UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

EMILIA ANDREA CARBONIO

*Síntese e caracterização de nanopartículas do tipo $M-M_xS_y$
($M = Pt, Rh$) suportadas em carbono para eletrocatalise
em reações de células a combustível*

São Carlos

2011

EMILIA ANDREA CARBONIO

Este exemplar foi revisado e alterado em
relação à versão original, sob a exclusiva
responsabilidade do autor,

São Carlos 05/12/2011

Emilia Andrea Carbonio

Síntese e caracterização de nanopartículas do tipo M - M_xS_y ($M = Pt, Rh$) suportadas em carbono para eletrocatálise em reações de células a combustível

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Ciências na área de Físico-Química .

Orientador: *Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez*

São Carlos

2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Raúl e Mercedes,
que me deram a vida e me ensinaram o valor
do conhecimento.

E ao meu amor, meu esposo Mauricio,
a quem amo profundamente.

Agradecimentos

Aos meus pais, Raúl e Mercedes, pelo apoio em todos os momentos da minha vida, a compreensão e o amor que me deram sempre.

Ao amor da minha vida, Mauricio, que esteve do meu lado todos estes anos e sem quem a finalização deste trabalho não teria sido possível.

À Família toda, que apesar da distância estiveram presentes e me deram apoio durante todos estes anos.

Ao Prof. Ernesto R. Gonzalez por ter me orientado durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho, pela amizade e por tudo o que me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

À Prof. Joelma Perez, pela amizade e pelas discussões científicas de grande ajuda.

À Prof. Joelma e ao Prof. Germano pelas contribuições ao meu trabalho na minha qualificação.

Aos colegas e amigos, Scooby, Lili, Flávio Colmati, Flávio (Koxó), Jana Fernandes, Rapha, Miyage, Pietro, Gustavo, Luciano, Marcinha, Fábio (Roraima), Dionísio, Tung, Alessandra, Koxonha, Fernanda, Tonimar, Joseju, Vanessa, pela amizade e a convivência durante estes anos todos .

Aos Técnicos, Janete, Jonas, Valdecir, Maristela e Mauro, pela ajuda ao longo destes anos.

Ao Grupo do Laboratório de Física de superfícies do Instituto de Física de Gleb Wataghin, UNICMAP, pelas medidas de XPS.

Ao Dr. Alexandre Mesquita, pela ajuda com o tratamento dos dados de XAS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por disponibilizar as instalações e ao coordenador e técnicos das linhas, Abner, Adriano, Marcos, Flávio e Paulo, pela ajuda desinteressada.

Ao Prof. Alberto Moreira do DEMA, UFSCar, pelas imagens de TEM.

A Sílvia e Andréia da pós-graduação pela ajuda nestes anos.

Ao Instituto de Química de São Carlos.

Ao CNPq pela bolsa concedida, processo número 142095/2007-9.

“The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existing. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery every day. Never lose a holy curiosity.”

-Albert Einstein-

Resumo

As Células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica. As Células do tipo PEM que funcionam com metanol como combustível tem uma ampla variedade de aplicações. Os materiais utilizados como eletrocatalisadores nas células são responsáveis por uma grande parte do custo das mesmas. Outros problemas, que provocam diminuição da eficiência da célula, são a cinética lenta da reação de redução de oxigênio (RRO) e o potencial misto gerado devido ao cruzamento de metanol através da membrana. Neste trabalho apresenta-se um estudo de catalisadores do tipo $M-M_xS_y$ ($M = Pt, Rh$) para a RRO em meio ácido, com diferentes relações $M:M_xS_y$. Os materiais preparados a partir da modificação do método do ácido fórmico (MAF) com tiouréia (TU) foram caracterizados mediante XRD, XPS e XAS. Foi determinado mediante estas técnicas que os catalisadores consistem numa mistura de fases: Pt ou PtRh, PtS, Rh_xS_y e PtS_2 . O efeito de um tratamento térmico em H_2/Ar foi reduzir completamente o PtS_2 e parcialmente o PtS. A fase de Rh_xS_y mostrou ser mais estável nas condições do tratamento. Todos os materiais mostraram ter atividade para a RRO e alta seletividade na presença de metanol. Foi determinado que para que a RRO ocorra via 4 elétrons, deve haver sítios metálicos na superfície das nanopartículas. Determinou-se que os materiais contendo maior quantidade de fase M_xS_y podem ser ativados mediante tratamento térmico ou eletroquímico, melhorando a atividade catalítica frente a RRO e conservando a seletividade na presença de metanol.

Abstract

Fuel cells are dispositives that convert chemical energy into electricity. The PEM fuel cell types that function with methanol as fuel have a wide variety of applications. The materials used as electrocatalysts in the cells are responsible for the major part of their cost. Other problems, that cause decrease in efficiency of the cell, are the slow kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) and the mixed potential generated due to methanol crossover through the membrane. This thesis presents a study of $M-M_xS_y$ -type catalysts ($M = Pt, Rh$) for the ORR in acid medium, with different $M:M_xS_y$ ratios. The materials prepared from the modification of the formic acid method (FAM) with thiourea (TU) were characterized by XRD, XPS and XAS. It was determined by these techniques that the catalysts consist of a mixture of phases: Pt or PtRh, PtS, Rh_xS_y and PtS_2 . The effect of heat treatment in H_2/Ar atmosphere was to reduce PtS_2 completely and PtS partially. The Rh_xS_y phase proved to be more stable under the treatment conditions. All materials showed to have activity for the ORR and high selectivity in the presence of methanol. It was determined that for the ORR to occur via four electrons, there must be metallic sites at the surface of the nanoparticles. It was determined that the materials containing higher amount of M_xS_y phase can be activated by thermal or electrochemical treatment, improving the ORR catalytic activity and retaining the selectivity in the presence of methanol.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema representativo de uma célula PEM.....	15
Figura 2 - Esquemas dos modelos de adsorção de O_2 e possíveis rotas de reação.....	18
Figura 3 - Representação esquemática de uma fase <i>Chevrel e da RRO</i> em meio ácido na interface $Mo_4Ru_2Se_8$ -eletrólito.....	22
Figura 4 - Representação das bandas de um material semiconductor na interface eletroquímica em condições de transferência de carga e a interação com O_2	23
Figura 5 - Difratomogramas de raios X dos materiais de (a) PtRh/C e (b) Pt/C preparados com diferentes concentrações de TU. As linhas verticais indicam (---)a posições de Bragg para Pt puro (PDF# 04-0802) e (---) para Rh puro (PDF# 88-2334).....	41
Figura 6 - Difratomogramas de raios X dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU e o material de Pt/C preparado com TU 5 mmol L ⁻¹ , após um tratamento térmico a 300 °C por 2 horas em H ₂ /Ar.As linhas verticais indicam (---)a posições de Bragg para Pt puro (PDF# 04-0802) e (---) para Rh puro (PDF# 88-2334).....	43
Figura 7 - Diagrama de fases de Pt-Rh.....	44
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de materiais de PtRh/C preparados com TU 0 (a,b), 1 (c), 3 (d) e 5 (e,f).....	46
Figura 9 - Histogramas de tamanho de partícula calculados a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de tiouréia.....	47
Figura 10 - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L ⁻¹	48

- Figura 11** - Espectros de XPS, registrados usando fonte de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), da amostra Pt/C preparada com TU 5 mmol L^{-1} . Pt 4f (a), S 2p (b), C 1s (c) e O 1s (d). Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico..... 51
- Figura 12** - Representação da estrutura cristalina de PtS_2 (ICSD# 41388) montada com o programa Mercury, versão 2.3..... 53
- Figura 13** - Espectros de XPS da linha Pt 4f, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura). Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico..... 56
- Figura 14** - Espectros normalizados de XPS da linha Rh 3d e Pt 4d, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura). As linhas verticais indicam a posição para espécies de Pt e Rh..... 59
- Figura 15** - Espectros de XPS, registrados usando fonte de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), da amostra Pt/C preparada com TU 5 mmol L^{-1} com tratamento térmico. Pt 4f (a), S 2p (b). A linha S 2p da amostra sem tratamento térmico é mostrada para comparação. Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico..... 60
- Figura 16** - Espectros de XPS da linha Pt 4f, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura) e tratadas termicamente. Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico..... 61

Figura 17 - Espectros normalizados de XPS da linha Rh 3d e Pt 4d, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura) e tratadas termicamente. As linhas verticais indicam a posição para espécies de Pt e Rh.....	63
Figura 18 - Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, dos materiais de Pt/C e PtRh/C preparados com TU sem tratamento térmico e de Pt E-TEK para comparação.....	67
Figura 19 - Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, dos materiais de Pt/C e PtRh/C preparados com TU com tratamento térmico.....	67
Figura 20 – (a) Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L^{-1} . (b) Transformada de Fourier inversa da função EXAFS da primeira esfera de coordenação Pt-S.....	69
Figura 21 - (a) Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, do material PtRh/C preparado com TU 5 mmol L^{-1} . (b) Transformada de Fourier inversa da função EXAFS da primeira esfera de coordenação Pt-S.....	69
Figura 22 - Voltamogramas dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de TU. H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	73
Figura 23 - Curvas de polarização para a RRO dos materiais sem tratamento térmico. H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. As velocidades angulares estão indicadas na figura.....	74
Figura 24 - Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm antes e depois do tratamento térmico. H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$	76

Figura 25 - Graficos de Levich para (a) os materiais sem tratamento térmico e (b) a comparação para os materiais preparados com TU 5 mmol L ⁻¹ antes e depois do tratamento térmico.....	77
Figura 26 - Curvas de Tafel corrigidas pelo transporte de massa para (a) os materiais sem tratamento térmico e (b) os materiais tratados termicamente.....	80
Figura 27 - Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ com diferentes concentrações de metanol (0; 0,1 e 0,5 mol L ⁻¹). $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25 °C.....	82
Figura 28 - Voltamogramas dos materiais sintetizados com TU 5 mmol L ⁻¹ . H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	85
Figura 29 - Graficos de Levich da comparação para os materiais preparados com TU 5 mmol L ⁻¹ antes e depois do tratamento por ciclagem.....	86
Figura 30 - Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm. H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ com diferentes concentrações de metanol (0; 0,1 e 0,5 mol L ⁻¹). $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25 °C.	86
Figura 31 - Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm, dos materiais após a ciclagem H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com O ₂ , metanol 0,5 mol L ⁻¹ . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25 °C.	87

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valor médio de tamanho de partícula, D , para os materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU.....	48
Tabela 2 - Valores de energia de ligação (BE) das componentes dos espectros do material de Pt/C preparado com TU 5 mmol L ⁻¹	52
Tabela 3 - Valores de energia de ligação (BE) das componentes dos espectros dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU e a porcentagem atômica de cada componente.....	57
Tabela 4 - Valores de energia de ligação (BE) das componentes da linha 4f da Pt dos materiais termicamente tratados, junto com a porcentagem atômica de cada componente.....	62
Tabela 5 - Parâmetros obtidos no ajuste da primeira esfera de coordenação da fase Pt-S.....	71
Tabela 6 - Número de elétrons calculados a partir da equação de Levich.....	78
Tabela 7 - Coeficientes de Tafel para os materiais sem e com tratamento térmico.....	81
Tabela 8 - Perda da atividade para a RRO na presença de metanol em diferentes concentrações.....	83
Tabela 9 - Número de elétrons calculados a partir das curvas de Levich e perda de atividade na presença de metanol para os materiais tratados por ciclagem.....	87

Sumário

1. Introdução.....	14
Objetivos do trabalho.....	26
2. Parte Experimental	27
2.1 Síntese com ácido fórmico.	27
2.2 Caracterização dos materiais	28
2.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	29
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	30
2.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)	30
2.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	34
2.2.6 Caracterização eletroquímica e estudos de RRO	37
3. Resultados e Discussão	39
3.1 Energia Dispersiva de raios X	39
3.2 Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.....	39
3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	49
3.3.1 Análise do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L ⁻¹	49
3.3.2 Análise dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU.....	55
3.4 Espectroscopia de absorção de raios X.	66
3.4.1 Análise dos materiais na borda L _{III} da Pt	66
3.5 Voltametria cíclica e RRO.	72
4. Conclusões	90
Referências	91
Apêndice A – Separação progressiva da posição de Bragg de duas fases de estrutura cúbica	103

1. Introdução

O principal insumo para geração de energia mundial atualmente é o petróleo. Devido a que este não é uma fonte renovável e à preocupação crescente pela contaminação ambiental gerada pelo uso de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia tem sido alvo de estudo por varias décadas. Desde 1970 países industrializados tem investido no desenvolvimento de novas tecnologias em energia, desde lâmpadas de baixo consumo à fusão nuclear, em busca de compatibilidade com o meio ambiente [1]. Dentro deste cenário, as células a combustível têm recebido muita atenção nos últimos anos, devido à alta eficiência e baixa emissão de poluentes. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química (proveniente de combustíveis tais como hidrogênio, alcoóis, etc.) em energia elétrica. A eficiência pode chegar a ser de até 60 % na conversão de energia elétrica, um total de 80% na co-geração de energia elétrica e térmica; com mais de 90 % de redução de emissão de poluentes [2].

Dentre os diversos tipos de células a combustível, as células de membrana polimérica (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) se destacam principalmente pela baixa temperatura de operação ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a alta densidade de potência, sendo as mais apropriadas para uso em sistemas de transporte e sistemas portáteis, tais como *laptops*, telefones celulares, etc. Como

mostrado na Figura 1, as células estão constituídas basicamente por dois eletrodos (um anodo e um cátodo, condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico) sendo este último, no caso de uma PEM, uma membrana polimérica [2]. No esquema, a célula é alimentada com H_2 no anodo e O_2 no cátodo. No anodo ocorre a conversão de H_2 em H^+ . A membrana transporta os H^+ formados no anodo para o cátodo. Os elétrons produzidos durante a reação anódica passam através do circuito externo para o cátodo, gerando trabalho elétrico. Finalmente no cátodo ocorre a reação de redução de oxigênio (RRO):

Figura 1. Esquema representativo de uma célula PEM, reproduzido da referência [3].

