conduz íons CO_3^{2-} em temperaturas em torno de 700 °C, o que a torna adequada para a co-geração e a geração estacionária de energia. A célula MCFC pode, em princípio, ser alimentada diretamente com hidrocarbonetos, convertidos a hidrogênio pelo processo de reforma interna.

- ***Célula de Óxido Sólido (SOFC)***: Funciona em temperaturas entre 800 e 1000 °C e pode ser alimentada com hidrogênio e monóxido de carbono. A alta temperatura de operação dificulta a construção e encarece a tecnologia, razão pela qual se buscam cerâmicas condutoras iônicas que funcionem a temperaturas mais moderadas. Estas células são adequadas para aplicações estacionárias em grande escala.

I.2. O Método Sol-Gel

Os catalisadores usados em células a combustível são preparados normalmente como partículas dispersas em carbono de alta área superficial. Diversos métodos têm sido utilizados para depositar partículas catalíticas num substrato incluindo redução química por ácido fórmico⁵ de sais inorgânicos contendo os metais de interesse e o método de Bönnemann⁶. Este

ultimo método envolve a redução de um sal metálico inorgânico apropriado em um meio orgânico redutor (alquilhidrotriorganoboratos). O método de Bönnemann parece ser um método muito atraente pela capacidade de produzir partículas nanoestruturadas com tamanho bem controlado; característica essencial na produção de catalisadores. Entretanto, este método é bastante complicado, envolvendo diversas etapas e o uso de aparelhos sofisticados.

Uma alternativa muito atraente, capaz de produzir catalisadores com características desejadas é o método sol-gel, que tem sido recentemente reportado como um método eficiente, simples e de baixo custo para sintetizar catalisadores ativos para a oxidação de metanol^{7,8}. O método sol-gel é muito adequado para preparar metais ou óxidos metálicos⁷ com alta área superficial. Além do mais, o método sol-gel permite a produção de materiais com composições complexas de forma simples, direta e rápida.

O método sol-gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetil-acetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico.

De modo geral, as reações envolvidas no método sol-gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:

A reação de hidrólise, representada pela equação (5), ocorre pela substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelatinização (equações (6) e (7)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de calcinação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções precursoras para os substratos, como “spin-coating”⁹, “dip-coating”¹⁰ e pincelamento¹¹.

O método sol-gel permite a síntese de uma ampla gama de composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de calcinação (temperatura, tempo e atmosfera)¹². Uma outra vantagem do método sol-gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria¹³, que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. A maior desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método sol-gel tem sido amplamente utilizado neste grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão^{13 - 21} e materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água^{11,22}. A possibilidade de utilização de alcóxidos (como por exemplo: acetilacetatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores densificados em atmosfera isenta de oxigênio foi relatada inicialmente pelo nosso grupo¹⁹; os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza, já que estes alcóxidos contêm quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos em substâncias que são reativas com o oxigênio, como é o caso do carbono grafite utilizado neste trabalho. Neste sentido, Caires²³ desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método sol-gel.

Assim, o método sol-gel será utilizado nesta tese para a deposição dos catalisadores nanoestruturados sobre partículas de carbono de alta área superficial.

I.3. Oxidação de Metanol

A necessidade de novas formas de conversão de energia mais eficientes é atualmente evidente por duas razões importantes, isto é, a futura escassez de fontes de combustíveis fósseis, assim como, a urgência em reduzir os níveis de poluição produzidos pelos combustíveis fósseis em centros urbanos. Neste sentido, as células a combustível são fontes de energia muito promissoras devido a sua alta eficiência de combustão eletroquímica em comparação com a combustão química, minimizando assim a formação de subprodutos que poluem o nosso planeta. Entre os diferentes sistemas de investigação, o uso de metanol como combustível tem sido objeto de numerosos estudos desde que avanços consideráveis têm sido alcançados usando este combustível^{8,24-26}.

O metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível por ser líquido a temperatura ambiente, o que facilita a sua manipulação e transporte em comparação ao hidrogênio.

As células a combustível operando diretamente com metanol (DMFC) são dispositivos nos quais ocorre a oxidação do metanol no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, produzindo energia elétrica “limpa”. Um dos maiores problemas a serem superados nestes dispositivos está relacionado ao baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos.

Neste sentido, diferentes trabalhos aparecem com o único objetivo de encontrar um material anódico catalítico, ou seja, que oxide álcoois em baixos sobrepotenciais com corrente significativamente elevada²⁷⁻³¹.

Em meio ácido, a reação de oxidação do metanol pode, de maneira resumida, ser representada da seguinte forma³²:

Entretanto, um esquema mais completo do mecanismo da reação de oxidação de metanol sobre platina, que mostra a dependência dos caminhos reacionais com a etapa inicial de dehidrogenação (ruptura das ligações O–H ou C–H) e a formação de intermediários solúveis, tais como ácido fórmico e formaldeído, é mostrado a seguir³³:

As reações 1–7 apontam para a formação de intermediários que se ligam fortemente à superfície eletródica, enquanto que, as reações 8–15 conduzem à formação de intermediários solúveis que podem ser ainda oxidados até CO_2 . As técnicas de EMIRS³⁴ (sigla do inglês: Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) e FTIR³⁵ (sigla do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) são de fundamental importância para confirmar a presença

de CO e COH, por exemplo, na superfície de materiais utilizados para realizar a oxidação do metanol.

O material eletródico mais investigado para realizar a oxidação do metanol, por excelência, é a platina, já que apresenta a maior atividade para a oxidação eletroquímica de metanol. Sabe-se, porém, que o desempenho da platina pura não é muito satisfatório devido à formação de intermediários fortemente adsorvidos (CO), necessitando da formação de espécies oxigenadas para oxidar o CO a CO₂, conforme esquema reacional apresentado a seguir:

A formação de espécies oxigenadas em eletrodos de platina inicia-se em sobrepotenciais relativamente altos (perto de 0,8 V *vs* HESS, sigla do inglês: Hydrogen Electrode in the Same Solution), no qual deve ocorrer a formação de Pt-(OH) e PtO, inviabilizando a utilização deste material como ânodo.

Esforços para reduzir a quantidade de CO adsorvido são centralizados no uso de co-catalisadores. A combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades eletrocatalíticas. Entre os metais mais utilizados encontra-se o rutênio o qual ativa moléculas de água e provê locais preferenciais para a adsorção de -OH_{ads} a potenciais menos positivos do que a Pt (mecanismo bifuncional³⁶). Abundantes espécies -OH_{ads} são necessárias para oxidar completamente os intermediários adsorvidos sobre a Pt até CO₂. Alguns outros autores propõem que o Ru incrementa a velocidade de oxidação de metanol mediante um efeito eletrônico sobre os átomos de Pt vizinhos, conhecido como o efeito ligante^{37,38} e propõem que o Ru pode acelerar

a adsorção e desidrogenação do metanol sobre sítios de Pt a baixos potenciais, ou que pode debilitar a ligação Pt-CO, facilitando a oxidação de CO a potenciais mais baixos.

Neste contexto, alguns trabalhos³⁹⁻⁴¹ mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados apresenta uma atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol várias ordens de magnitude maior do que uma liga metálica Pt-Ru. Santos e colaboradores⁴², usando a técnica de nanobalança eletroquímica de quartzo, demonstraram que a oxidação de metanol ocorre sem a participação do CO adsorvido (nem outros intermediários também adsorvidos) sobre um filme fino de RuO₂ depositado por sol-gel sobre um substrato de Pt no cristal de quartzo. Em outro estudo, Profeti e colaboradores⁴³ observaram uma contribuição benéfica do RuO₂ para a oxidação de metanol realizada sobre catalisadores em pó de Pt-RuO₂ preparados pela técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos. Estas publicações reforçam a necessidade de estudar a atividade eletrocatalítica de óxidos metálicos frente às reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

Apesar dos grandes avanços em termos de desempenho de DMFC, obtidos com o desenvolvimento de ligas de Pt-Ru, a utilização desses dispositivos a nível comercial ainda não é viável. Assim, a modificação de Pt-Ru com um terceiro ou quarto metal tem se mostrado uma alternativa muito atraente e promissora, alguns desses estudos se encontram relatados a continuação.

I.4. Estado da Arte

Gurau e colaboradores⁴⁴ caracterizaram estrutural e eletroquimicamente catalisadores binários, ternários e quaternários contendo ligas de platina para a oxidação eletroquímica de metanol. A partir da análise do gráfico das energias de dissociação das ligações M-C e M-O de compostos diatômicos na fase gasosa (onde M é o metal)⁴⁵, reportaram que a ligação Ir-O é relativamente fraca e similar em força à ligação Pt-O, enquanto que, a ligação Ir-C apresenta

maior força do que a ligação Pt-C. Estes autores estudaram a oxidação de metanol usando uma liga Pt-Ru-Os-Ir. Estudos anteriores realizados pelo mesmo grupo de pesquisa concluíram que a adição de dois elementos oxofílicos (Ru e Os) melhora a atividade catalítica da Pt. Neste trabalho os autores realizaram medidas de curvas de polarização anódica para a oxidação de metanol sobre catalisadores quaternários contendo Pt-Ru-Os-Ir e demonstraram que o catalisador contendo $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ começa a oxidar metanol em potências de aproximadamente 120 mV (*vs* RHE, Reversible Hydrogen Electrode) menos positivos do que no catalisador PtRu preparado pelo mesmo método.

Adicionalmente, curvas de corrente normalizada pela massa de catalisador *versus* potencial aplicado no anodo, realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{47}\text{Ru}_{29}\text{Os}_{20}\text{Ir}_4$ e $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{25}\text{Os}_{10}$, mostraram que a adição de irídio no catalisador contendo Pt-Ru-Os aumenta em aproximadamente 5 vezes a corrente quando o potencial é de 320 mV. Estes autores concluíram que a adição de Ir aparentemente ativa a ligação C-H na molécula de metanol.

Liang e colaboradores⁴⁶ prepararam um catalisador contendo Pt-Ru-Ir suportado em carbono usando um método de irradiação de microondas com posterior tratamento térmico. A caracterização física do catalisador foi feita utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os autores utilizaram também a técnica de voltametria de dissolução anódica de CO. Os resultados obtidos sobre o catalisador Pt-Ru-Ir foram comparados com o catalisador Pt-Ru/C da E-Tek e com os catalisadores Ir e Pt-Ru preparados pelo método de irradiação de microondas. O catalisador Pt-Ru-Ir apresentou diâmetro de partícula de aproximadamente 2,9 nm, e foram observados óxidos de irídio (IrO_2) e de rutênio (RuO_2) na sua composição. Foi observado nas medidas eletroquímicas que o pico de oxidação de CO_{ads} sobre o catalisador Pt-Ru-Ir se dá em 250 mV (*vs* SCE, Saturated Calomel Electrode) e nos catalisadores Pt-Ru (E-Tek) e Pt-Ru por eles preparado se dá em 310 e 450

mV, respectivamente. Os autores sugeriram que o elevado desempenho do catalisador Pt-Ru-Ir/C pode ser devido à adição de irídio, particularmente de IrO₂. Também foi observada uma excelente atividade eletrocatalítica do nanocompósito Pt-Ru-Ir suportado em carbono para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO⁴⁶.

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ prepararam catalisadores nanoparticulados de Pt-Ru-Ir sobre carbono usando o método de deposição de vapor. Estudos de MET revelaram que o diâmetro de partícula dos catalisadores ternários era de aproximadamente 2,5 nm. Medidas de DRX acusaram a presença de Pt metálica e, o Ir e o Ru se encontraram formando uma liga com a Pt. A atividade dos catalisadores para a oxidação de metanol foi investigada usando voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria de dissolução anódica de CO adsorvido, sendo os resultados comparados com os obtidos sobre Pt-Ru/C preparado também pelo mesmo método. A velocidade de varredura usada na voltametria cíclica para a oxidação de metanol foi de 10 mV s⁻¹ e o início da oxidação de metanol não apresentou diferenças significativas entre os catalisadores Pt-Ru/C e os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. Entretanto, para potenciais maiores que 400 mV (*vs* SHE, Standard Hydrogen Electrode), foi registrado um aumento nas densidades de corrente dos catalisadores ternários em comparação com o catalisador Pt-Ru/C. Foi observado também nas curvas cronamperométricas realizadas a potencial constante de 600 mV durante 30 minutos, que os catalisadores compostos por Pt-Ru-Ir apresentaram densidades de corrente entre 6 e 12 vezes maiores do que a observada sobre o catalisador Pt-Ru/C. A voltametria de dissolução de CO mostrou que esta superior atividade catalítica se deve em parte à grande área superficial dos catalisadores contendo Ir e em parte à elevada resistência ao envenenamento por CO, devido à presença de irídio.

Por outro lado, Campos e colaboradores⁴⁸ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol em eletrodos de Pt-CeO₂ preparados pelo método de oclusão a potencial constante em um banho contendo cério e a espécie eletroativa (K₂PtCl₆), utilizando carbono vítreo como

substrato. Todos os resultados obtidos sobre este catalisador foram comparados com o catalisador Pt/C preparado pelo mesmo método. Os compósitos foram caracterizados por XPS, onde o Ce encontra-se na forma de CeO_2 e a Pt como Pt, PtO e PtOH. Adicionalmente, estudos de impedância eletroquímica mostraram que o eletrodo de Pt- CeO_2 /C apresenta uma menor resistência à transferência de carga ($R_p = 9,13 \times 10^3 \Omega$) em comparação com o eletrodo de Pt/C ($R_p = 1.88 \times 10^4 \Omega$), favorecendo desta forma a oxidação de metanol.