Apesar das vantagens apresentadas pelas células PEM, estas ainda apresentam alguns problemas na aplicação. O estado da arte, assim como uma revisão completa dos problemas e desafios atuais para este tipo de células a combustível, podem ser encontrados na publicação recente de Wang et al. [2].

De modo geral, em uma PEM usam-se eletrocatalisadores geralmente à base de Pt, na forma de nanopartículas dispersas sobre carbono, o que torna o material oneroso. Por exemplo, o custo dos catalisadores constituía aproximadamente um terço do custo total de uma célula tipo PEM até o ano de 2007, porém o custo destes materiais foi reduzido aproximadamente 4 vezes no período 2007-2010, principalmente devido a diminuição na quantidade de Pt utilizada nos catalisadores [2]. Por isto, a busca por novos materiais eletrocatalíticos tem sido motivo de extensas pesquisas nos últimos anos visando tanto o aumento da eficiência da célula como a diminuição do custo.

Devido aos problemas de produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio, a utilização de combustíveis líquidos é objeto de muitos estudos. As *Células a Combustível de Metanol Direto* (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) utilizam uma solução de metanol como combustível, que é facilmente transportado e armazenado [4]. Células deste tipo são amplamente usadas em sistemas portáteis [2]. No caso da DMFC parte do combustível atravessa a membrana polimérica (fenômeno chamado de *crossover*) e chega ao cátodo onde é oxidado, produzindo um potencial misto, o que gera diminuição do desempenho [5]. Melhoras na atividade catalítica de materiais usados tanto no

cátodo como no ânodo tem sido alcançadas usando materiais à base de Pt e Pd na forma de ligas $X-M_1-M_2$ ($X = Pt, Pd$; $M = Fe, Co, Cu, Ni, V, Pd, Ru, Rh$, etc) [5-11], materiais à base de calcogênios e macrociclos com metais de transição [12-15], sendo que os que apresentam a maior atividade catalítica até a presente data são os primeiros, porém são os de maior custo.

A cinética da RRO é lenta quando comparada às outras reações eletródicas que podem ocorrer na célula, sendo responsável majoritariamente pela perda de eficiência desta. A RRO ocorre por dois mecanismos gerais: a redução direta que ocorre através de um processo envolvendo 4 elétrons, ou a redução via formação de peróxido de hidrogênio envolvendo 2 elétrons. Estes mecanismos estão dados por (em meio ácido) [16]:

Mecanismo direto via 4 elétrons:

Mecanismo peróxido:

seguido de

ou de

onde E_0 corresponde ao potencial padrão (vs. ENH) a 25 °C.

A RRO é uma reação multieletrônica. O mecanismo direto (reação II) pode ocorrer por uma série de etapas, que dão como produto final H_2O , enquanto que no segundo mecanismo o principal produto formado é o peróxido de hidrogênio. Os mecanismos propostos envolvem a adsorção do oxigênio. A Figura 2 mostra um esquema dos modos de adsorção do oxigênio e as possíveis rotas reacionais para a RRO. Como pode se observar há três modelos de adsorção de O_2 , o modelo de Griffith, de Pauling e de ponte.

Figura 2. Esquemas dos modelos de adsorção de O_2 e possíveis rotas de reação, adaptado da referência [17].

Como mostrado no esquema, se a adsorção segue os modelos de adsorção de Griffith e de ponte o mecanismo de redução envolverá 4 elétrons. Por outro lado, se a adsorção segue o modelo de Pauling a redução dar-se-á segundo o mecanismo envolvendo 2 elétrons e produzindo peróxido de hidrogênio como produto. Os mecanismos de reação poderão ocorrer simultaneamente e a predominância de um ou outro mecanismo dependerá dos impedimentos estéricos e do espaçamento entre os sítios ativos. A redução direta também pode envolver a formação de peróxido e a subsequente redução a água, desde que este permaneça adsorvido na superfície do eletrodo (mecanismo em série). O peróxido de hidrogênio sofre ou não dessorção dependendo do potencial do eletrodo, da temperatura e da presença de impurezas no eletrólito, o que dificulta a distinção entre os processos envolvendo 4 elétrons [18]. Por outro lado, o mecanismo direto e o mecanismo em série podem ocorrer simultaneamente sobre uma mesma superfície, devido a que os intermediários adsorvidos podem ser dessorvidos mais facilmente sobre um determinado sítio catalítico do que sobre outro (mecanismo paralelo).

Os resultados da RRO sobre Pt em meio ácido descritos na literatura estão de acordo com o mecanismo proposto pelo grupo de Damjanovic et al. [18-21]. Os autores demonstraram que a relação E vs. $\log i$ (onde E é o potencial e i a densidade de corrente) para a RRO exibe duas regiões lineares, onde na região para valores baixos de densidade de corrente o valor para $\partial E / \partial \log i$ (denominado coeficiente de Tafel, b) é da ordem de $-2,3.RT/F$ enquanto que na

região de altas densidades de corrente é da ordem de $-2.2,3.RT/F$. Entretanto, há uma única etapa determinante da velocidade para ambas as regiões e a mudança pode ser explicada como consequência das diferenças nas condições da adsorção do oxigênio conforme muda o potencial. Assim, na região de i baixas a adsorção ocorre segundo a isoterma de Temkin [22] e quando i é alta o grau de recobrimento da superfície é baixo e a adsorção ocorre segundo as condições da isoterma de Langmuir [22]. Assim, a etapa limitante da velocidade é a primeira transferência eletrônica, que é antecedida pela adsorção de oxigênio. Estas reações podem ser descritas como [18]:

sendo que S representa um sitio da superfície. Assim, a reação eletroquímica VI é a etapa determinante da velocidade em ambas as regiões. A cinética da RRO em solução ácida é descrita por [18]:

Em baixas i :

$$j = A p_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp\left[-\frac{FV}{RT}\right] \quad (1)$$

Em altas i :

$$j = B p_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp\left[-\frac{FV}{2RT}\right] \quad (2)$$

Sobre Pt, o eletrocatalisador mais amplamente usado, o mecanismo de RRO se dá principalmente envolvendo 4 elétrons, em condições de baixa adsorção de impurezas na superfície do eletrodo [16]. Algumas ligas à base de Pt tem mostrado maior atividade para a RRO, porém, materiais à base de calcogênios têm mostrado uma maior seletividade para a RRO na presença de alcoóis [23]. O estudo deste tipo de materiais torna-se interessante desde este ponto de vista, devido a que o *crossover* do álcool produz uma diminuição apreciável do desempenho da célula de até 25 % [24]. Estes materiais são classificados em termos gerais, em base a estrutura, em dois tipos: (i) do tipo *Chevrel*, com estrutura M_6X_8 ou $Mo_{6-n}M_nX_8$, e (ii) do tipo M_xX_y (podendo ou não ser amorfo), onde M representa um elemento metálico e $X = S, Se$ ou Te [14]. Os calcogênios podem catalisar a RRO pela via de 2 elétrons ou a de 4 elétrons, dependendo do catalisador utilizado. Por exemplo, materiais como $Mo_4Ru_2Se_8$, $Ru_{1.92}Mo_{0.08}SeO_4$, $Ru_xS_y(CO)_n$, Ru_xSe_y , etc., catalisam a reação via 4 elétrons [25]. Para ilustrar a RRO neste tipo de materiais, a Figura 3 mostra a estrutura de $Mo_4Ru_2Se_8$ como exemplo da fase *Chevrel* e a interação desta com O_2 . A origem da atividade catalítica dos calcogênios está relacionada às propriedades semicondutoras. Acredita-se que a atividade vem dada pela interação do O_2 com os estados *d* do material. A Figura 4 mostra um esquema das bandas de um material semicondutor na interface eletroquímica em condições de transferência de carga e a interação com O_2 da interface. Acredita-se que o O_2 interage com dois átomos metálicos adjacentes através de uma ligação do tipo ponte.

Figura 3. Representação esquemática de uma fase *Chevrel* e da RRO em meio ácido na interface $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ -eletrólito. Figura adaptada da referência [14].

A transferência eletrônica entre o material e o O_2 resultaria num aumento da distância interatômica dos átomos metálicos, o que possivelmente facilita a quebra da ligação O-O. O mecanismo da RRO catalisada por um calcogênio é diferente daquele quando a reação é catalisada por Pt ou outros metais. O mecanismo ainda não é bem conhecido, porém acredita-se que os elétrons não são transferidos independentemente [25].

Dentre estes tipos de materiais, aqueles contendo Se tem mostrado melhor desempenho, porém devido à toxicidade deste elemento a comercialização de catalisadores contendo Se seria inviável. Desde este ponto de vista, seus respectivos análogos à base de enxofre aparecem como uma alternativa sendo os únicos que poderiam ser comercializados. Entretanto, os materiais a base de S em geral apresentam menor estabilidade de longo-prazo [26].

Figura 4. Representação das bandas de um material semiconductor na interface eletroquímica em condições de transferência de carga e a interação com O_2 . Figura adaptada da referência [25].

Considerando isto, o material Rh_xS_y desenvolvido pela indústria De Nora, S.p.A. tem apresentado uma boa estabilidade [26]. Foi determinado que este material consiste numa mistura das fases $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$, Rh_3S_4 e Rh_2S_3 , sendo o Rh_3S_4 a fase ativa [26]. Calcogênios contendo metais não nobres tem menor custo, porém, estes não têm estabilidade suficiente para aplicação em células a combustível [27]. Apesar do alto custo do Rh, a utilização de Rh_xS_y permite que a carga do metal possa ser diminuída consideravelmente sem perdas significativas de desempenho [26]. Alonso Vante et al. [28] prepararam Pt_xS_y suportado em

carbono e encontraram que é 95 % seletivo para a RRO na presença de metanol, porém a estrutura do material não é discutida no trabalho, desconhecendo-se como está composta a fase ativa.

Algumas pesquisas sugerem que a fase ativa de materiais do tipo M_xX_y é uma superfície rica em Se ou S sobre um caroço metálico. Experimentos de XPS indicam que a camada de calcogênio se acopla eletronicamente com o caroço metálico. Por outro lado, experimentos de XAS mostram que a interação M-M está presente durante a RRO, sugerindo o reordenamento dos átomos dos calcogênios durante a reação [27]. Este tipo de calcogênios é uma alternativa à fase *Chevrel*, cuja síntese é difícil e de alto custo.

Em base ao exposto acima, resulta interessante a preparação de materiais contendo uma fase metálica e uma fase de calcogênio, do tipo $M-M_xS_y$, sendo M Pt e/ou Rh, já que a estabilidade de sulfetos de metais não nobres é baixa. Por outro lado, o estudo do efeito de um tratamento térmico em atmosfera redutora resulta interessante. Um tratamento térmico pode remover alguns contaminantes ou impurezas que estão presentes nos catalisadores como resíduos do método de síntese. Além disso, a composição pode mudar [29] devido à formação de H_2S (que é um composto volátil) e o grau de liga da fase metálica binária pode aumentar.

Apesar da grande variedade de métodos pesquisados durante os últimos anos, ainda é necessário o desenvolvimento de métodos mais simples que permitam em certa medida, controlar as características físicas dos materiais

preparados. Diversas rotas de síntese têm sido desenvolvidas para a preparação de materiais a base de calcogênios estudados para a RRO. O estado da arte da síntese e atividade catalítica deste tipo de materiais pode ser encontrado no artigo de revisão de Alonso-Vante et al. [23]. Neste sentido o método do ácido fórmico (MAF), metodologia desenvolvida neste laboratório [30], usado para preparar nanopartículas metálicas suportadas em carbono é interessante desde o ponto de vista de que é um método simples, rápido e barato. Assim, torna-se interessante estudar a modificação deste método para a preparação de materiais do tipo $M-M_xS_y$. Neste contexto, surge a tiouréia (TU), $(NH_2)_2CS$, que é uma substância relativamente barata, cuja incorporação à rota de síntese não traria aumento significativo do custo de produção dos materiais. Métodos usando TU como fonte de S^{2-} tem sido usados para a síntese de materiais onde M é um metal não nobre (por exemplo, CdS, ZnS, etc), por meio da decomposição da TU a temperaturas de 170-180 °C em diversos solventes [23]. A TU serve como fonte de S^{2-} e o uso desta permite a preparação de materiais do tipo M_xS_y . Mediante a variação da concentração de TU no meio de síntese pode-se controlar a quantidade de sulfetos formados e variar a relação das fases metal/sulfeto e estudar a influência desta relação na RRO.

Objetivos do trabalho

No presente trabalho foram definidos os objetivos a seguir:

(1) *i)* Modificar o método do ácido fórmico mediante a incorporação de tiouréia, utilizada como fonte de S^{2-} , para a síntese de materiais do tipo $M-M_xS_y$ (com $M = Pt, Rh$) na forma de nanopartículas suportadas em carbono de alta área, *ii)* variando a relação M/M_xS_y mediante o uso de diferentes concentrações de tiouréia.

(2) Identificar e caracterizar estruturalmente as fases formadas mediante técnicas como Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS).

(3) Estudar o efeito de um tratamento térmico em H_2/Ar .

(4) Estudar a atividade catalítica dos materiais preparados para a RRO em meio ácido.