A atividade catalítica do compósito Pt- CeO_2 foi examinada também por cronoamperometria em meio ácido. Estas medidas foram realizadas a potencial constante de 250 mV (vs Ag/AgCl). Os resultados obtidos mostraram que o catalisador contendo Pt- CeO_2 apresenta maiores densidades de corrente em comparação com o eletrodo que contém somente Pt, sendo este um indicativo do bom efeito catalítico do CeO_2 na matriz da Pt no catalisador Pt- CeO_2 /C. Segundo os autores a oxidação de metanol se dá sobre a Pt formando CO e o CeO_2 prove os átomos de oxigênio para a formação de CO_2 .

Em uma tentativa de utilizar CeO_2 como co-catalisador da Pt para a oxidação eletroquímica de metanol, Wang e colaboradores⁴⁹ prepararam o catalisador Pt- CeO_2 suportado em nanotubos de carbono (Pt- CeO_2 /CNTs), por adsorção de nanopartículas de Pt em nanotubos de carbono revestidos de CeO_2 . Medidas de DRX realizadas sobre o catalisador Pt- CeO_2 /CNTs mostraram a coexistência de Pt e CeO_2 no compósito. O compósito Pt- CeO_2 /CNTs foi comparado com Pt/CNTs em termos de superfície de área eletroativa e da atividade para a oxidação de metanol. A área eletroativa foi calculada assumindo que a superfície da Pt é coberta por uma monocamada de hidrogênio e tomaram $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ como referência e a utilização da Pt foi refletida em termos de superfície de área eletroativa por unidade de massa de Pt. Os autores observaram nos perfis voltamétricos dos eletrodos (Pt- CeO_2 /CNTs e Pt/CNTs) que a área eletroativa não apresenta uma grande diferença sendo

obtidos os valores de $520 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt-CeO₂/CNTs e de $515 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ de Pt para a Pt/CNTs, em meio ácido.

As voltametrias realizadas para a oxidação de metanol mostraram um incremento da corrente de 383 (Pt/CNTs) para 638 A g^{-1} (Pt-CeO₂/CNTs). Por outro lado o início da oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos para o compósito binário em comparação com o compósito contendo somente Pt. Medidas de cronoamperometria realizadas para a oxidação de metanol em meio ácido a 600 mV (*vs* SCE) durante 3000 segundos sobre os eletrodos contendo Pt e Pt-CeO₂ demonstraram também que o catalisador Pt-CeO₂/CNTs apresenta maior atividade para a oxidação de metanol do que o catalisador Pt/CNTs. Os resultados obtidos indicaram que o CeO₂ pode incrementar a atividade catalítica da Pt na oxidação eletroquímica de metanol sem um aparente decréscimo da superfície da área eletroativa. Estudos de dissolução de CO também mostraram que CeO₂ pode oxidar CO em baixos potenciais.

Já no caso de catalisadores contendo chumbo, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ estudaram a atividade catalítica de ligas de fases intermetálicas ordenadas na reação de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol, e os resultados obtidos foram comparados com os encontrados usando platina policristalina. Para a oxidação de metanol foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As ligas PtBi, PtIn e PtPb mostraram um incremento na atividade catalítica quando comparadas com a Pt, tanto em termos de início de potencial, quanto em densidade de corrente. A liga PtPb apresentou o melhor desempenho na oxidação de metanol em comparação com as outras ligas. O início da reação de oxidação de metanol sobre PtPb se deu em 290 mV (*vs* Ag/AgCl), apresentando uma diminuição de 100 mV no potencial de início da reação quando comparado com o catalisador Pt e a densidade da corrente de pico foi de

aproximadamente 40 vezes maior quando comparado com a apresentada pela Pt, mostrando-se promissora para aplicações em células a combustível.

Adicionalmente, Suffredini e colaboradores⁵¹ a partir dos experimentos de oxidação de etanol sobre eletrodos contendo Pt-Ru-Pb e Pt-Ir-Pb, sugeriram que a participação do Pb nesses catalisadores é mais importante para a diminuição da energia da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb do que na ativação de água a baixos potenciais, como é o caso do Ru. Isto foi sustentado pela diminuição da força da ligação Pt-CO em sítios de Pt vizinhos aos sítios contendo Pb calculada usando a Teoria do Orbital Molecular para átomos de Pb adsorvidos sobre uma superfície de Pt(111) durante a oxidação de metanol⁵².

A oxidação de metanol em eletrocatalisadores de Pt-Mo preparados a partir de complexos carbonílicos de Pt e Mo e suportados em carbono com diferentes porcentagens de Pt e Mo ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Mo}_1/\text{C}$ e $\text{Pt}_1\text{Mo}_4/\text{C}$) foi estudada por Ordóñez e colaboradores⁵³. Estudos por MET dos compósitos contendo Pt-Mo mostraram que as partículas se encontram dispersas homogeneamente e apresentaram tamanho de partícula de aproximadamente 3 nm. Os compósitos foram caracterizados utilizando a técnica de voltametria cíclica em meio ácido, realizadas a 50 mV s^{-1} e uma elevada atividade para a oxidação de metanol foi observada para materiais contendo baixas cargas de molibdênio ($\text{Pt}_4\text{Mo}_1/\text{C}$), no qual a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 380 mV (*vs* RHE). Já no catalisador Pt/C a oxidação de metanol inicia-se em aproximadamente 500 mV. Foi concluído então que nos catalisadores Pt-Mo/C, o molibdênio exerce um efeito sinérgico e não participa diretamente como catalisador na oxidação eletroquímica de metanol. Assim, o incremento observado na atividade catalítica pode estar relacionado com a mudança nos estados de oxidação do Mo(IV)-Mo(VI).

Oliveira Neto e colaboradores⁵⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre partículas de Pt-Ru e Pt-Mo suportadas em carbono de alta área superficial preparados pelo método do

ácido fórmico em diferentes composições atômicas [(60:40), (70:30), (80:20) e (90:10)]. Os resultados eletroquímicos foram obtidos através das técnicas de voltametria cíclica, espectrometria de massa diferencial eletroquímica (DEMS) e cronoamperometria. As medidas de voltametria foram comparadas com as obtidas sobre o catalisador PtMo da E-Tek disperso em carbono de alta área superficial. O início da oxidação do metanol ocorre em menores potenciais para a liga de PtMo (90:10), demonstrando uma alta atividade catalítica desta liga com relação às outras, porém, esta liga apresenta um pior desempenho quando comparada com a liga platina-molibdênio (60:40) em altos potenciais (acima de 580 mV *vs* RHE).

Todos os catalisadores contendo PtMo apresentaram maiores densidades de corrente em comparação com o catalisador Pt-Mo da E-Tek. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica sobre os catalisadores Pt-Mo (60:40), PtRu (80:20) e Pt, a eletro-oxidação do metanol ocorre em potenciais mais baixos para a liga de PtRu (80:20), seguida pela platina dispersa e por último pela liga de platina-molibdênio (60:40). Já para potencias acima de 600 mV a liga de platina-molibdênio (60:40) apresenta valores mais elevados de corrente seguida pela liga de PtRu (80:20) e pela platina dispersa. Os sinais de massa obtidos mostraram que o produto mais importante da eletrooxidação de metanol sobre platina, PtRu e PtMo é o CO₂.

Segundo os autores as ligas de PtMo não são efetivas para dar início à eletro-oxidação do metanol, contudo o aumento da corrente na eletrooxidação do metanol denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas formadas no processo, ou seja, as ligas de PtMo apresentam uma alta atividade para a oxidação de CO. A alta atividade para a oxidação de metanol se deve à contínua oxidação do CO e subsequente liberação de sítios de Pt que são requeridos para adsorção dissociativa do metanol.

Também, Mylswamy e colaboradores⁵⁵ estudaram a oxidação de metanol nos catalisadores Pt/C, Pt-Ru/C e Pt-Mo/C, preparados com diferentes composições pelo método de impregnação úmida. Estes catalisadores foram caracterizados pela técnica de XANES (do

inglês: X-ray absorption near-edge structure) para determinar os estados de oxidação dos catalisadores. Cálculos da vacância no orbital d da Pt para as ligas Pt-Ru e Pt-Mo indicaram que o Mo é mais facilmente oxidável do que o Ru, o qual é favorável para a oxidação do CO adsorvido na superfície da Pt, produzido durante a oxidação de metanol. Estes autores, concluíram que o catalisador Pt-Mo é superior do que o catalisador Pt-Ru para a reação de oxidação de metanol.

Considerando os resultados observados na literatura, um catalisador eficiente para a reação de oxidação de metanol poderia necessitar a presença de Pt, Ru e um terceiro metal (Ir, Ce, Pb e Mo) com diferentes concentrações. Assim, será estudada nesta tese a oxidação de metanol sobre catalisadores contendo estes metais.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é o desenvolvimento de catalisadores (ânodos) eficientes para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, visando com estes estudos iniciais desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.

Para o cumprimento do objetivo principal foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- (i) Preparar catalisadores binários e ternários contendo Pt, Ru, Ir, Ce, Pb e Mo e as suas combinações pelo método sol-gel.
- (ii) Fazer a caracterização física dos catalisadores preparados usando as técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de transmissão e XPS.
- (iii) Realizar a caracterização eletroquímica dos catalisadores pela técnica de voltametria cíclica.
- (iv) Estudar a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.
- (v) Tentar elucidar os possíveis mecanismos da reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho catalítico para esta reação, utilizando medidas de cromatografia líquida de alta eficiência.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

III.1.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho foi construído usando a configuração de camada fina porosa⁵⁶. Para isto, um cilindro de grafite pirolítico (0.196 cm² de área geométrica) foi moldado em Teflon, de tal modo que pudesse ser adaptado a um suporte construído especialmente para se adaptar a um sistema de eletrodo de disco rotatório. No cilindro de grafite foi feita uma cavidade (0,3 mm de profundidade) para a colocação da camada ativa do catalisador disperso como representado na Figura 1⁵⁶.

Figura 1 – Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa.

Para todas as medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm² embutida em vidro temperado e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS), que se encontrava imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente -

3,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos. Todos os potenciais apresentados nesta tese se encontram referidos a este eletrodo de referência.

III.1.2. Célula Eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica de dois compartimentos, separados por uma membrana porosa, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampas de Teflon, as quais possuíam orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.

III.1.3. Soluções de Trabalho

Na Tabela 2 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e purezas. Todas as soluções aquosas utilizadas foram preparadas usando água proveniente de um sistema Milli-Q da Milipore[®] (sistema de água ultrapura).

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, utilizou-se solução alcoólica com concentração fixa e igual a 0,5 mol L⁻¹, preparada na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente.

Tabela 2 – Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese

Reagente	Procedência	Pureza
Acetil-acetonado de Chumbo (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Irídio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Platina (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Rutênio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetato dímero de Molibdênio (II)	Aldrich [®]	98,0 %
Nitrato de Cério Amoniacal (IV)	Fluka Chemika	99,0 %
Pt/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	10,0 % de Pt
Pt-Ru/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	20 % de catalisador
Ácido Acético Glacial	Merck [®]	P.A. 99,8 %
Ácido Sulfúrico	Merck [®]	Suprapuro 96,0 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Álcool Metílico	J.T. Baker [®]	P.A. 99,8 %

III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados

As voltametrias cíclicas, curvas de polarização em estado estacionário e cronoamperometrias foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo

PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador padrão IBM. Os banhos de ultra-som para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultra-som “Thornton®”. Para o preparo dos catalisadores pelo método sol-gel utilizou-se uma sonda de ultra-som de alta potência (Sonicator Ultrasonic Processor XL).

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento “Carl Zeiss-Jena, URD-6”, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) gerado a 0 kV e 100 mA, varrendo a 1° min^{-1} para valores de 2θ entre 5° e 100° . “Link Analytical QX-2000 microanalyser” acoplado a um microscópio eletrônico de varredura “LEO Mod. 440” foi utilizado para a realização das medidas de energia dispersiva de raios-X (EDX).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram tomadas utilizando um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X de alta resolução com detector EDX Princeton Gamma Tech PGT Prism.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas usando um espectrofotômetro comercial (UNI-SPECS UHV) de alto vácuo usando como fonte de raios X uma radiação de $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV). Os espectros de XPS foram analisados usando o software CasaXPS®.

As análises usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês high performance liquid chromatography) foram realizadas no equipamento de HPLC da Shimadzu LC-10AD VP com uma coluna de intercambio iônico (HPX-87H, Bio-Rad). Os produtos dos testes cronoamperométricos foram identificados usando um detector de ultravioleta (SPD-10A VP) para a detecção de ácido fórmico, usando um comprimento de onda (λ) de 210 nm em conjunto com um detector de índice de refração (RID-10A) para a detecção de formaldeído.

Os textos foram digitados utilizando-se o editor Word for Windows 2003, em um sistema operacional Windows XP, ambos da Microsoft® e os dados provenientes de todos os aparelhos foram tratados utilizando-se o software Origin 7.0 da Microcal®.

III.2. Métodos

III.2.1. Preparação dos catalisadores

Os óxidos dos catalisadores foram produzidos pela técnica sol-gel e incorporados sobre e Pt/C E-Tek® de origem comercial com 10% em massa de Pt em relação ao carbono. Para isso, quantidades adequadas de precursor metálico (acetilacetonato de rutênio, de irídio, de chumbo, acetato dímero de molibdênio ou nitrato de cério amoniacal) foram dissolvidas em álcool isopropílico. Após dissolução, era adicionado ácido acético glacial, onde a proporção álcool isopropílico/ácido acético foi de 3/2, sendo o conjunto foi deixado sob agitação em um aparelho de ultrassom Sonicator Ultrasonic Processor XL por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, era adicionado o substrato de Pt/C comercial, e o conjunto novamente colocado sob agitação no Sonicator® por mais 30 minutos. Posteriormente, o solvente era evaporado em uma chapa aquecedora e o pó resultante submetido a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P FV-2 da EDG em atmosfera de Ar, elevando-se a temperatura de 25°C a 400°C, e mantendo-a constante durante 1 hora para a remoção de componentes orgânicos originados no processo de obtenção dos óxidos.