2. Parte Experimental

2.1 Síntese com ácido fórmico.

Materiais consistindo em nanopartículas a base de Pt e Pt-Rh suportadas em carbono Vulcan (XC-72R, Cabot, $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, previamente tratado a 850°C em atmosfera de Ar) foram preparadas por redução química com ácido fórmico. Para isto, o carbono de alta área superficial foi disperso em solução de ácido fórmico (Merck) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecido até 80°C . Posteriormente, quantidades necessárias de soluções de H_2PtCl_6 (Johnson Matthey) e RhCl_3 (Alfa Aesar) foram adicionadas lentamente. Nos casos da modificação do método pela adição com tiouréia (TU), antes da adição dos precursores quantidades necessárias de TU foram adicionadas para atingir uma concentração final determinada ($\text{TU} = 1\text{-}5 \text{ mmol L}^{-1}$). Em todos os casos a composição nominal usada para os materiais binários foi Pt:Rh 1:1. Os materiais foram separados por filtração, lavados com água destilada e secados durante 1 hora a 80°C em ar. Alguns materiais foram tratados termicamente em 20%- H_2/Ar (fluxo contínuo) a uma temperatura de 300°C por duas horas, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5° min^{-1} .

2.2 Caracterização dos materiais

2.2.1 Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A técnica possibilita a identificação dos elementos que compõem uma amostra. Um feixe de elétrons atinge o material, pelo qual ocorre a emissão de elétrons dos átomos deixando um lugar vacante. Um elétron de um estado de maior energia ocupa o estado vacante liberando na transição raios X cuja energia depende do estado inicial e final da transição e é característica para cada elemento. Desta forma é possível identificar e quantificar os elementos presentes nos diferentes catalisadores.

A relação atômica dos catalisadores foi estimada usando Análise por Energia Dispersiva de raios X acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO modelo 440 com um detector de Si dopado com Li e uma janela de Be, aplicando 20 keV. Para a análise, foi feita uma pastilha com ~1 mg de material e uma gota de suspensão de PTFE 6 *wt. %*, que foi colocada sobre um porta-amostras de alumínio.

2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica que fornece informações estruturais de materiais cristalinos. A partir desta técnica é possível obter informações tais como tamanho de cristalito, posições atômicas e parâmetro de rede (distância interatômica) [31]. Este último pode ser usado para avaliar o grau de liga de materiais de ligas binárias que seguem a lei de Vegard, isto é, cujo parâmetro de rede varia linearmente com a composição da liga [5, 31].

A difração acontece quando se cumpre a lei de Bragg [31]:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano do cristal. Os difratogramas são coletados em função de 2θ , que é conhecido como ângulo de difração, já que é o ângulo que há entre o feixe incidente e o feixe difratado [31]. Para a aquisição dos difratogramas de raios X foi usado um equipamento Rigaku com radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$). Todos os difratogramas de raios X foram feitos com um passo de 0,2 graus e um tempo $t = 15$ segundos em cada passo.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Algumas micrografias dos materiais foram tomadas em um microscópio eletrônico de transmissão FEI, modelo TECNAI G2F20, operando a 200 kV e com resolução de 0,3 nm. Outras foram tomadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, em um microscópio JEOL, JEM 3010, URP, operando a 300 kV, com resolução de 0,17 nm.

Para preparar as amostras, uma suspensão com quantidade suficiente de material foi preparada em água ou etanol. Desta suspensão uma gota foi adicionada sobre uma grade de Cu (300 mesh) com um filme de carbono, que posteriormente foi deixada secar ao ar.

2.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

Breve introdução à técnica

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica muitas vezes utilizada no estudo das propriedades de catalisadores. A técnica dá informação a respeito de energias de ligação (BE, *binding energy*) de fotoelétrons ejetados de átomos da superfície ou perto dela. De forma geral, considerando como

aproximação que o processo de fotoemissão é um processo elástico, tem-se que:

$$E_k = h\nu - BE - \Phi \quad (4)$$

Onde E_k é a energia cinética medida do fotoelétron ejetado, $h\nu$ é a energia do feixe de raios X incidente e Φ é um termo que contém a contribuição da função trabalho do equipamento, que se compensa “artificialmente” calibrando o equipamento usando uma linha de fotoemissão de BE conhecida [32-33].

Existem também elétrons que sofrem perda de energia por meio de processos inelásticos e que dão origem a uma linha de base nos espectros. A contribuição destes elétrons tem que ser considerada ao fazer uma análise quantitativa. Isto pode ser feito subtraindo de maneira estimativa a contribuição destes elétrons. O método mais freqüentemente usado para isto é o método de Shirley [33-34], que é o método que foi usado no presente trabalho.

Elétrons fotoemitidos de átomos que são de um mesmo elemento, porém não equivalentes, tem diferentes BE. A não equivalência pode surgir devido à diferença no estado de oxidação, no entorno químico, etc. Sendo assim, o deslocamento da BE (chamado de deslocamento químico) de um

determinado nível de caroço representa alguma forma de interação e/ou alteração desse átomo, podendo assim ser avaliado a partir disto se esse elemento está ligado a alguma outra espécie química na amostra sob estudo [33]. Deste modo, a avaliação do deslocamento químico permite identificar quais espécies estão presentes em uma determinada amostra.

Nomenclatura

A nomenclatura das linhas de fotoemissão está baseada no número quântico principal, $n = 1, 2, 3, \dots$, o momento angular orbital, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, (designado como s, p, d, f, ..., respectivamente) e o momento angular total, $j = l + s$ (onde $s = \pm \frac{1}{2}$ é o momento de spin). Desta forma, a fotoemissão de elétrons com $n = 1$ e $l = 0$ dá origem a uma linha 1s como é, por exemplo, o caso do C. Neste caso particular, a linha é nomeada como C 1s. Por outra parte, nos casos em que $l > 0$, dois estados caracterizados pelo número quântico j são possíveis. Assim, por exemplo, a linha 4f para a Pt é gerada pela fotoemissão de elétrons com $n = 4$ e $l = 3$, e está composta por duas linhas, $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$, para o caso em que $j = \frac{7}{2}$ e $j = \frac{5}{2}$ respectivamente [33]. As diferenças de BE dos dois estados com diferente j (diferença chamada de *splitting*) têm valores conhecidos e tabulados para cada elemento. A intensidade relativa destes picos é dada, de forma geral, pela relação da degenerescência dos estados, $g = 2j + 1$ [33]. No caso, para Pt 4f a relação de intensidades teórica é $(2 \cdot \frac{7}{2} + 1) / (2 \cdot \frac{5}{2} + 1) = \frac{4}{3}$.

Para todos os ajustes realizados tais parâmetros foram sempre verificados. A obtenção dos valores corretos dos mesmos e os parâmetros estatísticos foram utilizados como critério para a avaliação da qualidade dos ajustes.

Alguns espectros foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D04A-SXS, usando um analisador esférico, $h\nu = 1840 \text{ eV}$ e uma energia de passagem constante de 23 eV. A pressão foi mantida sempre menor ou igual a 2×10^{-8} mbar. Efeitos de Carga foram corrigidos deslocando os espectros linearmente para que a linha de Au $4f_{7/2}$ tivesse uma energia de ligação de 81 eV.

Outros espectros foram coletados na Universidade de Campinas (UNICAMP), usando um analisador esférico VSW HA-100 e radiação Al $K\alpha$ ($h\nu=1486,6 \text{ eV}$). As medidas foram feitas com energia de passagem constante de 44 eV. A pressão foi mantida sempre menor ou igual a 2×10^{-8} mbar. Efeitos de carga foram corrigidos deslocando os espectros linearmente para que a linha de C 1s tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV.

Para a obtenção dos espectros, as amostras foram colocadas no porta-amostras de aço usando fita dupla face de carbono. A quantidade de espectros coletados foi sempre tal que a relação sinal/ruído fosse de alta qualidade.

A análise dos dados foi feita usando curvas mistas *Gaussiana-Lorentziana*, curvas *Doniach-Sunjić* (DS) para Pt^0 e uma curva Shirley para a linha de base. Em

todos os casos foi usada uma função gaussiana de largura ~ 0.9 eV (denominada *Broadening*) que dá conta do alargamento dos picos devido ao equipamento.

Para a análise dos espectros foi usado o programa Winspec. Parâmetros tais como *splitting* e a relação de áreas dos doubletes, foram deixados variar de maneira livre tendo como única restrição que adotassem o mesmo valor para todas as componentes do ajuste. O parâmetro α da função DS foi deixado variar livremente impondo valores mínimos e máximos de 0,17 e 0,22, respectivamente no caso do material contendo somente Pt e de 0,13 e 0,22, respectivamente no caso do material contendo Pt e Rh.

2.2.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Breve introdução à técnica

Esta técnica permite obter informações sobre ocupação eletrônica e também informação estrutural do material em estudo. De modo simplificado, é medida a intensidade do fluxo de raios X incidente e transmitido, I_o e I_t respectivamente, enquanto a energia do feixe é variada. Estes parâmetros estão relacionados pela lei de Lambert-Beer [35]:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5)$$

Onde μ e x são o coeficiente de absorção e a espessura da amostra, respectivamente.

Tipicamente, um espectro de XAS é dividido em duas regiões. A primeira informação é obtida da região que compreende aproximadamente 50 eV antes e 50 eV após a borda de absorção, região denominada XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Esta região fornece informações químicas do átomo que absorve a radiação. A segunda informação por sua vez, vem da região que fica a energias acima de 50 eV depois da borda de absorção, região denominada EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Desta região podem ser obtidas informações estruturais tais como distâncias interatômicas (R) e número de coordenação (N), entre outros [35-36]. EXAFS é uma técnica que mede interações de curto alcance, e por isto dá informações das esferas de coordenação que estão a uma distância de até ~ 8 Å do átomo excitado [35]. As informações podem ser extraídas da função EXAFS, $\chi(k)$, uma vez que a energia é convertida ao espaço do vetor de onda k , que está dado por:

$$k = [(2m/\hbar) (E - E_0)]^{1/2} \quad (6)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, m é a massa do elétron e E_0 é a energia da borda de absorção. Por outra parte, é possível obter uma função no espaço R , que corresponde a distâncias interatômicas, usando a transformada de Fourier para isolar contribuições das diferentes esferas de coordenação [35]. A metodologia usada para o tratamento dos dados é descrita com detalhe na referência [36].

As vantagens da técnica são que é específica para cada elemento e que pode ser usada para estudar materiais amorfos, líquidos ou gases.

Os espectros de absorção de raios X foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha D04B-XAS1. Estes foram coletados na borda L_{III} da Pt (11564 eV) que corresponde à transição do estado $2p$ ao $5d$, em modo de transmissão, à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), usando um monocromador de Si (111). Os espectros de EXAFS foram obtidos com MAX (Multiplatform Applications for XAFS code) e espectros teóricos foram calculados pelo método *ab-initio* usando o código FEFF8.4 [37-38]. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com o material dispersado e compactado com PTFE (40 *wt. %*) sobre uma camada difusora. As pastilhas foram feitas contendo uma quantidade aproximada de Pt de 6 mg cm^{-2} .

2.2.6 Caracterização eletroquímica e estudos de RRO

A técnica de Voltametria consiste na aplicação de uma perturbação ao sistema estudado, variando linearmente o potencial do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência com uma velocidade constante. A medida experimental consiste no registro da corrente que circula pelo sistema em função do potencial aplicado [39]. Os experimentos de voltametria cíclica foram feitos usando H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Utilizou-se como eletrodo de referência o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), a respeito do qual se expressam os valores de potencial no presente trabalho. O eletrodo de trabalho foi preparado aplicando uma fina camada (aproximadamente $1\mu\text{m}$) do material disperso em água sobre um eletrodo de carbono vítreo de área $0,196\text{ cm}^2$ em acordo com os métodos descritos [40]. Depois da evaporação da água, a quantidade necessária de uma solução de Nafion[®] (0.05 wt. %, em 1:1 água /etanol, v/v) foi adicionada ao material seco com o objetivo de suportá-lo. Em todos os casos, o eletrodo de trabalho foi preparado contendo $28\text{ }\mu\text{g metal cm}^{-2}$. Como contra-eletrodo usou-se uma rede de platina. Para todos os experimentos, previamente às medidas de voltametria cíclica, foi borbulhado argônio no eletrólito para a retirada do oxigênio da solução e foram feito 20 ciclos entre 0,05 V e 0,8 V. As medidas de voltametria cíclica foram feitas a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Para os estudos de RRO a solução de eletrólito foi borbulhada com O₂ por tempo necessário para a obtenção da condição de saturação. As medidas foram feitas usando um eletrodo de disco rotatório (EDR). Esta técnica de convecção forçada permite controlar o transporte de massa até a superfície do eletrodo, de modo que a velocidade de transporte de massa à superfície é uniforme [39]. Foram usadas velocidades de rotação de 400, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm. A velocidade de varredura utilizada para tais experimentos foi de 5 mV s⁻¹.

Devido a que não foi possível obter dados a respeito da área eletroativa dos materiais utilizados, todos os valores de corrente informados no presente trabalho estão normalizados pela área geométrica do eletrodo de trabalho.

3. Resultados e Discussão

3.1 Energia Dispersiva de raios X

Foi determinado pelo método semiquantitativo que todos os materiais têm aproximadamente 20 % em massa de metal (Pt ou Pt+Rh) é uma relação atômica Pt:Rh em média de aproximadamente 57:43, próxima da composição nominal utilizada durante a síntese de 50:50. No decorrer do texto os materiais serão denominados como PtRh/C por simplicidade.

3.2 Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 5a mostra os difratogramas de raios X dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de tiouréia (TU 0 até TU 5). Pode-se observar de maneira qualitativa que o aumento na concentração de TU durante a síntese produz um aumento na largura dos picos de difração e um leve deslocamento da posição de Bragg para valores maiores de 2θ . O primeiro efeito

pode ser interpretado como diminuição do tamanho dos cristalitos, partir da equação de Scherrer [31]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (7)$$

onde t é o diâmetro médio dos cristalitos e B é a largura à media altura do pico de difração. O segundo efeito pode ser devido a uma diminuição do parâmetro de rede. O parâmetro de rede está diretamente relacionado com a posição dos picos no difratograma de raios X (2θ). De forma geral, quanto menor o parâmetro de rede do material menor é o valor de d , portanto, para que haja difração, pela equação 3, maior será o valor de θ (já que $\sin\theta < 1$ sempre) [31].

Como pode ser observado na Figura 5a, as posições de Bragg (2θ) para o material preparado com TU 5 mmol L⁻¹ são correspondentes aproximadamente às de Rh puro. Por outro lado, observa-se também que há uma contribuição maior da linha de base dos difratogramas a baixos ângulos, que aumenta à medida que a concentração de TU aumenta. Para uma melhor análise, foram preparados materiais de Pt/C sem TU e com TU 5 mmol L⁻¹. Na Figura 5b mostram-se os difratogramas de raios X destes materiais (TU 0 e TU 5). Neste caso, o difratograma de raios X do material preparado com TU não exhibe os picos característicos da estrutura cúbica de face

Figura 5. Difratomogramas de raios X dos materiais de (a) PtRh/C e (b) Pt/C preparados com diferentes concentrações de TU. As linhas verticais indicam (---)a posições de Bragg para Pt pura (PDF# 04-0802) e (---) para Rh puro (PDF# 88-2334).

centrada (fcc) da Pt. Porém, não há outras reflexões correspondentes com outra estrutura cristalina. Observa-se também que a baixos ângulos há uma contribuição larga à linha de base, o que é característico de materiais sólidos amorfos [31]. Estes resultados indicam que há formação de um composto de estrutura amorfa (ou de baixo grau de cristalinidade) contendo platina, cuja quantidade formada aumenta à medida que a concentração de TU aumenta. Apesar de que o suporte de carbono é amorfo e tem também uma contribuição à linha de base, é evidente, a partir da deformação dos difratogramas, o aumento da quantidade de fase amorfa à medida que a concentração de TU aumenta. Isto pode ser devido à formação de uma fase amorfa de Pt_xS_y , como já

tem sido observado para materiais do tipo M_xX_y [26]. Portanto, a diminuição do tamanho dos cristalitos como o deslocamento da posição de Bragg observado nos difratogramas de raios X para os materiais de PtRh/C (quando TU aumenta de 0 a 5), pode ser interpretada como uma consequência do consumo de Pt para a formação desta nova fase. A formação de Rh_xS_y é também provável, porém não é evidente a partir destes dados.

Alguns materiais foram tratados termicamente e os difratogramas de raios X destes materiais mostram-se na Figura 6. Como pode ser observado, após o tratamento térmico os picos de difração estão mais definidos, provavelmente devido à redução de parte do Pt_xS_y (e também de Rh_xS_y se houver) e alguns óxidos e a consequente formação de Pt^0 (e Rh^0). Em geral, espera-se que o tratamento térmico em atmosfera redutora aumente o grau de liga da fase metálica devido à redução de alguns óxidos (ou neste caso também dos sulfetos). Como se pode observar o material de Pt/C preparado com TU 5 $mmol L^{-1}$ que não apresentava picos de difração, depois do tratamento térmico apresenta os picos característicos da estrutura fcc da Pt. É possível também observar que para os materiais de PtRh/C é provável que haja separação de fases, particularmente no caso do material preparado com TU 1. O difratograma está composto por dois conjuntos de picos de difração (mais evidente a maiores 2θ), ambos correspondentes à estrutura fcc, indicando a separação de Pt e Rh, ou de uma fase rica em Pt e outra rica em Rh. Observa-se na Figura 6 para os demais difratogramas uma assimetria nos picos de difração para valores altos de

Figura 6. Difratogramas de raios X dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU e o material de Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹, após um tratamento térmico a 300 °C por 2 horas em H₂/Ar. As linhas verticais indicam (---) a posições de Bragg para Pt pura (PDF# 04-0802) e (---) para Rh puro (PDF# 88-2334).

2θ. Isto pode ser devido a que a diferença da posição de Bragg para duas fases com diferente valor de parâmetro de rede é maior a maiores ângulos (ver no Apêndice A). Portanto, a separação de fases é mais evidente ao aumentar 2θ. Considerando que os cristalitos são pequenos (picos de difração largos) é que os parâmetros de rede de Pt e Rh são próximos, a separação de fases não seria tão evidente numa análise qualitativa, principalmente considerando que pode haver a formação de uma fase rica em Pt e outra rica em Rh e não necessariamente fases de Pt e Rh puros. Uma análise mais detalhada e quantitativa poderia fornecer informações mais detalhadas a respeito das fases presentes. No entanto, os difratogramas não têm resolução suficiente para que isto possa ser avaliado.

A separação de fases neste sistema é esperada a partir do diagrama de fases, apresentado na Figura 7. A existência de um *gap* de miscibilidade no diagrama de fases de Pt-Rh gera ainda controvérsias [41-43]. Embora possa existir um *gap* de miscibilidade no sistema Pt-Rh, tem sido demonstrado por meio de estudos teóricos e experimentais que, em geral, para partículas nanométricas a miscibilidade entre dois metais pode aumentar com a diminuição do tamanho destas, podendo se obter composições que na fase *bulk* não são obtidas [44-46]. Porém, a separação de fases tem sido observada anteriormente para nanopartículas de Pt-Rh (> 10 nm) suportadas em alumina por Lakis et al. [42, 47-48].

Microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar a dispersão das nanopartículas formadas no suporte de carbono e também para avaliar a existência de nanopartículas no material de Pt/C preparado com TU 5

Figura 7. Diagrama de fases de Pt-Rh adaptado da referência [43].

mmol L⁻¹. As Figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, imagens de TEM representativas dos materiais de PtRh/C e os histogramas de frequência de tamanho de partícula calculados para cada material. Estes foram construídos levando em consideração várias imagens de TEM para cada material. Pode ser observado que, de modo geral, as nanopartículas formadas apresentam uma distribuição homogênea sobre o suporte de carbono, porém é possível identificar também alguns pequenos aglomerados (indicados com setas nas imagens das Figuras 8c e 8d). Na imagem da Figura 8f é possível ver que para o material de PtRh/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹ existe uma quantidade importante de nanopartículas pequenas (<2nm), o que pode ser visto mais claramente a partir do histograma da Figura 9 correspondente a este material. A distribuição de tamanhos muda conforme a concentração de TU aumenta, havendo em geral mais nanopartículas de menor tamanho para maiores concentrações de TU. O valor de tamanho médio de partícula pode ser calculado como:

$$D = \sum n_i d_i / n \quad (8)$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, n_i é o número de partículas que tem diâmetro d_i e n é o número total de partículas. Os valores calculados a partir da equação (8) estão reproduzidos na Tabela 1. A diminuição do valor de D é uma consequência do aumento da quantidade de nanopartículas de menor

Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de materiais de PtRh/C preparados com TU 0 (a,b), 1 (c), 3 (d) e 5 (e,f).

Figura 9. Histogramas de tamanho de partícula calculados a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de tiouréia. A contagem utilizada foi de aproximadamente 260 partículas para cada material.

Tabela 1. Valor médio de tamanho de partícula, D, para os materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU.

[TU] / mmol L ⁻¹	0	1	2	3	4	5
D / nm	5,5 ± 0,4	5,1 ± 0,3	4,3 ± 0,3	4,6 ± 0,4	3,8 ± 0,4	3,5 ± 0,3

tamanho e deve ser considerado que o cálculo representa um valor médio que pode ser usado a fim de fazer comparações qualitativas e que há possivelmente dois tipos de nanopartículas: metálicas e de uma fase amorfa, que não são distinguidas a partir de micrografias de baixa resolução.

A Figura 10 mostra imagens de TEM para o material de Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹. A partir das imagens podem-se identificar pequenas

Figura 10. Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹.

nanopartículas dispersas sobre o suporte de carbono, sendo isto evidência de que há formação de um composto na forma de nanopartículas sobre o suporte. Para tentar identificar a natureza do composto formado, algumas amostras foram analisadas utilizando XPS.

3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

3.3.1 Análise do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹

Primeiramente, foram analisados os espectros do material contendo somente Pt para posteriormente considerar as fases identificadas neste material nos materiais contendo Pt e Rh. A atribuição de uma determinada BE ou deslocamento químico a uma dada espécie foi feita por comparação com os dados divulgados na literatura. O valor de referência de BE de cada elemento foi tomado a partir da referência [49]. A análise dos espectros foi feita levando em consideração a metodologia de preparação da amostra e considerando vários compostos de Pt possíveis.

A Figura 11 mostra os espectros de XPS da amostra Pt/C preparada com TU 5 mmol L⁻¹ das linhas Pt 4f, S 2p, C 1s e O 1s, junto com as componentes obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais e a curva teórica resultante. Os espectros experimentais mostrados são os espectros originais. Isto quer dizer, os espectros originais sem nenhum processamento prévio. As BE das componentes resultantes da análise e a atribuição às diferentes espécies estão resumidas na Tabela 2. Em todos os casos os parâmetros estatísticos obtidos a partir dos ajustes foram satisfatórios. Como primeira observação pode se destacar que não foi obtida uma componente correspondente a Pt metálica (71,2 eV) [49], o que estaria em acordo com os resultados de DRX e a hipótese de que não houve redução da Pt⁴⁺ a Pt metálica e sim a formação de um outro composto. A primeira componente da linha 4f de Pt, com BE para Pt4f_{7/2} = 72,3 eV, tem um deslocamento químico de 1,1 eV a respeito do valor para Pt metálica [49], muito próximo ao valor de deslocamento de 1,2 eV aceito na literatura para PtS [50-53]. A segunda componente, com BE para Pt4f_{7/2} = 73,8 eV foi considerada como sendo proveniente de PtS₂ (BE = 73,96 eV) [54]. Espécies como PtO ou PtO₂ também foram consideradas. A distinção entre estes compostos é difícil, particularmente para nanopartículas, uma vez que há vários valores de BE diferentes informados na literatura para estas espécies [55]. De modo geral, tem sido considerado por diversos autores que PtO_x tem um deslocamento na BE da

Figura 11. Espectros de XPS, registrados usando fonte de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), da amostra Pt/C preparada com TU 5 mmol L^{-1} . Pt 4f (a), S 2p (b), C 1s (c) e O 1s (d). Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico.

linha de Pt 4f de 1,3 eV até ~ 4 eV [32, 49, 52, 56-57]. No caso do material aqui estudado, não foi possível observar na linha 1s do O nenhuma contribuição correspondente a óxidos metálicos (< 530 eV), pelo que foi considerado que não houve formação de óxidos de platina. Para confirmar a formação de PtS e PtS₂ a linha 2p do S foi analisada. Obtiveram-se as componentes com BE para S 2p_{3/2} = 162,9 eV, correspondente a PtS [51, 58] e BE S 2p_{3/2} = 162,2 eV e 163,4 eV

Tabela 2. Valores de energia de ligação (BE) das componentes dos espectros do material de Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹.

Linha	BE / eV	Espécie Química
Pt 4f _{7/2}	72,3	PtS
	73,8	PtS ₂
S 2p _{3/2}	162,9	PtS
	162,2	PtS ₂
	163,4	
	165,5	S ⁿ⁺
	167,8	
C 1s	284,3	C-sp ²
	285,5	C-sp ³
	286,5	R-C-OH/R-C-O
	287,7	R-C=O
	289,6	R-COO
	291,1	Transição π - π^*
O 1s	531,3	R-C=O
	532	SO ₄ ²⁻
	533,6	C-OH/C-O-R
	535,7	H ₂ O/O ₂ e -COO

correspondentes a PtS_2 [54]. Duas contribuições para PtS_2 podem ser entendidas considerando a estrutura cristalina do composto (PDF# 88-2280). Apesar de que o material não apresenta características de um material cristalino, há uma tendência ao ordenamento no sentido de que os átomos têm uma preferência estatística por determinada distância interatômica [31] e assim, pode se considerar que existe um ordenamento local ao redor do átomo. Materiais amorfos não apresentam ordenamento de longo alcance (ordenamento presente em materiais cristalinos), no entanto, os átomos não estão distribuídos aleatoriamente no espaço. Os átomos da primeira esfera de coordenação estão a uma distância similar àquela no cristal correspondente.

Deste modo, as duas contribuições correspondente a PtS_2 no espectro de XPS podem ser analisadas considerando como modelo a estrutura cristalina do composto PtS_2 , onde os átomos de S formam uma estrutura hexagonal compacta enquanto que os átomos de Pt ocupam sítios octaédricos em camadas alternadas. A estrutura resultante é uma estrutura em camadas, como mostrado na Figura 12. Desta forma, a primeira contribuição ($\text{BE} = 162,2 \text{ eV}$) deve-se à interação S-Pt e a segunda ($163,4 \text{ eV}$), às interações S-S de átomos de uma mesma camada ou camadas adjacentes [54]. Outras componentes, com $\text{BE} = 165,5 \text{ eV}$ e $167,8 \text{ eV}$ foram observadas e foram identificadas como sendo correspondentes a espécies com S^{n+} , podendo ser de SO_3^{2-} e SO_4^{2-} [50-51, 53, 59-60] ou SO_2 [59, 61]. Nenhuma componente derivada de uma interação

Figura 12. Representação da estrutura cristalina de PtS_2 (ICSD# 41388) montada com o programa Mercury, versão 2.3.

de sulfito/sulfato com Pt foi identificada na linha 4f da Pt. Isto já foi observado anteriormente em estudos de contaminação de catalisadores de Pt por enxofre conduzidos por Paál et al. [50, 52, 58]. Os autores identificaram a presença de duas espécies para a linha 2p de S: S^{2-} (de PtS) e S^{n+} (identificada como sulfato). Os autores não observaram nenhuma interação de esta última espécie com Pt mediante a análise da linha Pt 4f.

As duas únicas contribuições identificadas no presente trabalho para a linha 4f da Pt foram as de PtS e PtS_2 . O fato de haver formação de espécies contendo S^{n+} que aparentemente não apresentam interação com átomos de Pt pode significar duas coisas: que o deslocamento do BE para este tipo de espécies é similar ao das outras componentes do espectro, pelo qual não é possível separar estas contribuições, ou que este tipo de espécies pode estar interagindo com o carbono e não com os átomos de Pt [62]. Hammond et al.