Neste trabalho foram preparados compósitos de combinações binárias e ternárias, sendo que os compósitos binários apresentaram uma relação atômica de 50:50 entre a Pt e o segundo metal (Ru, Ir, Ce, Pb ou Mo). Assim, os compósitos binários preparados foram:

$Pt_{0,50}-(RuO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,50}-(CeO_2)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C$,
 $Pt_{0,50}-(MoO_3)_{0,50}/C$.

Os compósitos ternários, separados em 4 grupos: (i) Pt-Ru-Ir, (ii) Pt-Ru-Ce, (iii) Pt-Ru-Pb e (iv) Pt-Ru-Mo, foram preparados apresentando uma relação atômica fixa de 50:50 entre os metais Ru e M (onde M pode se Ir, Ce, Pb ou Mo) e variando-se a relação atômica entre a Pt e a mistura de cada um destes dois metais, obtendo-se três estequiometrias diferentes para cada grupo:

(i) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(ii) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$.

(iii) $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$.

(iv) $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a nomenclatura usada acima nos catalisadores binários e ternários é resultado dos estudos realizados utilizando a técnica de XPS, que serão apresentados posteriormente na seção de resultados e discussão (páginas 38-48).

III.2.2. Preparação dos eletrodos

Para preparar o eletrodo de trabalho (eletrodo de camada fina porosa), primeiramente, colocou-se 0,02g do catalisador em 50 mL de água Milli-Q e o conjunto foi colocado sob agitação em um sistema de banho de ultra-som Thornton[®], por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 3 gotas de Teflon 10% e retornou-se ao ultra-som por mais 10 minutos. Depois, a solução foi filtrada a vácuo em um filtro de celulose HANP04700 da Millipore. A segunda etapa consistiu na retirada de uma pequena porção da mistura ainda úmida do filtro a qual foi colocada com auxílio de uma espátula sobre a cavidade do eletrodo de grafite pirolítico, fazendo-se uma leve pressão e mantendo a superfície o mais homogeneamente possível. Finalmente uma gota de água Milli-Q foi colocada sobre a camada ativa do catalisador e o eletrodo conectado ao sistema rotatório foi imerso na solução eletrolítica.

Depois de realizados os experimentos eletroquímicos, os eletrodos eram deixados para secagem à temperatura ambiente e posteriormente o catalisador era retirado e levado para

pesagem. A massa obtida era dividida pela porcentagem em massa de Platina (10%) e este valor foi usado para calcular a pseudo-densidade de corrente obtida nos experimentos eletroquímicos.

Os catalisadores

III.2.3. Caracterização e estudos da atividade eletrocatalítica dos compósitos

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, com o objetivo de: determinar a estrutura cristalográfica, a dimensão dos cristalitos, realizar uma análise semiquantitativa dos metais depositados, determinar o tamanho de partícula, assim como, a composição superficial e os estados químicos dos catalisadores preparados pelo método sol-gel. A atividade catalítica destes novos materiais para a reação de oxidação de metanol foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado estacionário obtidas a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300s de polarização a cada 20 mV (diagramas de Tafel) e cronoamperometrias. A análise dos produtos da reação de oxidação de metanol (ácido fórmico e formaldeído) foram realizadas usando a técnica de HPLC.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Catalisadores preparados pelo método sol-gel

Diferentes grupos de pesquisa vêm trabalhando na produção de compósitos baseados em pó de carbono, metais e/ou óxidos metálicos, com o objetivo de produzir ânodos eficientes com alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células a combustível para a oxidação de hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos. As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e requerem etapas de produção elaboradas. Por isto, neste projeto foi utilizado o método sol-gel, que é um método relativamente simples para este propósito.

Os compósitos preparados, caracterizados e usados para estudar a oxidação eletroquímica de metanol estão divididos em dois grupos: compósitos com catalisadores binários e compósitos com catalisadores ternários, num total de 17 compósitos diferentes. Os resultados obtidos usando estes compósitos que correspondem a sistemas que mostraram reprodutibilidade em, pelo menos, duas preparações independentes serão apresentados separadamente a seguir.

IV.1.1. Caracterização Física dos Catalisadores Modificados

O catalisador Pt/C comercial da E-Tek modificado com óxidos metálicos foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios-X, energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semi-quantitativa dos metais depositados. A partir das energias de ligação características dos elementos contidos nos catalisadores foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa dos metais contidos nos compósitos e os seus respectivos estados de oxidação.

O tamanho das nanopartículas dos catalisadores depositados pelo método sol-gel foi também determinado usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A este equipamento encontrava-se acoplado um analisador de energia dispersiva de raios X de alta resolução, que foi usado também para analisar semi-quantitativamente os metais depositados no compósito contendo Pt da E-Tek.

IV.1.1.1. Catalisadores Binários

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) obtidos para a Pt/C da E-Tek e para os catalisadores binários sintetizados neste estudo. As medidas foram comparadas com os dados das fichas cristalográficas do JCPDS dos possíveis compostos formados.

Assim, as estruturas encontradas nos compósitos com as suas respectivas fichas cristalográficas são as seguintes: Pt (04-0802), PtO_2 (23-1306), Ru (06-0663), Ir (43-1019), PbO (03-0599), CeO_2 (43-1002), PbO_2 (45-1416), mistura PbO+ PbO_2 (76-1832), MoO_3 (75-0912), Mo_4O_{11} (84-0687) e $\text{C}_{(\text{grafite})}$ (41-1887). Nos gráficos, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos nos difratogramas.

É importante ressaltar que nos difratogramas dos compósitos contendo Pt-Ir e Pt-Ru (Figura 3), nenhum pico correspondente aos metais Ir e Ru foi observado sugerindo que estes elementos foram depositados preferencialmente na forma de óxidos, provavelmente de estrutura amorfa. Entretanto, foi observado também um ligeiro deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido à existência de ligas⁴⁷ Pt-Ir ou Pt-Ru com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ir, Ru, que têm tamanhos menores⁵⁷ ($r_{\text{Ir}}=0,136$ nm; ($r_{\text{Ru}}=0,134$ nm) quando comparados com o átomo de Pt ($r_{\text{Pt}}=0,138$ nm)⁵⁸.

Figura 3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os catalisadores binários preparados pelo método sol-gel. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Por outro lado, podemos observar que no composto contendo cério este se deposita na forma de óxido (CeO_2). Já o Molibdênio depositou-se somente na forma de óxidos (MoO_3 e Mo_4O_{11}).

Cabe destacar que o compósito contendo Pt-Pb é um caso particular e diferente aos outros sistemas estudados, pois nele a platina encontra-se tanto na forma metálica quanto na forma de óxido, fato que não foi observado nos outros catalisadores. O chumbo se depositou na forma de óxidos (PbO , PbO_2).

Figura 4 – Estudos realizados por EDX dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 4 apresenta as análises realizadas por EDX dos compósitos binários confirmando inicialmente a presença dos metais esperados e a presença de oxigênio, que pode

ser devida à formação de óxidos metálicos, ou simplesmente, esse pode estar adsorvido na superfície dos compósitos. Também são claramente observados os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Os resultados dos estudos realizados por EDX sobre os compósitos sintetizados (Figura 4) estão incluídos na Tabela 3 (primeira coluna). Nessa tabela observa-se que a composição relativa média dos metais encontra-se relativamente próxima da composição esperada, salvo no caso dos compósitos contendo Pt-Pb e Pt-Mo. Estas diferenças podem ser atribuídas à deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.

Encontram-se também inseridos na Tabela 3 resultados obtidos nas análises de EDX de alta resolução realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 5) em uma pequena área (100 nm^2). Estes resultados confirmam que a composição dos metais nos catalisadores binários está próxima da composição teórica com exceção dos catalisadores contendo Pb e Mo.

Tabela 3 – Análise dos catalisadores binários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX – Alta resolução (%) atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho médio da partícula (nm) MET	Tamanho médio do cristalito (nm) *
Pt /C E-Tek 10% C				2,4±1,1	2,4
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	54:46	40:60	50:50	2,9±0,8	2,8
Pt _{0,50} -(IrO _x) _{0,50} /C	52:48	54:46	50:50	3,5±1,1	3,0
(PtO ₂) _{0,50} -(PbO _x) _{0,50} /C	41:59	42:58	50:50	3,3±1,9	3,3
Pt _{0,50} -(MoO ₃) _{0,50} /C	40:60	43:57	50:50	3,4±1,0	3,5
Pt _{0,50} -(CeO ₂) _{0,50} /C	55:45	56:44	50:50	3,1±1,7	3,1

*calculada pelo programa WinFit 1.2

A partir das micrografias obtidas por MET (Figura 5) da Pt E-Tek e dos catalisadores binários e dos resultados obtidos nas análises de EDX mostrados na Tabela 3, pode-se afirmar que o método sol-gel é eficiente para produzir depósitos nanométricos com tamanhos de partícula similares, de composição controlada, e dispersos homogeneamente na superfície do suporte.

Pt /C E-Tek

Pt_{0,50}(RuO₂)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(IrO_x)_{0,50}/C

Pt_{0,50}(CeO₂)_{0,50}/C

(PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C

(Pt_{0,50}-MoO₃)_{0,50}/C

Figura 5 – Micrografias de MET dos compósitos binários obtidos pelo método sol-gel.

Na Figura 6 pode-se observar os histogramas da distribuição do tamanho de partícula para a Pt da E-Tek, assim como, para os catalisadores binários obtidos pelo método sol-gel. Observa-se que a Pt da E-Tek apresenta tamanhos de partículas que variam entre 1 e 3,5 nm. Já para os catalisadores binários os tamanhos de partículas apresentam uma faixa mais ampla de distribuição (entre 2 e 4 nm).

Figura 6 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula obtidos das medidas de MET para a Pt/C da E-Tek e os compostos binários obtidos pelo método sol-gel.

Os valores do tamanho médio de partículas determinados a partir da imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos nos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 6) encontram-se incluídos na Tabela 3 (ver página 29). Podemos observar que os catalisadores binários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,5 nm) quando comparados com o tamanho de partícula Pt da E-Tek (2,4 nm), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre a Pt.

Na Tabela 3 (página 29) apresenta-se também a dimensão dos cristalitos, calculada a partir dos difratogramas da Figura 3 utilizando-se o software WinFit versão 1.2 (Equação de Scherrer), tomando por base o pico da Pt (111), que aparece em valor de 2θ de aproximadamente 40° . É importante notar que os valores da dimensão do cristalito obtidos sobre os compósitos binários também mostram que o método sol-gel é capaz de produzir depósitos nanocristalinos sobre o pó de carbono, com valores de tamanhos de cristalito variando entre 2,8 nm e 3,5 nm. Assim, os catalisadores produzidos usando esta técnica apresentam uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise, pois isto permite um elevado aproveitamento dos catalisadores com uma baixa quantidade dos metais e/ou seus óxidos (carga de catalisador) depositados sobre o substrato de carbono.

IV.1.1.2. Catalisadores Ternários

A Figura 7 apresenta os difratogramas dos compósitos ternários com diferentes composições de Pt e da mistura de Ru com Ir ou Ce ou Pb ou Mo, sendo denominados como:

$Pt_{0,25}(RuO_2-IrO_x)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-IrO_x)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-IrO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-CeO_2)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-CeO_2)_{0,50}/C$, $Pt_{0,75}(RuO_2-CeO_2)_{0,25}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,75}/C$, $(PtO_x)_{0,25}(RuO_2-PbO_x)_{0,50}/C$, $(PtO_x)_{0,75}(RuO_2-PbO_x)_{0,25}/C$, $Pt_{0,25}(RuO_2-MoO_3)_{0,75}/C$, $Pt_{0,50}(RuO_2-MoO_3)_{0,50}/C$ e $Pt_{0,75}(RuO_2-MoO_3)_{0,25}/C$.

Da mesma forma que no caso anterior (compósitos binários), os picos encontrados foram comparados com os dados das fichas cristalográficas enunciadas anteriormente. No caso dos catalisadores contendo Pt, Ru e Ir somente os picos relativos à Pt metálica são observados, picos estes que se encontram deslocados para valores de 2θ maiores, devido à possível existência de uma liga Pt-Ru-Ir, com uma contração da rede cristalina da Pt devido à substituição de átomos de Pt pelos átomos de Ru e Ir, que têm tamanhos menores do que os átomos de Pt, como discutido anteriormente.

Figura 7 – Difrátogramas de raios X dos compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação $CuK\alpha$, método de varredura contínua. A linha vertical preta corresponde à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Já os difratogramas dos catalisadores ternários contendo como terceiro elemento Pb, ou Mo, mostram indícios de que o Ru encontra-se na forma metálica. O Ce se depositou como óxido (CeO_2), o Pb como óxidos (PbO , PbO_2) e o Mo como uma mistura de óxidos (MoO_3 e

Mo_4O_{11}). Similarmente ao observado anteriormente no catalisador binário contendo Pt-Pb (Figura 3), nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Pb, a Pt encontra se tanto na forma metálica como na de óxido de Pt (Figura7).

Figura 8 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.

Na Figura 8 são apresentadas as análises por EDX dos compósitos ternários. Nesta figura se observa a presença dos metais esperados nos compósitos, a presença de oxigênio e os sinais referentes ao carbono utilizado como substrato.

Os resultados das análises por EDX dos compósitos ternários (Figura 8) estão incluídos na Tabela 4. Nessa tabela observa-se que as composições relativas dos metais encontradas para os catalisadores ternários contendo Ir e Ce encontram-se relativamente próximas das esperadas. Já a relação atômica dos metais encontrada nos catalisadores ternários contendo Pb e Mo mostram novamente (como nos catalisadores binários) uma deposição preferencial dos elementos Pb e Mo.