[63] identificaram a BE para Pt 4f_{7/2} de Pt(SO₄)₂.nH₂O como sendo 74,6 eV. Evidentemente, a linha 4f de Pt do material estudado em este trabalho não apresenta uma contribuição com tal BE (4f_{7/2}-4f_{5/2} = 74,6-77,9 eV). A BE para Pt(SO₄) seria menor devido ao estado de oxidação da Pt e não pode ser descartado mas, de existir, esta fase seria minoritária e uma grande parte do sulfito/sulfato estaria interagindo com, por exemplo, o suporte. Ajustes dos espectros foram tentados neste sentido com uma terceira componente, mas os resultados não foram satisfatórios e concluiu-se portanto que as contribuições à linha de Pt 4f são duas e não três.

As componentes encontradas para as linhas 1s de C e O (Tabela 2) são características dos grupos funcionais presentes na superfície do suporte e estão de acordo com a literatura [64-67].

3.3.2 Análise dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU

Os espectros destes materiais foram coletados no LNLS, Campinas. Na Figura 13 mostram-se os espectros da linha Pt 4f para materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU, junto com as componentes obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais e a curva teórica resultante.

Figura 13. Espectros de XPS da linha Pt 4f, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura). Mostram-se a curva experimental ($\circ$), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e ($\bullet$) diferença do espectro experimental e teórico.

Os espectros experimentais mostrados são os espectros originais. Os valores de BE das componentes obtidas estão resumidos na Tabela 3. É importante notar que a linha 4s do Rh tem um BE = 81 eV [49], mas devido à baixa intensidade fica completamente suprimida frente à linha 4f da Pt. Devido a que metais geram

linhas de fotoemissão assimétricas [34], a componente correspondente a Pt^0 foi ajustada em todos os casos com uma função assimétrica *Doniac-Sunjic* [68]. O parâmetro de assimetria, α , obtido do ajuste de cada linha é informado na Tabela 4. O material preparado sem TU apresenta duas componentes, identificadas como sendo uma proveniente de Pt^0 (BE = 71,0 eV) e a outra da interação Pt- O (BE = 71,9 eV). O deslocamento

Tabela 3. Valores de energia de ligação (BE) das componentes dos espectros dos materiais de PtRh/C preparados com diferentes concentrações de TU e a porcentagem atômica de cada componente.

Concentração de TU usada / mmol L ⁻¹	BE Pt 4f _{7/2} / eV	Espécie	% at.
0	71,0 (0,18)*	Pt^0	88,6
	71,9	Pt-O	11,4
1	71,1 (0,19)*	Pt^0	56,2
	72,2	PtS	32,0
	73,8	PtS ₂	11,8
3	71,1 (0,19)*	Pt^0	14,1
	72,3	PtS	67,6
	73,7	PtS ₂	18,3
5	72,3	PtS	85,8
	73,8	PtS ₂	14,2

*Valor de α obtido do ajuste

químico da linha da Pt em $\sim 0,9$ eV tem sido atribuído à interação de Pt com O. Em geral, deslocamentos de 0,7- 1 eV tem sido citados na literatura como provenientes da interação Pt- O_{ads} e não devido à formação de óxido de platina (II) *bulk* [69-70]. Desta maneira a platina estaria em um estado Pt^{δ+} e não constituindo formalmente um óxido. Porém, no presente trabalho, pode-se entender como a formação de uma camada de Pt-O na superfície da nanopartícula, que não apresenta uma estrutura similar à estrutura do óxido *bulk* e sim uma estrutura amorfa e/ou diferente [71], o que seria mais razoável do que considerar O_{ads} devido à metodologia de preparação da amostra. Assim mesmo, nenhuma contribuição dos óxidos PtO ou PtO₂ na forma *bulk* foi observada. Já os materiais preparados com TU não apresentam nos espectros uma componente devido à interação Pt-O. Isto está de acordo com resultados anteriormente publicados, que mostraram a diminuição da interação de Pt com O quando PtS é formado [50, 52, 72] . Dentre os materiais, aqueles preparados com TU 1 e 3 mmol L⁻¹ apresentam componentes correspondentes a Pt⁰, PtS e PtS₂, enquanto que o material preparado com TU 5 mmol L⁻¹ apresenta somente as duas últimas. Pode ser observado que à medida que a concentração de TU aumenta há maior formação de PtS enquanto a fase de Pt⁰ diminui até desaparecer completamente. O fato de não se observar uma componente metálica para o material preparado com TU 5mmol L⁻¹ está de acordo com os resultados de DRX, onde para este material as posições de Bragg, que correspondem à fase metálica, se correspondem com as de Rh puro.

O valor do parâmetro de assimetria, α , obtido dos ajustes se corresponde com o esperado para Pt [73], e não apresenta mudanças significativas de uma amostra à outra.

A Figura 14 mostra os espectros da linha 3d do Rh junto com a linha 4d da Pt. Devido à superposição das linhas e de não ter-se podido subtrair uma linha de base satisfatoriamente não foi possível fazer uma análise quantitativa, mas uma análise qualitativa pode ser feita. Pode-se observar um deslocamento da linha de Pt como esperado a partir das análises da linha 4f. A linha do Rh apresenta de imediato, duas contribuições, possivelmente vindo de Rh^0 e Rh^{3+} . No caso de Rh as BEs para Rh_xO_y e Rh_xS_y são similares, o que dificulta a distinção entre estes dois compostos na análise qualitativa. Devido a isto, a formação de

Figura 14. Espectros normalizados de XPS da linha Rh 3d e Pt 4d, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura). As linhas verticais indicam a posição para espécies de Pt e Rh obtidas da referência [49].

uma fase Rh_xS_y não pode ser descartada. Não há uma diferença significativa da linha de Rh para os dois primeiros espectros (TU 0 e TU 1). Já o espectro correspondente a TU 3 aparenta ter uma maior contribuição de Rh^0 e menor contribuição de Rh^{3+} , entretanto para TU 5 observa-se o contrário. Uma possível explicação é que a partir da concentração de TU de 3 mmol L^{-1} há formação de uma pequena quantidade da fase Rh_xS_y , mas ao igual que para Pt, a interação Rh-O torna-se menos favorecida e a contribuição da componente de Rh^{3+} diminui. Assim, ao aumentar a concentração de TU de 3 para 5, há maior formação da fase Rh_xS_y o que faz aumentar a contribuição da componente a maiores BE novamente.

Nas Figuras 15 e 16 mostram-se os espectros obtidos para os materiais tratados termicamente. As componentes dos espectros estão informadas na Tabela 4. Pode ser observado que para todos os materiais o tratamento térmico produz um aumento da fase metálica e uma diminuição da fase Pt-S, provavelmente devido à formação de H_2S , que é um composto volátil. A partir da Figura 15b é evidente que uma grande quantidade do S^{2-} é eliminada da superfície das nanopartículas com o tratamento térmico, embora não completamente. Para todos os materiais preparados com TU é observada uma contribuição à linha do espectro proveniente de Pt-O. Isto pode ser devido à remoção de grande parte do Pt-S com a conseqüente formação de Pt^0 na superfície das nanopartículas, que quando exposta ao ar forma-se uma camada de Pt-O. Como é possível observar, a quantidade de Pt-S inicialmente

Figura 15. Espectros de XPS, registrados usando fonte de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), da amostra Pt/C preparada com TU 5 mmol L^{-1} com tratamento térmico. Pt 4f (a), S 2p (b). A linha S 2p da amostra sem tratamento térmico é mostrada para comparação. Mostram-se a curva experimental (○), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) e (•) diferença do espectro experimental e teórico.

formada (antes do tratamento térmico) não parece ter uma grande influência na quantidade de Pt-S que permanece depois do tratamento térmico. É importante notar também que depois do tratamento térmico não está mais presente a componente correspondente a PtS_2 , o que significa que este composto é reduzido completamente.

Na Figura 17 são mostrados os espectros das linhas 3d do Rh e 4d da Pt para os materiais termicamente tratados. Numa análise qualitativa pode ser observado que o material preparado sem tiouréia (TU 0) apresenta uma linha 3d do Rh que está dada principalmente por Rh^0 , a diferença do espectro para a

Figura 16. Espectros de XPS da linha Pt 4f, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura) e tratadas termicamente. Mostram-se a curva experimental (O), componentes do ajuste (linha azul), linha de base *Shirley* (linha preta), curva teórica (linha vermelha) (•) diferença do espectro experimental e teórico.

mesma amostra antes do tratamento térmico (Figura 14) que tem claramente uma contribuição de Rh^{3+} . Isto é devido a que o tratamento térmico em atmosfera de H_2/Ar produz a redução dos óxidos com a conseqüente formação de Rh^0 . Os materiais preparados com tiouréia apresentam uma contribuição de

Tabela 4. Valores de energia de ligação (BE) das componentes da linha 4f da Pt dos materiais termicamente tratados, junto com a porcentagem atômica de cada componente.

Material	BE Pt 4f _{7/2} / eV	Espécie	% at.
Pt TU 5	71,1 (0,19)*	Pt ⁰	88,1
	71,9	Pt-O	3,2
	72,3	Pt-S	8,7
PtRh TU 0	71,1 (0,20)*	Pt ⁰	91,5
	71,9	Pt-O	8,5
PtRh TU 1	71,1 (0,19)*	Pt ⁰	79,7
	71,9	Pt-O	7,9
	72,4	Pt-S	12,4
PtRh TU 3	71,1 (0,18)*	Pt ⁰	81,2
	72,0	Pt-O	5,9
	72,3	Pt-S	12,9
PtRh TU 5	71,1 (0,20)*	Pt ⁰	76,9
	71,8	Pt-O	9,1
	72,3	Pt-S	14,1

*Valor de α obtido do ajuste

Rh⁰ e também uma contribuição de Rh³⁺, provavelmente devido à formação de Rh_xS_y. É possível observar também, que à medida que aumenta a concentração de TU a componente que corresponde a Rh³⁺ aumenta enquanto que àquela que corresponde a Rh⁰ diminui. Embora numa análise qualitativa não possa ser

Figura 17. Espectros normalizados de XPS da linha Rh 3d e Pt 4d, registrados no LNLS ($h\nu = 1840$ eV), das amostras de PtRh/C preparadas com diferentes concentrações de TU (indicadas na figura) e tratadas termicamente. As linhas verticais indicam a posição para espécies de Pt e Rh obtidas da referência [49].

identificado o composto formado, isto é evidência da formação de Rh_xS_y , devido a que o tratamento térmico reduz o óxido de ródio como é evidenciado pelo espectro da amostra sem TU. A linha 4d da Pt não apresenta mudanças significativas na forma da linha, devido a que a maior parte corresponde à componente de Pt^0 (aproximadamente 80%, como informado na Tabela 4). O comportamento descrito da linha de Rh sugere que há formação de pelo menos uma fase de Rh_xS_y que é mais estável que a fase Pt-S frente às condições do tratamento térmico, havendo pouca redução de Rh_xS_y a Rh^0 .

Em nenhum caso (materiais sem tratamento ou com tratamento térmico) se observou deslocamento aparente da BE das linhas de Pt e Rh. O

deslocamento de BE é esperado sempre que há uma formação de liga e acontece uma transferência de carga [73-74]. Este deslocamento pode variar desde valores pequenos como 0,2 eV (como é o caso de Pt diluída em Au) até ~1 eV [73-75]. No presente trabalho não se observou deslocamento do BE ou mudanças no parâmetro α da linha 4f correspondente a Pt^0 , ao contrario do que seria esperado para a formação de uma liga com transferência de carga [73]. A interpretação do resultado pode ser discutida em base à suposição da formação de duas fases metálicas, uma rica em Pt e outra rica em Rh. Desde este ponto de vista, uma fase Pt_xRh_{1-x} rica em Pt apresentaria uma linha 4f com BE e valor de α similares aos de Pt pura, enquanto que se houvesse um deslocamento na BE desta linha, seria observada uma outra contribuição à linha 4f da Pt, proveniente da fase rica em Rh. Os resultados de XPS dos materiais de PtRh/C preparados no presente trabalho apresentam somente uma contribuição de Pt^0 com valores de parâmetros similares aos da Pt pura. Porém, a contribuição à linha 4f da Pt de uma componente de outra fase metálica com diferente BE proveniente de uma fase rica em Rh seria pequena se for considerado que a área do pico de fotoemissão é proporcional à fração atômica da espécie na amostra [33]. O mesmo argumento é válido para a análise da linha de Rh, sendo que a maior contribuição à componente de Rh^0 seria proveniente da fase rica em Rh. Por outro lado, este resultado já tem sido observado anteriormente. Park et al. [76] prepararam nanopartículas não suportadas de Pt_xRh_{1-x} , variando x entre 1 e 0. Os espectros de XPS das linhas 4f da Pt e 3d do Rh não mostram deslocamentos

aparentes significativos dos valores de BE correspondentes a Pt^0 e Rh^0 respectivamente. Da mesma forma, Shen et al. [77] prepararam nanopartículas de PtRh suportadas em carbono variando a composição entre PtRh_2/C e $\text{Pt}_3\text{Rh}/\text{C}$. Os espectros de XPS apresentam BEs da linha de Pt 4f similares para todos os materiais. Paál et al. [78] prepararam nanopartículas não suportadas de Pt modificadas com Rh na superfície e não observaram deslocamento da BE das linhas de Pt nem de Rh respeito dos valores para os metais puros.

3.4 Espectroscopia de absorção de raios X.

3.4.1 Análise dos materiais na borda L_{III} da Pt

Esta técnica foi escolhida para consolidar os resultados de DRX e XPS. Dado que parte do material obtido apresenta características amorfas, XAS é uma técnica apropriada para a obtenção de informação estrutural a partir da região do EXAFS.

As Figuras 18 e 19 mostram o módulo da transformada de Fourier, que corresponde ao espectro EXAFS $k^3\chi(k)$ na borda L_{III} da Pt, dos materiais sem e com tratamento térmico respectivamente. Três contribuições características de

interações Pt-M (M = Pt,Rh), Pt-O e Pt-S podem ser identificadas, aproximadamente (sem correção de deslocamento de fase) entre 2 e 3 Å (doublete) [79], a 1,6 Å [80] e 1,8 Å [79] respectivamente, como indicado nas figuras. Os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ apresentam de imediato um pico correspondente à fase Pt-S e não é possível observar picos correspondentes à interação Pt-Pt de Pt metálica. O material preparado com TU 3 mmol L⁻¹ apresenta um pico correspondente a Pt-S, porém com uma assimetria para maiores valores de R, que poderia ser devido à superposição com os picos correspondentes às interações Pt-M do metal. Os materiais

Figura 18. Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, dos materiais de Pt/C e PtRh/C preparados com TU sem tratamento térmico e de Pt E-TEK para comparação.

Figura 19. Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, dos materiais de Pt/C e PtRh/C preparados com TU com tratamento térmico.

preparados sem TU e com TU 1 mmol L^{-1} apresentam perfis similares e aparentemente há uma contribuição correspondente com Pt-O.

Os materiais termicamente tratados apresentam todos os picos característicos da interação Pt-M. Apresentam também um pico a menores valores de R (entre $1,6$ e $1,8 \text{ Å}$), que provavelmente corresponde à superposição das contribuições de Pt-O e Pt-S. É importante notar que os picos em $2-3 \text{ Å}$, correspondentes à interação Pt-M, mudam com o tratamento térmico e aparecem como duas contribuições mais bem definidas e separadas. Isto pode ser indicativo de formação de liga [81]. É esperado um aumento do grau de liga após o tratamento térmico. É possível observar que aparentemente este é maior

nos casos dos materiais preparados com TU 3 e 5 mmol L⁻¹. Este resultado mostra que, apesar da possível separação de fases (observada por DRX) há formação de liga e provavelmente as fases sejam uma rica em Pt e outra rica em Rh, e o grau de liga aumenta com o tratamento térmico.

Para uma análise estrutural da fase Pt-S foram escolhidas as amostras preparadas com TU 5 mmol L⁻¹, dado que para estas amostras o resultado da análise de XPS não se observou uma contribuição correspondente com Pt⁰, o que foi também observado numa primeira análise qualitativa da transformada dos espectros de XAS (Figura 18). Portanto, a fase PtS seria a fase majoritária.

Nas Figuras 20 e 21 se mostra o módulo da transformada de Fourier, que corresponde ao espectro EXAFS $k^3\chi(k)$ na borda L_{III} da Pt e a transformada inversa, dos materiais de Pt e PtRh preparados com TU 5 mmol L⁻¹. De acordo

Figura 20. (a) Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, do material Pt/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹. (b) Transformada de Fourier inversa da função EXAFS da primeira esfera de coordenação Pt-S.

Figura 21. (a) Magnitude da transformada de Fourier da função EXAFS na borda L_{III} da Pt, do material PtRh/C preparado com TU 5 mmol L⁻¹. (b) Transformada de Fourier inversa da função EXAFS da primeira esfera de coordenação Pt-S.

com o cálculo feito usando o código FEFF8.4 [38] e a ficha cristalográfica de PtS (ICSD# 654379), este pico está relacionado aos átomos de S da primeira esfera de coordenação do átomo de Pt da estrutura tetragonal de PtS. Para obter informação estrutural quantitativa a respeito desta esfera de coordenação, foi aplicada a inversa da transformada de Fourier no intervalo 1,1-2,8 Å do espaço R. Para modelar o par Pt-S, foram usadas funções teóricas de amplitude e fase calculadas usando FEFF 8.4. A confiabilidade do ajuste foi avaliada pelo fator de qualidade [82], do qual se obteve um valor de 1,59 e 0,67 para o material preparado com Pt e PtRh respectivamente. A transformada inversa experimental e calculada estão em boa concordância (Figuras 20b e 21b). Como resultados do ajuste foram obtidos os parâmetros listados na Tabela 5. Tanto o valor de R quanto o valor de N são um pouco diferentes que os valores de PtS na fase *bulk*

(2,3 Å e 4 respectivamente) [79, 83-84], porém, bem próximos. Para analisar estas diferenças é necessário levar em consideração que a análise de XPS mostrou que há também uma parte de Pt que estaria formando PtS_2 . Isto quer dizer, que há átomos formando parte de outra estrutura e não são considerados no ajuste, pelo que é de se esperar que os parâmetros obtidos apresentem alguns desvios respeito daqueles esperados para a fase ajustada, principalmente devido a que a distância Pt-S para PtS_2 difere em apenas 0.1 Å respeito daquela para PtS [84]. O parâmetro $\Delta\sigma^2$ (chamado de fator de *Debye-Waller*) surge como uma consequência da flutuação da distância interatômica, R, devido ao movimento térmico ou à desordem estrutural [85-86]. O valor obtido é da ordem dos valores informados na literatura para este tipo de materiais [26, 84]. O ajuste é satisfatório (Figuras 19b e 20b) e confirma a formação da fase PtS, com uma razão Pt:S de aproximadamente 1:1.

Tabela 5. Parâmetros obtidos no ajuste da primeira esfera de coordenação da fase Pt-S

Material	N	R / Å	$\Delta\sigma^2 / \text{Å}^2$
Pt + TU 5	$4,4 \pm 0,3$	$2,26 \pm 0,01$	$0,0080 \pm 0,0005$
PtRh + TU 5	$3,5 \pm 0,3$	$2,24 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$

3.5 Voltametria cíclica e RRO.

Na Figura 22 estão apresentadas as voltametrias cíclicas obtidas para os materiais sintetizados e Pt E-TEK para comparação. Os voltamogramas mostram que para o material preparado na ausência de tiouréia há uma região característica de adsorção/dessorção de hidrogênio (~ 0,05 - 0,3 V) que diminui à medida que a concentração de TU aumenta sendo inexistente para os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹.

O voltamograma do material de PtRh preparado sem tiouréia apresenta um perfil mais similar a um voltamograma de Rh [87], indicando que possivelmente a superfície seja mais rica em Rh do que Pt. Apesar de que não foi possível comprovar isto por XPS devido a que não foi possível fazer análise quantitativa das linhas de Rh, isto pode ser entendido a partir dos potenciais de redução de Pt e Rh no meio de reação [88]:

Dado que numa síntese de redução *simultânea* a ordem de redução dos reagentes é controlada pelos potenciais de redução de cada espécie [89], é de se

Figura 22. Voltamogramas cíclicos (após 20 ciclos) dos materiais sintetizados com diferentes concentrações de TU (indicado na Figura). H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

esperar neste caso que a redução da platina comece antes que a redução do ródio e que, portanto, possa haver segregação.

Os materiais preparados com tiouréia 5 mmol L⁻¹ apresentam os perfis voltamétricos esperados para materiais do tipo M_xS_y [26], não observando-se o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio, sendo isto indicativo de que provavelmente para estes materiais não há superfície metálica exposta à interface (em concordância com os resultados de XPS).

Os catalisadores foram testados para a RRO usando-se o EDR. As curvas obtidas estão apresentas na Figura 23.

Em potenciais baixos a reação é limitada pela difusão do oxigênio até a superfície do eletrodo. Em potenciais altos a velocidade da reação é controlada tanto pelo transporte de massa até a superfície do eletrodo como pela transferência de carga (controle misto). Para o processo inteiramente controlado pela transferência de massa, a corrente limite (i_L) no experimento de EDR varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de rotação, ω . Esta variação está dada pela equação de Levich [39]:

$$i_L = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^o \quad (9)$$

Figura 23. Curvas de polarização para a RRO dos materiais sem tratamento térmico. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. As velocidades angulares estão indicadas na figura.

onde n é o número de elétrons da reação, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão de O_2 , ν é a viscosidade cinemática do eletrólito, ω é a velocidade angular do eletrodo (em Hz) e C^0 é a solubilidade do O_2 .

Os materiais preparados com TU 3 e 5 mmol L^{-1} não apresentam correntes i_L definidas, o que já tem sido observado para calcogênios [26]. Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de RRO de alguns materiais antes e depois do tratamento térmico. É possível observar que para os materiais

Figura 24. Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm antes e depois do tratamento térmico. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

preparados com TU 5 mmol L⁻¹ o tratamento térmico tem o efeito de diminuir o sobrepotencial necessário para o começo da RRO, o que está provavelmente relacionado à redução de parte do PtS e Rh_xS_y. O material preparado com TU 3 mmol L⁻¹ (Figura 24) assim como os preparados com concentrações menores de TU (não mostrados) não apresentaram mudanças significativas nas curvas de RRO após o tratamento térmico. A Figura 25 mostra os gráficos de Levich (equação 9) para os materiais antes e depois do tratamento térmico. No caso dos materiais que não apresentam uma corrente limite definida, a metodologia utilizada para a determinação aproximada desta foi a mesma que aquela usada por Mukerjee et al. [26]. Nestas circunstâncias, i_L foi tomada no potencial ao qual a inclinação da curva da corrente, no intervalo de controle por transferência de massa, começa a ser constante. Como é possível observar na Figura 25, a

Figura 25. Gráficos de Levich para (a) os materiais sem tratamento térmico e (b) a comparação para os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ antes e depois do tratamento térmico.

inclinação da reta é igual àquela obtida para Pt E-TEK para todos os materiais exceto para aqueles preparados com TU 5 mmol L⁻¹ (Figura 25 a), sugerindo que o mesmo número de elétrons esteja envolvido na reação para os materiais preparados com concentrações de TU menores a 5 mmol L⁻¹. A equação 9 intercepta na origem das coordenadas cartesianas. Porém, no presente caso observa-se um coeficiente linear diferente de zero, o que é ocasionado pela difusão de oxigênio dentro da camada ultrafina do catalisador [90]. Por outro lado nota-se que há um desvio da linearidade para os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹, o que já tem sido observado para alguns materiais do tipo calcogênios. O número de elétrons calculado para cada material a partir da equação 9 está informado na Tabela 6. O fato de que os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ apresentem valores de número de elétrons menores que 4 pode ser devido ao aumento no favorecimento da via de peróxido, já observado para alguns calcogênios [26]. Na Figura 25 b está ilustrado o efeito do tratamento térmico na inclinação das curvas de Levich. Como mostrado na Figura, o tratamento térmico provoca um aumento no número de elétrons envolvidos na reação (Tabela 6), aproximando-se depois do tratamento térmico, o comportamento destes materiais ao de Pt E-TEK. Os resultados indicam que a reação ocorre via 4 elétrons nos materiais que contém até ~67% de PtS (Tabela 3), que corresponde ao material preparado com TU 3 mmol L⁻¹. Acima desta quantidade o número de elétrons cai o que poderia ser devido a uma maior

Tabela 6. Número de elétrons calculados a partir da equação de Levich.

Material	Nº elétrons
Pt ETEK	4,1
Pt Rh TU 0	4,2
Pt Rh TU 1	4,0
Pt Rh TU 3	3,8
Pt Rh TU 5	3,2
Pt TU 5	2,6
Pt Rh TU 5 com TT	3,8
Pt TU 5 com TT	3,3

percentagem da reação indo por via peróxido [26]. O tratamento térmico melhora a atividade dos catalisadores preparados com TU 5 mmol L⁻¹. O material com Pt e Rh catalisa a RRO via 4 elétrons (Tabela 6) depois do tratamento térmico. No entanto, o material contendo somente Pt não chega nesse valor. Alonso-Vante et al. [28] prepararam Pt_xS_y e trataram termicamente a 350 °C em 25%-H₂/Ar por duas horas e determinaram que a RRO nesse material ocorre via 4 elétrons. A percentagem de H₂ e a temperatura do tratamento térmico são maiores que as utilizadas neste trabalho, pelo qual é esperada uma maior formação de fase metálica. Porém, o perfil voltamétrico do material preparado pelos autores é similar ao obtido para o material contendo PtS obtido no presente trabalho (Pt com TU 5 mmol L⁻¹, antes do tratamento térmico). Os

autores não apresentam nenhuma caracterização física do material pelo qual não é possível saber quais fases estão presentes o que torna a comparação direta difícil.

É importante notar que a via de 4 elétrons se dá para todos os materiais que têm uma parte de metal na superfície (determinado por XPS e VC), ou seja, aqueles preparados com até 3 mmol L^{-1} . Estes resultados indicam que a presença de sítios metálicos é necessária para que a via de 4 elétrons seja favorecida neste tipo de materiais.

Na Figura 26 mostram-se as curvas de Tafel para os materiais sem e com tratamento térmico. Estas foram obtidas após correção das correntes pelo transporte de massa, considerando que $i_k = (i - i_L)/(i_L - i)$, onde i_k é a corrente cinética e i é a corrente medida. Efeitos difusionais na camada ultrafina foram considerados negligenciáveis [26]. Os valores calculados para o coeficiente de Tafel (b) para cada curva estão informados na Tabela 7. Para todos os materiais os valores são próximos aos valores teóricos esperados para Pt, de 60 e 120 mV dec^{-1} , indicando que em todos os casos a etapa limitante da velocidade é a primeira transferência eletrônica [22]. Alguns desvios do valor teórico são esperados. Primeiramente, devido a que a i_L para alguns dos materiais não é bem definida é portanto esta foi estimada utilizando a aproximação de Mukerjee et al. [26], podendo o erro desta aproximação influenciar na correção da corrente pelo transporte de massa. Em segundo lugar, para calcogênios têm sido observados coeficientes de Tafel que variam de 100 até 167 mV dec^{-1} ,

Figura 26. Curvas de Tafel corrigidas pelo transporte de massa para (a) os materiais sem tratamento térmico e (b) os materiais tratados termicamente.

Tabela 7. Coeficientes de Tafel para os materiais sem e com tratamento térmico.