Tabela 4 – Análise dos catalisadores ternários preparados pelo método sol-gel por medidas de EDX, tamanho dos cristalitos obtido por DRX e tamanho da partícula por MET.

Compósito	EDX composição (% atômico)	EDX–Alta resolução (% atômico)	Composição esperada (% atômico)	Tamanho da partícula (nm) MET	Tamanho do cristalito (nm) *
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,75} /C	24:40:36	24:44:32	25:37,5:37,5	2,8±0,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,50} /C	48:27:25	47:28:25	50:25:25	3,0±0,9	3,2
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO _x) _{0,25} /C	72:15:13	32:45:23	75:12,5:12,5	3,0±0,8	3,2
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	28:35:37	26:36:38	25:37,5:37,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	47:26:27	48:24:28	50:25:25	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	76:11:13	73:14:12	75:12,5:12,5	2,8±0,8	2,8
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	23:30:42	23:24:53	25:37,5:37,5	3,3±1,6	3,4
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	47:21:32	46:26:28	50:25:25	3,1±1,2	3,1
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	60:17:23	38:28:34	75:12,5:12,5	3,0±1,7	3,0
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,75} /C	22:32:46	23:34:43	25:37,5:37,5	3,0±1,6	2,9
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,50} /C	41:24:35	43:23:34	50:25:25	3,1±1,2	3,1
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO ₃) _{0,25} /C	64:13:23	66:14:20	75:12,5:12,5	3,0±0,9	3,1

*calculada usando o programa WinFit 1.2

Figura 9 – Micrografias de MET dos compostos ternários obtidos pelo método sol-gel.

Os resultados das análises de EDX de alta resolução (vide Tabela 4) realizadas juntamente com as medidas de MET (Figura 9) demonstraram novamente que o método sol-

gel produz catalisadores com composição desejada e distribuídos homogeneamente no substrato de carbono.

Figura 10 – Histogramas de distribuição dos tamanhos de partículas obtidos das medidas de MET para os compostos ternários obtidos pelo método sol-gel.

A Figura 10 apresenta os histogramas de distribuição do tamanho de partícula para os catalisadores ternários obtidos pelo método sol-gel. Pode-se observar que estes catalisadores apresentam uma porcentagem maior de distribuição de partículas entre 1 e 4 nm.

Os valores do tamanho de partícula determinados pelas imagens de MET e os seus correspondentes desvios padrões obtidos dos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 10) encontram-se incluídos na Tabela 4 (ver página 35). Observa-se que os catalisadores ternários apresentam tamanhos de partículas maiores (entre 2,8 e 3,3 nm) do que o tamanho de partícula da Pt da E-Tek (2,4 nm) (vide Tabela 3), devido à deposição dos óxidos dos diferentes metais pelo método sol-gel sobre o pó de Pt/C da E-Tek.

Entretanto, observa-se também que os catalisadores ternários são nanocristalinos, cujas dimensões calculadas a partir dos difratogramas de raios-X, estão entre 2,8 nm e 3,4 nm.

Medidas de XPS foram realizadas com o intuito de conhecer os estados de oxidação dos diferentes metais presentes nos catalisadores estudados neste trabalho, e desta forma verificar a presença de óxidos metálicos nos catalisadores preparados pela técnica sol-gel. Como relatado anteriormente, este método é capaz de produzir comumente óxidos metálicos⁷, alguns dos quais com elevada atividade catalítica para a oxidação de álcoois. Neste sentido, as composições superficiais químicas e os estados químicos dos catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho catalítico para a oxidação de metanol (que será descrito posteriormente nos estudos eletroquímicos) foram examinados pela técnica de XPS, sendo estes representativos dos outros catalisadores.

Assim, a Figura 11 mostra os espectros dos catalisadores $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (sendo representativos dos quatro grupos dos catalisadores ternários). Os espectros foram registrados entre as energias de ligação de 0 e 1000 eV, mas, com o intuito de melhorar a visualização dos espectros, e considerando que em energias de ligação elevadas não se observam sinais

característicos de XPS, em alguns casos são mostrados gráficos com energias de ligação variando desde de 0 até 600 eV. Os espectros da Figura 11 revelam a presença de C, O₂, Pt e dos metais constituintes dos diferentes compósitos (Ir, Mo, Ce e Pb).

Figura 11 – Espectro de XPS dos catalisadores ternários: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

A Figura 12A mostra os detalhes da deconvolução dos dois picos da Pt 4f ($4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$). Nesta figura podem-se observar três pares de picos de deconvolução em 71,6 e 74,9 (pico 1); em 72,9 e 76,2 (pico 2) e em 75,0 e 77,6 eV (pico 3), respectivamente, que correspondem aos estados de oxidação da Pt de 0, 2+ e 4+ respectivamente⁵⁹. A quantidade de cada um dos estados de oxidação da Pt dada como porcentagens relativas de cada estado da Pt se encontram listados na Tabela 5, onde a Pt metálica apresenta aproximadamente o 64 % do

total. Considerando que durante a deposição dos catalisadores de Ru e Ir pelo processo sol-gel, o compósito de Pt/C é tratado termicamente a 400 °C é provável que uma parte da Pt seja oxidada e permaneça como óxidos de Pt após este processo. Isto explicaria a presença de PtO ou Pt(OH)₂ (23.6 %) e PtO₂ (12.4 %) no catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}, como observado nas análises das medidas de XPS.

Figura 12 – Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f, C 1s – Ru 3d, Ru 3p e Ir 4f do espectro de XPS do catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-IrO_x)_{0,75}/C.

É importante destacar que as curvas obtidas por XPS para a Pt 4f, assim como as porcentagens relativas dos estados de oxidação da Pt observados na Figura 12A e na Tabela 5, foram similares para a maior parte dos catalisadores ternários estudados neste trabalho e foram consideradas representativas. Entretanto, nas análises por XPS, os catalisadores

ternários contendo Pb na sua composição apresentaram respostas diferentes das curvas relativas à Pt 4f, como será mostrado mais adiante.

Tabela 5 – Energias de ligação e quantidades relativas dos componentes presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,6	37,05
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	26,93
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	72,9	13,54
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,2	10,09
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75	7,07
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	77,6	5,32
Ru3p _{3/2} (RuO ₂)	462,1	74,05
Ru3p _{3/2} (RuO ₃)	464,6	25,95
Ir4f _{7/2} (Ir)	61,2	22,07
Ir4f _{5/2} (Ir)	64,2	15,69
Ir4f _{7/2} (IrO ₂)	62,8	25,84
Ir4f _{5/2} (IrO ₂)	64,8	19,19
Ir4f _{7/2} (Ir ₂ O ₃)	63,7	10,07
Ir4f _{5/2} (Ir ₂ O ₃)	66,5	7,15

Por outro lado, devido à superposição dos picos do Ru 3d com os do C 1s (na Figura 12B, os picos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 podem ser atribuídos às espécies RuO₂, RuO₃, C-C, C-H, C-O e C=O, respectivamente) se torna difícil a quantificação das espécies contendo rutênio, a partir do pico Ru 3d. Assim o sinal do Ru 3p_{3/2} foi utilizado para identificar os estados de oxidação do rutênio (Figura 12C). E para a quantificação dos mesmos⁶⁰. O sinal do Ru 3p_{3/2} pode ser deconvolvido em dois picos a 462,1 e 464,6 eV que correspondem a RuO₂ e RuO₃ respectivamente, confirmando a presença de óxidos de rutênio nos compósitos, fato não observado nos difratogramas de raios-X (Figura 7). Isto indica que os óxidos de Ru depositados nos compósitos apresentam um caráter amorfo. Como é de se esperar a deposição preferencial do óxido de rutênio é na forma de RuO₂ (74 %) como observado na Tabela 5.

Deve ser ressaltado que os mesmos óxidos (RuO₂, RuO₃) encontrados na deconvolução do pico do Ru 3p_{3/2} (Figura 12C) foram encontrados na deconvolução dos picos do Ru 3d_{5/2} e 3d_{3/2} na Figura 12B (picos 1 e 2). E também que as composições relativas dos mesmos foram similares em ambas as medidas.

Da mesma forma, no caso do Ir foi observada a deposição preferencial dos óxidos de irídio, mas também uma pequena percentagem de Ir metálico, como mostra a deconvolução dos picos do Ir 4f (4f_{7/2}, 4f_{5/2}) na Figura 12D. Três pares de picos em 61,2 e 64,2 (picos 1), em 61,8 e 64,8 (picos 2) e em 63,7 e 66,5 eV (picos 3) que correspondem a Ir, IrO₂ e Ir₂O₃ foram observados.

Hara e colaboradores⁶¹ também reportaram a presença de ambos os óxidos Ir(III) e Ir(IV) quando analisaram pó de IrO₂ comercial. Os picos em 62,0 e 63,7 eV foram designados para Ir(III) e Ir(IV), respectivamente. Estes autores mostraram que ambos os estados de oxidação (Ir(III) e Ir(IV)) encontram-se sempre presentes em IrO₂ comercial.

Os valores das porcentagens dos compostos de Ir encontrados no catalisador preparado por sol-gel se encontram listados na Tabela 5. Como observado na Tabela 5, existe maior

proporção de Pt metálica, de RuO_2 , e no caso de Ir existe maior quantidade de Ir metálico e do óxido IrO_2 . Assim, serão utilizados os termos Pt, RuO_2 e IrO_x para nomear os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Por outro lado a

Figura 13 mostra a deconvolução dos picos do Mo $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ ⁶². Dois pares de picos correspondentes ao Mo metálico e ao MoO_3 foram observados em 228 e 231 (picos 1) e em 232,5 e 235,6 eV (picos 2), respectivamente.

As porcentagens dos componentes dos estados de oxidação do Mo se encontram na Tabela 6, onde se observa que a deposição preferencial do Mo ocorreu na forma de óxido (MoO_3) com uma proporção de 83,5 %, sendo que a quantidade de Mo na forma metálica foi de apenas 16,5 %.

Figura 13 – Deconvolução dos picos relativos ao Mo 3d do espectro de XPS do composto $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Nas Figuras correspondentes aos difratogramas (Figuras 3 e 7) também foi observada a presença de MoO_3 . Desta forma, os catalisadores contendo Mo foram denominados MoO_3 .

Tabela 6 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Mo presentes no catalisador $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}$

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Mo $3d_{5/2}$ (Mo)	228, 0	10,29
Mo $3d_{3/2}$ (Mo)	231,0	6,21
Mo $3d_{5/2}$ (MoO_3)	232,5	46,07
Mo $3d_{3/2}$ (MoO_3)	235,6	37,44

No caso do catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}$, o elemento cério foi depositado preferencialmente no estado de oxidação 4+ como se observa na Figura 14 (Ce 3d) na qual se observam pares de picos de deconvolução correspondentes ao Ce^{4+} denotados pela letra “v” ($v_0-v'_0$ e $v_1-v'_1$)⁶³ em 882,4 e 900,9 e em 887,3 e 906,2 eV e um pico também relativo ao Ce^{4+} ($3d_{5/2}$) denotado como v_2 em 898,2 eV cujo par ($3d_{3/2}$) apareceria em ~916,1 eV mas que se encontra fora da escala medida no espectro da Figura 14.

Também é observado um par de picos correspondentes ao Ce^{3+} denotados pela letra “u” ($u_0-u'_0$)⁶³ em 885,34 e 903,8 eV.

Como pode ser observado na Tabela 7 a deposição preferencial do elemento cério foi no estado de oxidação 4+ (~67 %) na forma de CeO_2 como foi também observado nos difratogramas de raios-X das Figuras 4 e 7. Desta forma é como CeO_2 que foram denominados os catalisadores contendo Ce na sua composição.

Figura 14 - Deconvolução dos picos relativos ao Ce 3d_{5/2} (A) e 3d_{3/2} (B) do espectro de XPS do composto Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C.

Tabela 7 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Ce presentes no catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Ce 3d _{5/2} (v ₀ = Ce ⁴⁺)	882,4	26,35
Ce 3d _{5/2} (v ₁ = Ce ⁴⁺)	887,3	29,46
Ce 3d _{5/2} (v ₂ = Ce ⁴⁺)	898,2	11,59
Ce 3d _{3/2} (v' ₀ = Ce ⁴⁺)	900,9	34,45
Ce 3d _{3/2} (v' ₁ = Ce ⁴⁺)	906,2	25,27
Ce 3d _{5/2} (u ₀ = Ce ³⁺)	885,3	32,59
Ce 3d _{3/2} (u' ₀ = Ce ³⁺)	903,8	40,28

Já no caso do compósito $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, a Pt sofreu uma maior oxidação em comparação com os outros catalisadores estudados nesta tese. Isto pode ser observado na Figura 15, onde a relação entre os picos relativos aos óxidos de Pt (picos 2 e 3) e os picos da Pt metálica (pico 1) é maior do que a observada na Figura 12A.

Assim a quantidade de Pt metálica neste compósito é de ~50 %, seguida de PtO (ou $\text{Pt}(\text{OH})_2$) com ~34 % e finalmente de PtO_2 com ~16 % (Tabela 8).

Desta forma, considerando que a quantidade de Pt metálica neste compósito não foi muito maior do que 50 %, nos compósitos contendo Pb na composição, a Pt foi denominada como PtO_x .

Figura 15 - Deconvolução dos picos relativos à Pt 4f do espectro de XPS do compósito $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Tabela 8 – Energias de ligação e quantidades relativas dos compostos de Pt e Pb presentes no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}$.