Material	-b (mV dec ⁻¹)
Pt E-TEK	64/116
PtRh TU 0	59/ 118
PtRh TU 1	58/110
PtRh TU 3	65/116
PtRh TU 5	65/127
Pt TU 5	55/122
PtRh TU 1 com TT	67/124
PtRh TU 3 com TT	63/110
PtRh TU 5 com TT	70/122
Pt TU 5 com TT	61/127

dependendo este valor do material utilizado e do método de síntese do mesmo [25].

Para avaliar a seletividade dos materiais para a RRO na presença de metanol, foram feitos experimentos com duas concentrações de metanol diferentes. Na Figura 27 mostram-se algumas curvas representativas da RRO em ausência e na presença de metanol. Como pode ser observado na Figura 27, materiais preparados com TU apresentam uma seletividade maior que o

Figura 27. Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm. H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com O_2 com diferentes concentrações de metanol (0; 0,1 e 0,5 mol L^{-1}). $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

material de Pt E-TEK. Inclusive depois do tratamento térmico, a tolerância à presença de metanol é maior que no caso da Pt. A partir das curvas foi calculada a perda na atividade catalítica na presença de metanol para todos os materiais. Os resultados estão apresentados na Tabela 8. À medida que a quantidade de sulfetos presentes aumenta o material se torna mais seletivo para a RRO. O tratamento térmico produz uma diminuição na seletividade, provavelmente devido à redução de parte dos sulfetos. No entanto, os materiais de PtRh termicamente tratados mostram maior seletividade quando aumenta a concentração de TU utilizada na síntese. Isto é provavelmente devido à maior formação de Rh_xS_y que não se reduz facilmente com o tratamento térmico (deduzido a partir do XPS), ao contrario do PtS, cuja quantidade depois do tratamento térmico é aproximadamente igual para todos os materiais de PtRh (Tabela 4). É importante notar que todos os materiais termicamente tratados ainda apresentam seletividade maior que o Pt ETEK para a RRO na presença de metanol, provavelmente devido à presença dos sulfetos. O tratamento térmico tem mostrado em geral aumentar a atividade de calcogênios para a RRO mantendo seletividade na presença de metanol [29, 91]. Em geral o aumento da atividade tem sido atribuído ao aumento na cristalinidade dos materiais (majoritariamente dada pela redução do calcogênio) e à limpeza da superfície [29]. No presente trabalho, foi possível determinar que o tratamento térmico reduz uma grande quantidade da fase PtS com um conseqüente aumento na

Tablea 8. Perda da atividade para a RRO na presença de metanol em diferentes concentrações.

Material	Perda de atividade / % de i	
	[CH ₃ OH] = 0,1 mol L ⁻¹	[CH ₃ OH] = 0,5 mol L ⁻¹
Pt E-TEK	32,2	62,9
PtRh TU 1	20,5	27,5
PtRh TU 3	3,2	8,3
PtRh TU 5	1,4	5,2
Pt TU 5	0,3	0,5
PtRh TU 1 com TT	26,4	49,9
PtRh TU 3 com TT	7,3	17,6
PtRh TU 5 com TT	3,8	7,2
Pt TU 5 com TT	5,3	9,7

quantidade de fase metálica presente na superfície do material, o que leva a uma melhora na atividade catalítica. No entanto, o PtS que permanece nos materiais junto com o Rh_xS_y proporciona maior seletividade a estes materiais frente à RRO na presença de metanol.

Dado que os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ apresentaram a maior seletividade frente à RRO, foi estudado o efeito da redução por ciclagem entre 0,05 e 1,2 V. O intervalo de potencial foi escolhido de forma em que acontecesse a remoção do S²⁻ mediante a dissolução no eletrólito [26, 92]. Na

Figura 28 se mostram as voltametrias cíclicas sucessivas para os materiais de Pt e PtRh preparados com TU 5 mmol L⁻¹. A partir de aproximadamente 0,85 V começa a haver uma corrente de oxidação que corresponde à remoção do sulfeto, e que diminui com o aumento do número de ciclos. Na Figura 28a é possível observar que a ciclagem produz a aparição da região de adsorção/desorção de hidrogênio (0,05-0,3 V), formação de óxido/hidróxido (0,8-1,2 V) e do pico de redução de óxido de platina (centrado em aproximadamente 0,75 V). No caso do material de PtRh provavelmente haja dissolução de uma parte do Rh, evidenciado pelo deslocamento do pico de redução de óxidos (indicado na Figura 28 b). Ao final dos 100 ciclos em ambos os casos o perfil voltamétrico se assemelha ao perfil de uma superfície metálica.

Figura 28. Voltamogramas dos materiais sintetizados com TU 5 mmol L⁻¹. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 29 mostram-se as curvas de Levich para estes materiais antes e depois do tratamento por ciclagem. Em ambos os casos o material após o tratamento apresenta uma inclinação semelhante a Pt E-TEK. Após a ciclagem os materiais também foram testados na presença de metanol. As curvas estão apresentadas na Figura 30. Em ambos os casos a seletividade para a RRO na presença de metanol é maior que para Pt ETEK. Provavelmente após o tratamento por ciclagem, na superfície dos materiais ainda haja sulfetos que proporcionam uma tolerância maior ao metanol. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados do número de elétrons calculados a partir das curvas de Levich e a percentagem de perda de atividade na presença de metanol. A perda na atividade é maior que para os materiais termicamente tratados, porém

Figura 29. Gráficos de Levich da comparação para os materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ antes e depois do tratamento por ciclagem

Figura 30. Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm, dos materiais preparados com TU 5 mmol L⁻¹ depois do tratamento por ciclagem. H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂ com diferentes concentrações de metanol (0; 0,1 e 0,5 mol L⁻¹). $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25 °C.

Tabela 9. Número de elétrons calculados a partir das curvas de Levich e perda de atividade na presença de metanol para os materiais tratados por ciclagem

Material	Nº elétrons	Perda de atividade / % de i	
		[CH ₃ OH] = 0,1 mol L ⁻¹	[CH ₃ OH] = 0,5 mol L ⁻¹
Pt TU 5	3,6	3,2	16,5
PtRh TU 5	3,7	4,4	22,3

ainda é bem menor que para Pt ETEK. A Figura 31 mostra a comparação das curvas de RRO na presença de metanol 0,5 mol L⁻¹ para os materiais tratados por ciclagem junto à curva para Pt ETEK. É possível observar que o material de Pt preparado com TU 5 mmol L⁻¹ na presença de metanol tem atividade catalítica similar a Pt E-TEK, porém com seletividade maior para a RRO.

Figura 31. Curvas de polarização para a RRO a 900 rpm, dos materiais após a ciclagem H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com O_2 , metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Estes resultados mostram que é possível ativar a superfície dos calcogênios mediante tratamento térmico ou um tratamento eletroquímico. Neste último caso, mantendo a seletividade para a RRO frente à presença de metanol em concentrações de até $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e no caso de PtS, com atividade similar à Pt E-TEK.

Considerações gerais

Dos resultados obtidos pode-se dizer que a presença de TU, no meio reacional de síntese dos materiais do presente trabalho, serve como fonte de S^{2-} para a formação de sulfetos de Pt e Rh. No caso do material preparado com platina as nanopartículas obtidas com a introdução de TU em concentração alta (5 mmol L^{-1}) são de PtS/C com uma pequena percentagem de PtS_2 . Isto significa que no caso da platina ocorre uma redução parcial de Pt^{4+} a Pt^{2+} pelo qual há formação de PtS. No caso dos materiais preparados com platina e ródio, as nanopartículas formadas com a introdução de TU em alta concentração (5 mmol L^{-1}) correspondem provavelmente à forma geral Rh-Rh_xS_yPtS/C, também com uma pequena percentagem de formação de PtS_2 .

Este trabalho mostra que podem ser preparados materiais consistindo em nanopartículas de sulfetos de metais de transição suportadas usando um método simples é econômico. Posteriormente, com uma ativação mediante um tratamento eletroquímico podem-se gerar catalisadores com atividade similar à Pt e com maior tolerância a metanol, podendo ser diminuída a carga de metal utilizada nos mesmos, para aplicação em células a combustível.

4. Conclusões

A adição de tiouréia ao meio reacional quando se usa o método do ácido fórmico dá como resultado a formação de uma nova fase amorfa além da fase metálica. Foi possível determinar mediante análise com XPS e EXAFS que em todos os casos há formação de PtS e Rh_xS_y amorfo na presença de TU, assim como PtS₂ em menor percentagem. Usando concentrações de TU de 1 a 5 mmol L⁻¹ pode-se variar a relação das fases metal/sulfeto.

Usando-se a concentração mais elevada de TU obtiveram-se materiais da forma PtS/C e Rh- Rh_xS_y -PtS/C.

Os materiais preparados apresentam atividade para a RRO. Foi determinado que para que o mecanismo favorecido seja a via de 4 elétrons, é necessária a presença de sítios metálicos na superfície. A etapa determinante da reação para todos os materiais é a primeira transferência eletrônica.

O tratamento térmico em atmosfera de H₂/Ar reduz grande parte do PtS. A fase Rh_xS_y é mais estável frente à condição deste tratamento. O tratamento por ciclagem dos materiais com maior quantidade de sulfeto gera superfícies de características majoritariamente metálicas. Ambos os tratamentos melhoram a atividade catalítica dos materiais, mantendo a seletividade frente à RRO na presença de metanol.

Referências

- [1] NEEF, H.J. International overview of hydrogen and fuel cell research. **Energy**, v. 34, p. 327-333, 2009.
- [2] WANG, Y.; CHEN, K.S.; MISHLER, J.; CHO, S.C.; ADROHER, X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, p. 981-1007, 2011.
- [3] VILLULLAS, H.M.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova**, v. 15, p. 7, 2002.
- [4] ZHAO, T.S.; YANG, W.W.; CHEN, R.; WU, Q.X. Towards operating direct methanol fuel cells with highly concentrated fuel. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3451-3462, 2010.
- [5] CARBONIO, E.A.; COLMATI, F.; CIAPINA, E.G.; PEREIRA, M.E.; GONZALEZ, E.R. Pt-Cu/C and Pd modified Pt-Cu/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 590-602, 2010.
- [6] ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, p. 145-154, 2005.
- [7] GODOI, D.R.M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M. Effects of alloyed and oxide phases on methanol oxidation of Pt-Ru/C nanocatalysts of the same particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8518-8525, 2009.

- [8] MALHEIRO, A.R.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M. Well-Alloyed PtFe/C nanocatalysts of controlled composition and same particle size: oxygen reduction and methanol tolerance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, p. B51-B58, 2009.
- [9] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.
- [10] LIMA, F.H.B.; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A. Electrochemical performance of dispersed Pt-M (M = V, Cr and Co) nanoparticles for the oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 328-336, 2005.
- [11] LOPES, T.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5563-5570, 2008.
- [12] REEVE, R.W.; CHRISTENSEN, P.A.; DICKINSON, A.J.; HAMNETT, A., SCOTT, K. Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4237-4250, 2000.
- [13] ZIEGELBAUER, J.M.; GATEWOOD, D.; GULLA, A.F.; GUINEL, M.J.F.; ERNST, F.; RAMAKER, D.E.; MUKERJEE, S. Fundamental investigation of oxygen reduction reaction on rhodium sulfide-based chalcogenides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 6955-6968, 2009.
- [14] ZHANG, L.; ZHANG, J.J.; WILKINSON, D.P.; WANG, H.J. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 171-182, 2006.

[15] GASTEIGER, H.A.; KOCHA, S.S.; SOMPALLI, B.; WAGNER, F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 56, p. 9-35, 2005.

[16] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1527-1537, 1984.

[17] TARASEVICH, M.R.S.A.; YEAGER, E.B., Oxygen electrochemistry, In: KHAN, S.V.M.; WHITE, R.E. (Ed.) **Comprehensive treatise in electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1983, v. 7, p. 301-398.

[18] SEPA, D.B.; VOJNOVIC, M.V.; DAMJANOVIC, A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 26, p. 781-793, 1981.

[19] DAMJANOVIC, A.; GENSHAW, M.A. Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates. **Electrochimica Acta**, v. 15, p. 1281-1283, 1970.

[20] DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 12, p. 615-628, 1967.

[21] DAMJANOVIC, A.; SEPA, D.B.; VOJNOVIC, M.V. New evidence supports the proposed mechanism for O₂ reduction at oxide free platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 24, p. 887-889, 1979.

[22] VILLULLAS, H.M.; TICIANELLI, E.A.; MACAGNO, V.A.; GONZALEZ, E.R. **Electroquímica: Fundamento y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario**. Córdoba: Editorial Universidad Nacional de Córdoba, 2000, 300 p.

- [23] ALONSO-VANTE, N.; FENG, Y.F.; Y. J.; GAGO, A.; TIMPERMAN, L. Chalcogenide metal centers for oxygen reduction reaction: Activity and tolerance. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1009-1022, 2011.
- [24] ARICÒ, A.S.; SRINIVASAN, S.; ANTONUCCI, V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. **Fuel Cells**, v. 1, p. 133-161, 2001.
- [25] SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, In: ZHANG, J. (Ed.) **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers**. London: Springer 2008, p. 89-134.
- [26] MUKERJEE, S.; ZIEGELBAUER, J.M.; MURTHI, V.S.; O'LAOIRE, C.; GUILA, A.F. Electrochemical kinetics and X-ray absorption spectroscopy investigations of select chalcogenide electrocatalysts for oxygen reduction reaction applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5587-5596, 2008.
- [27] GEWIRTH, A.A.; THORUM, M.S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 3557-3566, 2010.
- [28] ALONSO-VANTE, N.; GOCHI-PONCE, Y.; ALONSO-NUNEZ, G. Synthesis and electrochemical characterization of a novel platinum chalcogenide electrocatalyst with an enhanced tolerance to methanol in the oxygen reduction reaction. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1487-1491, 2006.
- [29] CHENG, H.; YUAN, W.; SCOTT, K. The influence of a new fabrication procedure on the catalytic activity of ruthenium-selenium catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 466-473, 2006.
- [30] GONZALEZ; E.R.; TICIANELLI; E.A.; PINHEIRO; A.L.N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido fórmico**. BR. n. INPI-SP 00321, 1997.