Espécies	Energia de ligação (eV)	% Relativa
Pt4f _{7/2} (Pt)	71,8	29,23
Pt4f _{5/2} (Pt)	74,9	20,28
Pt4f _{7/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	73,3	13,21
Pt4f _{5/2} (PtO ou Pt(OH) ₂)	76,6	20,76
Pt4f _{7/2} (PtO ₂)	75,4	9,74
Pt4f _{5/2} (PtO ₂)	78,7	6,26
Pb4f _{7/2} (Pb ₃ O ₄)	138,3	29,50
Pb4f _{5/2} (Pb ₃ O ₄)	143,1	23,51
Pb4f _{7/2} (PbO)	139,9	15,43
Pb4f _{5/2} (PbO)	144,7	13,82
Pb4f _{7/2} (PbO ₂)	138,0	10,05
Pb4f _{5/2} (PbO ₂)	143,0	7,69

Como se observa na Figura 16 e na Tabela 8 o chumbo depositou se na forma de óxidos como Pb₃O₄ (maior quantidade, ~53 %), PbO e PbO₂. Foi observado na análise por difratometria de raios-X para os compósitos binários contendo chumbo (Figura 3) e para os ternários (Figura 7) a existência de PbO e PbO₂. Entretanto, nenhum pico foi detectado nas medidas de XPS em energias de ligação entorno de 137 eV, descartando desta forma a

existência de Pb metálico^{64,65}. Assim nos compósitos contendo Pb na composição, este foi denominado como PbO_x.

Figura 16 - Deconvolução dos picos relativos à Pb 4f do espectro de XPS do compósito (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C.

Finalmente, considerando as espécies e as porcentagens (maiores que 60%) das mesmas encontradas nos espectros de XPS dos catalisadores estudados, os mesmos foram denominados da seguinte forma: Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, Pt_x(RuO₂-IrO_x)_{1-x}/C, Pt_x(RuO₂-CeO₂)_{1-x}, Pt_x(RuO₂-MoO₃)_{1-x}, e (PtO_x)_x(RuO₂-PbO_x)_{1-x}/C onde x pode ser zero ou um dos valores das estequiometrias correspondentes.

Assim, como observado nos estudos realizados por XPS ao contrario de outros métodos usados para produzir compósitos catalíticos (métodos coloidais e de redução)^{6,66-69}, o método sol-gel produz principalmente óxidos metálicos¹³.

IV.1.2. Estudos Eletroquímicos

IV.1.2.1. Caracterização Eletroquímica dos Catalisadores

Com a finalidade de fazer uma comparação das propriedades eletroquímicas (perfil voltamétrico em meio ácido) dos catalisadores preparados pelo método sol-gel foi necessário inicialmente caracterizar o catalisador Pt/C da E-Tek com 10% de Pt (utilizada como substrato para a preparação dos catalisadores). Assim a Figura 17 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo Pt/C, realizados no eletrólito de suporte.

Devemos mencionar que todos os valores de densidade de corrente aparente (j) foram calculados em função da massa da Pt contida nos catalisadores, conforme descrito na parte de materiais e métodos.

Figura 17 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Nesta figura a curva obtida no eletrólito de suporte a 5 mV s^{-1} mostra os processos superficiais típicos de um eletrodo de platina policristalina, as quais são: a adsorção e

dessorção de hidrogênio entre 50 e 300 mV, assim como a formação de óxidos na região de 900 até 1100 mV e a redução dos mesmos em torno de 700 mV. Estes processos encontram-se parcialmente mascarados devido à grande corrente capacitiva característica do carbono grafite.

Como descrito na introdução, se faz necessária a modificação da Pt/C da E-Tek com outros metais ou óxidos metálicos para melhorar o seu desempenho eletrocatalítico frente à reação de oxidação de metanol. A seguir, se apresentarão os estudos eletroquímicos realizados usando os catalisadores binários e ternários, preparados pelo método sol-gel e caracterizados na seção anterior. Deve-se mencionar que os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 17-22 (segundo ciclo) apresentaram este mesmo perfil após varreduras sucessivas até por 20 ciclos, mostrando a estabilidade dos eletrodos.

IV. 1.2.1.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Todos os compósitos (binários, ternários) foram sintetizados tendo como substrato a Pt/C da E-Tek com 10% de Pt. A porcentagem relativa de cada metal é expressa em função da relação atômica, para cada caso. A intenção de sintetizar diferentes materiais é a busca por um ânodo eficiente, que apresente atividade catalítica satisfatória.

Assim, a Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando os compósitos Pt/C E-Tek, Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C, (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C e Pt_{0,50}-(MoO_x)_{0,50}/C, obtidos no eletrólito de suporte. Esta descrição ou nomenclatura dos catalisadores binários foi adotada em função dos componentes majoritários obtidos das medidas de XPS (a composição exata está descrita anteriormente nas medidas de XPS).

O perfil voltamétrico obtido a 5 mV s⁻¹ para o eletrodo Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (Figura 18B) mostra a inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devida à incorporação do Ru⁷⁰, assim como um aumento da corrente capacitiva.

O compósito $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18C) mostra também uma grande inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devido à incorporação do Ir, e um aumento da corrente capacitiva, com a formação de óxidos superiores de Ir que aparecem principalmente em potenciais entre 300 e 600 mV⁷¹.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek, (B) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (C) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, (D) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, (E) $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e (F) $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A caracterização eletroquímica do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}-(\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18D) mostra uma inibição dos processos superficiais característicos da Pt policristalina e a resposta eletroquímica obtida sobre o eletrodo $(\text{PtO}_x)_{0,50}-(\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18E) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada em comparação ao perfil obtido sobre a Pt comercial (Figura 18A).

Já o perfil voltamétrico do eletrodo $\text{Pt}_{0,50}-(\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 18F) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada e alguns picos relativos à formação de espécies oxigenadas de Mo. Vários picos em 130; 320 e 690 mV vs EHMS podem ser vagamente observados nesta figura e são devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³.

IV.1.2.1.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Os compósitos ternários, preparados e testados neste trabalho foram designados em função dos componentes majoritários obtidos por XPS. Em alguns casos os metais adicionados à Pt aparecem como óxidos com pequenas quantidades de metal e em outros casos a Pt aparece oxidada. Assim os catalisadores ternários foram nomeados como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2-\text{MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, mantendo uma relação atômica fixa de 50:50 entre o Ru e os outros metais. Os voltamogramas obtidos sobre estes catalisadores no eletrólito de suporte encontram-se nas Figuras 19-22 apresentadas a seguir.

Similarmente ao observado usando os compósitos binários (Figura 18), os compósitos ternários mostram também uma inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina.

Para os catalisadores contendo Pt-Ru-Ir observa-se um aumento da corrente capacitiva em comparação com os eletrodos binários $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ devido à incorporação dos óxidos de Ru e de Ir (Figura 19), como mencionado na literatura^{72,73}.

Pode-se observar também uma relação direta entre o aumento da corrente capacitiva e o aumento na proporção da mistura Ru-Ir em relação à Pt, ou seja, quanto maior a quantidade da mistura Ru-Ir, maior a corrente capacitiva exibida pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v= 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os compósitos ternários contendo Pt-Ru-Ce (Figura 20), apresentam também um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na proporção da mistura Ru-Ce. Devido a seu alto potencial redox⁷⁴ o CeO_2 favorece a transição de Ru(III) a Ru(IV) contribuindo assim a esse aumento da corrente⁷⁵. Porém estes valores de densidade de corrente são menores que os observados nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta os voltamogramas dos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb. Nela podemos observar um aumento da corrente capacitiva em função do aumento na quantidade da mistura de Ru-Pb, devido à incorporação dos óxidos de Ru e Pb. As densidades de corrente obtidas nestes catalisadores apresentam valores menores que as obtidas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir, e valores maiores às observadas nos catalisadores Pt-Ru-Ce.

Similarmente ao observado sobre os outros catalisadores ternários (Figuras 19 e 20), os sinais correspondentes à adsorção e desorção de hidrogênio foram também inibidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Pb (Figura 21) devido à presença dos co-catalisadores.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 22), também apresentam um aumento na corrente capacitiva devido a incorporação dos óxidos metálicos de Ru e de Mo. Entretanto estes valores são menores aos obtidos nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir e Pt-Ru-Pb, e valores de corrente semelhantes foram observados nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ce.

Assim, observam-se picos em aproximadamente 650 mV *vs* EHMS correspondente à transição Ru(III)/Ru(IV) ⁷⁶, e picos em 130; 320 e 690 mV *vs* EHMS que podem ser devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo, com os seus respectivos picos de redução⁵³. Como nos casos anteriores, o compósito que apresenta maior quantidade da mistura Ru-Mo apresenta a maior corrente capacitiva.

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.1.2.2. Oxidação Eletroquímica de Metanol

Inicialmente, foi estudada a oxidação de metanol sobre o compósito Pt/C de origem comercial da E-Tek com o objetivo de comparar com os materiais preparados e estudados neste trabalho.

Assim a Figura 23 apresenta o comportamento voltamétrico deste catalisador na presença de metanol. Nesta figura se observa que a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre este catalisador tem início em aproximadamente 590 mV e a presença de uma expressiva corrente de reativação pode ser observada na varredura catódica do voltamograma. Isto é devido provavelmente à regeneração de sítios ativos da Pt pela redução

de óxidos superficiais previamente formado e à oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos durante a varredura anódica⁷⁷.

Figura 23 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizado sobre o eletrodo Pt/C da E-Tek em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

IV. 1.2.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Nos estudos por voltametria cíclica, todos os valores do potencial de início das reações de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido foram determinados usando uma pseudo-densidade de corrente $j = 5 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ e todos os valores de densidade de corrente aparente foram calculados em função da massa de Pt contida no catalisador, usado nos ensaios.

A Figura 24 apresenta os voltamogramas para a oxidação eletroquímica de metanol sobre os catalisadores binários e o voltamograma da Pt/C da E-Tek é incluído para comparação.

Figura 24 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizado sobre os eletrodos: (A) Pt/C E-Tek 10% Pt, (B) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$, (C) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}\text{/C}$, (D) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$, (E) $(\text{PtO}_x)_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}\text{/C}$ e (F) $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}\text{/C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido estudada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24B) apresenta um início da reação em 400 mV. A adição de Ru na Pt/C da E-Tek diminui o potencial de início desta reação em 190 mV comparado com Pt/C da E-Tek, assim como também diminui a corrente de reativação. É possível supor que a melhora na eficiência dessa reação é devida ao mecanismo bifuncional³⁶ (como nas ligas Pt-Ru) ou ao efeito eletrônico exercido pelo Ru sobre os átomos de Pt vizinhos (efeito ligante)⁷⁸, ou ambos³⁷.

Observa-se também que o pico de oxidação de metanol apresenta menores densidades de corrente do que as obtidas sobre a Pt/C comercial, o que pode ser devido ao excesso de átomos de óxido de rutênio na superfície da Pt, bloqueando os sítios ativos desta e reduzindo a atividade catalítica do compósito⁷⁹.

A reação de oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C) tem início em 520 mV. É bem conhecido que o Ir, assim como o Ru, apresenta a formação de óxidos em potenciais menos positivos do que a Pt. Desta forma, esses metais geram espécies oxigenadas a baixos potenciais (mecanismo bifuncional). Conseqüentemente, a adição de Ir ao catalisador contendo Pt diminui o potencial de início da reação em 63 mV se comparado ao catalisador Pt/C da E-Tek, diminuindo também a corrente de reativação devido provavelmente à formação de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo. Gurau e colaboradores⁴⁴ estudaram a oxidação de metanol sobre a liga Pt-Ru-Os-Ir e concluíram que o irídio promove a adsorção de metanol e que a adição desse metal ao catalisador contendo Pt, Ru e Os acelera a quebra da ligação C-H no metanol.

Podemos observar na Figura 24D, que a oxidação de metanol sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ inicia-se em 560 mV, diminuindo o potencial de início da reação em 30 mV em comparação com o catalisador Pt/C da E-Tek, provavelmente devido à remoção do intermediário CO da superfície da Pt durante o processo de oxidação⁴⁸. A forma reduzida do

Cério aparentemente promove a formação de radicais aniônicos O_2^- altamente reativos⁴⁸, que são muito eficientes na oxidação de CO, diminuindo assim a corrente de reativação devido a formação de poucos intermediários na superfície do eletrodo.

Wang e colaboradores⁴⁹ estudaram a oxidação eletroquímica de metanol no catalisador Pt-CeO₂ suportado em nanotubos de carbono (Pt-CeO₂/CNTs) que apresentou uma maior atividade catalítica para a oxidação de metanol quando comparado com o catalisador Pt também suportado em nanotubos de carbono, e o potencial de dissolução de CO mudou para valores mais baixos, indicando que o CeO₂ facilita a eletro oxidação de CO e de metanol.

No catalisador (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C a oxidação tem início em 570 mV como observado na Figura 24E, diminuindo em 20 mV o potencial de início da oxidação de metanol comparado com a Pt/C da E-Tek, Observa-se também uma diminuição na corrente de reativação indicando adsorção de um número menor de intermediários na superfície do eletrodo em comparação com a Pt a elevados sobrepotenciais. Neste contexto, foi mostrado, num trabalho realizado neste grupo de pesquisa, que a adição de óxidos de chumbo à Pt incrementa o desempenho do catalisador para a reação de oxidação de metanol⁷¹.

Por outro lado, Casado-Rivera e colaboradores⁵⁰ observaram que a liga de fases intermetálicas ordenadas Pt-Pb apresentava um bom desempenho para as reações de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol e, no caso específico da oxidação de metanol, este material mostrou uma diminuição significativa no valor do potencial de início da reação com relação ao observado sobre a Pt. Assim, estes autores sugeriram que materiais contendo Pt e Pb podem ser eletrocatalisadores promissores para serem testados em aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

Sobre o catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C, o início da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido ocorre em 560 mV (Figura 24 F); bons resultados para a oxidação eletroquímica de metanol têm sido obtidos pela combinação da Pt com elementos oxofílicos

como Ru, Sn e Mo^{36,80-82}, devido a que estes promovem a eletrodissociação da água a potenciais menos positivos do que a Pt. Especificamente, os intermediários da mudança dos estados de oxidação do Mo (Mo(III) e Mo(IV)) trabalham como doadores de espécies OH⁻ para a Pt⁵³. Assim, isto explicaria o bom desempenho do catalisador Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C para a reação de oxidação de metanol. Assim como no caso dos catalisadores binários discutidos anteriormente, o compósito contendo Pt-Mo apresenta diminuição na corrente na varredura reversa, devida possivelmente à formação de um número menor de intermediários durante a oxidação de metanol.

Observa-se que as densidades de corrente de pico dos catalisadores binários (Figura 24) apresentam valores muito distintos, o que pode ser devido às diferentes atividades catalíticas apresentadas por estes compósitos. Assim, o catalisador que apresentou maior densidade de corrente na oxidação de metanol foi (PtO_x)_{0,50}-(PbO_x)_{0,50}/C com valor de densidade de corrente de pico de 120 A (g Pt)⁻¹, seguido pelos catalisadores Pt/C comercial (97 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(CeO₂)_{0,50}/C (90 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(IrO_x)_{0,50}/C (60 A (g Pt)⁻¹), Pt_{0,50}-(MoO₃)_{0,50}/C (40 A (g Pt)⁻¹) e Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C (30 A (g Pt)⁻¹).

Para a realização de uma comparação mais clara e objetiva do desempenho catalítico dos materiais binários preparados pelo método sol-gel, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário representadas como diagramas de Tafel. Este tipo de experimento possibilita uma visualização mais clara dos potenciais de início das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos compósitos em estado quase-estacionário.

Além disso, nessas condições, a contribuição de processos capacitivos é minimizada, e apenas as correntes faradáicas são consideradas nas medidas como pode ser observado na Figura 25, onde se encontram os diagramas de Tafel dos catalisadores binários, comparados com o catalisador Pt/C comercial da E-Tek.

Figura 25 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os compósitos: Pt/C E-Tek, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os catalisadores binários que apresentam uma melhor atividade catalítica para esta reação a baixos potenciais ($< 0,5 \text{ V vs EHMS}$) foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ como observado nos diagramas de Tafel da oxidação de metanol (Figura 25). Os valores dos potenciais de início da oxidação de metanol sobre todos os catalisadores estudados e determinados a partir das retas de Tafel encontram-se listados na Tabela 9. Observa-se nesta tabela que esses dois catalisadores binários propiciam uma diminuição de 140 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$) e de 70 mV (para $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$) no início da reação de oxidação de metanol comparados com o observado pela Pt/C. Os outros catalisadores binários apresentaram uma diminuição entre 20 e 30 mV. Os valores da pseudo-densidade de corrente (j), medidos a 500mV vs EHMS encontram-se também listados nesta tabela.

Como consequência desta elevada atividade catalítica, um aumento da densidade de corrente de ~ 8 vezes é observado no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ em relação ao catalisador Pt/C da E-Tek, enquanto que o incremento é de aproximadamente 3 vezes no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, de ~ 2 vezes nos catalisadores $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e de $\sim 1,3$ no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ mostrando o bom desempenho destes catalisadores para esta reação.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 25: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores binários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a $0,1 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ / mV vs HESS	Pseudo-densidade de corrente determinada a 500 mV / A (g Pt) $^{-1}$	Coeficiente angular / mV dec $^{-1}$
Pt/C (E-Tek)	500	0,11	89,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	360	0,85	139,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	430	0,32	127,9
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$	480	0,14	96,4
$\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	91,5
$\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$	470	0,21	90,4

Os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para a Pt da E-Tek e os catalisadores binários estão incluídos na Tabela 9. Estes valores variam entre 90 e 140 mV dec $^{-1}$. Segundo a teoria cinética de reações eletródicas, valores de coeficiente angular próximos de 120 mV dec $^{-1}$ indicam que a reação que envolve a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação⁸³.

Por tanto, pode-se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores binários $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ que apresentaram valores do coeficiente angular de 139,5 e 127,9 mV dec^{-1} respectivamente.

Entretanto, os catalisadores Pt/C comercial, $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-(PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C}$, apresentam valores do coeficiente angular de 89,9; 96,4; 91,5 e 90,4 mV dec^{-1} , respectivamente, indicando uma mudança no mecanismo da reação de oxidação do álcool. Valores do coeficiente angular de 90 mV dec^{-1} têm sido reportados sobre o catalisador Pt , sugerindo, neste material, que a etapa determinante da velocidade da reação para a oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

É evidente nos resultados apresentados até aqui que a combinação da Pt com um segundo metal (Ru , Ir , Ce , Pb e Mo) melhora as propriedades catalíticas desta frente à reação de oxidação de metanol. Os catalisadores binários que apresentaram o melhor desempenho para a reação de oxidação de metanol foram $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$. Assim, usando os valores obtidos nos diagramas de Tafel podemos escrever a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais binários:

$$\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{(PtO}_x\text{)}_{0,50}\text{-PbO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C} \approx \text{Pt}_{0,50}\text{-(MoO}_3\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C} > \text{Pt/C (E-Tek)}.$$

IV.1.2.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Devido à formação de intermediários reacionais durante a oxidação de metanol, uma combinação da Pt com dois ou mais metais pode conduzir a melhores resultados do que os

obtidos até aqui com os catalisadores binários. Além disso, a proporção relativa de cada componente certamente deve influir no desempenho desses catalisadores. A seguir serão apresentados os resultados obtidos usando catalisadores ternários.

Nas medidas realizadas por voltametria cíclica, todos os potenciais de início da reação foram determinados usando uma densidade de corrente fixa de 10 A (g Pt)^{-1} , exceto para os catalisadores contendo Pt-Ru-Mo que foram medidos a 5 A (g Pt)^{-1} , pois estes catalisadores apresentaram baixas densidades de corrente.

A Figura 26 mostra que a oxidação de metanol inicia-se em potenciais menos positivos no eletrodo $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, de $\sim 335 \text{ mV}$ do que nos eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ onde a reação inicia-se em ~ 460 e 495 mV , respectivamente. Pode ser observado que quanto menor a proporção de Pt em relação à mistura Ru-Ir, melhor o desempenho do catalisador.

Observa-se também um aumento da corrente capacitiva e uma diminuição da corrente de reativação quando comparados com a oxidação de metanol obtida sobre o eletrodo $\text{Pt}_{0,50}(\text{IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ (Figura 24C), que estaria relacionado com a presença de óxido de rutênio (Figura 24B) nos catalisadores.

Na Figura 27, os eletrodos $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ apresentaram o início da reação em $\sim 375 \text{ mV}$ e o eletrodo $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ apresentou um potencial de início da oxidação de 570 mV . Assim, o catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ mostrou maior densidade de corrente em potenciais mais positivos em comparação com os outros catalisadores.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A presença de óxido de rutênio faz com que as correntes capacitivas destes catalisadores sejam maiores em comparação com as observadas no catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(CeO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ na oxidação de metanol (Figura 24 D). Também, as voltametrias obtidas nestes catalisadores ternários apresentam uma diminuição na corrente de reativação, pois, os óxidos de rutênio aparentemente facilitam a oxidação dos intermediários adsorvidos durante a oxidação de metanol, evidenciado pelo início da reação de oxidação de metanol em valores menos positivos do que os outros catalisadores binários estudados e baixas correntes de reativação (vide Figuras 24B e 25).

Já nos catalisadores contendo Pb na sua composição, embora apresentem densidades de corrente similares às obtidas sobre os catalisadores ternários contendo Ce, a oxidação de metanol se inicia em ~ 499 mV no catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$ e em ~ 548 mV nos catalisadores $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ como mostrado na Figura 28. Pode se observar que o catalisador que contém maiores quantidades da mistura Ru-Pb apresenta o melhor desempenho catalítico, assim como, ausência da corrente de reativação

Os potenciais de início da reação de oxidação de metanol medidos a 5 A (g Pt)^{-1} sobre os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Mo (Figura 29) foram de aproximadamente 511 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, 527 mV para $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e de 611 mV para $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$. Diferente do observado até agora para os catalisadores ternários, o melhor desempenho catalítico foi observado para o catalisador que contém maior quantidade de Pt em relação à mistura Ru-Mo ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$). Isto pode ser devido a que nos catalisadores com menor quantidade de Pt exista um excesso de espécies oxigenadas a baixos potenciais fornecidos pelos óxidos de Ru e Mo, limitando a quantidade de sítios ativos livres de Pt que são necessários para a adsorção e dissociação da molécula de metanol.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,50}/\text{C}$, $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 29 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos ternários $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Deve-se mencionar também que, como foi observado nas análises por EDX, o Mo se depositou preferencialmente (vide Tabela 4), e desta forma o Mo pode estar recobrando sítios de Pt, diminuindo a quantidade de área de Pt exposta.

As técnicas voltamétricas fornecem resultados de difícil comparação. Assim, para a realização de um confronto mais elaborado e com o objetivo de conhecer o comportamento em estado estacionário dos diferentes compósitos para a oxidação de metanol, foram realizadas curvas de polarização em estado quase-estacionário (diagramas de Tafel).

A Figura 30 apresenta os diagramas de Tafel obtidos para a oxidação de metanol em meio ácido sobre os catalisadores ternários compostos por Pt-Ru-Ir, comparados com o catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$ (que foi o que apresentou o melhor desempenho catalítico entre os materiais binários) e o catalisador comercial $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek.

Figura 30 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, $\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potenciostática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Os resultados mostram também o efeito da variação do conteúdo de Pt frente à reação de oxidação de metanol. Nesta figura pode-se observar que independente da composição, todos os catalisadores ternários preparados com Pt, Ru, Ir, possuem um melhor desempenho que os compósitos $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$ e $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}\text{/C}$ da E-Tek.

O início da reação de oxidação de metanol foi determinado a $0,2 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ como observado na Tabela 10 (página 72) e o catalisador ternário que apresenta melhor desempenho catalítico é aquele que contém menor proporção de Pt ($\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_x\text{)}_{0,75}\text{/C}$), diminuindo o início da reação em 187 mV em comparação com o catalisador $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}\text{/C}$ (E-Tek) e em 176 mV com respeito ao catalisador $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$. Como consequência, a pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV é de aproximadamente 188, 15 e 14 vezes maior no catalisador $\text{Pt}_{0,25}\text{(RuO}_2\text{-IrO}_2\text{)}_{0,75}\text{/C}$ que nos catalisadores Pt/C e Pt-Ru comerciais e do que a $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2\text{)}_{0,50}\text{/C}$ (Tabela 10).

Sivakumar e Tricoli⁴⁷ reportaram recentemente que a presença de Ir aumenta a atividade catalítica do compósito Pt-Ru-Ir no processo de oxidação de metanol. Estes autores observaram também densidades de corrente elevadas nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir quando comparado com um eletrodo de Pt-Ru, especificamente para potências mais positivas do que 400 mV *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio.

Da mesma maneira, Aramata e colaboradores⁸⁷ mostraram que as espécies oxidadas na superfície de Ir promovem a atividade catalítica para a oxidação de metanol nos eletrodos contendo Ir, contribuindo para a ativação da água em baixos potenciais (mecanismo bifuncional).

Gurau e colaboradores⁴⁴ concluíram que a adição de Ir na liga Pt-Ru-Os-Ir parece ativar a ligação C-H no metanol, o qual é consistente com a literatura na ativação de C-H pelos compósitos Ir e Rh⁸⁸⁻⁹⁰. Assim, o mecanismo bifuncional provavelmente presente no material Pt-Ir adicionado à ativação das ligações C-H no metanol poderiam explicar os bons

resultados obtidos nos diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol nos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir (Figura 30). Como observado nas medidas por XPS (Figura 12), o Ru e o Ir se encontram majoritariamente na forma de óxidos, que são compostos doadores de oxigênio para a oxidação completa de metanol (de CO até CO₂).

Por outro lado, na Figura 31 observa-se que todos os catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ce apresentam uma melhor eficiência quando comparados com os catalisadores binários (Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek) como observado na Tabela 10, pois o início da reação de oxidação de metanol se dá em potenciais menos positivos.

Figura 31 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-CeO₂)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-CeO₂)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel das Figuras 30-33: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os catalisadores ternários.

Catalisador	Potencial de início da reação determinado a 0,2 A (g Pt)⁻¹ / mV vs EHMS*	Pseudo-densidade de corrente determinada a 450 mV / A (g Pt)⁻¹	Coeficiente angular / mV dec⁻¹
Pt/C E-Tek	524	0,03	89,90
Pt _{0,50} -(RuO ₂) _{0,50} /C	406	0,40	139,50
Pt _{0,75} -Ru _{0,25} /C E-Tek	417	0,38	120,20
Pt _{0,25} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,75} /C	230	5,64	140,86
Pt _{0,50} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,50} /C	276	5,06	121,84
Pt _{0,75} (RuO ₂ -IrO ₂) _{0,25} /C	282	2,82	141,40
Pt _{0,25} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,75} /C	336	4,2	84,37
Pt _{0,50} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,50} /C	321	4,2	97,60
Pt _{0,75} (RuO ₂ -CeO ₂) _{0,25} /C	394	0,74	101,10
(PtO _x) _{0,25} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,75} /C	406	0,58	99,30
(PtO _x) _{0,50} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,50} /C	439	0,27	96,80
(PtO _x) _{0,75} (RuO ₂ -PbO _x) _{0,25} /C	469	0,11	86,46
Pt _{0,25} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,75} /C	355	1,54	105,20
Pt _{0,50} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,50} /C	362	1,11	107,70
Pt _{0,75} (RuO ₂ -MoO _x) _{0,25} /C	337	3,34	91,10

O catalisador Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C destacou-se entre os catalisadores ternários de Ce, apresentando um início de oxidação de metanol em aproximadamente 321 mV, diminuindo em ~200 mV o potencial em comparação com a Pt/C comercial como observado na Tabela 10, e a densidade de corrente medida a 450 mV foi de aproximadamente 140 vezes maior que na Pt comercial, 11 vezes maior que no catalisador Pt-Ru comercial e aproximadamente 10 vezes maior que no catalisador Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C.