- [31] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. London: Addison-Wesley, 1978. p. 86-106.
- [32] CORCORAN, C.J.; TAVASSOL, H.; RIGSBY, M.A.; BAGUS, P.S.; WIECKOWSKI, A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 7856-7879, 2010.
- [33] D. BRIGGS, M.P.S. **Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. New York: John Wiley, 1983. p. 15-275.
- [34] HÜFNER, S. **Photoelectron spectroscopy: principles and applications**. Berlin: Springer, 2003 p. 1-145.
- [35] ADZIC, R.R.; WANG, J.X.; OCKO, B.M.; MCBREEN, J. EXAFS, XANES, SXS, in: VIELSTICH, W.; GASTAIGER, H.A. (Ed.) **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. p. 279-300.
- [36] KONINGSBERGER, D.C.; PRINS, R. **X-Ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley, 1998. p. 3-51.
- [37] ALAIN, M.; JACQUES, M.; DIANE, M.B.; KARINE, P. MAX: Multiplatform Applications for XAFS. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 190, p. 012034, 2009.
- [38] ANKUDINOV, A.L.; RAVEL, B.; REHR, J.J.; CONRADSON, S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, p. 7565, 1998.
- [39] GILEADI, E. **Electrode Kinetics: for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists**. New York: VCH, 1993, 616 p.

- [40] SCHMIDT T. J.; GASTEIGER, H.A., Rotating thin film method for supported catalysts, In: VIELSTICH, W.L. A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.) **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications**. New York: John Wiley, 2003. v. 2, p. 316-333.
- [41] LUYTEN, J.; DE KEYZER, J.; WOLLANTS, P.; CREEMERS, C. Construction of modified embedded atom method potentials for the study of the bulk phase behaviour in binary Pt-Rh, Pt-Pd, Pd-Rh and ternary Pt-Pd-Rh alloys. **Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, p. 370-376, 2009.
- [42] LYMAN, C.E.; LAKIS, R.E.; STENGER JR, H.G.; TØTDAL, B.; PRESTVIK, R. Analysis of alloy nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 132, p. 301-308, 2000.
- [43] STEINER, C.; SCHONFELD, B.; PORTMANN, M.J.; KOMPATSCHER, M.; KOSTORZ, G.; MAZUELAS, A.; METZGER, T.; KOHLBRECHER, J.; DEME, B. Local order in Pt-47 at. % Rh measured with x-ray and neutron scattering. **Physical Review B**, v. 71, p. 104204, 2005.
- [44] PENG, Z.M.; YANG, H. Ag-Pt alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1546-1551, 2008.
- [45] SHIRINYAN, A.S.; GUSAK, A.M.; WAUTELET, M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? **Acta Materialia**, v. 53, p. 5025-5032, 2005.
- [46] MORI, H.; YASUDA, H. Alloy phase formation in nanometer-sized particles. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 312, p. 99-103, 2001.
- [47] LAKIS, R.E.; LYMAN; C.E.; STENGER; H.G. Alumina-supported Pt-Rh catalysts .1. microstructural characterization. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 261-275, 1995.

[48] LYMAN, C.E.; LAKIS, R.E.; STENGER, H.G. X-Ray-emission spectrometry of phase-separation in Pt-Rh nanoparticles for nitric-oxide reduction.

Ultramicroscopy, v. 58, p. 25-34, 1995.

[49] MOULDER, J.C. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data**. Minnesota: Perkin-Elmer. 1992. p. 40-182.

[50] PAAL, Z.; MUHLER, M.; MATUSEK, K. Sulfided Pt catalysts - monitoring surface chemical state and catalytic properties in n-hexane reactions. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 245-251, 1998.

[51] DEMBOWSKI, J. Platinum sulfide by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 2, p. 5, 1994.

[52] PAAL, Z.; MUHLER, M.; SCHLOGL, R. The possible interpretation of xp spectra of supported pt catalysts in the oxidized and sulfided state. **Journal of Catalysis**, v. 143, p. 318-321, 1993.

[53] APPAY, M.D.; MANOLI, J.M.; POTVIN, C.; MUHLER, M.; WILD, U.; POZDNYAKOVA, O.; PAAL, Z. High-resolution electron microscopic, spectroscopic, and catalytic studies of intentionally sulfided Pt/ZrO₂-SO₄ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 419-428, 2004.

[54] DEMBOWSKI, J. Platinum disulfide by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 2, p. 5, 1994.

[55] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20. Version 3.5. Gaithersburg: Standard Reference Data Program National Institute of Standards and Technology, 2007.

- [56] CROY, J.R.; MOSTAFA, S.; HICKMAN, L.; HEINRICH, H.; CUENYA, B.R. Bimetallic Pt-metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt. **Applied Catalysis a-General**, v. 350, p. 207-216, 2008.
- [57] ARICO, A.S.; SHUKLA, A.K.; KIM, H.; PARK, S.; MIN, M.; ANTONUCCI, V. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 33-40, 2001.
- [58] MUHLER, M. Sulfided Pt black by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 4, p. 5, 1996.
- [59] LINDBERG, B.J.; HAMRIN, K.; JOHANSSON, G.; GELIUS, U.; FAHLMAN, A.; NORDLING, C.; SIEGBAHN, K. Molecular spectroscopy by means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. **Physica Scripta**, v. 1, p. 286, 1970.
- [60] MANOLI, J.M.; POTVIN, C.; MUHLER, M.; WILD, U.; RESOFSZKI, G.; BUCHHOLZ, T.; PAAL, Z. Evolution of the catalytic activity in Pt sulfated zirconia catalysts: Structure, composition, and catalytic properties of the catalyst precursor and the calcined catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 338-351, 1998.
- [61] WAGNER, C.D.; TAYLOR, J.A. Contributions to screening in the solid-state by electron-systems of remote atoms - effects to photoelectron and auger transitions. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 28, p. 211-217, 1982.
- [62] PAÁL, Z. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recibida por <paal@iki.kfki.hu> em 8 abr. 2011.

- [63] HAMMOND, J.S.; WINOGRAD, N. Xps Spectroscopic Study of Potentiostatic and Galvanostatic Oxidation of Pt Electrodes in H₂SO₄ and HClO₄. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 78, p. 55-69, 1977.
- [64] BINIAK, S.; SZYMANSKI, G.; SIEDLEWSKI, J.; SWIATKOWSKI, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbon**, v. 35, p. 1799-1810, 1997.
- [65] BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.
- [66] PAPIRER, E.; LACROIX, R.; DONNET, J.B.; NANSE, G.; FIOUX, P. Xps study of the halogenation of carbon-black .1. bromination. **Carbon**, v. 32, p. 1341-1358, 1994.
- [67] PLOMP, A.J.; SU, D.S.; DE JONG, K.P.; BITTER, J.H. On the nature of oxygen-containing surface groups on carbon nanofibers and their role for platinum deposition-an xps and titration study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 9865-9869, 2009.
- [68] DONIACH, S.; SUNJIC, M. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. **Journal of Physics Part C Solid State Physics**, v.3, p.285-287, 1970.
- [69] KIM, K.S.; WINOGRAD, N.; DAVIS, R.E. Electron Spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v.93, p.6296-6299, 1971.
- [70] LÉGARÉ, P.; LINDAUER, G.; HILAIRE, L.; MAIRE, G.; EHRHARDT, J.J.; JUPILLE, J.; CASSUTO, A.; GUILLOT, C.; LECANTE, J. On the interaction of O₂ with Pt(111) and Pt(557) surfaces: core-level shift study using conventional and synchrotron radiation sources. **Surface Science**, v. 198, p. 69-78, 1988.

- [71] JUNG, M.C.; KIM, H.D.; HAN, M.; JO, W.; KIM, D.C. X-ray photoelectron spectroscopy study of Pt-oxide thin films deposited by reactive sputtering using O-2/Ar gas mixtures. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 38, p. 4872-4875, 1999.
- [72] CHANG, J.R.; CHANG, S.L.; LIN, T.B. gamma-alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: a structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation. **Journal of Catalysis**, v. 169, p. 338-346, 1997.
- [73] HUFNER, S.; WERTHEIM, G.K.; WERNICK, J.H. Xps core line asymmetries in metals. **Solid State Communications**, v. 17, p. 417-422, 1975.
- [74] SHEVCHIK, N.J. Local density of states and core-hole conduction-electron interactions in x-ray photoemission spectra of Pt and Ni. **Physical Review Letters**, v. 33, p. 1336-1339, 1974.
- [75] DONG, S.H.; XIAO, F.H.; DENG, J.F. The adsorption of oxygen and the oxidation of methanol on silver platinum alloys. **Journal of Catalysis**, v. 109, p. 170-179, 1988.
- [76] PARK, J.Y.; ZHANG, Y.; GRASS, M.; ZHANG, T.; SOMORJAI, G.A. Tuning of catalytic CO oxidation by changing composition of Rh-Pt bimetallic nanoparticles. **Nano Letters**, v. 8, p. 673-677, 2008.
- [77] SHEN, S.Y.; ZHAO, T.S.; XU, J.B. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12911-12917, 2010.
- [78] PAAL, Z.; GYORFFY, N.; WOOTSCH, A.; TOTH, L.; BAKOS, I.; SZABO, S.; WILD, U., SCHLOGL, R. Preparation, physical characterization and catalytic properties of unsupported Pt-Rh catalyst. **Journal of Catalysis**, v.250, p.254-263, 2007.

[79] BERNARDI, F.; ALVES, M.C.M.; SCHEEREN, C.W.; DUPONT, J.; MORAIS, J. In situ studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156, p. 186-190, 2007.

[80] FRIEBEL, D.; MILLER, D.J.; O'GRADY, C.P.; ANNIYEV, T.; BARGAR, J.; BERGMANN, U.; OGASAWARA, H.; WIKFELDT, K.T.; PETTERSSON, L.G.M., NILSSON, A. In situ X-ray probing reveals fingerprints of surface platinum oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 262-266, 2011.

[81] RUSSELL, A.E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4613-4635, 2004.

[82] HASNAIN, S.S., Report on the international workshops on standards and criteria in XAFS. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURES, 6., 1990, York. **Proceedings...** New York: Horwood, 1991. p. 179-193.

[83] BENSADDIK, A.; DEXPERT, H.; BAZIN, D.; CABALLERO, A.; VILLAIN, F.; DIDILLON, B.; LYNCH, J. In-Situ study by xas of the sulfuration of the pt and PtRe/Al₂O₃ systems. **Physica B-Condensed Matter**, v. 209, p. 677-678, 1995.

[84] VAARKAMP, M.; MILLER, J.T.; MODICA, F.S.; LANE, G.S.; KONINGSBERGER, D.C. Sulfur poisoning of a Pt/Bak-Ltl catalyst - a catalytic and structural study using hydrogen chemisorption and x-ray absorption-spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 138, p. 675-685, 1992.

[85] KONINGSBERGER, D.C.; MOJET, B.L.; VAN DORSSSEN, G.E.; RAMAKER, D.E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 143-155, 2000.

[86] REHR, J.J.; ALBERS, R.C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, p. 621-654, 2000.

[87] CZERWINSKI, A.; LUKASZEWSKI, M.; GRDEN, M. Cyclic voltammetric behavior of Pd-Pt-Rh ternary alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p. 1-9, 2005.

[88] VANÝSEK, P., Electrochemical Series, In: LIDE, D.R. (Ed.) **Handbook of Chemistry and Physics**. versão on line: CRC Press, 2010, p. 20-29.

[89] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v.22, p.1179-1201, 1998.

[90] PAULUS, U.A.; SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; BEHM, R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p. 134-145, 2001.

[91] CHENG, H.; YUAN, W.; SCOTT, K. Influence of thermal treatment on RuSe cathode materials for direct methanol fuel cells. **Fuel Cells**, v. 7, p. 16-20, 2007.

[92] ALONSO-VANTE, N.; LEWERA, A.; INUKAI, J.; ZHOU, W.P.; CAO, D.; DUONG, H.T.; WIECKOWSKI, A. Chalcogenide oxygen reduction reaction catalysis: X-ray photoelectron spectroscopy with Ru, Ru/Se and Ru/S samples emersed from aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5759-5765, 2007.

Apêndice A – Separação progressiva da posição de Bragg de duas fases de estrutura cúbica

Pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

para um sistema cúbico, a relação entre a distância interplanar, d , e o parâmetro de rede, a , está dada por:

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

sendo h , k e l os índices de Miller para cada plano do cristal.

Combinando ambas as equações e reordenando se tem que:

$$\theta = \text{ArcSen} [(\lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}) / (2 a)]$$

com $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} = A$

$$\theta = \text{ArcSen} [(\lambda A / (2 a)]$$

Agora, considere-se que para dois sistemas com diferentes parâmetros de rede, digamos a_1 e a_2 , temos que $a_1 < a_2$.

Então, se

$$\lambda / (2 a_1) = \mathbf{B}_1 \quad \text{e}$$

$$\lambda / (2 a_2) = \mathbf{B}_2$$

pode-se expressar o valor absoluto da diferença em θ entre duas fases como

$$|\theta_1 - \theta_2| = |\Delta\theta| = |\text{ArcSen}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_1) - \text{ArcSen}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_2)|$$

Assim, como $\sin \theta < 1$ sempre devido a que θ só pode tomar valores menores a 90 graus, na equação a função $\text{ArcSen} > 0$ e é sempre crescente. Desta forma, sendo que $\mathbf{B}_1 \neq \mathbf{B}_2$ a diferença $|\Delta\theta|$ aumenta quando o valor de $\mathbf{A}$ aumenta (dado que o produto $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_1$ cresce mais rapidamente que $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_2$). Isto é, quando diminui d , que pela lei de Bragg corresponde a valores maiores de θ .