Guo e colaboradores⁹¹ estudaram a oxidação de metanol em catalisadores contendo Pt-Ru-CeO₂/C (sintetizados pelo método de redução de borohidreto de sódio), em meio ácido utilizando voltametria linear e cronoamperometria. Os resultados demonstraram que o catalisador Pt-Ru_{0,7}(CeO₂)_{0,3}/C apresentou uma maior corrente de oxidação de metanol do que o catalisador Pt-Ru/C.

Já no caso dos catalisadores contendo chumbo, os catalisadores ternários Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C apresentaram uma baixa eficiência quando comparados com os catalisadores binários Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek como observado na Figura 32. Somente o catalisador Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C apresentou um melhor desempenho como pode ser observado na Tabela 10.

Figura 32 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidos sobre os eletrodos Pt_{0,50}-(RuO₂)_{0,50}/C, Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek, Pt_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, Pt_{0,50}(RuO₂-PbO_x)_{0,50}/C, Pt_{0,75}(RuO₂-PbO_x)_{0,25}/C. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Entretanto, quando comparados com a Pt/C da E-Tek estes catalisadores ternários apresentam uma melhor atividade catalítica para a oxidação de metanol em meio ácido (vide Tabela 10).

Na Figura 33, podemos observar que o potencial de início da oxidação de metanol sobre os catalisadores ternários Pt-Ru-Mo se dá em valores menos positivos que os correspondentes aos catalisadores binários, em aproximadamente 337 mV, 355 mV e 362 mV para $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente, valores estes mostrados na Tabela 10. Desta forma, o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico foi aquele que contém maior porcentagem de Pt ($\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_x)_{0,25}/\text{C}$), com valores de densidade de corrente de aproximadamente 8,35 e 9 vezes maiores que os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek e $\text{Pt}_{0,50}\text{-(RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, respectivamente.

Pode se notar que os catalisadores contendo Mo apresentam uma boa atividade catalítica para esta reação. Isto pode ser devido provavelmente às espécies oxigenadas presentes no Mo a baixos potenciais⁵³ e provavelmente também ajudaria na oxidação de CO^{92} sendo que, portanto, mais sítios superficiais de Mo podem estar disponíveis num amplo intervalo de potenciais para a dissociação da água e contribuindo desta forma à geração de espécies OH^- que oxidam os intermediários orgânicos adsorvidos sobre os sítios de Pt adjacentes.

Na Tabela 10 estão incluídos também os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para todos os catalisadores ternários. Nos catalisadores ternários contendo Pt-Ru-Ir os valores do coeficiente angular variam entre 120 e 140 mV dec^{-1} podendo-se concluir que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol sobre estes catalisadores é a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron. Já para os outros catalisadores ternários o coeficiente

angular oscila em torno de 90 mV dec^{-1} indicando que a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água⁸⁴⁻⁸⁶.

Figura 33 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), obtidos sobre os eletrodos $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

A Figura 34 mostra uma comparação entre os melhores catalisadores ternários de cada grupo. Nota-se claramente por essa figura que o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ apresentou o melhor desempenho catalítico. Cabe ressaltar que os catalisadores compostos pela combinação Pt, Ru e Ir possuem o melhor desempenho catalítico dentre todos os estudados (como observado na Tabela 10) e os que apresentaram o mais baixo desempenho foram aqueles compostos pela combinação Pt-Ru-Pb. Esta baixa eficiência pode ser devida à

presença de uma grande porcentagem de óxidos de Pt (~50%) como mostraram os resultados de XPS (Tabela 8), pois os óxidos de Pt não são catalíticos para a oxidação de metanol.

Figura 34 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) obtidos sobre os melhores eletrodos ternários de cada grupo estudado. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV.

Assim, a ordem crescente da atividade catalítica dos materiais sintetizados pelo método sol-gel obtida dos diagramas de Tafel (Tabela 10) pode ser escrita como sendo:

Deve-se ressaltar neste momento, que o desempenho dos compósitos obtidos pelo método sol-gel é função principalmente da atividade catalítica e não um efeito do tamanho de partícula, como observado nas Figuras 5 e 9 e nas Tabelas 3 e 4, onde os tamanhos de partícula para todos os catalisadores variam aleatoriamente entre 2,8 e 3,5 nm e não apresentam uma tendência que concorde com as atividades catalíticas observadas nos experimentos por voltametria cíclica e nos diagramas de Tafel discutidos até aqui.

Outra técnica importante para o estudo da atividade catalítica e estabilidade superficial dos catalisadores é o uso da cronoamperometria. As curvas de densidade de corrente-tempo apresentadas na Figura 35 foram realizadas sobre os catalisadores ternários que apresentaram o melhor e o mais baixo desempenho catalítico para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido para cada grupo estudado nesta tese. Para tal, o potencial foi fixado em 500 mV vs EHMS e os testes cronoamperométricos foram realizadas durante 1 hora.

Como pode ser observado nesta figura, o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é envenenado em um menor grau se comparado com os outros, neste potencial aplicado (500 mV), pois apresenta a maior pseudo-densidade de corrente e um decaimento relativamente lento. O fato da presença de elevados valores de densidade de corrente apresentados pelos catalisadores contendo Pt-Ru-Ir. A baixos potenciais, é uma característica bastante importante em aplicações em células a combustível, pois permite um maior aproveitamento da energia da célula. Por outro lado, o catalisador $(\text{PtO}_x)_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,25}/\text{C}$ é aparentemente envenenado muito mais rapidamente do que o compósito $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ da E-Tek, mostrando que este compósito ternário não é um bom catalisador para a oxidação eletroquímica de metanol.

Figura 35 – Variação da corrente normalizada por massa de Pt com o tempo a potencial constante (500 mV vs EHMS) para a oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) sobre diversos catalisadores.

Durante os testes cronoamperométricos mostrados na Figura 35 foram tomadas alíquotas (0,5 mL) da solução em diferentes tempos: 5, 15, 30 e 60 minutos, para as análises por HPLC que serão descritas a seguir. Isto foi realizado para os catalisadores ternários que apresentaram o melhor desempenho catalítico e para o catalisador comercial Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C da E-Tek.

Neste sentido, é sabido que a adsorção de metanol ocorre em várias etapas, formando diferentes espécies devido à quebra das ligações dos átomos de hidrogênio da molécula de metanol:

Onde x significa um sítio de Pt⁹³. Como se observa no esquema da reação anterior, a sucessiva dissociação da ligação C-H para formar CO_{ads} requer a disponibilidade de vários sítios vizinhos de Pt. O CO_{ads} pode então reagir com um doador de oxigênio adsorvido, como por exemplo o OH_{ads}, seguindo um mecanismo de Langmuir–Hinshelwood:

Entretanto, também foi mostrado que o formaldeído e o ácido fórmico podem ser formados a partir dos intermediários CH₂OH e CHOH, respectivamente^{31,93-95}. Estas espécies difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potência devida à perda de carga por molécula de metanol.

Nesta tese, a formação de ácido fórmico e formaldeído foi acompanhada usando HPLC e dois tipos de detectores, um detector de índice de refração para a detecção do formaldeído e um detector de ultravioleta (UV) para a detecção de ácido fórmico, usando um sistema já relatado na literatura^{31,95}.

Assim, como se pode observar nas Figuras 36 e 37, a formação destes intermediários solúveis foi incrementando-se com o tempo de eletrólise e foi mais expressiva sobre os catalisadores Pt_{0,75}-Ru_{0,25}/C E-Tek e (PtO_x)_{0,25}(RuO₂-PbO_x)_{0,75}/C, quando comparadas às quantidades de formaldeído e ácido fórmico produzidos sobre os catalisadores Pt_{0,50}(RuO₂-CeO₂)_{0,50}/C e Pt_{0,75}(RuO₂-MoO₃)_{0,25}/C (Tabela 11).

Já sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ não houve produção de formaldeído (Tabela 11) e a produção de ácido fórmico foi muito pequena nos primeiros 30 min de eletrólise, sendo importante somente após 60 min (Figura 38).

Entretanto, ainda após 60 min de aplicação de potencial a quantidade de ácido fórmico formada foi menor do que as observadas sobre os outros catalisadores estudados, mostrando que este catalisador é o mais eficiente na oxidação completa de metanol, ou seja, sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis.

Figura 36 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$.

Figura 37 – Cromatogramas (obtidos usando-se dois detectores diferentes) para a determinação de formaldeído e ácido fórmico durante os testes cronoamperométricos realizados sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$.

Deve ser mencionado que a carga que circulou durante os testes cronoamperométricos (Tabela 11) corresponde a uma pequena fração de metanol consumido da solução. Entretanto, no caso do catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ são necessários $\sim 0,46$ C para produzir uma concentração de 0,03 mM de ácido fórmico, sugerindo que os $\sim 70,2$ C restantes foram utilizados para o consumo de metanol sem a produção de intermediários solúveis. Desta forma, estes resultados indicam que sobre os catalisadores $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$,

$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ (que apresentam maiores valores de carga e baixa produção de formaldeído e ácido fórmico), a eficiência da reação de oxidação de metanol é maior e provavelmente esta se conduz pelo caminho que produz CO_2 passando pelo intermediário CO_{ads} (reações 11 e 12).

Estas observações estão em concordância com os resultados eletroquímicos obtidos nos diagramas de Tafel (vide Figura 34) que mostraram que a atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ é maior do que a apresentada pelos catalisadores $\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$, com maior destaque para o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 34).

Tabela 11 – Valores das concentrações de formaldeído e ácido fórmico formados após 60 min de aplicação de 500 mV e valores de carga obtidos dos gráficos cronoamperométricos (vide Figura 35).

Catalisador	Formaldeído (mM)	Ácido Fórmico (mM)	Carga / C
$\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$	ND*	0,03	70,65
$\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$	0,04	0,05	24,30
$\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$	0,05	0,04	16,36
$(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$	0,21	0,19	11,40
$\text{Pt}_{0,75}\text{-Ru}_{0,25}/\text{C}$ E-Tek	0,24	0,21	3,50

* ND significa Não Detectado.

Figura 38 – Cromatograma obtido para a determinação de ácido fórmico durante a cronoamperometria realizada sobre o catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ (Figura 35).

Assim, a elevada atividade catalítica apresentada pelo catalisador $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ pode ser devida à influência de dois fatores: (i) a baixa produção de formaldeído e ácido fórmico como observado na análise dos subprodutos de eletrólise (Tabela 11) e (ii) à elevada produção de espécies oxigenadas a baixos potenciais, como foi mostrado pela mudança no coeficiente angular nos diagramas de Tafel, para valores de aproximadamente 140 mV dec^{-1} , indicando que a formação de espécies oxigenadas é bastante facilitada neste material (Figura 34). Consequentemente, este material é um forte candidato para aplicações práticas em anodos de células a combustível que funcionem diretamente com metanol.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados sobre os catalisadores preparados pelo método sol-gel, pode-se concluir que:

- O método sol-gel utilizado na preparação dos catalisadores mostrou ser um procedimento experimental bastante eficiente para produzir depósitos de catalisadores de tamanhos nanométricos com tamanhos de partícula que variam entre 2,8 e 3,5 nm para os catalisadores binários e entre 2,8 e 3,3 nm para os catalisadores ternários. Todos os catalisadores encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície do carbono com composições próximas aos valores experimentais, exceto para aqueles compósitos sintetizados com Pb e Mo. Onde se observa uma deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica.
- A configuração do eletrodo de trabalho, preparado na forma de camada fina porosa, foi altamente satisfatória por produzir eletrodos fisicamente estáveis e altamente homogêneos.
- Como esperado para depósitos preparados por sol-gel, todos os compósitos depositaram-se preferencialmente como óxidos, e os óxidos que apresentaram maior porcentagem foram: RuO_2 , IrO_2 , Ir_2O_3 , CeO_2 , Pb_3O_4 e MoO_3 . Já a platina manteve-se preferencialmente como Pt metálica com exceção nos compósitos contendo chumbo, onde a composição final mostrou Pt metálica, PtO e PtO_2 .
- Na oxidação eletroquímica de metanol, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado quase-estacionário e cronoamperometria, observou-se que os materiais ternários preparados neste trabalho apresentaram atividade catalítica maior a dos materiais binários e, em todos os casos, a oxidação de metanol ocorreu em valores de

potencial menores aos apresentados pela Pt comercial da E-Tek. Isto mostra que a combinação da Pt com um segundo ou terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades catalíticas.

- Os catalisadores que apresentaram os melhores resultados frente à reação de oxidação de metanol foram os que continham na sua composição Pt, Ru e Ir tais como: $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,50}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,25}/\text{C}$, seguidos pelo catalisador $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$. Esses materiais apresentaram uma diminuição no potencial de início da reação de oxidação de metanol de 294 mV, 248 mV, 242 mV e 203 mV, respectivamente, em relação ao valor medido sobre a Pt E-Tek.

- Segundo os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel, pode se concluir que a quebra de uma das ligações de C-H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron é a etapa determinante da velocidade da reação de eletro-oxidação de metanol sobre os catalisadores contendo Ir na sua composição (Pt-Ir e Pt-Ru-Ir). Já para os outros catalisadores a etapa determinante da velocidade da reação da eletro-oxidação de metanol pode ser a remoção oxidativa do CO_{ads} pelos intermediários adsorvidos provenientes das moléculas de água.

- A análise por HPLC das alíquotas tomadas durante os testes cronopotométricos realizados sobre os catalisadores ternários que apresentaram melhor desempenho de cada grupo ($\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,50}(\text{RuO}_2\text{-CeO}_2)_{0,50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,75}(\text{RuO}_2\text{-MoO}_3)_{0,25}/\text{C}$ e $(\text{PtO}_x)_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-PbO}_x)_{0,75}/\text{C}$) foram realizadas com a finalidade de acompanhar a formação de ácido fórmico e formaldeído. Considerando que estas espécies solúveis difundem para o seio da solução resultando em uma perda da potencia devida à perda de carga por molécula de metanol. Pode-se concluir que o eletrodo que apresentou o melhor desempenho catalítico foi a $\text{Pt}_{0,25}(\text{RuO}_2\text{-IrO}_x)_{0,75}/\text{C}$ porque não teve produção de formaldeído e a produção de ácido fórmico foi menor do que a observada sobre os outros catalisadores estudados. Isto demonstra

que este catalisador é o mais eficiente na oxidação direta de metanol, (sem a produção de quantidades importantes de intermediários solúveis) indicando que este catalisador é altamente promissor para o desenvolvimento de anodos eficientes para células a combustível operando diretamente com metanol.

TRABALHOS FUTUROS

- Estudos da adição de co-catalisadores (RuO_2 , IrO_x , CeO_2 , MoO_3 e PbO_x) na energia da banda “d” da Pt usando a técnica de XANES, com a finalidade de entender a função destes catalisadores nas propriedades catalíticas da Pt e a sua correlação com o estudo da reação de eletro-oxidação de metanol.
- Devido ao efeito sinérgico dos co-catalisadores estudados nesta tese para a oxidação eletroquímica de metanol, se faz interessante o estudo da oxidação de outros combustíveis.
- Com a finalidade de estudar a influencia dos intermediários formados durante a oxidação eletroquímica de metanol, podem ser realizados estudos da eletro-oxidação de CO adsorvido sobre os catalisadores preparados nesta tese.
- É importante também o estudo de elucidação do mecanismo da reação de eletro-oxidação de metanol usando técnicas *in-situ* como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
2. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
3. WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, p. 470-476, 2002.
4. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
5. LIZCANO-VALBUENA, W.H.; PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
6. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; FRETZEN, R.; JOUBEN, T.; KORALL, B. Highly dispersed metal clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 74, p. 323-333, 1992.
7. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; AVACA, L.A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1025-1028, 2004.
8. SALAZAR-BANDA, G.R.; SUFFREDINI, H.B.; CALEGARO, M.L.; TANIMOTO, S.T.; Avaca, L.A. Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 9-20, 2006.
9. FALLET, M.; MAHDJOUR, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol-gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.
10. AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v. 26, p. 155-162, 2004.
11. SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.
12. GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA, I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 27, p. 175-183, 2003.
13. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection. **Ceramics International**, v. 21, p. 403-406, 1995.

14. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO_2 coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 1, p. 177-184, 1994.
15. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for chemical protection of stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 2, p. 529-534, 1994.
16. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A.; ZARZYCKI, J. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO_2 coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1081-1085, 1994.
17. ATIK, M.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel TiO_2 - SiO_2 films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H_2SO_4 solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 142-148, 1995.
18. LIMA NETO, P. de; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO R.C. Electrochemical studies of the corrosion of 316L stainless steel coated with sol-gel ZrO_2 films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 6, p. 33-37, 1995.
19. PERDOMO, L.F.; LIMA NETO, P. de; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-gel deposition of ZrO_2 films in air and in oxygen-free atmospheres for chemical protection of 304 stainless steel: a comparative corrosion study. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 15, p. 87-91, 1999.
20. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 159-163, 2000.
21. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical characterization of sol-gel protective ZrO_2 coatings on sintered stainless steel. **Key Engineering Materials**, v. 189-190, p. 358-362, 2001.
22. MATTOS-COSTA, F.I.; LIMA NETO, P. de; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 1998.
23. CAIRES, Maria Isabel. **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**. 2001. 154f. Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais: IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
24. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 385-392, 2005.

25. LEE, K.; NAM, J.H.; LEE, J.H.; CHO, S.M.; JUNG, C.H.; CHOI, H.G.; CHANG, Y.Y.; KWON, Y.U.; NAM, J.D. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 113-118, 2005.
26. IWASITA, T.; NART, F.C.; VIELSTICH, W. FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt. Ru alloy for methanol oxidation. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 94 n. 9, p. 1030-1034, 1990.
27. GUPTA, S.S.; MAHAPATRA, S.S.; DATTA, J. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 131, p. 169-174, 2004.
28. WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v. 42, p. 3251-3272, 2004.
29. PEREIRA, M.G.; JIMÉNEZ, M.D.; ELIZALDE, M.P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3917-3925, 2004.
30. SEILER, T.; SAVINOVA, E.R.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3927-3936, 2004.
31. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.
32. SOUZA, José Pio Iúdice de. **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu: um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in-situ e DEMS on-line**. 2000. 159f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
33. HOUSMANS, T.H.M.; WONDERS, A.H.; KOPER, M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 10021-10031, 2006.
34. LOPES, M.I.S.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. On the nature of the adsorbates resulting from the chemisorption of methanol at a platinum electrode in acid medium. An EMIRS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 313, p. 323-339, 1991.
35. LIU, Y.; MURAOKA, M.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K-I.; KAMIYA, N. Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5781-5788, 2007.
36. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.

37. KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
38. TONG, Y. Y.; KIM, H.S.; BABU, P.K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 468-473, 2002.
39. ROLISON, D.R.; HAGANS, P.L.; SWIDER-LYONS, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity. **Langmuir**, v. 15, p. 774-779, 1999.
40. LONG, J.W.; STROUD, R.M.; SWIDER-LYONS, K.E.; ROLISON, D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation: avoid PtRu bimetallic alloys!. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9772-9776, 2000.
41. DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; SWIDER-LYONS, K.E.; LOVE, C.T.; ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12677-12683, 2002.
42. SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1817-1822, 2006.
43. PROFETI, L.P.R.; SIMÕES, F.C.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Application of Pt+RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1195-1201, 2006.
44. GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 9997-10003, 1998.
45. LIDE, D. R. (Ed). **CRC Handbook of chemistry and physics**. 77. ed. Boca Raton: CRC, 1996. p. 10-181.
46. LIANG, Y.; ZHANG, H.; ZHONG, H.; ZHU, X.; TIAN, Z.; XU, D.; YI, B. Preparation and characterization of carbon-supported PtRuIr catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 238, p. 468-476, 2006.
47. SIVAKUMAR, P.; TRICOLI, V. Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, p. A167-A170, 2006.
48. CAMPOS L.C, ROLDÁN C, APONTE M, ISHIWAKA Y, CABRERA C.R. Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 206-215, 2005.

49. WANG, J.; XI, J.; BAI, Y.; SHEN, Y.; SUNC, J.; CHENA, L.; ZHUA, W.; QIU, X. Structural designing of Pt-CeO₂/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 555–560, 2007.
50. CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 4043-4049, 2004.
51. SUFFREDINI, H.B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L.A. Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 355–362, 2007.
52. SHILLER, P.; AND ANDERSON, A.B. Effects of chemisorbed and substitutional 0, I, and II Ge, Sn, and Pb on CO adsorption on Pt(111): molecular orbital theory. **Surface Science**, v. 236, p. 225-232, 1990.
53. ORDÓÑEZ, L.C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMÍREZ, J. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 46–52, 2005.
54. OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v.28 p. 55-62, 2003.
55. MYLSWAMY, S.; WANG, C.Y.; LIU, R.S.; LEE, J.-F.; TANG, M.-J.; LEE, J.-J.; WENG, B.-J. Anode catalysts for enhanced methanol oxidation: An in situ XANES study of PtRu/C and PtMo/C catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 412, p. 444–448, 2005.
56. TANAKA, A.A.; FIERRO C.; SCHERSON D.; YEAGER E.B. Electrocatalytic aspects of iron phthalocyanine and its mu-oxo derivatives dispersed on high surface-area carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 3799-3807, 1987
57. GOJKOVIĆ, S.L.J.; VIDAKOVIĆ, T.R.; ĐUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3607-3614, 2003.
58. DEAN, A.J. (Ed.). **Lange's Handbook of Chemistry**. 13. ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.
59. RAMAN, R.K.; SHUKLA, A.K.; GAYEN, A.; HEGDE, M.S.; PRIOLKAR, K.R.; SARODE, P.R.; EMURA, S. Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 45–55, 2006.
60. SALOMONSSON, A.; PETORAL Jr., R.M.; UVDAL, K.; AULIN, C.; KALL, P.-O.; OJAMÄE, L.; STRAND, M.; SANATI, M.; SPETZ, A.L. Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications – an experimental and theoretical study. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p.899–910, 2006.

61. HARA, M.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MASUMOTO, T. X-ray photoelectron spectroscopic study of electrocatalytic activity of platinum group metals for chlorine evolution. **Electrochimica Acta**, v. 28 p. 1073-1081, 1983.
62. RAMANA, C.V.; ATUCHIN, V.V.; KESLER, V.G.; KOCHUBEY, V.A.; POKROVSKY, L.D.; SHUTTHANANDAN, V.; BECKER, U.; EWING, R.C. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5368–5374, 2007.
63. LARACHI, F.; PIERRE, J.; ADNOT, A.; BERNIS, A. Ce 3d XPS study of composite $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$ wet oxidation catalysts. **Applied Surface Science**, v. 195, p. 236–250, 2002.
64. MASTELARO, V.R.; LISBOA-FILHO, P.N.; NEVES, P.P.; SCHREINER, W.H.; NASCENTE, P.A.P.; EIRAS, J.A. X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 476–481, 2007.
65. CAO, H.; WANG, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3280–3287, 2006.
66. BÖNNEMANN, H.; BRINKMANN, R.; BRITZ, P.; ENDRUSCHAT, U.; MÖRTEL, R.; PAULUS, U.A.; FELDMAYER, G.J.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 3, p. 199–206, 2000.
67. QIAN, Y.; WEN, W.; ADCOCK, P.A.; JIANG, Z.; HAKIM, N.; SAHA, M.S.; MUKERJEE, S. PtM/C Catalyst prepared using reverse micelle method for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1146-1157, 2008.
68. COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B39-B47, 2007.
69. SHIM, J.; JOUNG, K.Y.; AHN, J.H. LEE, W.M. Carbon-supported platinum nanoparticles synthesized by plasma-chemical reduction method for fuel cell applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, p. B165-B169, 2007.
70. SALAZAR-BANDA, G.R.; EGUILUZ, K.I.B.; AVACA, L.A. Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications. **Electrochemistry Communications** v. 9, p. 59–64, 2007.
71. SUFFREDINI, Hugo Barbosa. **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica sol-gel para a oxidação e metanol e etanol**. 2005. 135f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
72. CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 300-305, 2006.

73. GENG, D.; LU, G. Dependence of onset potential for methanol electrocatalytic oxidation on steric location of active center in multicomponent electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11897–11902, 2007.
74. DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of Ru + Ti + Ce mixed oxide electrodes for the Cl_2 evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3525-3530, 1997.
75. SANTANA, M.H.P.; DA SILVA, L. M.; DE FARIA, LUIZ A. Investigation of surface properties of Ru-based oxide electrodes containing Ti, Ce and Nb. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1885-1891, 2003.
76. MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 2003.
77. SCHELL, M.; XU, Y.; AMINI, A. An electrochemical mechanism for the voltammetric oxidation of methanol and its relationship with period-doubling bifurcations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 12768-12775, 1994.
78. JANSSEN, M.M.P.; MOOLHUYSEN, J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 289–296, 1977.
79. HYUN, M-S.; KIM, S-K.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D. Effect of NaBH_4 concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, p. 138–145, 2008
80. GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3637-3644, 1998.
81. FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
82. WATANABE, M.; MOTOO, S.J. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
83. TAPAN, N.A.; PRAKASH, J. Determination of the methanol decomposition mechanism on a polycrystalline platinum electrode. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 29, p. 95-103, 2005..
84. CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON, G.L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 362, p. 207–218, 1993.
85. GOJKOVIĆ, S.Lj.; VIDAKOVIĆ, T.R. Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 633-642, 2001.

86. SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p. 1-4, 1999.
87. ARAMATA, A.; YAMAZAKI, T.; KUNIMATSU, K.; ENYO, M.; Electrooxidation of methanol on iridium in acidic solutions: Electrocatalysis and surface characterization by infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 2309–2314, 1987.
88. SHILOV, A.E. **Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes**. Dordrecht: Boston, 1984. p. 24–34.
89. CHIN, R.M.; DONG, L.; DUCKETT, S.B.; PARTRIDGE, M.G.; JONES, W.D.; PERUTZ, R.D. Control of η^2 -coordination vs. C-H bond activation by rhodium: The role of aromatic resonance energies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 7685–7695, 1993.
90. BENGALI, A.A.; ARNDTSEN, B.A.; BURGER, P.M.; SCHULTZ, R.H.; WEILLER, B.H.; KYLE, K.R.; MOORE, C.B.; BERGMAN, R.G. Activation of carbon-hydrogen bonds in alkanes and other organic molecules by Ir(I), Rh(I) and Ir(III) complexes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 281–288, 1995
91. GUO, J.W.; ZHAO, T.S.; PRABHURAM, J.; CHEN, R. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.156, p. 345-354, 2006
92. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3219-3231, 2002.
93. BAGOTZKI, V.S.; VASSILIEV, YU.B.; KHAZOVA, O.A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 81, p. 229-238, 1977.
94. OTA, K.-I.; NAKAGAWA, Y.; TAKAHASHI, M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 179, p.179-186, 1984.
95. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843–846, 2003.